

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกบนตัวรองรับคาร์บอน
สำหรับสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล

PREPARATION OF BIMETALLIC CATALYSTS ON CARBON SUPPORT
FOR SYNTHESIS OF BIODIESEL FUEL



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PREPARATION OF BIMETALLIC CATALYSTS ON CARBON SUPPORT
FOR SYNTHESIS OF BIODIESEL FUEL



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT
FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF ENGINEERING
IN NANOMATERIAL ENGINEERING
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2017

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินทางปัญญาที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาและวิจัยเท่านั้น อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชาเทคโนโลยีและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกบนตัวรองรับคาร์บอน
สำหรับสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล

Special Project Title Preparation of Bimetallic Catalysts on Carbon Support
for Synthesis of Biodiesel Fuel

นักศึกษา นางสาวดลฤดี จารุวัฒน์

รหัสประจำตัว 57110017

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต


ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน

ปีการศึกษา 2560

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เอียดเอื้อ

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.นุวงศ์ ชลคุป

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.สุธี ชูดีไพจิตร ผศ.ดร.กนกนันทน์ ภาชีรักษ์ ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เอียดเอื้อ	

ภาควิชาเทคโนโลยีและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน
KING MONKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น มิใช่สัญญาหรือการรับประกัน
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา
วันที่ 15 เดือน มิ.ย พ.ศ. 2561

โครงการพิเศษเรื่อง	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกบนตัวรองรับคาร์บอนสำหรับสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล
นักศึกษา	นางสาวตลฤดี จารุวัฒน์
รหัสประจำตัว	57110017
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุนาโน
พ.ศ.	2560
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.อภิรักษ์ณธ์ เอียดเอื้อ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.นงศ์ ชลคุป

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันจากไบรูปถาษีเพื่อสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล ปัจจัยการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลที่ศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิ (160-200 องศาเซลเซียส) เวลาการทำปฏิกิริยา (4-24 ชั่วโมง) ศึกษาการกระตุ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด (HCl HNO₃ H₂SO₄ และ H₃PO₄) และเบส (KOH Na₂CO₃ NaOH และ K₂CO₃) จากนั้นเจือตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับด้วยวิธี Impregnation เพื่อศึกษาอัตราส่วนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาต่อตัวรองรับจากไบรูปถาษี (0.5 %wt 5 %wt และ 10 %wt) และชนิดโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา (Ni Co Cu NiCo NiCu และ CuCo) ที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล และอุณหภูมิคาร์บอนไนเซชันที่ 500-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์สัณฐานและองค์ประกอบธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Scanning electron microscope และ Energy Dispersive X-ray) ศึกษาพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนด้วยวิธีบีอีที (BET) ศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) บนพื้นผิวของตัวอย่างด้วยวิธีฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี X-Ray Diffraction (XRD) จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4 M ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูงสุด ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาการกระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอนได้มากขึ้นและตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้มากที่สุด

คำสำคัญ : ชีวมวล; ตัวเร่งปฏิกิริยา; ตัวรองรับคาร์บอน; ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	Preparation of bimetallic catalysts on carbon support for synthesis of biodiesel fuel
Student	Miss Dolrudee Jaruwat
Student ID	57110017
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nanomaterial Engineering
Year	2017
Special Project Advisor	Asst. Prof Dr. Apiluck Eiad-ua
Special Project Co-Advisor	Dr. Nuwong Chollacoop

ABSTRACT

This research to preparation of bimetallic catalyst on carbon support via hydrothermal carbonization from Cattail leaves for synthesis of biodiesel fuel. This research study the effect of hydrothermal temperature (at 160-200 °C), reaction time (4-24 h) and influence of activated with catalysts acid (HCl, HNO₃, H₂SO₄ and H₃PO₄) and base KOH, Na₂CO₃, NaOH and K₂CO₃). Then loading the metals catalyst on carbon support by Impregnation method to study the ratio of metal catalyst to carbon support (0.5 %wt, 5 %wt and 10 %wt) and type of metal catalyst (Ni, Co, Cu, NiCo, NiCu, and CuCo) that affects the partial hydrogenation catalysis activity of biodiesel. Moreover carbonization temperature was studied at rang 500-900 °C for 2 h. The sample have been characterized by Scanning electron microscopy, Energy Dispersive X-ray, Nitrogen sorption, Fourier transform infrared spectroscopy and X-Ray Diffraction were employed to characterize morphology, specific area (S_{BET}), and surface function, crystalline respectively. The experimental revealed that hydrothermal carbonization process and catalyst treatment have effect on the properties of catalyst on carbon support. The results indicated that hydrothermal process at 200°C for 12 hr and activation with KOH at 900°C for 2 hr. It can increase the higher surface area, porosity and pore volume leading to distribution increased of metal on the carbon support. The NiCu catalyst has the most catalytic activity.

Keyword: Biomass; Catalyst; Carbon support; Hydrothermal carbonization

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษระดับปริญญาตรีฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ และดร.นงศ์ ชลคุป ศูนย์เทคโนโลยีโลหะ และวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ให้ความกรุณาแนะนำ ดูแลช่วยเหลือในการทำโครงการวิจัย และขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.สุธี ชูติไพจิตร ประธานกรรมการสอบและ ผศ.ดร.กนกนันทน์ ภาชีรักษ์ กรรมการสอบโครงการพิเศษ ที่ให้ความกรุณาในการตรวจสอบข้อบกพร่องของรูปเล่มโครงการพิเศษฉบับนี้ และนางสาวปานชีวา อุดมทรัพย์ ที่คอยดูแลให้คำปรึกษาเกี่ยวกับการทดลองและสอนการใช้เครื่องมือและการวิเคราะห์ผลการวิจัยตลอดการทำโครงการพิเศษ ขอขอบคุณโครงการสร้างปัญญาวิทย์ ผลิตนักเทคโนโลยี (Young Scientist and Technologist Programme, YSTP) สำหรับทุนสนับสนุนโครงการวิจัยระดับปริญญาตรี และวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง และห้องปฏิบัติการพอร์รัสคาร์บอน และศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติที่เอื้อเพื่อเครื่องมือ อุปกรณ์ และสถานที่ในการวิจัย

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่ให้คอยให้กำลังใจและส่งเสริมผลักดันในด้านการศึกษานำให้ผู้วิจัยทำโครงการพิเศษได้สำเร็จ และขอกราบของพระอาจารย์ทุกท่านที่ได้อบรมประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้จนทำให้ผู้วิจัยสามารถนำมาต่อยอดและประยุกต์ใช้กับงานวิจัยนี้ได้ และทุกท่านที่มีส่วนร่วมในการทำโครงการพิเศษฉบับนี้ และหวังเป็นอย่างยิ่งว่าเนื้อหาความรู้ในโครงการพิเศษฉบับนี้จะเป็นประโยชน์กับผู้อ่านทุกท่านไม่มากก็น้อย สำหรับความงามความดีที่ได้จากโครงการพิเศษนี้ผู้วิจัยขอมอบแด่บุพการี คณาจารย์และผู้มีพระคุณทุกท่าน

ดลฤดี จารุวัฒน์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ii
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญรูป.....	xiv
สารบัญตาราง.....	xxi
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	4
1.3 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	4
1.4 สมมุติฐานงานวิจัย.....	5
1.5 ขอบเขตการดำเนินงาน.....	6
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	7
2.1 รูปลูกาซี.....	7
2.1.1 แหล่งที่พบและผลกระทบ.....	7
2.1.2 ลักษณะทั่วไปของรูปลูกาซี.....	7
2.1.3 การขยายพันธุ์ของรูปลูกาซี.....	8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.1.4 ประโยชน์ของรูปถาษี.....	8
2.2 ชีวมวล.....	9
2.2.1 องค์ประกอบทั่วไปของสารชีวมวล	9
2.2.1.1 เซลลูโลส.....	10
2.2.1.2 เฮมิเซลลูโลส.....	10
2.2.1.3 ลิกนิน	11
2.2.1.4 สารสกัด.....	12
2.2.2 องค์ประกอบเชิงประมาณ (Proximate analysis).....	12
2.2.2.1 ความชื้น (Moisture).....	12
2.2.2.2 ปริมาณเถ้า (Ash).....	13
2.2.2.3 ปริมาณไอระเหย (Volatile Matter).....	13
2.2.2.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon).....	13
2.3 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล.....	13
2.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยา.....	14
2.3.1.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส	14
2.3.1.2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน.....	14
2.3.1.3 ดีคาร์บอกซิเลชัน	14
2.3.1.4 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน	14
2.3.1.5 ปฏิกิริยาการควบแน่น.....	14
2.3.2 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	15
2.3.2.1 อุณหภูมิ.....	15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.2.3 ชนิดของซีมวล 15	15
2.3.2.4 ความดัน 16	16
2.3.2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 16	16
2.4 กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน..... 17	17
2.4.1 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน..... 18	18
2.4.1.1 ธรรมชาติของวัตถุดิบ 18	18
2.4.1.2 อุณหภูมิ..... 18	18
2.4.1.3 ความดัน 18	18
2.5 การกระตุ้น 18	18
2.5.1 การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation)..... 18	18
2.5.2 การกระตุ้นด้วยสารเคมี (Chemical activation) 19	19
2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับ 20	20
2.6.1 การตกตะกอน..... 20	20
2.6.2 การดูดซับ 20	20
2.6.3 การแลกเปลี่ยนไอออน 21	21
2.6.4 การเคลือบโลหะโดยวิธีฝังตัว 21	21
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 23	23
2.7.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา..... 23	23
2.7.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์..... 23	23
2.7.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์..... 23	23
2.7.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีตัวรองรับ (Supported metal) 24	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.7.1.3	ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์-เอกพันธ์	25
2.8	การดูดซับ.....	25
2.8.1	การดูดซับทางกายภาพ	25
2.8.2	การดูดซับทางทางเคมี.....	26
2.9	การจำแนกรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC	26
2.9.1	ประเภทรูพรุน	26
2.9.2	ไอโซเทอมการดูดซับ	27
2.10	เครื่องปฏิกรณ์ (REACTOR).....	29
2.10.1	เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ.....	30
2.10.2	เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	31
2.10.2.1	เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล.....	31
2.10.2.2	เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่.....	32
2.10.2.3	เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด.....	33
2.10.2.4	เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง	33
2.11	น้ำมันไบโอดีเซล.....	34
2.11.1	กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล.....	34
2.11.2	เปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่างน้ำมันไบโอดีเซลกับดีเซล	35
2.11.3	คุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซล.....	36
2.11.4	คุณภาพไบโอดีเซลที่มีผลต่อเครื่องยนต์.....	37
2.12	การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซล.....	39
2.12.1	ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.12.2 ปฏิกริยาพาร์เซิลไฮโดรจีเนชัน	40
2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	41
2.14 เทคนิคและเครื่องมือวัด	46
2.14.1 ศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน	46
2.14.1.1 หลักการทำงานกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	46
2.14.1.2 ระบบการวิเคราะห์	48
2.14.1.3 องค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	48
2.14.1.4 การเตรียมตัวอย่าง	49
2.14.2 ศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์	49
2.14.2.1 หลักการเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์	49
2.14.2.3 การเตรียมตัวอย่าง	51
2.14.2.4 การประยุกต์ใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	51
2.14.3 การวัดพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุนโดยวิธีบีอีที (BET)	52
2.14.4 ศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม	55
2.14.4.1 องค์ประกอบเครื่อง	55
2.14.4.2 หลักการทำงาน	56
2.14.4.3 ข้อดีของเทคนิค	57
2.14.4.4 ข้อจำกัดของเทคนิค	57
2.14.5 ศึกษาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน	57
2.14.5.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	58
2.14.5.2 เฟลมไอออไนซ์ดีเทคเตอร์ (Flame Ionization Detector)	60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.14.6	ศึกษาคุณสมบัติความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันไบโอดีเซล (Oxidation stability) ด้วย Rancimat	62
2.14.7	ศึกษาคุณสมบัติการต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำของน้ำมันไบโอดีเซล (Cold flow property)	63
2.14.7.1	จุดเท (Pour point, PP).....	63
2.14.7.2	จุดหมอก (Cloud point, CP).....	63
บทที่ 3	วิธีการดำเนินการวิจัย	65
3.1	การศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนจากไบโอพลาซี	65
3.2	เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย	66
3.2.1	อุปกรณ์.....	66
3.2.2	วัสดุและสารเคมี.....	72
3.2.3	เครื่องวิเคราะห์	76
3.3	การเตรียมไบโอพลาซี.....	79
3.4	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา	82
3.4.1	ศึกษาปัจจัยในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและคาร์บอนไนเซชัน.....	82
3.4.2	ศึกษาปัจจัยในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยกรดหรือเบสด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและคาร์บอนไนเซชัน.....	86
3.5	การตรวจวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ.....	87
3.5.1	การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....	87

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.5.2 การศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD).....	87
3.5.3 การศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR).....	88
3.5.4 เพื่อศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ด้วยวิธี Brunauer–Emmett–Teller (BET).....	88
3.5.5 เพื่อศึกษาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester) ด้วยเครื่องวิเคราะห์เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์ (Gas Chromatograph with Flame Ionize detector, GC-FID).....	88
3.5.6 เพื่อศึกษาสมบัติความเสถียรต่อการออกซิเดชัน (Oxidation stability) ด้วยเครื่อง Rancimat.....	88
3.5.7 เพื่อศึกษาสมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ด้วยเครื่อง Automatic cloud point.....	89
3.6 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยา.....	89
3.6.1 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน	89
3.6.2 การวิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันโดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์	90
3.6.3 การวิเคราะห์สมบัติความเสถียรต่อการออกซิเดชัน (Oxidation stability) ของไบโอดีเซลที่ผ่านการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน	91
3.6.4 การวิเคราะห์สมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน	92

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	94
4.1 การศึกษาอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	94
4.1.1 การศึกษาน้ำหนักของไฮโดรซาร์.....	94
4.1.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของไฮโดรซาร์	95
4.1.3 การศึกษาสัณฐานของไฮโดรซาร์.....	97
4.2 การศึกษาอุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน	94
4.2.1 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวรองรับคาร์บอน	99
4.2.2 การศึกษาสัณฐานของตัวรองรับคาร์บอน	100
4.2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วย N ₂ adsorption-desorption	101
4.3 การศึกษาชนิดสารละลายกรดและเบสต่อกระบวนการกระตุ้นทางเคมี	103
4.3.1 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวรองรับคาร์บอน	103
4.3.2 การศึกษาสัณฐานของตัวรองรับคาร์บอน	104
4.3.3 ผลการวิเคราะห์ด้วย N ₂ adsorption-desorption	106
4.4 การศึกษาอุณหภูมิในการกระตุ้นตัวรองรับคาร์บอนด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	111
4.4.1 การศึกษาสัณฐานของตัวรองรับคาร์บอน	111
4.5 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อตัวรองรับคาร์บอน	112
4.5.1 การศึกษาสัณฐานของตัวรองรับคาร์บอน	112
4.6 การศึกษาจำนวนครั้งในการกระตุ้นตัวรองรับคาร์บอนด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อตัวรองรับคาร์บอน.....	113
4.6.1 การศึกษาสัณฐานของตัวรองรับคาร์บอน.....	113
4.7 การศึกษาอัตราส่วนของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวรองรับตัวเร่ง	114

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.7.1 โลหะนิกเกิล (Nickel)	114
4.7.1.1 การศึกษาการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM).....	114
4.7.1.2 การศึกษาองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).....	115
4.7.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy	116
4.7.2 โลหะโคบอลต์ (Cobalt).....	117
4.7.2.1 การศึกษาการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)	117
4.7.2.2 การศึกษาองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)	118
4.7.2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy.....	119
4.7.3 โลหะคอปเปอร์ (Copper)	120
4.7.3.1 การศึกษาการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM).....	120
4.7.3.2 การศึกษาองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX).....	121
4.7.3.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy	122
4.7.4 โลหะสองชนิด (Bimetallic catalyst)	123
4.7.4.1 การศึกษาการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM).....	123

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.7.4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy	124
4.7.4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy	125
4.8 การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซิลไฮโดรจีนชั้นน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ	126
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ	130
5.1 สรุปผลการดำเนินงาน	130
5.2 ข้อเสนอแนะ	131
เอกสารอ้างอิง	132
ภาคผนวก	139
ประวัติผู้เขียน	157

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ลักษณะของไบรูปถาซี	7
2.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส.....	10
2.3 โครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลส.....	11
2.4 โครงสร้างทางเคมีของลิกนิน	12
2.5 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ	31
2.6 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง	31
2.7 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ	32
2.8 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์เบดคงที่	32
2.9 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด	33
2.10 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง	34
2.11 ปฏิกริยารวมของการเกิดเมทิลเอสเทอร์.....	35
2.12 ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชัน	40
2.13 ปฏิกริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน	41
2.14 ประเภทของอิเล็กทรอนิกส์	48
2.15 องค์ประกอบของกล่องจุลทรรศน์อิเล็กทรอนิกส์แบบส่องกราด	49
2.16 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก.....	51
2.17 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ	52
2.18 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ	53
2.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์.....	53
2.20 องค์ประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	56
2.21 ส่วนประกอบเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออนซ์ดีเทคเตอร์	58
2.22 ส่วนประกอบเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	58
2.23 ส่วนประกอบเฟลมไอออนซ์ดีเทคเตอร์	61
2.24 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบเมทิลเอสเทอร์กรดไขมัน	61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.1 ถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล.....	66
3.2 ภาชนะเทพลอน.....	66
3.3 ภาชนะใส่สารสำหรับเผา.....	66
3.4 เตาเผาสารแบบแนวนอน.....	67
3.5 ท่อแสดนเลสสำหรับเผาสาร.....	67
3.6 ตู้อบ.....	67
3.7 ไมโครปิเปต.....	68
3.8 เครื่องชั่งสาร.....	68
3.9 เครื่องปั่น.....	68
3.10 เครื่องบด.....	69
3.11 กระจกยลิตมัส.....	69
3.12 กระจกกรอง.....	69
3.13 แท่งแก้ว.....	70
3.14 บีกเกอร์.....	70
3.15 กระจกบด.....	70
3.16 ข้อนตักสาร.....	71
3.17 หลอดดูดสาร.....	71
3.18 เครื่องปฏิกรณ์แบบพาร์.....	71
3.19 ไบรูปลาชี.....	72
3.20 น้ำปราศจากไอออน.....	72
3.21 กรดซัลฟิวริก.....	72
3.22 กรดไฮโดรคลอริก.....	73
3.23 กรดไนตริก.....	73
3.24 กรดฟอสฟอริก.....	73
3.25 โซเดียมไฮดรอกไซด์.....	74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.26 โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์	74
3.27 โพลีโพรพิลีนไฮดรอกไซด์	74
3.28 โพลีเอทิลีนคาร์บอเนต	75
3.29 น้ำมันปาล์มไบโอดีเซล	75
3.30 คอปเปอร์ไนเตรด	75
3.31 นิกเกิลไนเตรด	76
3.32 โคบอลต์ไนเตรด	76
3.33 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	76
3.34 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	77
3.35 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์	77
3.36 NITROGEN SORPTION	77
3.37 แก๊สโครมาโทกราฟีใช้เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์	78
3.38 เครื่องทดสอบเสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชัน	78
3.39 เครื่องทดสอบความสามารถการของน้ำมันไหลที่อุณหภูมิ	78
3.40 แผนภาพแสดงขั้นตอนการวิจัย	79
3.41 ใบรูปถ่าย	80
3.42 ใบรูปถ่ายที่ผ่านการอบให้แห้ง	80
3.43 ปั่นใบรูปถ่ายด้วยเครื่องปั่น	80
3.44 บดใบรูปถ่ายด้วยเครื่องบด	81
3.45 ร่อนตัวอย่างผงใบรูปถ่ายผ่านตะแกรงและตัวอย่างที่ผ่านการร่อน	81
3.46 นำตัวอย่างผงใบรูปถ่ายเข้าสู่ตู้อบไล่ความชื้น	81
3.47 ชั่งน้ำหนักผงใบรูปถ่าย	82
3.48 ผงใบรูปถ่ายที่ผสมกับน้ำปราศจากประจุในบีกเกอร์	82
3.49 นำภาชนะที่ผสมในสไลด์ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลและนำถังปฏิกรณ์เข้าสู่ตู้อบ	83
3.50 นำตัวอย่างใบรูปถ่ายที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลเข้าสู่ตู้อบ	83

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.51 เตรียมตัวอย่างใบรูปภาชีที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัล	83
3.52 เตาเผาแบบแนวนอนสำหรับกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน	84
3.53 เตรียมสารละลายโลหะไนเตรต	84
3.54 ผสมสารละลายโลหะไนเตรตเข้ากับตัวรองรับคาร์บอน	85
3.55 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมเข้าตู้อบ	85
3.56 เตาเผาแบบแนวนอนสำหรับกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน	85
3.57 ตวงน้ำมันปาล์มไบโอดีเซล	89
3.58 ทำปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์	89
3.59 ทำปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์	90
3.60 เตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ GC/FID	91
3.61 วิเคราะห์องค์ประกอบโดยเทคนิค GC/FID	91
3.62 วิเคราะห์สมบัติความเสถียรต่อการออกซิเดชัน	92
3.63 เตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์สมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ	92
3.64 วิเคราะห์สมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ	93
4.1 ร้อยละของน้ำหนักของใบรูปภาชีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ (A) อุณหภูมิแตกต่างกัน (B) เวลาต่างกัน	94
4.2 กราฟ FT-IR ของใบรูปภาชีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ใช้เวลา 12 ชั่วโมง	95
4.3 กราฟ FT-IR ของใบรูปภาชีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาต่างกัน	96
4.4 ภาพ SEM (กำลังขยาย 500x) ของใบรูปภาชีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (A) ใบรูปภาชี, (B) 160°C, (C) 180°C, (D) 200°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	97
4.5 ภาพ SEM (กำลังขยาย 500x) ของใบรูปภาชีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้เวลาแตกต่างกัน (A) 4 HR, (B) 8 HR, (C) 12 HR และ (D) 24 HR ที่อุณหภูมิ 200 °C	98

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.6 กราฟ FT-IR ของของไบรูปถาซีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (A) ไบรูปถาซีที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัล, (B) 500°C, (C) 600°C, (D) 700°C, (E) 800°C และ (F) 900°C เป็นเวลา 2 HR.....	99
4.7 ภาพ SEM (กำลังขยาย 500x) ของไบรูปถาซีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (A) ไบรูปถาซีที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัล, (B) 500°C, (C) 600°C, (D) 700°C, (E) 800°C และ (F) 900°C เป็นเวลา 2 HR.....	100
4.8 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของไบรูปถาซีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน.....	101
4.9 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของไบรูปถาซีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน.....	101
4.10 กราฟ FT-IR ของของไบรูปถาซี A) ไม่ได้ผ่านกระบวนการกระตุ้นทางเคมี และผ่านการกระตุ้นทางเคมีด้วยสารละลายกรด (B) HCL, (C) HNO ₃ , (D) H ₂ SO ₄ , (E) H ₃ PO ₄ และเบส (F) NAOH, (G) NA ₂ CO ₃ , (H) KOH, (I) K ₂ CO ₃ ความเข้มข้น 4 M ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 HR.....	103
4.11 ภาพ SEM (กำลังขยาย 500x) ของ (A) คาร์บอนที่ไม่ถูกกระตุ้นทางเคมี และคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยกรด (B) HCL, (C) HNO ₃ , (D) H ₂ SO ₄ , (E) H ₃ PO ₄ และเบส (F) NAOH, (G) NA ₂ CO ₃ , (H) KOH, (I) K ₂ CO ₃ ด้วยความเข้มข้น 4 M ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 H.....	105
4.12 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของไบรูปถาซีที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยเบสชนิดแตกต่างกัน.....	106
4.13 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของไบรูปถาซีผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยเบสชนิดแตกต่างกัน.....	107
4.14 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของไบรูปถาซีที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยกรดชนิดแตกต่างกัน.....	108
4.15 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของไบรูปถาซีผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยเบสชนิดแตกต่างกัน.....	108

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.16 ภาพ SEM (กำลังขยาย 1000x) ของคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4 M ที่อุณหภูมิ (A) 600°C, (B) 700°C, (C) 800°C และ (D) 900°C เป็นเวลา 2 H.....	111
4.17 ภาพ SEM (กำลังขยาย 1000x) ของคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น (A) 4 M, (B) 6 M, (C) 8 M และ (D) 10 M ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 H.....	112
4.18 ภาพ SEM (กำลังขยาย 1000X) ของคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 4 M ที่เหลือจากการแช่ครั้งที่ (A) 1, (B) 2, (C) 3, (D) 4 และ (E) 5 ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 H.....	113
4.19 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน (A) 0.5 wt% Ni/C, (B) 5 wt% Ni/C, (C) 10 wt% Ni/C และ (D) 5 wt% Ni/C-KOH.....	114
4.20 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในอัตราส่วน 5% โดยน้ำหนัก บน A) Ni/C และ B) Ni/C-KOH.....	116
4.21 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน (A) 0.5 wt% Co/C, (B) 5 wt% Co/C, (C) 10 wt% Co/C และ (D) 5 wt% Co/C-KOH.....	117
4.22 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในอัตราส่วน 5% โดยน้ำหนัก บน A) Co/C และ B) Co/C-KOH.....	119
4.23 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน (A) 0.5 wt% Cu/C, (B) 5 wt% Cu/C, (C) 10 wt% Cu/C และ (D) 5 wt% Cu/C-KOH.....	120
4.24 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ในอัตราส่วน 5% โดยน้ำหนัก บน A) Cu/C และ B) Cu/C-KOH.....	122
4.25 ภาพ SEM (กำลังขยาย 2500x) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเชิงคู่ (A) คอปเปอร์โคบอลต์, (B) นิกเกิลโคบอลต์ และ (C) นิกเกิลคอปเปอร์ 5 wt% บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์.....	123

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่

หน้า

- 4.26 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิดในอัตราส่วน 5% โดยน้ำหนัก บน A) CuCo/C B) NiCo/C-KOH และ C) NiCu/C-KOH 125



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แผนการดำเนินงานวิจัย	4
2.1 การดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ	26
2.2 ไอโซเทอมการดูดซับ	28
2.3 คุณภาพไบโอดีเซลที่มีผลต่อเครื่องยนต์	37
4.1 หมู่ฟังก์ชันของไฮโดรคาร์	97
4.2 พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน	102
4.3 พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของคาร์บอนที่กระตุ้นทางเคมีด้วยสารละลายกรดและเบส	109
4.4 องค์ประกอบธาตุและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอน	115
4.5 แสดงองค์ประกอบธาตุและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน	118
4.6 องค์ประกอบธาตุและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอน	121
4.7 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเชิงคู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	124
4.8 องค์ประกอบและคุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลก่อนและหลังทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ...	129

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ประเทศไทยมีความต้องการใช้น้ำมันดิบในปริมาณมาก ปัจจุบันกำลังประสบวิกฤตด้านพลังงานเหมือนกับหลายประเทศที่ต้องพึ่งพาการนำเข้าพลังงานเชื้อเพลิง ในขณะเดียวกันก็ประสบปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่ทวีสูงขึ้น การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงยังก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมด้วย เพราะได้ก๊าซพิษออกมา เช่น เขม่าควัน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนใหญ่เกิดจากการใช้พลังงานจากปิโตรเลียม ประเทศไทยมีการทำเกษตรกรรมอันดับต้นของโลก จึงมีความพยายามที่จะหาพลังงานทดแทน โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำมันไบโอดีเซล ที่สามารถใช้วัตถุดิบท้องถิ่นในการผลิต เช่น ปาล์มหรือถั่วเหลือง เพื่อใช้สำหรับผลิตเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล ดังนั้นไบโอดีเซลจึงเป็นเชื้อเพลิงทดแทนพลังงานจากฟอสซิล เป็นหนทางหนึ่งที่จะช่วยให้ประเทศมีเสถียรภาพด้านพลังงานมากขึ้น ทำให้สามารถรักษาเงินตราต่างประเทศในการนำเข้าน้ำมัน รักษาปริมาณพืชผลการเกษตรให้เกิดสมดุล และสามารถลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมได้ในขณะเดียวกัน

สถานการณ์การใช้น้ำมันภาคขนส่งทางบกในปี 2559 อยู่ที่ระดับ 25,965 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ (ktoe) เพิ่มขึ้นจากช่วงเดียวกันของปีก่อนร้อยละ 2.55 โดยเป็นการเพิ่มขึ้นของการใช้น้ำมันเบนซินและดีเซล ส่วนใหญ่เป็นการใช้น้ำมันดีเซลที่มีการใช้คิดเป็นสัดส่วนร้อยละ 53.34 ของการใช้น้ำมันในภาคขนส่งทางบก รองลงมาคือ น้ำมันเบนซิน คิดเป็นสัดส่วนร้อยละ 30.44 โดยมีการใช้เพิ่มขึ้นจากช่วงเดียวกันของปีก่อนร้อยละ 3.38 และ 10.13 ตามลำดับ [1] ในขณะที่ปริมาณการใช้น้ำมันดิบมากขึ้นและจะหมดภายใน 30 ปีข้างหน้า ทำให้ภาครัฐและภาคอุตสาหกรรมตระหนักในการค้นหาและสร้างพลังงานขึ้นมาทดแทนอย่างเร่งด่วน [2] แต่ปัญหาคือไม่สามารถหาทดแทนการใช้ได้ทัน เราจึงให้ความสำคัญกับการใช้เชื้อเพลิงทางเลือกเนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมมีวัตถุดิบสำหรับเชื้อเพลิงชีวภาพจำนวนมาก นอกจากนี้การใช้เชื้อเพลิงชีวภาพในประเทศไทยยังส่งผลดีต่อเศรษฐกิจ สร้างมูลค่าจากผลผลิตทางการเกษตรของไทย รวมไปถึงประโยชน์ต่อสิ่งแวดล้อมอันเนื่องมาจากการลดก๊าซเรือนกระจก [3] เนื่องจากเชื้อเพลิงชีวภาพได้จากพืชและสัตว์โดยมีพื้นฐานจากการสังเคราะห์แสงและเก็บรวบรวมพลังงานจากดวงอาทิตย์เอาไว้ในรูปของพลังงานเคมีทั้งนี้เชื้อเพลิงชีวภาพแตกต่างจากเชื้อเพลิงฟอสซิล(ถ่านหินและปิโตรเลียม) ไม่ก่อให้เกิดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นและก่อให้เกิดก๊าซพิษน้อยกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่น [4] ถึงแม้ว่าก๊าซโซฮอลล์จะเป็นทางเลือกใหม่และช่วยประหยัดการนำเข้าน้ำมันมูลค่าหลายพันล้านบาทต่อปี แต่การผลิตก๊าซโซฮอลล์ในปัจจุบันนั้น ไม่เพียงพอต่อความต้องการของตลาด และวัตถุดิบเอทานอลที่มีราคาสูงขึ้น ดังนั้นไบโอดีเซลจึงเป็นทางเลือกใหม่ เนื่องจากใช้ต้นทุนต่ำกว่าเชื้อเพลิงชีวภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประเภทอื่น สามารถนำไปใช้แทนน้ำมันดีเซลทั่วไปได้ [3] อย่างไรก็ตามเนื่องจากน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลมีองค์ประกอบและมีโครงสร้างที่แตกต่างกันและมีคุณสมบัติที่ต่างจากน้ำมันดีเซล ซึ่งบางคุณสมบัติเป็นข้อได้เปรียบและบางคุณสมบัติเป็นข้อเสียเปรียบ เช่น ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟมากกว่า น้ำมันดีเซลทำให้มีความปลอดภัยในการขนส่งมากกว่า ไบโอดีเซลไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบทำให้ไอเสียที่ปล่อยออกจากเครื่องยนต์ไม่ก่อให้เกิดภาวะฝนกรด เป็นต้น [5]

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นการนำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Tranesterification) เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ที่มีขนาดใหญ่ให้เป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester, FAME) ผลลัพธ์ที่ได้มีคุณภาพมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลและสามารถนำไปใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลทั่วไปได้ อย่างไรก็ตาม ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Poly unsaturated FAME) ที่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ทำให้ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้น้ำมันไบโอดีเซลมีความหนืดและความเป็นกรดเมื่อสัมผัสกับบรรยากาศส่งผลให้ไบโอดีเซลมีคุณภาพต่ำลง เมื่อนำไปใช้ในเครื่องยนต์มักจะประสบปัญหาการกัดกร่อนเครื่องยนต์ ต่อมามีการแก้ปัญหาโดยการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) เพื่อลดจำนวนกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Poly unsaturated FAME) ของน้ำมันไบโอดีเซล เป็นการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในโครงสร้างเพื่อเปลี่ยนกรดไขมันไม่อิ่มตัวไปกรดไขมันอิ่มตัว อย่างไรก็ตาม ไบโอดีเซลที่ได้มีกรดไขมันอิ่มตัวมากเกินไปซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการไหล (Cold flow property) ที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซล เมื่อนำไบโอดีเซลไปใช้มักจะประสบปัญหาการอุดตันในชิ้นส่วนต่างๆของเครื่องยนต์ ในโครงการวิจัยนี้จึงมีการแก้ปัญหาเพื่อให้ น้ำมันไบโอดีเซลมีอายุการใช้งานที่นานขึ้น โดยการทำให้ปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันเพื่อควบคุมไม่ให้ปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนในกรดไขมันไม่อิ่มตัวเกิดขึ้น 100% ทำให้เกิดสมดุลระหว่างความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและสมบัติด้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ แต่ปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันจะต้องทำในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้น ต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากเพื่อให้สามารถผลิตไบโอดีเซลได้มีคุณภาพ [6]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไปนี้มีสถานะของเหลวหรือตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ มีข้อเสียแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ยาก ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้มีความบริสุทธิ์น้อย ทำให้จำเป็นต้องมีกระบวนการทำความสะอาดผลิตภัณฑ์ซึ่งก่อให้เกิดน้ำเสียขึ้นมาก นอกจากนั้นการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลทำได้ยากและมีความสิ้นเปลืองตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยปัญหาดังกล่าว เราได้ศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะของแข็งหรือตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่มีความสะดวกในการใช้งานและสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้ อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาต้องมีราคาไม่แพงนัก เพื่อลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตและสามารถแข่งขันกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมได้ และมีประสิทธิภาพสูงในเร่งปฏิกิริยาในผลิตน้ำมันไบโอดีเซล [7] นอกจากนี้ กระบวนการผลิตไบโอดีเซลนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูล เช่น พาลาเดียม หรือโมลิบดีนัม ซึ่งมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาสูงมากแต่มีข้อเสียคือมีราคาแพง จากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัยนิยมใช้โลหะนิกเกิลในการผลิตไบโอดีเซลเนื่องจากมีราคาถูก แต่โลหะนิกเกิลยังมีประสิทธิภาพต่ำกว่าโลหะมีตระกูล ในงานวิจัยนี้จึงมีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิด ได้แก่ นิกเกิล คอปเปอร์ โคบอลต์ งานวิจัยนี้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการ Impregnation ซึ่งเป็นวิธีการเจือโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอน มีข้อดีคือสามารถทำได้ง่ายกว่าวิธีอื่น และปัจจัยที่ทำการศึกษาคือชนิดของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับโลหะมีตระกูล และมีการศึกษาอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อตัวรองรับเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพตามมาตรฐาน

ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับที่ได้รับความนิยมในการศึกษา เช่น ซิลิกา และอลูมินา เป็นสารที่มีคุณสมบัติของตัวรองรับและอันตรกิริยาต่อโลหะที่ต่ำ อย่างไรก็ตาม การมีอันตรกิริยาต่อโลหะที่ต่ำส่งผลให้การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ลดลง และลดจำนวนส่วนที่ทำปฏิกิริยา (Active site) ลงด้วยยิ่งไปกว่านั้น ตัวรองรับเหล่านี้มีราคาสูงและการสังเคราะห์ตัวรองรับที่เป็นสารจำพวกสารอนินทรีย์มีขั้นตอนในการสังเคราะห์ที่ยุ่งยากและไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [8] เพื่อเป็นการแก้ปัญหาดังกล่าว ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอน เนื่องจากความเป็นคาร์บอนของสารชีวมวลทำให้มีคุณสมบัติที่ยืดหยุ่นในการทำปฏิกิริยาและง่ายต่อการกระบวนการสังเคราะห์และมีพื้นที่ผิวสูง (Surface area) และมีความเป็นรูพรุน (Pore volume) โดยชีวมวลที่สนใจสังเคราะห์เป็นตัวรองรับในที่นี้คือไบอูปลาซี เนื่องจากต้นอูปลาซีเป็นวัชพืชในแหล่งน้ำตื้นและสามารถเจริญเติบโตและแพร่พันธุ์ได้รวดเร็ว เมื่อตายลงทำให้แหล่งน้ำเน่าเสีย การกำจัดวัชพืชนี้นั้นกำจัดได้ค่อนข้างยาก อูปลาซีเป็นวัชพืชน้ำที่เป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดปัญหากับสิ่งแวดล้อม โดยขัดขวางต่อการสัญจรทางน้ำ เป็นอุปสรรคต่อระบบชลประทาน โดยปกติจะพบไบอูปลาซีในบริเวณ หนอง คลอง บึง และอ่างเก็บน้ำ [9]

ผู้วิจัยจึงคิดหาวิธีในการนำคุณสมบัติทางธรรมชาติของไบอูปลาซีมาใช้ให้เป็นประโยชน์ อีกทั้งเป็นการกำจัดวัชพืชโดยไม่ทำให้เกิดมลพิษแก่สิ่งแวดล้อม และเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่ทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่เป็นจำนวนมาก ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ตัวรองรับเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนจากไบอูปลาซี โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและกระบวนการกระตุ้นทางเคมีสามารถเพิ่มพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนสูงขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายตัวบนตัวรองรับได้สูงขึ้น โดยมีกลไกคือให้โมเลกุลของน้ำและความร้อน เข้าไปทำลายพันธะของลิกนิน เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสในโครงสร้างไบอูปลาซี โดยวิธีการนี้ที่มีขั้นตอนไม่ยุ่งยากสามารถทำได้ง่าย มีต้นทุนต่ำ อย่างไรก็ตาม ปัจจัยและเทคนิคอื่นๆ ที่มีผลต่อการพัฒนาคุณสมบัติตัวรองรับ เช่น อุณหภูมิ เวลา สารเติมร่วมกรดและเบสเป็นต้น ซึ่งจะมีการศึกษาในงานวิจัยนี้ [10]

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 เพื่อศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลที่มีผลต่อการสังเคราะห์ตัวรองรับจากไบธูพลาซี

1.2.2 เพื่อศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิและเวลาในการคาร์บอนไนเซชันที่มีผลต่อการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากไบธูพลาซี

1.2.3 เพื่อศึกษาปัจจัยของการกระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดและเบสที่ส่งผลต่อตัวรองรับคาร์บอนจากไบธูพลาซี

1.2.4 เพื่อสังเคราะห์และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกบนตัวรองรับคาร์บอนจากไบธูพลาซี

1.2.5 เพื่อศึกษาชนิดและอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับคาร์บอนที่ส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียล-ไฮโดรจีเนชันของน้ำมันไบโอดีเซล

1.3 แผนการดำเนินงานวิจัย

ตารางที่ 1.1 แผนการดำเนินงานวิจัย

กิจกรรม	เดือน (2560)					เดือน (2561)				
	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.
1. ศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับโดยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน รวมทั้งการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล										
2. วางแผนการดำเนินงานวิจัยและศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกและปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล										

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1.1 (ต่อ)

3. ทำการทดลองหาเงื่อนไขอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับชีวมวลและชนิดของตัวรองรับที่ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาประสิทธิภาพสูงสุด										
4. ศึกษาคุณลักษณะ/สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงการวิเคราะห์ สมบัติดังกล่าว										
5. ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลโดยผ่านกระบวนการพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน และตรวจวิเคราะห์คุณสมบัติผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล										
6. สรุปผลการวิจัยพร้อมทั้งจัดทำเล่มปริญญานิพนธ์										

1.3 สมมุติฐานงานวิจัย

1.3.1 ถ้าอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันสูงขึ้นจะทำให้ตัวรองรับคาร์บอนมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากขึ้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวได้เพิ่มขึ้นและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้สูงขึ้น

1.3.2 ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดและเบสจะทำให้มีรูพรุนเปิดกว้างขึ้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวได้เพิ่มขึ้นและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้สูงขึ้น

1.3.3 อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมมีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้สูงขึ้น

1.3.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิกมีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้สูงขึ้นมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดเดียว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 ขอบเขตการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้จะจำกัดขอบเขตของงานในส่วนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนจากไบโธปฤาซีโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เพื่อศึกษาปัจจัยเงื่อนไขอุณหภูมิ เวลาในการไฮโดรเทอร์มัล ชนิดของสารที่ใช้ในการกระตุ้นตัวรองรับ และอุณหภูมิคาร์บอนไนเซชัน ที่ส่งผลต่อการเพิ่มพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอน และความสามารถในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอน จากนั้นทำการศึกษาชนิดของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกและอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อตัวรองรับที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทดสอบการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลปฏิกิริยาพาร์เซี่ยลไฮโดรจีเนชัน

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

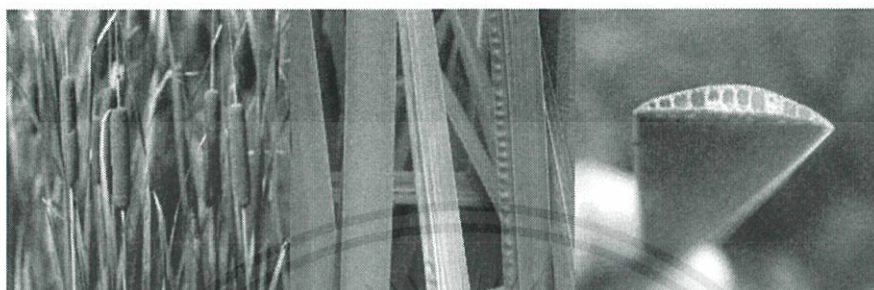
- 1.6.1 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนจากชีวมวลได้
- 1.6.2 สามารถปรับปรุงคุณสมบัติของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนให้มีรูพรุนได้
- 1.6.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีความยืดหยุ่นในการทำปฏิกิริยาและมีความเฉพาะเจาะจงกับกรดไขมันที่ต้องการทำปฏิกิริยาทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น
- 1.6.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาไบเมทัลลิกมีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซี่ยลไฮโดรจีเนชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้สูงขึ้นมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดเดียว
- 1.6.5 เป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่ทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่และยังเป็นวิธีที่สามารถลดจำนวนวัชพืชได้ที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมได้
- 1.6.6 สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ไปประยุกต์ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 ฐปฤาษี



รูปที่ 2.1 ลักษณะของใบฐปฤาษี [11]

ชื่อวิทยาศาสตร์ :	<i>Typha angustifolia</i> L.,
ชื่อท้องถิ่น :	กกฐป กกข้าง เพื่อ ปรีอ หญ้าสลาบหลวง
ชื่อสามัญ :	ฐปฤาษี
วงศ์ :	Typhaceae
สกุล :	Typha
ชนิด :	Angustifolia

2.1.1 แหล่งที่พบและผลกระทบ

มีการกระจายพันธุ์ในประเทศไทยทั่วทุกภูมิภาค ทั้งลุ่มน้ำจืดและน้ำเค็ม มีแหล่งกำเนิดมาจากทวีปยุโรปและอเมริกา ปัจจุบันมีการแพร่พันธุ์ไปทั่วโลก

2.1.2 ลักษณะทั่วไปของฐปฤาษี

1. ใบฐปฤาษี ใบแตกออกเป็นแผงสองแนวด้านข้าง ใบเดี่ยวโคนใบแผ่เป็นกาบใบหนาหุ้มประกบกันไว้ใบแก้อยู่ด้านนอกหุ้มใบอ่อนไว้ข้างใน กาบใบด้านในมีเมือกเหนียวๆใบยาวและเหนียว ลักษณะใบมีแถบแบนกว้าง 1.2-1.8 เซนติเมตร และ ยาว 1-2 เมตร จากภาพตัดขวางแผ่นใบด้านบนโค้งเล็กน้อยเพราะมีเซลล์หุ้มตัวคล้ายฟองน้ำหมุนอยู่กลางใบ ส่วนใบด้านล่างมีลักษณะแบน โครงสร้างของใบฐปประกอบด้วยเส้นใย เซลลูโลส 38.5% เฮมิเซลลูโลส 37.6% ลิกนิน 12.8% เถ้า 11.1% ใบมีความกว้าง 1-2 ซม. มีความชื้นประมาณ 70-80% [12]

2. ดอกฐปฤาษี เป็นช่อแบบเชิงลดลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกสีน้ำตาล ดอกมีจำนวนมาก ติดกัน ลักษณะคล้ายรูปดอกใหญ่ ก้านช่อดอกกลม แข็ง มีแยกเพศก้านเดียวกันก้านช่อดอกเรียวยาว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สูงเกือบเท่าใบ แนน สีน้ำตาล ดอกธูปฤาษีประกอบด้วยเส้นใย (Fibre) 40% มีความชื้น 8.9% เซลลูโลส 63% เฮมิเซลลูโลส 8.7% ลิกนิน 9.6 ไซ 1.4% และ กล้วย 2% [12]

- ดอกเพศผู้ เป็นกลุ่มหลวมๆ ที่ปลายช่อ ยาว 15-30 เซนติเมตร มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางช่อ ประมาณ 0.2-0.7 เซนติเมตร และมีใบประดับประมาณ 1-3 ใบ หลุดร่วงได้ ดอกย่อยมีเกสรเพศผู้ 2-3 อันและมีขนรูปช้อน 3 เส้น

- ดอกเพศเมีย อยู่ด้านล่าง ดอกย่อยอัดแน่นเป็นรูปทรงกระบอกจะมีความยาวประมาณ 5-30 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 ซม. รังไข่มีก้านยาวและขนสีขาวจำนวนมาก มักแยกออกจากส่วนดอกเพศผู้ด้วยส่วนของก้าน

3. ผล ผลมีขนาดเล็ก หลุดร่วงพร้อมก้านผล เมล็ดห้อยลงเป็นริ้ว [12]

2.1.3 การขยายพันธุ์ของธูปฤาษี

โดยการที่เมล็ดปลิวไปตามลม เมล็ดมีขนอ่อนนุ่ม มีเขตการกระจายพันธุ์อยู่ทั่วโลกในเขตร้อนและเขตอบอุ่น สำหรับประเทศไทยพบในทุกภูมิภาค ขึ้นตามพื้นที่ชุ่มน้ำ [12]

2.1.4 ประโยชน์ของธูปฤาษี

1. แปะที่ได้จากลำต้นใต้ดินและรากใช้บริโภคได้ [13]

2. ลำต้นใต้ดินและรากใช้เป็นยาบำบัดโรคบางชนิด เช่น ขับปัสสาวะ [13]

3. เยื่อของใบธูปฤาษีนำมาใช้ทำใยเทียม (Rayon) และกระดาษได้ เส้นใยเป็นสีน้ำตาลอ่อนหรือขาวสามารถนำมาใช้ทอผ้าแทนขนสัตว์หรือฝ้ายได้ [13]

4. ธูปฤาษีมีปริมาณคาร์โบไฮเดรตและโปรตีนค่อนข้างสูง กากที่ได้จากการสกัดเอาคาร์โบไฮเดรตและโปรตีนออกเมื่อถูกย่อยด้วยแบคทีเรียแบบไม่ใช้ออกซิเจนจะเกิดเป็นแก๊สมีเทน (Methane) สามารถเป็นเชื้อเพลิงได้ [13]

5. ธูปฤาษีสามารถใช้กำจัดก๊าซไนโตรเจนจากน้ำเสียต่อไร่ได้ถึง 400 กิโลกรัม ต่อปี และสามารถดูดซึ่มโพแทสเซียมต่อไร่ได้ถึง 690 กก. ต่อปี จึงเป็นที่มืบทบาทสำคัญต่อเศรษฐกิจในอนาคต [13]

6. ธูปฤาษีช่วยป้องกันการพังทลายของดินเนื่องจากธูปฤาษีมีระบบรากที่ดี [13]

7. ชากของธูปฤาษี สามารถนำมาใช้เป็นวัสดุคลุมผิวดิน (Mulching) เพื่อลดการสูญเสียน้ำ ความชื้นออกจากผิวดิน หรือลดการปะทะของน้ำฝนที่ตกลงมาก วิธีเป็นการปฏิบัติในแปลงปลูกพืชยืนต้น พวกไม้ผลชนิดต่างๆ [13]

8. ธูปฤาษีที่ขึ้นตามธรรมชาติอาจนำมาใช้เป็นอาหารเลี้ยงสัตว์ได้ [14]

9. ธูปฤาษีช่วยเพิ่มอินทรีย์วัตถุในดินองค์ประกอบของธูปฤาษีนอกจากจะมีแร่ธาตุอาหารหลายชนิดแล้วองค์ประกอบอื่นๆ สามารถให้ประโยชน์แก่ดินในแง่ของอินทรีย์วัตถุ (Organic matter) ได้ การไถกลบเศษชากธูปฤาษี หรือการที่วัชพืชถูกกำจัดโดยเกษตรกรในช่วงแรกของการแก่งแย่งแข่งขันในพืชปลูก ก็เท่ากับเป็นการเพิ่มอินทรีย์วัตถุลงในดิน ซึ่งจะเป็นประโยชน์แก่พืชปลูกโดยตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประโยชน์ของธาตุฟอสฟอรัสในแง่ของการเพิ่มอินทรีย์วัตถุในดินนี้ก็จะเป็นกระบวนการเหมือนกับการทำปุ๋ยพืชสด (Green manure) โดยการไถกลบดิน [14]

10. ใช้เป็นวัตถุดิบในการทำเครื่องใช้ต่าง เช่น นำมาบดหลังคาบ้าน ทำฝ้าบ้าน การสานชนิดต่างๆ ในทางหัตถกรรมพื้นบ้าน อุตสาหกรรมคร้วเรือน [14]

11. ดอกของต้นธูปฤาษีสามารถสกัดน้ำมันได้เป็นอย่างดี โดยน้ำหนักของดอกต้นธูปฤาษี 100 กรัม สามารถช่วยสกัดน้ำมันได้มากกว่า 1 ลิตร [15]

2.2 ชีวมวล

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมมีผลผลิตทางการเกษตรหลายชนิด เช่น ข้าว น้ำตาล มันสำปะหลัง ยางพาราและน้ำมันปาล์ม เป็นต้น ชีวมวล เป็นสารอินทรีย์ทั่วไปจากธรรมชาติ ที่จะสะสมพลังงานเก็บเอาไว้ในตัวของมันเอง เนื่องจากพืชต้องอาศัยแสงอาทิตย์และคาร์บอนไดออกไซด์ ในการสังเคราะห์แสงและเจริญเติบโต โดยพลังงานแสงอาทิตย์จะถูกเปลี่ยนเป็นแป้งและน้ำตาลแล้ว ก็เก็บไว้ตามส่วนต่างๆ ของพืช ดังนั้นเมื่อนำพืชมาเป็นเชื้อเพลิงจะได้พลังงานออกมาจากนั้น เปลี่ยนแปลงสภาพเป็นของแข็งและสามารถนำพลังงานของมันที่เก็บสะสมเอาไว้มาใช้ประโยชน์ได้ ตัวอย่างของสารอินทรีย์เหล่านั้น เช่น เศษหญ้า เศษไม้ เศษวัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตรหรือจากการ อุตสาหกรรม เช่น ชี้อ้อย ฟาง แกลบ ชานอ้อย เป็นต้น [16]

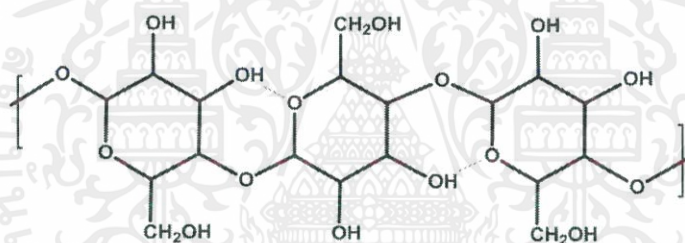
2.2.1 องค์ประกอบทั่วไปของสารชีวมวล

ชีวมวลเป็นสารผสมของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ซึ่งพบในปริมาณน้อย ชีวมวลมี องค์ประกอบหลักคือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนินและสารสกัด ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของวัสดุ ลิกโนเซลลูโลส โดยโครงสร้างส่วนใหญ่จะประกอบด้วยน้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาลซึ่งเรียกว่า พอลิแซคคาไรด์ (Polysaccharide) ปริมาณขององค์ประกอบในชีวมวลแต่ละชนิดจะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล ชนิดของเนื้อเยื่อ และสภาวะการเจริญเติบโตของพืช ซึ่งชีวมวลมีปริมาณ ออกซิเจนสูงเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงฟอสซิล โดยปกติโดยน้ำหนักชีวมวลแห้งประกอบด้วย 30-40% ของออกซิเจน 30-60% ของคาร์บอนและ 5-6% ของไฮโดรเจนขึ้นอยู่กับปริมาณเถ้า ส่วน ไนโตรเจน กำมะถัน และคลอรีนมีปริมาณน้อยกว่า 1% ของชีวมวลและสามารถพบได้ในโครงสร้างของชีวมวล บางชนิด องค์ประกอบของชีวมวลมีการลดลงตามลำดับดังนี้คือ คาร์บอน ออกซิเจน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน แคลเซียม โพแทสเซียม ซิลิกอน แมกนีเซียม และอะลูมิเนียม ซึ่งสารประกอบอนินทรีย์ ของชีวมวลจะพบในเถ้า ส่วนชีวมวลที่เป็นคาร์โบไฮเดรตประกอบด้วยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ในขณะที่ส่วนที่ไม่ใช่คาร์โบไฮเดรตประกอบด้วยลิกนิน โดยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสให้ความ แข็งแรงเชิงโครงสร้างและเชิงกลของพืช ส่วนลิกนินซึ่งไม่ใช่คาร์โบไฮเดรตจะรักษาเสถียรภาพของ โครงสร้างเหล่านี้ [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.1.1 เซลลูโลส

เซลลูโลส (Cellulose) เป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีมากที่สุดในเซลล์พืช และเป็นส่วนที่สำคัญของผนังเซลล์ มีหน้าที่ช่วยเสริมโครงสร้างความแข็งแรงให้แก่พืช โดยปกติเซลลูโลสมักไม่อยู่ในรูปอิสระแต่จะรวมอยู่กับลิกนิน (Lignin) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) เพนโตแซน (Pentosan) กัม (Gum) แทนนิน (Tannin) ไขมัน (Lipid) และสารเกิดสี (Colouring matter) เป็นต้น มีโครงสร้างเป็นผลึกและต้านทานต่อการกรดและด่าง เซลลูโลสมีสูตรโมเลกุลทั่วไป คือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ และเป็นโพลีแซคคาไรด์สายโซ่ยาวที่มีดีกรีโพลิเมอร์ไรซ์สูงประมาณ 10,000 มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (ประมาณ 500,000) และถูกสร้างขึ้นโดยการเชื่อมต่อ β -1,4 glycosidic ของหน่วย D-glucopyranose เซลลูโลสเป็นสารที่ไม่ละลายในน้ำที่อุณหภูมิห้อง แต่สามารถละลายได้บางส่วนที่อุณหภูมิ 302 องศาเซลเซียส และสามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะวิกฤติของน้ำได้ เนื่องจากโครงสร้างของเส้นใยเกิดขึ้นจากพันธะไฮโดรเจน เซลลูโลสมีคุณสมบัติไม่ละลายในน้ำ สารอินทรีย์ และสารละลายเบสอ่อนหรือกรดอ่อน แต่สามารถละลายได้ดีในกรดแก่หรือด่างแก่ รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างเซลลูโลส [17]

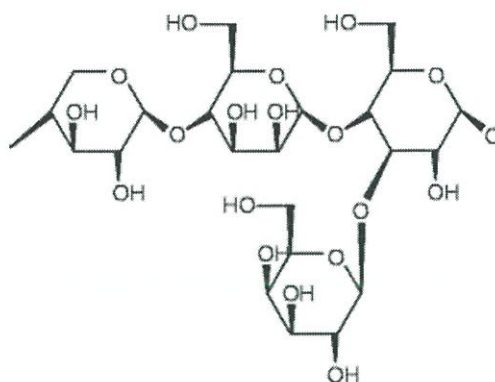


รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส [18]

2.2.1.2 เฮมิเซลลูโลส

เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) เกิดขึ้นในชีวมวลประมาณ 20–30% ซึ่งเป็นเฮเทอโรพอลิแซ็กคาไรด์แบบบอสันฐานและมีดีกรีต่ำกว่าเซลลูโลส ซึ่งเกิดจากโซ่กิ่งที่มีดีกรีสูงโซ่ตรงประกอบด้วยส่วนใหญ่ของไซแลนและกลูโคแมนแนนจัดเป็นเฮมิเซลลูโลส โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสจะมีความแตกต่างกันขึ้นอยู่กับแหล่งชีวมวลโดยส่วนใหญ่ประกอบด้วย D-glucopyranose, D-galactopyranose และ D-mannopyranose monomers L-arabinofuranose และ D-xylopyranose monomers เฮมิเซลลูโลสมีดีกรีโพลิเมอร์ไรซ์ประมาณ 100-200 น้ำตาลต่อโมเลกุล เฮมิเซลลูโลส โดยปกติปริมาณเฮมิเซลลูโลสในเนื้อไม้จะมากกว่าชีวมวลจากเกษตรกรรม เฮมิเซลลูโลสซึ่งเป็นพันธะไฮโดรเจนกับเซลลูโลส จากพันธะโคเวเลนต์กับลิกนิน และพันธะเอสเทอร์ที่มีหน่วยอะเซทิลและกรดไฮดรอกซีซินนามิก เฮมิเซลลูโลสมีความเสถียรน้อยกว่าเซลลูโลสและลดลงได้ง่ายเมื่อผ่านการบำบัดด้วยความร้อน [17]

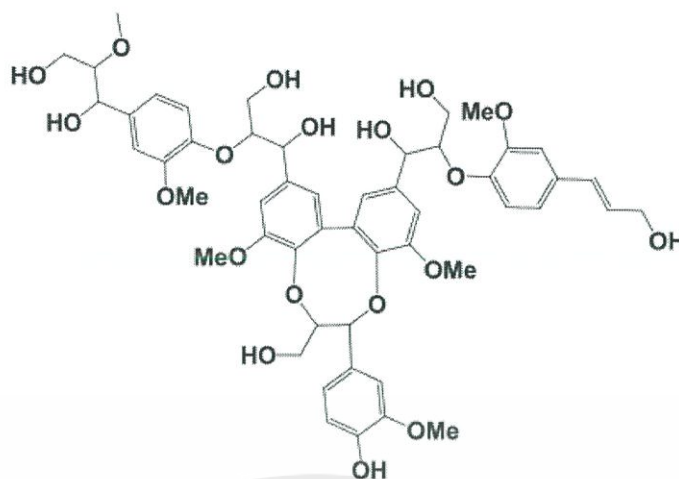
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลส [18]

2.2.1.3 ลิกนิน

ลิกนิน (Lignin) เป็นส่วนประกอบที่สำคัญของเนื้อเยื่อพืชโดยพบในส่วนของผนังเซลล์ทำให้ผนังเซลล์พืชแข็งแรง เป็นสารประกอบโพลีเมอร์ที่พบในธรรมชาติที่มีความซับซ้อน และเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่ ลิกนินให้ความแข็งแรงเชิงกลแก่โครงสร้างพืชโดยการเชื่อมต่อกันระหว่างเส้นใย(สารเสริมแรง) กับผนังเซลล์ มันอยู่ร่วมกับกับเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเพื่อก่อให้เกิดชีวมวลลิกโนเซลลูโลส ลิกนินจากไม้เนื้ออ่อนสังเคราะห์จากอนุพันธ์ของโคนิเฟอร์ิลแอลกอฮอล์ ลิกนินจากไม้เนื้อแข็งสังเคราะห์จากอนุพันธ์ของแอลกอฮอล์ มีโคนิเฟอร์ิลแอลกอฮอล์และไซนาฟิลแอลกอฮอล์เป็นหน่วยโมโนเมอร์ ลิกนินเป็นสารประกอบอะโรมาติกในหน่วยของฟีนิลโพรเพนที่มีหมู่ไฮดรอกซีและหมู่เมทิลส่วนใหญ่เชื่อมโยงกันโดยพันธะอีเทอร์ ลิกนินเกิดขึ้นในไม้เนื้อแข็ง 18-25% และไม้เนื้ออ่อน 25-35% ลิกนินเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างอสัณฐานและมีสมบัติไม่ชอบน้ำ ลิกนินมีความสามารถในการละลายน้ำต่ำมาก ลิกนินมีหน้าที่เสริมโครงสร้างของพืช ปกป้องโครงสร้างและเก็บพลังงาน ลิกนินเป็นเป็นตัวประสานพื้นฐานของเส้นใยพืช ไม้เนื้อแข็งประกอบด้วยเส้นใยที่ยึดกันแน่น ดังนั้นจึงมีปริมาณของลิกนินสูงกว่าพืชที่มีเส้นใยยึดกันแบบหลวมๆ ลิกนินไม่สลายทั้งในกรดและด่างแก่ ลิกนินสามารถทนต่อการสลายตัวทางธรรมชาติและการสลายตัวทางชีวภาพได้มากกว่าเมื่อเทียบกับองค์ประกอบอื่นในโครงสร้างพืช เนื่องจากพลังงานของลิกนินสูงกว่าเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ดังนั้นลิกนินทำให้ชีวมวลมีค่าความร้อนที่สูงขึ้น โครงสร้างของลิกนินมีความสำคัญอย่างมากต่อผลผลิตในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล สารประกอบฟีนอลกับหมู่เอทิลและเมทิลเป็นสารประกอบหลักที่เกิดจากการย่อยสลายลิกนิน [17]



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของลิกนิน [18]

2.2.1.4 สารสกัด

สารสกัดเป็นกลุ่มของสารเนื้อผสมซึ่งสามารถสกัดจากชีวมวลโดยใช้ตัวทำละลายมีขั้วและไม่มีขั้ว ซึ่งประกอบด้วยสารอินทรีย์ สารประกอบอนินทรีย์ รวมทั้งโปรตีน ไขมัน กรดไขมัน น้ำตาล ฟีนอล เทอร์พีน กรดเรซิน และเรซิน ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบเหล่านี้ขึ้นกับชนิดของพืช ถึงแม้ว่าสารสกัดเป็นส่วนประกอบที่มีขนาดเล็กซึ่งโดยปกติจะมีน้ำหนักน้อยกว่า 2% ของน้ำหนักของชีวมวล สารสกัดเหล่านี้เป็นส่วนสำคัญในการสร้างลักษณะเฉพาะของพืช เช่น สี กลิ่น รส และความทนทาน สารสกัดสามารถจำแนกเป็นของเหลวที่ละลายได้ในน้ำ ตัวทำละลายโทลูอีน อีเทอร์หรือตัวทำละลายอีเทอร์ ตามตัวทำละลายที่ใช้ในการแยกสารออก ไม้ล้มลุกมีปริมาณสารสกัดมากกว่าพืช ถั่วเหลืองต้นข้าวโพดและอ้อยมีส่วนประกอบของสารสกัดสูง [17]

2.2.2 องค์ประกอบเชิงประมาณ (Proximate analysis)

องค์ประกอบเชิงประมาณ (Proximate analysis) ของชีวมวล ประกอบไปด้วยความชื้น (Moisture) ถ่าน (Ash) ไอรระเหย (Volatile matter) และคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) คำนวณได้จากสมการ 2.1

2.2.2.1 ความชื้น (Moisture)

ปริมาณความชื้นในชีวมวลเป็นคุณสมบัติที่สำคัญมากในการนำชีวมวลไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ถ้าชีวมวลมีปริมาณความชื้นมากจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ลดลงเป็นอย่างมาก ปริมาณความชื้นในชีวมวลวิเคราะห์ได้จากน้ำหนักที่หายไปหลังการอบชีวมวลให้แห้งที่อุณหภูมิ 105–110 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปจะทำการอบชีวมวลในเตาอบไฟฟ้าจนกว่าชีวมวลจะแห้งหรือน้ำหนักของชีวมวลคงที่ โดยน้ำหรือความชื้นจะระเหยออกมาจากชีวมวลระหว่างที่ทำการอบแห้ง โดยปริมาณความชื้นในชีวมวลจะขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล ปริมาณความชื้นในชีวมวลประเภทไม่มีตั้งแตร์ร้อยละ

25–65 ในขณะที่ถ้าเป็นชีวมวลประเภทกากตะกอนจากการบำบัดน้ำเสีย (Sludge) จะมีปริมาณความชื้นมากกว่าร้อยละ 90 [19]

2.2.2.2 ปริมาณเถ้า (Ash)

ปริมาณเถ้าในชีวมวลเป็นคุณสมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งในการนำชีวมวลไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ถ้าชีวมวลมีปริมาณเถ้ามากจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ลดลง ปริมาณเถ้าในชีวมวลวิเคราะห์ได้จากน้ำหนักที่เหลืออยู่จากการเผาไหม้ชีวมวลภายใต้บรรยากาศอากาศที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส เป็นเวลาไม่น้อยกว่า 3 ชั่วโมง ส่วนประกอบอินทรีย์ในชีวมวลจะถูกเผาไหม้สมบูรณ์กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ในขณะที่ส่วนประกอบอนินทรีย์ในชีวมวลจะถูกออกซิไดซ์กลายเป็นสารประกอบออกไซด์เรียกว่าเถ้า [19]

2.2.2.3 ปริมาณไอระเหย (Volatile Matter)

ปริมาณไอระเหยในชีวมวลเป็นน้ำหนักที่หายไปหลังจากการให้ความร้อนแก่ชีวมวล ภายใต้สภาวะที่กำหนด คือ อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที หรือจนกว่าน้ำหนักจะคงที่โดยไม่ให้ชีวมวลสัมผัสกับอากาศ ไอระเหยจะเกิดขึ้นจากการกลั่นสลายด้วยความร้อนหรือไพโรไลซิส (Pyrolysis) [19]

2.2.2.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

ปริมาณคาร์บอนคงตัวเป็นส่วนที่เสถียรของโครงสร้างชีวมวลหลังจากการให้ความร้อนแก่ชีวมวลที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยธาตุคาร์บอน ปริมาณคาร์บอนคงตัวคำนวณได้จากผลต่าง ดังสมการต่อไปนี้ [19]

$$\%FC = 100 - (\%M + \%A + \%VM) \quad (2.1)$$

เมื่อ %FC หมายถึง ปริมาณคาร์บอนคงตัว

%M หมายถึง ความชื้น

%A หมายถึง ปริมาณเถ้า

%VM หมายถึง ปริมาณไอระเหย

2.3 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเป็นกระบวนการแปรรูปทางเคมีที่สำคัญที่ใช้ในการแปลงชีวมวลเป็นผลิตภัณฑ์ของแข็ง หรือ ไฮโดรชาร์ ไฮโดรเทอร์มัลเป็นกระบวนการคายความร้อนที่ช่วยลดปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนของวัตถุดิบชีวมวล โดยใช้น้ำเป็นตัวทำปฏิกิริยาเพื่อสลายตัวสารคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrates) เนื่องจากองค์ประกอบของชีวมวลจะมีความเสถียรน้อยลงเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะอึดอัดไปด้วยน้ำ โดยจะทำปฏิกิริยาภายใต้ความร้อนและความดัน อุณหภูมิที่ใช้อยู่ระหว่าง 140-220 องศาเซลเซียสในถังปฏิกรณ์ที่ปิดสนิทจะได้วัสดุคล้ายคาร์บอนภายใต้สภาวะ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ไม่รุนแรง โดยเวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นๆไปจนถึงหลายชั่วโมง ที่ความดันประมาณ 10 บาร์ โดยปกติการย่อยสลายชีวมวลจะเริ่มต้นที่อุณหภูมิประมาณ 180 องศาเซลเซียส ซึ่งความรุนแรงของปฏิกิริยามีผลมาจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณคาร์บอนสูงขึ้น [20] ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ได้แก่ ของแข็ง (ไฮโดรชาร์) สารละลายของเหลว และก๊าซ (ประมาณ 10% โดยน้ำหนักของวัตถุดิบ) คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ไฮโดรชาร์ที่เกิดขึ้นจะมีปริมาณคาร์บอนคงที่เพิ่มขึ้น ความเป็นเนื้อเดียวกัน และมีสมบัติไม่ชอบน้ำ มีความสามารถในการดูดซับความชื้นลดลง [21]

2.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยา

2.3.1.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เป็นการให้โมเลกุลของน้ำ (H_2O) ไปทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างเช่น ชีวมวล เป็นต้น โดยโมเลกุลของน้ำจะเข้าไปทำลายพันธะ (Break bond) ของลิกนิน เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส ซึ่งเป็นส่วนประกอบในชีวมวล จากพันธะที่ต่อกันเป็นสายโซ่ยาว (โมเลกุลขนาดใหญ่) ก็จะเกิดการแยกเป็นสายโซ่สั้นหรือโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง [22]

2.3.1.2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน เป็นการกำจัดโมเลกุลของน้ำ (H_2O) ออกระหว่างไฮโดรเทอร์มัล ส่งผลให้มีปริมาณคาร์บอน (Carbon content, %C) มากขึ้น หรืออีกในแง่หนึ่งคือเป็นการกำจัดออกซิเจนในรูปของน้ำ โดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ในช่วงที่เกิดไฮโดรเทอร์มัลอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันจะสูงกว่า ดีคาร์บอกซิเลชันมาก [22]

2.3.1.3 ดีคาร์บอกซิเลชัน

ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) เป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่จะกำจัดกลุ่มคาร์บอกซิลออกจากสารประกอบและปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) โดยปกติดีคาร์บอกซิเลชัน หมายถึงปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิกเอาอะตอมของคาร์บอนออกจากสายโซ่คาร์บอน เป็นปฏิกิริยาเคมีย้อนกลับของครั้งแรกในการสังเคราะห์แสงเรียกว่าคาร์บอกซิเลชัน ซึ่งเป็นการเติมคาร์บอนไดออกไซด์ลงในสารประกอบ [22]

2.3.1.4 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) เป็นการรวมตัวกันของโมเลกุลที่มีขนาดเล็กหรือพันธะสั้นๆ (ซึ่งยังไม่เสถียร) เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีความเสถียรมากขึ้น [22]

2.3.1.5 ปฏิกิริยาการควบแน่น

ปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) ปฏิกิริยาการควบแน่นเป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่โมเลกุลสองตัวซึ่งมักทำงานกลุ่มรวมกันเพื่อสร้างโมเลกุลที่ใหญ่กว่า แต่โดยทั่วไปในปฏิกิริยาทางชีววิทยาเป็นน้ำ การควบแน่นที่เกิดจากการผลิตน้ำเป็นผลพลอยได้ [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.1.6 ปฏิกริยาอะโรมาไทเซชัน

ปฏิกริยาอะโรมาไทเซชัน (Aromatization) เป็นการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโหนดตรงเป็นวงแหวน หรือการเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนแบบวงเป็นสารประกอบอะโรมาติกโดยใช้ความร้อนและตัวเร่งปฏิกริยา [22]

2.3.2 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

2.3.2.1 อุณหภูมิ

อัตราการเกิดปฏิกริยาไฮโดรเทอร์มัลขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเป็นปัจจัยหลักและมีอิทธิพลกับปฏิกริยาการย่อยสลายพันธะของชีวมวล เมื่ออุณหภูมิทำให้ประสิทธิภาพของการแปลงชีวมวลเพิ่มขึ้นเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีพลังงานในการทำลายพันธะของชีวมวล นอกจากนี้อุณหภูมิที่สูงขึ้นระหว่างกระบวนการของไฮโดรเทอร์มัลช่วยเพิ่มอะโรมาติกของโครงสร้างคาร์บอน โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งจะเกิดขึ้นมากที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส และในช่วงอุณหภูมิปานกลาง 250-350 องศาเซลเซียสทำให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งลดลง และในขณะที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียสทำให้ผลผลิตของแข็งลดลงเป็นอย่างมากเนื่องจากปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนลดลงส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ก๊าซมากขึ้น นอกจากนี้อุณหภูมียังส่งผลทางอ้อมต่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเนื่องจากทำให้น้ำมีความหนืดลดลงซึ่งช่วยให้โมเลกุลของน้ำแพร่เข้าไปทำลายโครงสร้างชีวมวลส่งผลให้ชีวมวลมีการสลายตัวเพิ่มขึ้น โดยอิทธิพลของความดันต่อปฏิกริยามีความสำคัญน้อยเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ [23]

2.3.2.2 เวลา

เวลาในการทำปฏิกริยามีบทบาทสำคัญในการกำหนดขอบเขต การทำปฏิกริยาไฮโดรเทอร์มัลเป็นปฏิกริยาช้า โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจะใช้เวลาแตกต่างกันไปในช่วงหลายนาที่หรือ 2-3 วัน ซึ่งเวลาในการทำปฏิกริยาจะมีผลต่อปฏิกริยาไฮโดรไลซิสเฉพาะช่วงเวลาหนึ่งเท่านั้น ถ้าเกินกว่านี้จะไม่มีผลกระทบใดๆต่อกระบวนการ โดยทั่วไปปริมาณผลิตภัณฑ์ของแข็งจะมากขึ้นถ้าใช้เวลาในการทำปฏิกริยาเวลาที่เกิดปฏิกริยายาวนานขึ้น โดยระยะเวลาในการทำปฏิกริยาจะเป็นตัวกำหนดองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยรวม ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตการไฮโดรไลซิสและอัตราการย่อยสลายของชีวมวลจะค่อนข้างเร็ว ดังนั้นเวลาในการทำปฏิกริยาจะสั้น และการใช้เวลาสั้นๆในการทำปฏิกริยาไฮโดรเทอร์มัลจะได้ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงที่เป็นของแข็งที่มีค่าความร้อนสูง เนื่องจากกำจัดออกซิเจนที่มีอยู่ในชีวมวลถูกกำจัดออกไปหรือเป็นการไฮโดรไลซิสเอมิเซลลูโลส ดังนั้นเวลาในการทำปฏิกริยาที่สูงขึ้นจะเพิ่มการก่อตัวของรูพรุน ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง [23]

2.3.2.3 ชนิดของชีวมวล

โครงสร้างและองค์ประกอบของชีวมวลมีความแตกต่างกันเนื่องจากมีความแตกต่างของสภาพแวดล้อมในการเจริญเติบโต และเวลาในการเจริญเติบโต ซึ่งส่วนประกอบหลักของชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยทั่วไปชีวมวลที่มีองค์ประกอบเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสสูงจะเอ็กสารเป็นเอ็กสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันมาก และชีวมวลที่มีองค์ประกอบลิกนินสูงจะให้ผลผลิตไฮโดรคาร์บอนมาก เนื่องจากลิกนินสามารถย่อยสลายได้ยากและมีโครงสร้างที่ซับซ้อนส่งผลให้ยังคงเหลืออยู่ในโครงสร้างชีวมวล ภายใต้เงื่อนไขกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลของเซลล์ลูโลสจะถูกไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส เซลล์ลูโลสที่ประมาณ 180 องศาเซลเซียส และลิกนินจะสลายตัวที่ประมาณ 200 องศาเซลเซียส ดังนั้นส่วนประกอบของลิกนินและเซลล์ลูโลสในชีวมวลมีบทบาทสำคัญที่จะทำให้เกิดความพรุนของไฮโดรคาร์บอน [23]

2.3.2.4 ความดัน

ความดันเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อการย่อยสลายชีวมวลในกระบวนการไฮโดรไลซิส การย่อยสลายชีวมวลและอัตราการไฮโดรไลซิสสามารถควบคุมได้โดยการรักษาความดัน โดยความดันมีผลต่อความหนาแน่นของตัวทำละลาย ถ้าตัวทำละลายที่มีความหนาแน่นสูงการสลายตัวของชีวมวลจะมากขึ้น เนื่องจากตัวทำละลายสามารถแทรกซึมเข้าไปในชั้นส่วนชีวมวลได้ทั่วถึง อย่างไรก็ตามในสภาวะเหนือวิกฤตความดันจะมีอิทธิพลน้อยมากต่อผลิตภัณฑ์น้ำมันหรือแก๊ส เนื่องจากความดันจะไม่มีผลกระทบต่อความหนาแน่นของน้ำหรือตัวทำละลายมากนัก ความดันในถังปฏิกรณ์สามารถเพิ่มได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิโดยตรงหรือโดยการเติมของเหลวเช่น ไนโตรเจน ซึ่งความดันที่เกิดขึ้นมีผลต่อการเกิดไฮโดรคาร์บอน เนื่องจากความดันสูงทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้การทำลายองค์ประกอบของชีวมวลเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพสูง ดังนั้นผลกระทบของความดันที่เพิ่มขึ้นทำให้การก่อตัวของไฮโดรคาร์บอนได้มากขึ้น [23]

2.3.2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญต่อการก่อตัวของไฮโดรคาร์บอน การใช้สารลดแรงตึงผิวหรือตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณน้อยจะช่วยเพิ่มปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยการกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาในสารชีวมวลจะช่วยในการสลายสารประกอบลิกนินและเซลล์ลูโลสเพื่อสร้างไฮโดรคาร์บอนได้มากขึ้นระหว่างกระบวนการของไฮโดรเทอร์มัล ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อปฏิกิริยาโดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยากรดมีประสิทธิภาพมากที่สุดสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะขัดขวางการก่อตัวของไฮโดรคาร์บอนและเพิ่มการสะสมของน้ำมันเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยายังทำให้เกิดการรีดิวซ์ NO_x เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเปลี่ยน NO_x เป็นไนโตรเจนและน้ำได้อย่างรวดเร็ว สำหรับการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่ควรจะมีเสถียรทางความร้อน มีประสิทธิภาพราคาคุ้มค่า และมีความสามารถในการเลือกสูงสามารถแปลงชีวมวลเป็นผลผลิตได้มาก ตัวอย่างเช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) โพรพานอล ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) กรดซิตริก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) [23]

2.4 กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน

คาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการทางไพโรไลซิส (Pyrolysis) ทำโดยการเผาวัตถุดิบในที่อับอากาศในที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1,000 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สามประเภท ได้แก่ถ่านที่มีลักษณะสีดำเรียกว่า ชาร์ (Char) ส่วนที่เป็นของเหลวเรียกว่าทาร์ (Tar) และส่วนที่เป็นแก๊ส ขั้นตอนการทำปฏิกิริยา คาร์บอนไนเซชันจัดว่าเป็นขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญมากที่สุด เนื่องจากในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันจะมีการเริ่มสร้างของโครงสร้างรูพรุน โดยในระหว่างการทำปฏิกิริยาธาตุและองค์ประกอบต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอนรวมถึง สารระเหยต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และน้ำจะถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของวัตถุดิบในรูปของแก๊สและน้ำมันทาร์จากนั้นจะได้ชาร์ (คุณสมบัติใกล้เคียงกับคาร์บอน) ที่มีการจัดตัวของโครงสร้างผลึกที่ไม่เป็นระเบียบซึ่งจะมีช่องว่างรูพรุนระหว่างผลึก

จากการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันอะตอมอื่นๆที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจนจะถูกกำจัดออกในรูปของแก๊สอะตอมคาร์บอนที่เหมือนจะเรียงตัวเป็นชั้นๆ แต่ละชั้นประกอบไปด้วยวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic ring) เชื่อมโยงกันแบบไม่เป็นระเบียบและเกิดเป็นช่องว่างหรือโพรง ซึ่งเป็นที่อยู่ของพวกทาร์และสารอื่นๆที่ได้จากการเผา ช่องว่างดังกล่าวจะเปลี่ยนเป็นรูพรุนที่มีสมบัติการดูดซับ เมื่อผ่านกระบวนการการกระตุ้น ซึ่งการชะล้างผลิตภัณฑ์ทาร์และสารอื่นๆที่เกิดจากการเผาออกจากโพรงหรือช่องว่าง และเกิดหมู่ฟังก์ชันขึ้นมาแทนที่ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการดูดซับของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะเป็นผลมาจากโครงสร้างทางเคมี และประสิทธิภาพในการดูดซับซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนอิสระนั้นอยู่ในสถานะที่ไม่เสถียร คือ วาเลนซ์ไม่อิ่มตัว มันจึงต้องการที่จะไปเกาะกับโมเลกุลหรืออะตอมอื่น เช่น ออกซิเจนในอากาศหรืออะตอมอื่นๆที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การจับกันระหว่างอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่นเกิดเป็นพันธะเคมีที่มีความแข็งแรง มักจะเกิดกับอะตอมของคาร์บอนที่บริเวณขอบของวงแหวนอะโรมาติกทำให้สามารถดูดซับแบบเคมี กับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนสภาพเป็นออกไซด์เมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ยังสร้างพันธะเคมีที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจน ถึงแม้ว่าจะใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียสก็ไม่สามารถทำให้อะตอมหลุดออกจากกันได้ และสามารถดึงอะตอมไนโตรเจนออกจากโมเลกุลแอมโมเนียและซัลเฟอร์ออกจากโมเลกุลไฮโดรเจนซัลไฟด์และดึงอะตอมกลุ่มฮาโลเจน (Halogen) ออกจากโมเลกุลฮาโลเจน ทั้งที่อยู่ในสภาพแก๊สหรือของเหลวก็ได้จึงเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนผิวของตัวอย่างแต่ที่สำคัญคือผิวที่เกิดจากอะตอมของคาร์บอนและออกซิเจน หรือที่เรียกว่าผิวออกไซด์ [24,25]

2.4.1 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการคาร์บอนในเซชัน

2.4.1.1 ธรรมชาติของวัตถุดิบ

ชีวมวลแต่ละชนิดมีภาวะที่เหมาะสมแตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนในเซชัน โดยชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินและไนโตรเจนสูงเมื่อทำปฏิกิริยาคาร์บอนในเซชันแล้วจะให้ผลิตภัณฑ์ซาร์มากกว่าชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินและไนโตรเจนน้อย และชีวมวลที่มีความชื้นต่ำจะให้ผลิตภัณฑ์ซาร์มากกว่าชีวมวลที่มีความชื้นสูง [26]

2.4.1.2 อุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์มากที่สุด เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณซาร์ที่เกิดขึ้นจะลดลง ส่วนน้ำมันทาร์และแก๊สที่ได้เพิ่มมากขึ้น และคุณสมบัติของน้ำมันทาร์จะมีกลุ่มโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปด้วย เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มพลังงานเพื่อทำลายพันธะภายในโครงสร้างของชีวมวล [26]

2.4.1.3 ความดัน

การทำปฏิกิริยาโดยใช้ความดันสูงเนื่องจากทำให้ไอระเหยของแก๊สมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราปฏิกิริยาการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น [26]

2.4.1.4 อัตราการไหลของแก๊ส

แก๊สที่เป็นตัวกลาง เช่น ไนโตรเจน (เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเผาไหม้ของคาร์บอน) จะมีผลกระทบต่อปฏิกิริยา ถ้าอัตราการไหลของแก๊สต่ำจะช่วยเพิ่มการก่อดั้วของผลิตภัณฑ์ซาร์เนื่องจากชีวมวลสัมผัสกับแก๊สได้เป็นเวลานานและลดปริมาณเถ้าที่เกิดขึ้น [26]

2.4.1.5 อัตราความร้อน

อัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่ำทำให้สามารถชะลอการก่อดั้วของไอระเหยอินทรีย์จากอนุภาควัตถุดิบ [26]

2.5 การกระตุ้น

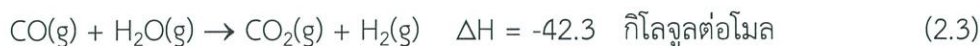
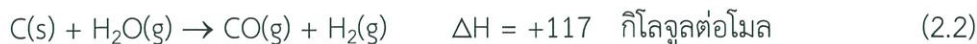
การกระตุ้นเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนวัตถุดิบไปเป็นถ่านกัมมันต์ในสภาพที่มีปริมาณออกซิเจนจำกัดซึ่งเป็นขั้นตอนการเพิ่มคุณภาพและประสิทธิภาพการดูดซับให้กับถ่านกัมมันต์จะมีทั้งกระบวนการที่เปลี่ยนวัตถุดิบไปเป็นถ่านกัมมันต์โดยตรง และกระบวนการที่เปลี่ยนวัตถุดิบไปเป็นถ่านซาร์ จากนั้นจึงเปลี่ยนถ่านซาร์ไปเป็นถ่านกัมมันต์ โดยทั่วไปการกระตุ้นทำได้ 2 วิธี คือ การกระตุ้นทางกายภาพ และการกระตุ้นทางเคมี ดังนี้ [27,28]

2.5.1 การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation)

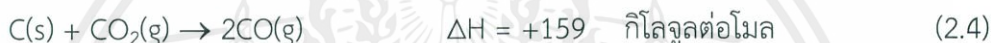
เป็นขั้นตอนการทำให้ถ่านซาร์เกิดการพัฒนารูพรุนได้มากขึ้นโดยการออกซิไดซ์ด้วยแก๊ส เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) หรือไอน้ำ (H_2O) เป็นต้น โดยใช้อุณหภูมิกระตุ้นค่อนข้างสูงในช่วง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

800-1,100 องศาเซลเซียสขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบซึ่งในระหว่างการกระตุ้นจะเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ระหว่างแก๊สออกซิไดซ์กับสารระเหยที่ตกค้างอยู่ในถ่านชาร์และอะตอมคาร์บอน ทำให้มีการพัฒนาารุพจนเกิดขึ้นในการกระตุ้นด้วยไอน้ำ ไอน้ำที่ใช้ต้องเป็นไอน้ำที่ร้อนยิ่งยวด (Superheated steam) เพื่อให้สารอินทรีย์ต่างๆ สลายตัวไป โดยเมื่อไอน้ำสัมผัสกับถ่านชาร์จะเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันขึ้นระหว่างไอน้ำและอะตอมคาร์บอน ตามสมการปฏิกิริยาดังนี้



จากปฏิกิริยานี้ทำให้เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเชื้อเพลิง เรียกว่า Syngas ประกอบไปด้วยสารอินทรีย์ต่างๆ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และไฮโดรเจน (H₂) โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นบางส่วนนี้จะทำปฏิกิริยากับไอน้ำควบคู่ไปด้วย (ดังสมการ (2.2)) ทำให้มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นในระบบ ส่วนการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สมการปฏิกิริยาแสดงได้ดังนี้



จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ได้แก๊สผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเมื่อแก๊สเชื้อเพลิงที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่นี้หลุดออกไป จะทำให้โครงสร้างภายในของถ่านชาร์เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยมีลักษณะเป็นรูพรุนกระจายอยู่ทั่วไป แต่รูพรุนที่ได้จากการกระตุ้นด้วยวิธีนี้จะมีขนาดเล็กกว่าการกระตุ้นทางเคมีซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์และจากการที่ไอน้ำหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนพร้อมทั้งดูดความร้อนจากผิวคาร์บอนนี้ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบดูดความร้อน (Endothermic reaction) ข้อดีของการกระตุ้นถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีนี้คือ ถ่านกัมมันต์ที่ได้ไม่มีสารเคมีตกค้างเหมือนการกระตุ้นทางเคมีจึงสามารถนำไปใช้งานได้ทันทีโดยไม่ต้องล้างสารเคมีที่ตกค้างออก

2.5.2 การกระตุ้นด้วยสารเคมี (Chemical activation)

เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยการผสมสารเคมีที่ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นเข้ากับวัตถุดิบ จากนั้นนำวัตถุดิบที่ได้ไปผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกันในช่วงประมาณ 400-700 องศาเซลเซียส ขึ้นกับสารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้น โดยสารเคมีที่นิยมใช้กันมากมักมีคุณสมบัติดูดน้ำได้ (Dehydrating agent) เช่น แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl₂), ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl₂), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH), โพแทสเซียมซัลไฟด์ (K₂S), โพแทสเซียมไทโอไซยาเนต (KSCN), กรดฟอสฟอริก (H₃PO₄) และกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) เป็นต้น ในการทำให้เกิดรูพรุนนั้นทำได้โดยการให้ความร้อนแก่วัตถุดิบร่วมกับสารเคมี โดยสารเคมีนี้มีบทบาทในการทำลายโครงสร้างเดิมของวัตถุดิบ เมื่อนำไปผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันจะเกิดการสลายตัวของสารองค์ประกอบอินทรีย์บางชนิดบนผิวของวัตถุดิบทำให้โครงสร้างเกิดการเชื่อมไขว้กันเกิดเป็นโครงข่ายรูพรุน ในการกระตุ้นด้วยวิธีนี้จะยังคงมีสารองค์ประกอบบางชนิดที่ไม่สามารถสลายตัวออกไปได้ ส่งผลให้ได้เนื้อถ่านเพิ่มขึ้นและเกิดทาร์หรือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

น้ำมันดินได้น้อยลง และจากการที่สารเคมีที่ใช้แทรกตัวอยู่ภายในโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ทำให้ถ่านเกิดการหดตัวได้น้อย และเมื่อนำมาล้างสารเคมีออกจะทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนเพิ่มขึ้น ซึ่งในการกระตุ้นด้วยวิธีนี้อาจมีปัญหาในเรื่องของสารตกค้างในถ่านกัมมันต์ได้

2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับ

การทำให้ออกไซด์กระจายตัวบนตัวรองรับเป็นวิธีการที่นิยมมาก สามารถทำได้ 4 วิธีคือการตกตะกอน การดูดซับ การแลกเปลี่ยนไอออน และเคลือบโลหะโดยวิธีฝังตัว แต่ละวิธีมีข้อดีข้อเสีย ซึ่งต้องพิจารณาจากการใช้งาน

2.6.1 การตกตะกอน

การตกตะกอนเป็นการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างพองอนุภาคของตัวรองรับกับเกลือของสารละลายซึ่งอาจเป็นออกซาลेट ไนเตรต ซัลเฟต หรือคลอไรด์ ในตัวกลางที่เป็นเบส เช่น NaOH KOH NH_4OH NaCO_3 หรือ NaHCO_3 ทำให้ได้ไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอเนตของโลหะที่ไม่ละลายในน้ำสารเหล่านี้สามารถเปลี่ยนเป็นออกไซด์ได้โดยการให้ความร้อน การเตรียมทำได้โดยการคละเคล้ากันของพองของตัวรองรับกับสารละลายเกลือตามปริมาณที่เหมาะสมกับความต้องการ ก่อนการทำปฏิกิริยา แต่ในบางกรณีตัวรองรับอาจจะต้องดูดไล่อากาศในตัวรองรับเพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีอากาศในรูพรุน หลังจากนั้นจึงเติมสารละลายเบสเพื่อให้เกิดการตกตะกอน ขั้นตอนต่อมาคือการกรองหรือการแยกแล้วล้างกำจัดสารต่างๆ ได้แก่ สารละลายเบส ซึ่งเป็นไอออนของสารตั้งต้น และสารที่จับอยู่บนผิวหน้าที่มากเกินไปออก การตกตะกอนเหมาะกับการเตรียมเพื่อให้มีปริมาณโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาขององค์ประกอบถ่านกัมมันต์ประมาณ 10-20% ถ้าต้องการปริมาณที่ต่ำกว่านี้ ควรพิจารณาใช้วิธีอื่น

2.6.2 การดูดซับ

คือการนำเอาวัสดุที่เป็นตัวรองรับมาแช่ในสารละลายเกลือที่มีความเข้มข้นเหมาะสมกับการดูดซับ การดูดซับเป็นวิธีที่เหมาะสมเมื่อต้องการปริมาณองค์ประกอบกัมมันต์ต่ำ ข้อเสียของเทคนิคการดูดซับคือปริมาณที่ทำให้เกิดการอิ่มตัวมีค่าต่ำ ตัวอย่างเช่น ในสารละลายนิกเกิลและอะลูมินาสามารถเตรียมให้มีปริมาณโลหะได้เพียงแค่ 2-3% เท่านั้น การดูดซับหลายครั้งจะทำให้ได้ปริมาณโลหะที่สูงขึ้น แต่ต้องใช้เวลามาก ซึ่งการใช้วิธีอื่นอาจจะเหมาะสมกว่า โดยทั่วไปการดูดซับไอออนิกจะมีสมดุลเกิดขึ้นมีดังนี้

สมดุลสำหรับไอออนบวก (C^+) โดย S คือหมู่ฟังก์ชัน



สมดุลสำหรับไอออนบวก (C^+) โดย S คือหมู่ฟังก์ชัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.3 การแลกเปลี่ยนไอออน

เหมือนการการดูดซับแบบไอออนิก ต่างกันเพียงแต่มีการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้น นอกเหนือจากโปรตอน ไอออนที่มีประจุต่ำ เช่น Na^+ จะแลกเปลี่ยนกับไอออนที่มีประจุสูงกว่า เช่น Ni^{2+} และมีสมดุลเกิดขึ้นดังนี้ (S คือหมู่ฟังก์ชันใดๆ)



การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อไอออนตัวใหม่ที่แทนที่สามารถจับกับตัวรองรับได้ แข็งแรงกว่าไอออนเดิม ส่วนใหญ่เมื่อพูดถึงการแลกเปลี่ยนไอออน เรามักจะนึกถึงการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือของโลหะที่ต้องการแลกเปลี่ยน แล้วรอจนได้ปริมาณการแลกเปลี่ยนที่ต้องการ ข้อดีของการแลกเปลี่ยนมีข้อจำกัดเนื่องจากต้องใช้เวลาานาน และเมื่อการแลกเปลี่ยนอิ่มตัวแล้วจะไม่สามารถเพิ่มปริมาณไอออนได้อีก

2.6.4 การเคลือบโลหะโดยวิธีฝังตัว

เคลือบโลหะโดยวิธีฝังตัว (Impregnation) เป็นวิธีการที่ง่ายและสะดวกที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ โดยตัวรองรับจะถูกแช่อยู่ในสารละลายเกลือของโลหะเพื่อทำให้วัสดุรองรับที่มีรูพรุนอิ่มตัวไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่กำหนด (ความเข้มข้น, การผสม, อุณหภูมิ, เวลา) นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการดูดซับบนพื้นผิวตัวรองรับซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง เช่น โลหะมีตระกูลจะไม่ทำปฏิกิริยากับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ อะลูมินา ถ่านกัมมันต์ และซิลิกาเจล แต่มีข้อจำกัดในการเตรียมแบบเคลือบโลหะโดยวิธีฝังตัว คือความสามารถในการละลาย (Solubility) ของโลหะตั้งต้นกับน้ำหรือตัวทำละลายอื่นๆ นอกจากนั้นแล้วตัวรองรับต้องมีคุณสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic) ถ้ากรณีที่ตัวรองรับไม่มีคุณสมบัติเปียก ระบบนั้นต้องดำเนินการภายใต้สุญญากาศ หรือทำการเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายเป็นสารที่มีคุณสมบัติเปียกกับตัวรองรับที่นำมาใช้งาน โดยทั่วไป แล้วโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงบนตัวรองรับจะต้องมีปริมาณอยู่ในช่วง 20-40 % ของตัวรองรับ ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ต้องผ่านการอบแห้ง และเผาเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาออกและยังเป็นการเพิ่มคุณสมบัติเชิงกลศาสตร์ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ในสารละลายนั้นด้วยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีฝังตัวเป็นการเคลือบโลหะไปบนตัวรองรับมีขั้นตอนดังนี้ [29]

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ

สำหรับขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีฝังตัวเป็นการเคลือบโลหะไปบนตัวรองรับนั้น เพื่อให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวได้ดีจะต้องมีการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสุญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นและอากาศออกจากรูพรุนก่อนที่จะแช่ลงในสารละลายเกลือของโลหะซึ่งจะทำให้สารละลายสามารถแพร่เข้าสู่รูพรุนได้ดีขึ้น จากนั้นนำสารละลายเกลือของโลหะจะถูกเติมลงในรูพรุนโดยการหยดลงบนตัวรองรับให้เปียกชุ่ม โดยปริมาณสารละลายดังกล่าว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถคำนวณได้จากปริมาตรรูพรุนหรือทำการทดสอบก่อนโดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอนแล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะตามต้องการ [30] โดยปกติขนาดอนุภาคโลหะบนตัวรองรับขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ หากสารละลายเกลือของโลหะที่ใช้ในกระบวนการฝังตัวมีความเข้มข้นสูง มีแนวโน้มที่จะทำให้อนุภาคของโลหะมีขนาดใหญ่ และใหญ่กว่าการใช้สารละลายเกลือของโลหะที่เจือจาง [31,32]

2. การทำให้แห้ง (Drying)

การระเหยเพื่อกำจัดน้ำออกจากโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำการอบที่ 100 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมง จะเกิดผลึกขนาดเล็กของเกลือของโลหะจะเกาะติดที่ผิวรูพรุนของตัวรองรับ ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนพื้นผิวของตัวรองรับ [3] หากทำให้แห้งอย่างช้าๆ เกลือของโลหะส่วนใหญ่จะถูกเคลื่อนย้ายมาบริเวณปากโพรง ทำให้การกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับมีความไม่สม่ำเสมอ แต่ถ้าทำให้แห้งอย่างรวดเร็วจะทำให้โลหะมีกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับ เกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ดังนั้นการระเหยไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนการทำให้แห้งจึงเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญมาก [31,32]

3. การแคลซิเนชันหรือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (Calcination)

จากนั้นนำไปเผาเพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้อง เช่น ไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและเกลือโลหะกลายเป็นโลหะออกไซด์หรือโลหะอิสระเกาะบนรูพรุนของตัวรองรับ โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิที่ใช้เผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) อุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและจะมีผลต่อความเป็นรูพรุนและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือถ้าใช้อุณหภูมิสูงเกินไปเมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วมีส่วนทำให้อนุภาคเกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ มีรูพรุนต่ำและอาจทำให้สารประกอบบางตัวสลายตัวได้ ดังนั้น จึงควรใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบที่ต้องการ แต่อุณหภูมิที่ใช้ก็ควรสูงพอที่จะทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกอันเกิดจากความร้อนที่มากเกินไป (Excessive sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัว (Sintering) จะทำให้พื้นที่ผิว (Surface area) ลดลง จะมีผลทำให้พื้นที่ผิวที่ว่างไว้ในเกิดปฏิกิริยา (Active site) ลดลง และอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง [33]

4. การรีดักชัน (Reduction)

เป็นการทำปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิสูง เพื่อทำการกำจัดออกซิเจนออกจากสารเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ โดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้เกิดการรีดักชันออกซิเจนออกมาในรูปของสารประกอบออกไซด์ เช่น ออกซิคลอไรด์ (Oxychloride) ที่ได้จากรีดักชันของโลหะคลอไรด์เพื่อทำให้โลหะออกไซด์เปลี่ยนรูปอยู่ในสภาพของโลหะอิสระสมบูรณ์ [33]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อย แต่ช่วยเร่งอัตราการเกิดของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและไม่ทำให้สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์เปลี่ยนไป ซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานก่อกัมมันต์หรือพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั้นคือ ถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นต่ำปฏิกิริยานั้นเกิดได้ง่ายและเร็วแต่ถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นสูง ปฏิกิริยาเกิดได้ยากและช้าเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบทำให้ระดับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั้นลดลงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยลดพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยา ให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ [32] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด้วยหรือไม่ก็ได้เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีคุณสมบัติเหมือนตอนเริ่มต้น

2.7.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.7.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (Phase) เดียวกับสารตั้งต้น (Reactant) และผลิตภัณฑ์ (Product) ที่ได้เป็นเนื้อเดียวกันและละลายอยู่ด้วยกัน ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยากรด (Acid catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาเบส (Base catalyst) ในสารละลายน้ำ เช่น กรดซัลฟิวริกไฮโดรเจนไฮดรอกไซด์ซอดี คือความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์และมีความจำเพาะต่อเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่าย โดยสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง สามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำและลดปัญหาการสลายตัวของผลผลิตเนื่องจากปฏิกิริยาอยู่ในภาวะปกติ เช่น ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาไม่แพง

ข้อเสีย คือแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลผลิตได้ยากเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน วิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่คือการสกัดหรือการกลั่นด้วยตัวทำละลาย และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยาก อายุการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์สั้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์และหลังขั้นตอนการแยกอาจต้องเพิ่มวิธีการจัดการกับของเสียและตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักสลายตัวหรือเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดัน [32]

2.7.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคแตกต่างจากสารตั้งต้นและสารเข้าทำปฏิกิริยาหรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันและผลผลิตมักเป็นของแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ เช่น โลหะและซีโอไลต์ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ใช้กลไกการดูดซับ (Adsorption) และการคายซับ (Desorption) โดยตัวทำปฏิกิริยาจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิริยาบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) และเกิดปฏิกิริยาผลผลิตที่เกิดขึ้นถูกคายออกจากตำแหน่งกัมมันต์เพื่อให้ตัวทำปฏิกิริยาเข้ามาดูดซับบนพื้นผิวแล้วเกิดปฏิกิริยาต่อไป และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นได้ดี แต่ดูดซับผลผลิตได้น้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแยกออกมาจากผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์สามารถใช้ได้ในสภาวะที่อุณหภูมิและความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย แต่มีข้อเสียคือใช้สภาวะของปฏิกิริยาสูงและมีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคที่แตกต่างกัน [32]

2.7.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีตัวรองรับ (Supported metal)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีตัวรองรับมีองค์ประกอบที่สำคัญ ดังนี้

1. สารเร่งปฏิกิริยา (Active species)

เป็นสารที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบไปด้วยสารเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น แต่กรณีที่สารเร่งปฏิกิริยามีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสารเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ [34]

2. ตัวรองรับ (Support)

มักจะเป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง หน้าที่หลักของตัวรองรับคือการเพิ่มพื้นที่ผิวแก่สารเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ในบางกรณีจะมีอันตรกิริยากันระหว่างตัวรองรับและสารเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวรองรับที่เฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยาใดๆ ตัวรองรับอาจอยู่ในรูปของเม็ด หรือผง โดยที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือ Al_2O_3 (Alumina), SiO_2 (Silica) และ carbon ตัวรองรับเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยา โดยคุณสมบัติที่สำคัญของตัวรองรับคือ มีพื้นที่ผิวที่ (Surface area) และปริมาตรรูพรุน (Pore volume) สูงเพราะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับและการกระจายตัวของโลหะได้ดีและอันตรกิริยาต่อโลหะที่ต่ำ [34]

3. โพรโมเตอร์ (Promoter)

เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง จะเติมเข้าไปในปริมาณเล็กน้อยในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้สารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ได้ดีขึ้น การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา [34]

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะชนิดที่มีตัวรองรับ

1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดการหรือเตรียมขึ้นได้ง่ายและปลอดภัย
2. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้กับเตาปฏิกรณ์ได้หลายชนิดหากเตาปฏิกรณ์ที่ใช้กับตัวกลางที่เป็นของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถนำมาใช้ใหม่ (Recycle) ได้โดยวิธีการกรอง
3. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถแยกอนุภาคที่เป็นโลหะออกจากกันได้ดี
4. ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยในการกระจายตัวของโลหะไม่ให้เกาะกันเป็นกลุ่มก้อนส่งผลให้ปฏิกิริยาดียิ่งขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างเป็นอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่

6. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ได้อีกด้วย ส่วนข้อดีอื่นๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์และตัวพุง เป็นต้น

2.7.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์-เอกพันธ์

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ (Heterogenized homogeneous catalyst) แต่ไม่รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ ได้แก่ เอนไซม์ (Enzyme) ซึ่งเป็นสารประกอบโปรตีนซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ปฏิกิริยาเลือกจำเพาะสูง และมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาสูงมาก เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทางชีวเคมี [32]

2.8 การดูดซับ

การดูดซับ (adsorption) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของสารถูกดูดซับ (Adsorbate) ที่สัมผัสโดยตรงกับสารดูดซับ (Adsorbent) โดยสารที่มีพลังงานอิสระที่ผิว (Surface free energy) ต่ำจะถูกดูดซับได้ แต่สารที่มีพลังงานอิสระที่ผิวสูงจะไม่ถูกดูดซับ กระบวนการดูดซับเกิดขึ้นเมื่อมีการสัมผัสกันโดยตรงระหว่างสารถูกดูดซับกับสารดูดซับ ปริมาณการดูดซับขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น ธรรมชาติของสารถูกดูดซับกับสารดูดซับ พื้นที่ผิวของตัวดูดซับ พลังงานกระตุ้นของตัวดูดซับ และสภาวะการดูดซับ อาทิ อุณหภูมิ ความเข้มข้น ความดัน และพลังงานศักย์ของอันตรกิริยาระหว่างสารที่ถูกดูดซับ (อาจเป็นของแข็งของเหลวหรือแก๊ส) กับสารดูดซับ (ซึ่งอาจเป็นของเหลวหรือของแข็ง) ดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความดันหรือความเข้มข้น และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้ปริมาณการดูดซับเปลี่ยนแปลงการดูดซับเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวสัมผัส (Interface) โดยที่มีวัฏภาคหนึ่งเป็นของแข็งเสมอ และเป็นวัฏภาคคายความร้อน โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเกาะอยู่บนผิวหน้าของของแข็งของสารดูดซับดังนั้นการดูดซับด้วยของแข็งจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของของสารดูดซับ การดูดซับจะเกิดขึ้นเนื่องจากแรงดึงดูดที่พื้นผิวของของแข็งซึ่งเป็นสารดูดซับมีค่ามากกว่าค่าพลังงานจลน์ของโมเลกุลของของเหลวนั้น การดูดซับบนผิวของแข็ง แบ่งออกได้ตามแรงที่ดูดซับระหว่างพื้นผิวโมเลกุลเป็น 2 ชนิดคือ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี [35]

2.8.1 การดูดซับทางกายภาพ

การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ Physisorption) อาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าอย่างอ่อนๆ เรียกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) หรือพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

bond) แรงแดึงดูระหว่างสารที่อยู่ในของเหลวกับสารดูดซับมีมากกว่าแรงแดึงดูระหว่างสารในของเหลวกับของเหลวทำให้สารที่อยู่ในของเหลวเข้าติดอยู่ที่สารดูดซับแทน การดูดซับทางกายภาพไม่มีแรงกระตุ้น (Activation energy) มาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าน้อยการกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับได้ง่ายและการดูดซับเกิดขึ้นกันได้หลายชั้น (Multilayer) โดยแต่ละชั้นจะซ้อนทับกันอยู่เหนือชั้นที่เกิดขึ้นก่อน โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารและเกิดขึ้นได้ไม่ดีที่อุณหภูมิต่ำ [35]

2.8.2 การดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางเคมีเป็นการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกัน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจากตัวถูกดูดซับเดิม คือมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมและกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมขึ้นใหม่โดยมีพันธะเคมีที่แข็งแรงแรงที่ใช้ดูดซับเป็นพันธะโคเวเลนต์ มักเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของสารที่ถูกดูดซับมีพลังงานกระตุ้น (Activation energy) เข้ามาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงการกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับได้ยากและการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว [35]

ตารางที่ 2.1 การดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ [35]

การดูดซับทางเคมี	การดูดซับทางกายภาพ
ค่าความร้อนของการดูดซับ 400-50kJ/mol	ค่าความร้อนของการดูดซับประมาณ 20 kJ/mol หรือน้อยกว่า
เกิดได้ที่อุณหภูมิสูง	เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ
ไม่เกิดการผันกลับ	เกิดการผันกลับได้เป็นส่วนใหญ่
เกิดการดูดซับเพียงชั้นเดียว	เกิดการดูดซับหลายชั้น
มีพลังงานก่อกัมมันต์เกี่ยวข้อง	ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์เกี่ยวข้องในกระบวนการ

2.9 การจำแนกรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC

2.9.1 ประเภทรูพรุน

1. กลุ่มไมโครพอร์ (Micropore) เป็นรูพรุนที่มีขนาดความกว้างไม่เกิน 2 นาโนเมตร (มีขนาดน้อยกว่า 20 อังสตรอม) โครงสร้างรูพรุนแบบไมโครพอร์นี้ถ้ามีอยู่จำนวนมากจะส่งผลให้วัสดุดังกล่าวมีขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก และเนื่องจากความกว้างของรูพรุนแบบไมโครพอร์มีขนาดที่โตกว่าขนาดของโมเลกุลทั่วไปไม่มากนักผลที่ตามมาคือ เมื่อมีโมเลกุลใดๆ เคลื่อนที่เข้ามาอยู่ในรูพรุนแล้วโมเลกุลเหล่านั้นจะตกอยู่ภายใต้อิทธิพลของแรงอันตรกิริยาจากผนังของรูพรุน เราเรียกแรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อันตรกิริยานี้ว่า “แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals interaction)” และแรงแวนเดอร์วาลส์นี้เองที่ทำให้โครงสร้างรูพรุนแบบไมโครพอร์สามารถกักเก็บโมเลกุลบางชนิดเอาไว้ได้ ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างยิ่งเมื่อนำวัสดุที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์ไปประยุกต์ในเทคโนโลยีการดูดซับ (Adsorption) หรือวัสดุสำหรับตรึงรูปตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

2. กลุ่มมีโซพอร์ (Mesopore) มีขนาดรูพรุนที่กว้างกว่าแบบแรก คือ มีขนาดความกว้างในช่วง 2 ถึง 50 นาโนเมตร (อยู่ในช่วง 20 อังสตรอม – 500 อังสตรอม) จะมีประโยชน์คล้ายกับรูพรุนแบบไมโครพอร์ในด้านความสามารถในการกักเก็บโมเลกุลโดยเฉพาะอย่างยิ่งโมเลกุลขนาดใหญ่ จำพวกสารชีวโมเลกุล เช่น เอนไซม์ หรือ ดีเอ็นเอ เป็นต้น เนื่องจากสารชีวโมเลกุลโดยมากมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ในระดับนาโนเมตร จึงทำให้แรงแวนเดอร์วาลส์จากผนังของมีโซพอร์ยังคงมีอิทธิพลต่อโมเลกุลขนาดใหญ่เหล่านี้ ผลที่ตามมาคือทำให้โครงสร้างรูพรุนแบบมีโซพอร์ขนาดเล็กยังคงมีศักยภาพในการกักเก็บสารชีวโมเลกุลเหล่านี้ได้เป็นอย่างดี ด้วยลักษณะดังกล่าวจึงทำให้โครงสร้างรูพรุนแบบมีโซพอร์นั้นมักถูกนิยมนำมาใช้เป็นวัสดุสำหรับการตรึงรูปเอนไซม์

3. กลุ่มแมโครพอร์ (Macropore) หมายถึงรูพรุนที่มีขนาดความกว้างตั้งแต่ 50 นาโนเมตร ขึ้นไป (มากกว่า 500 อังสตรอม) เดิมทีในอดีตนั้นโครงสร้างรูพรุนขนาดใหญ่เหล่านี้ (ทั้งมีโซพอร์ขนาดใหญ่และแมโครพอร์) ไม่ได้ได้รับความสนใจมากนัก เนื่องจากไม่ได้มีส่วนช่วยโดยตรงต่อการเพิ่มขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุรูพรุนรวมถึงการมีขนาดความกว้างของรูพรุนที่ใหญ่กว่าโมเลกุลทั่วไปมาก (หลายร้อยเท่า) จึงทำให้แรงแวนเดอร์วาลส์ไม่มีอิทธิพลภายในรูพรุนเหล่านี้ อย่างไรก็ตามในปัจจุบันนักวิจัยด้านวัสดุที่มีรูพรุนได้มุ่งความสำคัญไปยังการมีอยู่ของโครงสร้างรูพรุนขนาดใหญ่เหล่านี้ในวัสดุ เนื่องจากโครงสร้างรูพรุนดังกล่าวมีประโยชน์เป็นอย่างมากในด้านการเป็นช่องทางลำเลียงขนาดใหญ่สำหรับการเคลื่อนที่ของโมเลกุลต่างๆ ไปยังรูพรุนแบบไมโครพอร์ที่มีขนาดเล็กกว่าได้ง่ายและรวดเร็วขึ้น เนื่องจากช่วยลดความต้านทานที่เกิดจากการแพร่ผ่านรูพรุนของโมเลกุลของไหลที่เคลื่อนที่เข้ามาได้นั่นเอง

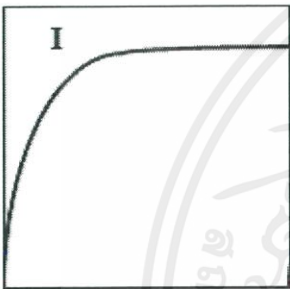
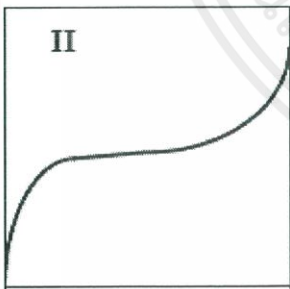
2.9.2 ไอโซเทอมการดูดซับ

ไอโซเทอมการดูดซับ ซึ่งเป็นตัวแทนในการอธิบายการกระจายตัวของตัวถูกดูดซับระหว่างวัฏภาคของเหลวและของแข็ง โดยอัตราการกระจายตัวนี้สามารถวัดได้ที่จุดสมดุลและจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับหรือคุณสมบัติของตัวถูกดูดซับเมื่อเกิดการดูดซับขึ้นโมเลกุลของตัวที่ถูกดูดซับจะเข้าครอบครองทุกตำแหน่งที่สามารถจะเกิดการดูดซับจนเต็มทุกตำแหน่งและจะทำให้แรงดึงดูดของผิวตัวดูดซับอ่อนลงเนื่องจากตำแหน่งพื้นผิวมีน้อยลง แต่อาจยังคงสามารถดูดซับโมเลกุลตัวถูกดูดซับได้โดยทำให้เกิดเป็นการดูดซับขั้นที่สองหรือขั้นที่สามเกิดขึ้นซึ่งอาจเกิดการดูดซับขั้นที่สองก่อนที่ขั้นแรกจะเต็มทุกตำแหน่งและในบางตำแหน่งอาจจะดูดซับต่อหลายชั้นซ้อนสูงขึ้น รูปร่างของไอโซเทอมการดูดซับจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับกระบวนการดูดซับและปริมาณของสารถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวดูดซับไอโซเทอมการดูดซับมีหลายแบบแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของสารดูดซับชนิดสารที่ถูกดูดซับและ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

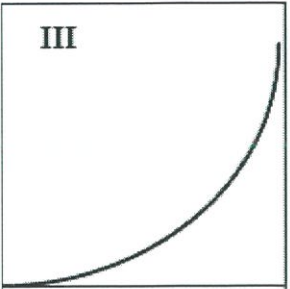
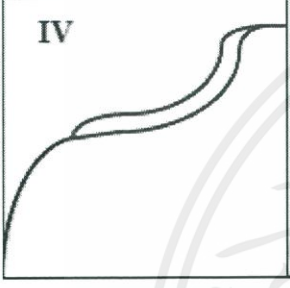
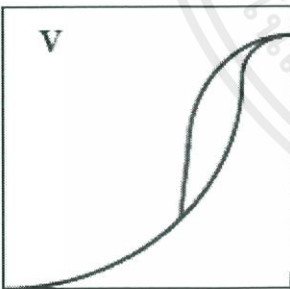
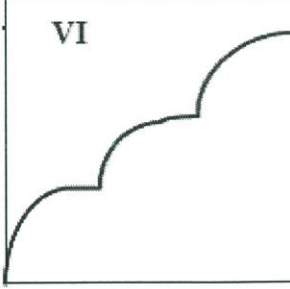
อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลกับพื้นผิวของสารดูดซับ ในปี ค.ศ.1940 ได้มีการจำแนกไอโซเทอมการดูดซับของสมดุลวัฏภาคแก๊สกับของแข็งขึ้นโดย Brunauer, Deming, Deming และ Teller เรียกว่า BDDT ได้แบ่งลักษณะไอโซเทอมการดูดซับออกเป็น 5 แบบ ซึ่งการแบ่งประเภทไอโซเทอมการดูดซับของ BDDT ได้เป็นหลักในการแบ่งประเภทไอโซเทอมการดูดซับของ IUPAC และปัจจุบันได้มีการเสนอประเภทไอโซเทอมการดูดซับเพิ่มอีก 1 ประเภท ซึ่งทำให้ไอโซเทอมการดูดซับของ IUPAC สมบูรณ์ เป็น 6 ประเภท

ตารางที่ 2.2 ไอโซเทอมการดูดซับ [36]

ไอโซเทอม	คำอธิบาย
 <p data-bbox="273 1080 350 1116">แบบ I</p>	<p>เป็นไอโซเทอมของการดูดซับลักษณะเฉพาะของสารดูดซับที่มีขนาดเล็กกว่า 2 nm (Microporous adsorbent) การดูดซับส่วนใหญ่จะเป็นการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็ก ลักษณะไอโซเทอมจะเป็นโค้งเข้า (Concave) หาแกน P/P_0 สารดูดซับมีขนาดใหญ่กว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่มาก สารดูดซับมีพื้นที่ผิวภายนอกน้อย ดังนั้นการดูดซับจะถูกจำกัดเนื่องจากไม่สามารถเข้าไปยังรูพรุนขนาดเล็กได้ การบรรจุโมเลกุลลงในรูพรุนขนาดเล็กของสารดูดซับนี้ได้อย่างสมบูรณ์ และมีการอิ่มตัวที่แน่นอนโดยเกิดการเรียงเป็นชั้นเดียว ไอโซเทอมแบบนี้บางครั้งเรียกว่า Langmuir หรือ L-shape isotherm [36]</p>
 <p data-bbox="273 1591 350 1627">แบบ II</p>	<p>เป็นรูปแบบปกติของไอโซเทอมที่เกิดในสารดูดซับที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous) หรือ ตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (Microporous) โดยในแบบนี้จะเกิดการดูดซับที่ ต่อเนื่องจากการเรียงตัวโมเลกุลเพียงชั้นเดียว (Monolayer) อย่างสมบูรณ์ก่อนจึง เกิดเป็นหลายชั้น (Multilayer) ในต่อมา จากไอโซเทอมตรงบริเวณจุดเปลี่ยนโค้ง หรือจุด B (Break through) จะแสดงถึงการดูดซับแบบชั้นเดียวนั้นเสร็จสมบูรณ์ จากนั้นที่ความดันสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากชั้นแรกต่อไป และจะเกิด การดูดซับเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันย่อยสูงๆ ไอโซเทอมแบบนี้บางครั้งเรียกว่า Sigmoid หรือ S-shape isotherm [36]</p>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 (ต่อ)

 <p>III</p> <p>แบบ III</p>	<p>เป็นรูปแบบของการดูดซับที่มีแรงดึงดูดที่อ่อนระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ แต่แรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันมีค่อนข้างมาก จากกรณีนี้จะทำให้เกิดการรวมตัวกันของตัวถูกดูดซับก่อนที่การดูดซับชั้นแรกจะเสร็จสมบูรณ์ในแบบที่ III จะ มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวสารดูดซับมากกว่าแบบ II ซึ่ง เส้นกราฟจะโค้งออก (Convex) จากแกน P/P_0 จำนวนสารที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้น อย่างไม่จำกัด ซึ่งเป็นแบบพิเศษ [36]</p>
 <p>IV</p> <p>แบบ IV</p>	<p>เป็นไอโซเทอมของการดูดซับที่มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับมาก จึงเกิดการเรียงตัวของโมเลกุลที่ผิวของสารดูดซับเป็นสองชั้น (Bilayer) ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าตัวถูกดูดซับเริ่มเข้ามาเติมในรูพรุนอีกครั้งและการเปลี่ยนระดับของ กราฟเมื่อความดันเพิ่มขึ้นอีกเป็นผลมาจากการควบแน่น ภายในรูพรุนของของแข็ง (Capillary Condensation in Pores) โดยลักษณะของกราฟในช่วงแรกจะเหมือนกับชนิดที่ 2 ซึ่งจุดเปลี่ยนโค้ง จะแสดงถึงการดูดซับชั้นแรกอย่างสมบูรณ์ [36]</p>
 <p>V</p> <p>แบบ V</p>	<p>เป็นไอโซเทอมรูปแบบพิเศษ มีความคล้ายกับแบบ III เกิดขึ้นเมื่อแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับมีค่าน้อย ซึ่งจะพบในสารดูดซับที่มีขนาดรูพรุนในช่วงเดียวกับไอโซเทอมแบบ IV สำหรับไอโซเทอมแบบ III และแบบ V นี้จะคำนวณหาพื้นที่ผิวได้ยากเนื่องจากชั้นการดูดซับชั้นที่ 2 จะถูกสร้างขึ้นก่อนที่ชั้นแรกจะเสร็จสมบูรณ์ [36]</p>
 <p>VI</p> <p>แบบ VI</p>	<p>เป็นการดูดซับแบบ multilayer เป็นชั้นๆ ชั้นบนผิวของ nonporous โดยความสูง ของแต่ละชั้นจะเป็นความสามารถของ monolayer ในชั้นนั้นๆ [36]</p>

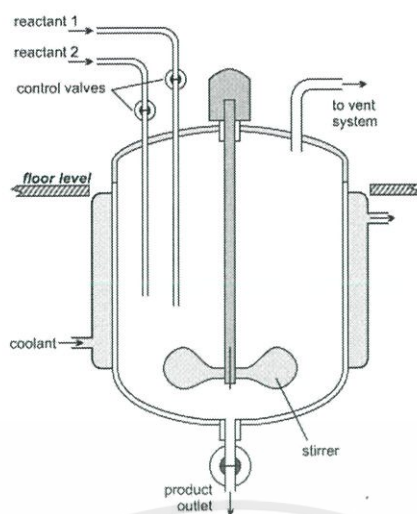
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10 เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) เป็นหน่วยปฏิบัติการที่สำคัญหน่วยหนึ่งในโรงงานอุตสาหกรรมเคมี/ปิโตรเคมี ซึ่งหน้าที่หลักคือการทำปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นผลิตภัณฑ์ ที่ต้องการ การดำเนินงานเครื่องปฏิกรณ์ทั่วไปมักมีข้อจำกัดจากหลายสาเหตุ เช่น ข้อจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) ทำให้ไม่สามารถเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้อย่างสมบูรณ์ ปัญหาจากการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ (Undesired products) ปัญหาด้านการจัดการความร้อน ปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ทำให้ในกระบวนการผลิตจริงจำเป็นต้องมีขั้นตอนที่ซับซ้อนขึ้นและส่งผลให้มีประสิทธิภาพลดลง การพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์แบบหลายหน้าที่มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในการลดขนาดของกระบวนการผลิต ทั้งนี้เนื่องจากการรวมหน้าที่อื่นๆ เช่น การแยกสาร การถ่ายเทความร้อน หรือการเกิดปฏิกิริยาอีกปฏิกิริยาหนึ่ง เพื่อทำงานร่วมกับหน้าที่หลักคือ การเกิดปฏิกิริยาไว้ในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน สามารถเสริมสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์ให้สูงขึ้นได้จากการควบคุมความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรืออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม การใช้ความร้อนจากปฏิกิริยาคายร้อนเพื่อเป็นแหล่งพลังงานให้กับปฏิกิริยาดูดความร้อนทำให้มีการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพ เป็นต้น ซึ่งมักส่งผลให้จำนวนหน่วยปฏิบัติการที่ต้องการลดลง การรวมหน้าที่หรือการรวมหน่วยปฏิบัติการสามารถทำได้หลายระดับซึ่งส่งผลให้ได้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่างๆ ที่เหมาะสมกับการใช้งานจริง [37]

2.10.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

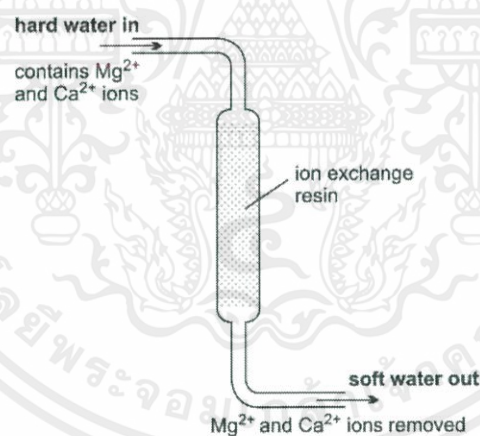
เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) นำสารทำปฏิกิริยาทั้งหมดป้อนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่ไว้ก่อนแล้วจึงเริ่มปฏิกิริยา เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด จึงนำของผสม(สารทำปฏิกิริยาที่ยังเหลืออยู่ และผลิตภัณฑ์) ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ โดยทั่วไปจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน โดยมีใบกวนช่วยกวนสารทำปฏิกิริยาให้มีอุณหภูมิและมีความเข้มข้นเท่ากันตลอดการถ่ายเทความร้อนทำโดยการติดตั้งแจ็กเก็ต บริเวณรอบถังหรือใช้คอยล์ติดตั้งภายในถังใช้ในปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์วัฏภาคของเหลวและปฏิกิริยาวิวิธวัฏภาคก๊าซ-ของเหลว วัฏภาคก๊าซ-ของเหลว-ของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และวัฏภาคของเหลว-ของเหลว โดยเครื่องปฏิกรณ์จะประกอบด้วยใบพัดกวน และ Reflux condenser เพื่อให้ผสมกันได้ดีและป้องกันการกลายเป็นไอของสารประกอบโดยอุปกรณ์นี้ออกแบบมาเพื่อใช้ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิไม่เกิน 95 °C ดังรูป [38]



รูปที่ 2.5 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ [39]

2.10.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (Continuous reactors) สารทำปฏิกิริยาป้อนเข้าที่ทางเข้า เครื่องปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่อง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไหลออกมาที่ทางออกลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้มี ทั้งรูปแบบถังกวนและแบบท่อไหล ประเภทเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง มีดังนี้



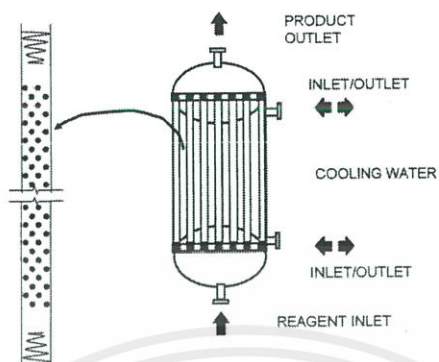
รูปที่ 2.6 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง [39]

2.10.2.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล

เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Plug flow reactors) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลมีโครงสร้าง คลายเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนระบบท่อ (Heat Exchanger) ที่มีการไหลในท่อไหลขนานกัน หลายท่อ สารทำปฏิกิริยาไหลผ่านท่อที่มีพื้นที่หน้าตัดเท่ากันตลอดในลักษณะลูกสูบที่ถูกดันออกไป ความเข้มข้นในแนวตั้งฉากกับการไหลเท่ากันตลอด ความเข้มข้นในแนวทิศทางการไหลไม่เท่ากัน เพราะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องทำให้ความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

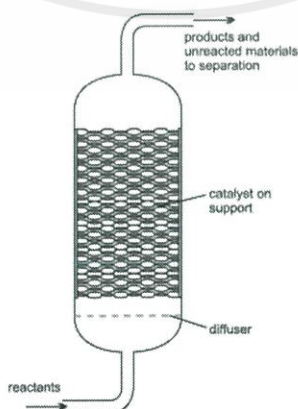
นอกจากนั้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้ไม่มีการผสมเกิดขึ้น ลักษณะการไหลของสารทำปฏิกิริยานี้เรียกว่า การไหลแบบลูกสูบ (Piston flow) หรือแบบท่อไหล (Plugflow) [37]



รูปที่ 2.7 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ [39]

2.10.2.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่

เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (Fixed bed reactors) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ที่เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการออกแบบอย่างง่ายให้มีการบรรจุตัวติดคงที่ภายในเครื่องโดยตัวติดจะไม่มีการเคลื่อนที่เลยขณะที่ถูกให้ความร้อนและจนกระทั่งแตกตัวหมดสิ่งที่เคลื่อนที่ในเครื่องปฏิกรณ์ก็คือผลิตภัณฑ์ที่เป็นของไหลซึ่งไหลออกจากระบบได้โดยการนำพาของก๊าซเฉื่อยด้วยความดันภายในหรือด้วยการดูดออกโดยใช้ปั๊มสุญญากาศ เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้เป็นปฏิกรณ์อย่างง่ายที่สุด จึงนิยมใช้กันมากในระดับการทดลองในห้องปฏิบัติการ การทดสอบการผลิตเบื้องต้นไม่ต้องใช้ตัวติดมากนัก แต่ในระดับการผลิตมีการนำระบบนี้มาใช้เช่นกัน ข้อเสียของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ก็คือ จะต้องมีการเปิดฝาของเครื่องปฏิกรณ์ทุกครั้งหลังจากที่ปฏิบัติการเสร็จไปแล้วครั้งหนึ่งเพื่อนำเอาผลผลิตที่เป็นของแข็งออกจากเครื่องปฏิกรณ์และป้อนวัตถุดิบชุดใหม่ลงไปเป็นครั้งๆ ไป (Batch Systems) ดังนั้น ระบบการผลิตจึงเป็นในรูปแบบกึ่งต่อเนื่องหรือไม่ต่อเนื่องเท่านั้น (Batch or Semi Continuous Batch Reactor System) [37]



รูปที่ 2.8 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์เบดคงที่ [39]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10.2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด

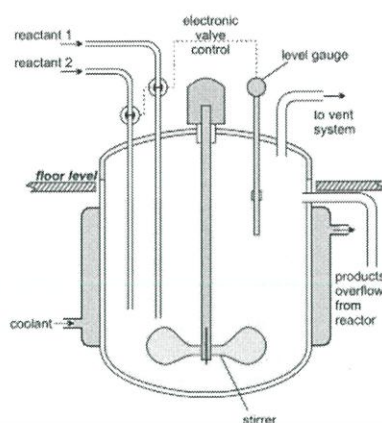
เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด (Fluidized bed reactors) เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์ เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการออกแบบให้วัสดุเกิดการเคลื่อนตัวในระบบปฏิกรณ์แบบปั่นป่วน (Turbulence) จนกระทั่งแตกตัวหมด วัสดุที่ป้อนเข้าจะถูกลอยให้มีขนาดเล็กเพียงพอที่จะสามารถเคลื่อนที่แบบปั่นป่วนได้อย่างอิสระและใช้พลังงานในการทำให้เกิดความปั่นป่วนน้อยจากนั้น วัสดุจะถูกป้อนเข้าระบบแบบเป็นครั้งๆ ตามปริมาณที่ต้องการเมื่อวัสดุเข้าถึงภายใน เครื่องปฏิกรณ์ที่มีการป้อนก๊าซตัวพาด้วยความเร็วสูงพอที่จะทำให้วัสดุเคลื่อนตัวแบบปั่นป่วน (ระบบนี้เป็นระบบที่มีการผสมของก๊าซ-ของแข็ง) จากนั้นให้ความร้อนแก่ระบบจนกระทั่งวัสดุแตกตัวหมดแล้วจึงจะป้อนวัสดุเข้าอีกครั้งหนึ่งการทำงานของระบบนี้จึงเป็นสามารถเรียกได้ว่าเป็นแบบต่อเนื่อง [37]



รูปที่ 2.9 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด [39]

2.10.2.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง

เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง (Continuous stirred tank reactors, CSTR) สารทำปฏิกิริยาทั้งหมดจะถูกป้อนเข้าที่ทางเข้าของเครื่องปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่องโดยมีใบกวนช่วยกวนสารทำปฏิกิริยาให้มีอุณหภูมิและความเข้มข้นเท่ากันตลอด ใบกวนมีหน้าที่นอกจากทำให้สารทำปฏิกิริยามีเนื้อเดียวกันแล้ว ยังช่วยเพิ่มการถ่ายเทมวลและความร้อน เป็นเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่มีการเอาถังกวนผสมแบบสมบูรณ์หลายมาต่ออนุกรมกันซึ่งสามารถกำหนดให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในแต่ละถังมีค่าสม่ำเสมอ (Uniform) และเท่ากับค่าความเข้มข้นในของไหลที่ไหลออกของแต่ละถัง [40]



รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง [39]

2.11 น้ำมันไบโอดีเซล

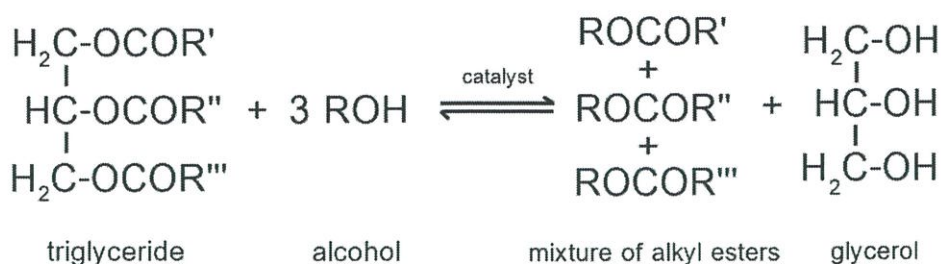
ไบโอดีเซล หมายถึง เชื้อเพลิงเหลวที่ผลิตจากไขมันสัตว์ น้ำมันจากพืช หรือสาหร่ายขนาดเล็ก รวมถึงน้ำมันที่ใช้แล้วจากการปรุงอาหาร นำมาผ่านกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) โดยการเติมแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล และมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ภายใต้ภาวะอุณหภูมิสูง เพื่อเปลี่ยนไขมันให้เป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester) หรือเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid ethyl ester) ขึ้นอยู่กับประเภทของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในกระบวนการผลิต และมีกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ ซึ่งสามารถนำมาใช้ในอุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอาง [41]

น้ำมันไบโอดีเซลสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงล้วนๆหรือใช้ผสมกับน้ำมันดีเซล เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยที่อัตราการผสมสามารถใช้ผสมได้ตั้งแต่อัตราส่วนร้อยละ 5% ขึ้นไป โดยทั่วไปแล้ว ไบโอดีเซลล้วนๆที่ไม่ทำการผสมกับน้ำมันดีเซล มีชื่อเรียกว่า B100 สำหรับไบโอดีเซลที่มีไบโอดีเซลร้อยละ 20 ผสมกับน้ำมันดีเซลร้อยละ 80 โดยปริมาตร เรียกว่า B20 เป็นต้น [41] ไบโอดีเซล ที่ผลิตจากน้ำมันพืชไขมันสัตว์นี้ เป็นเชื้อเพลิงสะอาด ปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม สามารถเผาไหม้ได้สมบูรณ์ และไอเสียมีมลพิษต่ำกว่าเมื่อใช้น้ำมันไบโอดีเซลในเครื่องยนต์ดีเซล

2.11.1 กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

โดยปกติแล้ว น้ำมันพืชในปริมาณ 100 ส่วน ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ 10 ส่วน โดยมีสารเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วยจะได้ไบโอดีเซล ในปริมาณ 100 ส่วนและกลีเซอริน 10 ส่วนในกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันนิยมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเร่งปฏิกิริยา ส่วนกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน มักใช้กรดกำมะถันหรือกรดฟอสฟอริก เป็นสารเร่งปฏิกิริยา โดยผสมสารเร่งปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ก่อนส่งเข้าทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืช ปฏิกิริยารวมของการผลิตไบโอดีเซลหรือการเกิดเมทิลเอสเทอร์ [42] แสดงดังรูปที่ 2.11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 ปฏิกริยารวมของการเกิดเมทิลเอสเทอร์ [43]

ไบโอดีเซลเป็นผลผลิตที่ได้จากน้ำมันพืชที่ผ่านกระบวนการทางเคมีให้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล อย่างไรก็ตามเนื่องจากน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลมีองค์ประกอบและมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ทำให้ไบโอดีเซลยังคงมีคุณสมบัติที่แตกต่างจากน้ำมันดีเซล ซึ่งบางคุณสมบัติเป็นข้อได้เปรียบและบางคุณสมบัติเป็นข้อเสียเปรียบ เมื่อนำไบโอดีเซลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล เช่น ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟมากกว่าน้ำมันดีเซลทำให้ความปลอดภัยในการขนส่งมากกว่า เป็นต้น

2.11.2 เปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่างน้ำมันไบโอดีเซลกับดีเซล

1. น้ำมันไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนสะอาดปราศจากกำมะถันเป็นองค์ประกอบทำให้เครื่องยนต์ไม่ปลดปล่อยไอเสียออกมาสู่บรรยากาศ ดังนั้นจึงไม่ทำปฏิกิริยากับฝนที่ตกลงมาและไม่ทำให้เกิดฝนกรดขึ้น แต่น้ำมันดีเซลซึ่งมีองค์ประกอบของกำมะถัน เมื่อถูกเผาไหม้ในเครื่องยนต์แล้วกำมะถันจะเปลี่ยนรูปเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์และกรดซัลฟิวริก หรือ กรดกำมะถัน ตามลำดับ ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ เมื่อฝนตกลงมารวมตัวกับมลพิษจะทำให้เกิดเป็นฝนกรดได้ [44]

2. น้ำมันดีเซลไม่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล และมีองค์ประกอบของสารประกอบอะโรมาติกร้อยละ 20-40 ขณะที่ไบโอดีเซลไม่มีสารประกอบอะโรมาติก แต่ภายในโครงสร้างมีออกซิเจนอยู่ถึงร้อยละ 10-12 ดังนั้นเมื่อนำน้ำมันไบโอดีเซลไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ส่งผลให้เกิดขึ้นไอเสียและปริมาณฝุ่นละอองและควันดำน้อยกว่าน้ำมันดีเซล [44]

3. จุดวาบไฟของน้ำมันไบโอดีเซลมีสูงกว่าน้ำมันดีเซลส่งผลให้เครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลมีการจุดระเบิดช้ากว่าเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันดีเซล [44]

4. โครงสร้างของน้ำมันดีเซลไม่มีพันธะคู่ในโมเลกุล แต่ในโครงสร้างไบโอดีเซลมีพันธะคู่ในน้ำมันพืช ซึ่งมีปริมาณมากน้อยแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันพืช ทำให้ไบโอดีเซลไม่เสถียรตัวเกิดออกซิเดชันได้เร็วกว่าน้ำมันดีเซลและมีระยะเวลาเก็บรักษาหลักการผลิตสั้นกว่าน้ำมันดีเซล [44]

5. ไบโอดีเซลมีคุณสมบัติในการหล่อลื่นเครื่องยนต์ดีกว่าน้ำมันดีเซลทำให้ช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์ได้ดี ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชต่างชนิดกันจะมีคุณสมบัติแตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันพืชเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ถึงร้อยละ 94-96% ของน้ำหนักโมเลกุลทำให้น้ำมันมีคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพเป็นไปตามกรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไขมันที่เป็นองค์ประกอบอยู่ ดังนั้น เมื่อนำน้ำมันพืชชนิดนั้นๆ มาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะมีคุณสมบัติตามกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบนั้นๆด้วย [44]

2.11.3 คุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซล

1. จุดหลอมตัวและจุดเดือด (Melting point and boiling point)

ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชจะมีสารเมทิลเอสเทอร์หลายชนิดอยู่รวมกัน ตามปริมาณกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันพืชนั้นๆ จุดหลอมตัวและจุดเดือดของไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เป็นองค์ประกอบอยู่ สารเมทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์แต่ละตัวมีอุณหภูมิที่ของเหลวกลายเป็นของแข็งแตกต่างกันอุณหภูมิดังกล่าวเรียกว่า จุดหลอมเหลวหรือจุดแข็งตัว (Melting point หรือ Freezing point) นอกจากนั้นแล้วยังมีจุดเดือด (Boiling point) ที่แตกต่างกันด้วย สารเมทิลเอสเทอร์มีกรดไขมันที่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบ และเมื่อมีขนาดโครงสร้างของสายโซ่โมเลกุลยาวขึ้นจะมีจุดหลอมตัวหรือจุดแข็งตัวที่อุณหภูมิสูงขึ้นตามลำดับ และจุดเดือดของสารเมทิลเอสเทอร์ขึ้นกับขนาดของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนโดยที่ไม่ขึ้นกับปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวเลย [44]

2. คุณสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow)

คุณสมบัติการไหลได้ที่อุณหภูมิต่ำ คือความสามารถในการใช้งานเชื้อเพลิงที่อุณหภูมิต่ำหรือในภูมิภาคที่มีอากาศหนาวเย็น สำหรับไบโอดีเซลที่มีจุดแข็งตัวสูงจะมีคุณสมบัติจะมีสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำไม่ดีเท่าน้ำมันดีเซล คุณสมบัตินี้วัดได้ด้วยการใช้จุดขุ่นและจุดไหลเท (Cloud point and Pour point) เป็นตัวชี้บอก โดยจุดขุ่น คือ อุณหภูมิที่เชื้อเพลิงเริ่มมีไขเกิดขึ้นเมื่อปล่อยให้เชื้อเพลิงเย็นลง ส่วนจุดไหลเท คือ อุณหภูมิที่เชื้อเพลิงกลายเป็นวุ้นแข็งจนไม่สามารถสูบขึ้นได้ โดนทั่วไปจุดไหลเทจะมีค่าต่ำกว่าจุดขุ่น โดยไบโอดีเซลที่มีคุณภาพต้องมีสภาพเป็นของเหลว ไม่มีความขุ่นปนอยู่ [44]

3. ค่าไอโอดีนและเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ค่าไอโอดีนของน้ำมันพืชเป็นตัวบ่งบอกว่ามีปริมาณพันธะคู่ (Double bond) ที่มีอยู่ในโครงสร้างน้ำมันพืชชนิดนั้นๆ น้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนสูงหมายความว่า น้ำมันพืชนั้นมีปริมาณกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบมาก ซึ่งเมื่อนำมาผลิตไบโอดีเซลกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่อยู่ในไบโอดีเซลนั้นจะส่งผลให้เกิดการสะสมในถังระบบส่งน้ำมันเชื้อเพลิงและไส้กรอง นอกจากนี้ ค่าไอโอดีนสูงจะมีผลให้เกิดปัญหาเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ทำให้ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนสูงมีอายุการเก็บรักษาสั้นเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล [44]

4. ค่าความร้อน

โดยทั่วไปแล้วทั้งน้ำมันพืชและไบโอดีเซลจะมีค่าความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดีเซล โดยมีค่าระหว่าง 80-85% ของน้ำมันดีเซล [44]

5. ค่าความหนืด

ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชทุกชนิดจะมีค่าความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซล ณ อุณหภูมิเดียวกัน และอัตราการสูงขึ้นของความหนืดจะเพิ่มขึ้นเร็วกว่าค่าความหนืดของน้ำมันดีเซล [44]

6. คุณสมบัติเชื้อเพลิงในการหล่อลื่น

คุณสมบัติเชื้อเพลิงในการหล่อลื่นเป็นคุณสมบัติที่ช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเครื่องยนต์ดีเซลที่ใช้ไบโอดีเซลเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปัจจุบันมีการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลเพื่อลดมลพิษทางอากาศ ทำให้น้ำมันดีเซลมีคุณสมบัติช่วยในการหล่อลื่นลดลงตามปริมาณกำมะถันที่เป็นองค์ประกอบ โดยทั่วไปแล้วไบโอดีเซลมีคุณสมบัติเชื้อเพลิงในการหล่อลื่นสูงกว่าน้ำมันดีเซล ช่วยเพิ่มคุณสมบัติในการหล่อลื่นได้ดีในน้ำมันดีเซลที่มีกำมะถัน [44]

2.11.4 คุณภาพไบโอดีเซลที่มีผลต่อเครื่องยนต์

ตารางที่ 2.3 คุณภาพไบโอดีเซลที่มีผลต่อเครื่องยนต์ [44]

ข้อกำหนด	คุณภาพไบโอดีเซลที่มีผลต่อเครื่องยนต์
1. ปริมาณเมทิลเอสเทอร์	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ แสดงถึงความบริสุทธิ์ของน้ำมันไบโอดีเซล และการเกิดปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลที่สมบูรณ์ มาตรฐานกำหนดให้มีปริมาณมากกว่าร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก เมื่อปริมาณเอสเทอร์น้อยกว่าที่กำหนด บ่งบอกว่ามีปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ หรือ ไตรกลีเซอไรด์อยู่ในไบโอดีเซลในปริมาณที่สูงกว่าที่กำหนด ส่งผลให้ความหนืดของไบโอดีเซลมีค่าสูงและเกี่ยวกับการอุดตันหัวฉีด หรือ ระบายออกสู่อุณหภูมิ [44]
2. จุดวาบไฟ	เป็นค่าอุณหภูมิต่ำสุดเมื่อเปลวไฟผ่านเหนือไอของน้ำมัน แล้วทำให้น้ำมันติดไฟ มาตรฐานกำหนดให้มีจุดวาบไฟมากกว่า 120 องศาเซลเซียส ปริมาณเมทานอลที่หลงเหลือในไบโอดีเซลทำให้จุดวาบไฟมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานได้ ซึ่งส่งผลต่อการขนส่งเคลื่อนย้าย [44]
3. ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	ความหนืดเกี่ยวข้องกับกำหไล การฉีดเป็นฝอยของหัวฉีดในห้องเผาไหม้การฉีดเป็นฝอยขนาดเล็กจะทำให้การเผาไหม้สมบูรณ์ ความหนืดของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้ขึ้นอยู่กับน้ำมันพืชที่เป็นวัตถุดิบ เกณฑ์มาตรฐานกำหนดให้ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส มีค่าในช่วง 3.5-5 เซนติสโตกส์ ความหนืดยังเป็นตัวบ่งชี้ว่าการเสื่อมสภาพของไบโอดีเซลเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน [44]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 (ต่อ)

4. กำมะถัน	ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีปริมาณกำมะถันต่ำ เนื่องจากน้ำมันพืชดิบมีที่ใช้ในการผลิตมีองค์ประกอบกำมะถันต่ำกว่า 15 ส่วนในล้านส่วน องค์ประกอบกำมะถันเมื่อถูกเผาไหม้จะเปลี่ยนเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งถูกปล่อยพร้อมไอเสียจากเครื่องยนต์ และส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม [44]
5. น้ำ	ปริมาณน้ำในน้ำมันทำให้การเผาไหม้ไม่ดี นอกจากนั้นน้ำมันไบโอดีเซลยังเป็นสาเหตุให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลติกระหว่างน้ำกับเอสเทอร์ เกิดเป็นกรดไขมันอิสระซึ่งส่งผลต่อการกัดกร่อนในเครื่องยนต์ และเป็นตัวเร่งให้เกิดการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในถังเก็บน้ำมัน ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้หัวฉีดอุดตัน [44]
6. ค่ากรด	แสดงความเป็นกรดในน้ำมันไบโอดีเซล เป็นผลมาจากปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบและมันเทศและปริมาณกรดที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งมีผลต่อการกัดกร่อนในเครื่องยนต์ ทำให้อายุการใช้งานของปั๊มและไส้กรองน้ำมันลดลง นอกจากนี้ยังแสดงถึงการเสื่อมสภาพของน้ำมันเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลติกจากปริมาณน้ำที่ปนอยู่ในน้ำมันและผลของสภาวะในการจัดเก็บ [44]
7. เสถียรภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส	การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเนื่องจากการเกิดสารประเภทเพอร์ออกไซด์ (Peroxide linkage) ขึ้นระหว่างพันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่อยู่ในโครงสร้างของไบโอดีเซล ปฏิกิริยาดังกล่าวเมื่อน้ำมันสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศโดยที่ความร้อนและแสงแดดมีผลช่วยเร่งปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น ทำให้เกิดสารโพลีเมอร์และเกิดของแข็งที่ไม่ละลายในไบโอดีเซล [44]
8. ค่าไอโอดีน	ค่าไอโอดีนแสดงพันธะคู่ในน้ำมันซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะของน้ำมันพืชที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ถ้าไอโอดีนต่ำแสดงถึงการมีสัดส่วนกรดไขมันอิ่มตัวในโครงสร้างไบโอดีเซลสูง ทำให้ไม่มีแนวโน้มในการเกิดออกซิเดชันนอกจากนี้ค่าไอโอดีนยังสัมพันธ์กับจุดขุ่นซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิที่น้ำมันเริ่มเกิดไขหรือจับตัวเป็นก้อนแข็งไบโอดีเซลที่มีค่าไอโอดีนต่ำจะมีจุดขุ่นสูงซึ่งมีผลต่อการใช้งานในสภาพอากาศเย็น [44]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 (ต่อ)

9. เมทานอล	เมทานอลเป็นสารตั้งต้นที่เหลือจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งจำเป็นต้องกำจัดออกให้หมดก่อนนำไปโอดีเซลออกจำหน่าย เมทานอลจึงต้องมีปริมาณต่ำในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล จุดวาบไฟขั้นต่ำของไบโอดีเซลคือ 130 องศาเซลเซียสเมทานอลมีค่าจุดวาบไฟต่ำถ้ายังมีเมทานอลปะปนอยู่ในไบโอดีเซลจะทำให้ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟต่ำลงด้วยซึ่งมีผลต่อความปลอดภัยในการเก็บรักษาการขนส่งและการนำมาใช้ในเครื่องยนต์เมทานอลมีค่าความเข้มข้นมากกว่า 5% จะมีผลกระทบต่อค่าซีเทนและความหล่อลื่นของน้ำมัน [44]
10. โมโนกลีเซอไรด์ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์	ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ แสดงถึงความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันที่ไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้เกิดการอุดตันบริเวณหัวฉีด กระบอกสูบและวาล์วเครื่องยนต์ [44]

2.12 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซล

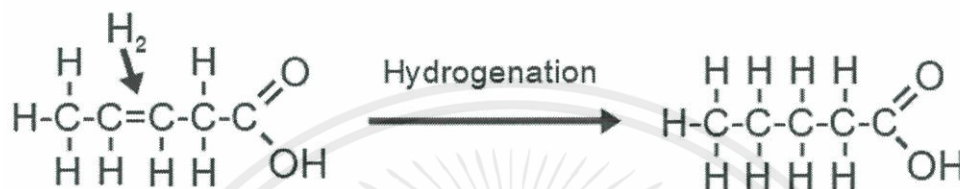
2.12.1 ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน

ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน เป็นกระบวนการที่นิยมใช้ในการปรับเปลี่ยนลักษณะทางเคมีและกายภาพของน้ำมันพืชทำให้มีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้นทำให้น้ำมันอายุการจัดเก็บได้นานขึ้น เนื่องจากโครงสร้างของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันประกอบไปด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวคือกรดไขมันที่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้น เมื่อไบโอดีเซลอยู่ในที่อุณหภูมิสูง มีรังสี หรือสภาวะที่กระตุ้นให้พันธะคู่แตกออกเกิดเป็นอนุมูลอิสระประกอบกับสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น ซึ่งส่งผลให้ไบโอดีเซลมีคุณภาพที่ต่ำลง โดยเห็นได้จากความหนืดที่สูงขึ้น (เกิดพอลิเมอร์โรซ์เซชัน) ปริมาณเพอร์ออกไซด์ กรดและน้ำที่มากขึ้น และส่งผลเสียต่อการใช้งานในเครื่องยนต์ต่อไป โดยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเป็นการเติมไฮโดรเจนลงในกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว (Mono-unsaturated fatty acid) หรือกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ในโครงสร้างหนึ่งตำแหน่ง ให้กลายเป็นกรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid) ส่งผลให้คุณภาพน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มีจุดหลอมเหลวสูงขึ้น และมีเสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันไบโอดีเซล และลดความเป็นกรดให้แก่ น้ำมันไบโอดีเซลได้มาก ทำให้สามารถจัดเก็บได้ในระยะเวลาอันยาวนาน โดยปกติการทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนจีเนชันจะทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีรูพรุน โดยใช้ความดัน 1-6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บาร์และอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 170 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นสภาวะที่ทำให้เกิดปฏิกิริยารุนแรง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกปั่นกววนในอยู่น้ำมันภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่ใส่เข้าไปจะเกิดเป็นฟองอากาศและผสมในน้ำมันจะมีปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันเกิดขึ้น

ข้อเสียของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันคือ เนื่องจากปฏิกิริยานี้เกิดภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันสูงส่งผลให้ปฏิกิริยาที่เกิดมีความรุนแรงทำให้ได้ปริมาณของกรดไขมันอิ่มตัวมากเกินไป เป็นผลให้จุดหลอมเหลวของน้ำมันไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นอย่างมากส่งผลต่อสมบัติการไหลของน้ำมันที่อุณหภูมิต่ำทำให้เกิดการอุดตันในระบบเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ [45]



รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน [46]

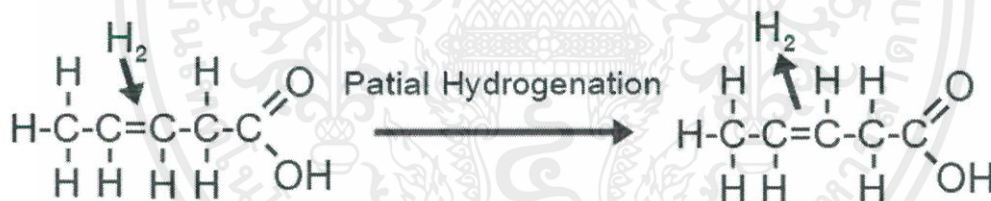
2.12.2 ปฏิกิริยาพาร์เชียลไฮโดรจีเนชัน

การลดจำนวนพันธะคู่ในกรดไขมันไม่อิ่มตัวด้วยการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) จึงเป็นวิธีการแก้ปัญหาที่ต้นเหตุที่น่าสนใจ อย่างไรก็ตาม การลดจำนวนพันธะคู่ต้องลดในปริมาณที่พอเหมาะ ควรทำเป็นพาร์เชียล-ไฮโดรจีเนชัน (Partial-Hydrogenation) เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำมันไบโอดีเซลมีกรดไขมันอิ่มตัวมากเกินไปเพราะจะส่งผลเสียต่อความสามารถในการไหล (Cold flow property) ที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซล เนื่องจากการทำพาร์เชียล-ไฮโดรจีเนชันจะมุ่งเน้นไปที่การเปลี่ยนกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่สองตำแหน่ง (Di-unsaturated fatty acid) และพันธะคู่สามตำแหน่ง (Tri-unsaturated fatty acid) ไปเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวพันธะคู่หนึ่งตำแหน่ง (Mono-unsaturated fatty acid) ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้ เมื่ออยู่ในสภาวะที่เหมาะสมและตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยส่งเสริมความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ในการเกิดผลิตภัณฑ์

ปฏิกิริยาพาร์เชียลไฮโดรจีเนชันมีข้อเสียคือปฏิกิริยานี้คือจะทำให้ตำแหน่งพันธะคู่ของกรดไขมันที่ถูกเติมไฮโดรเจนลงในโครงสร้างจะทำให้เปลี่ยนจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบซิสไอโซเมอร์ (Cis-monounsaturated FAME) เปลี่ยนไปเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบทรานส์ไอโซเมอร์ (Trans-monounsaturated FAME) ซึ่งการเพิ่มขึ้นของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบทรานส์ไอโซเมอร์ (Trans-monounsaturated FAME) ทำให้ส่งผลกระทบต่อคุณภาพน้ำมัน เช่น ทำให้น้ำมันมีจุดตกตะกอนที่สูงขึ้นส่งผลให้คุณสมบัติการไหลของน้ำมันที่อุณหภูมิต่ำลดลง เนื่องจาก mono-unsaturated FAME ที่อยู่ในรูป trans-isomer มีจุดหลอมเหลว (Melting Point) สูงกว่า และโครงสร้างง่ายต่อการจับตัว (Pack) กันเป็นของแข็ง เมื่อเปรียบเทียบกับ

cis-isomer ทำให้น้ำมันไบโอดีเซลที่มี Trans-monounsaturated FAME มีความสามารถในการไหล (Cold flow properties) ของน้ำมันลดลง

การลดปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบทรานส์ไอโซเมอร์ (Trans-monounsaturated FAME) ของน้ำมันไบโอดีเซลสามารถทำได้โดยการควบคุมสภาวะในการเกิดปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน โดยสภาวะการทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันจะทำให้สภาวะที่อ่อนโยนหรือที่อุณหภูมิและความดันต่ำ ถ้าปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงจะเกิดเป็นปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันและทำให้เกิดกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบทรานส์มากขึ้น โดยการทำปฏิกิริยาสามารถทำได้ทั้งเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor) และเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (Fixed Bed Reactor) มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ดึงอิเล็กตรอนอิสระจากพันธะคู่ และควบคุมสภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ ความดัน ปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้ เมื่ออยู่ในสภาวะที่เหมาะสมและตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยส่งเสริมความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ในการเกิดผลิตภัณฑ์ สามารถลดการเกิดกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบทรานส์ได้ ดังนั้นปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันหรือการเลือกทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันกับกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Polyunsaturated FAME) ให้เกิดเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบซิสไอโซเมอร์ (Cis-monounsaturated FAME) จึงถูกนำมาใช้เพื่อปรับปรุงคุณภาพไบโอดีเซล [47]



รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน [48]

2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

A. Jain และคณะ [49] งานวิจัยนี้ นำกะหล่ำมะพร้าวทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันโดยการกระตุ้นด้วยสารละลาย $ZnCl_2$ โดยจะทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200-350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที และอัตราส่วนของ $ZnCl_2$:กะหล่ำมะพร้าว คือ 1:1, 2:1 และ 3:1 และกรณีที่ไม่ได้กระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ และทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์ที่ได้ถูกนำมาศึกษาสมบัติด้วยเทคนิค CHNS analysis, Boehm titration, BET, FESEM จากการศึกษาพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ไฮโดรเทอร์มัลที่รีเทนดต์ด้วยอัตราส่วนของ $ZnCl_2$:กะหล่ำมะพร้าว คือ 2:1 ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส พบว่าทำให้มีปริมาณหมู่ออกซิเจน (OFG) เพิ่มมากที่สุด และเพิ่มพื้นที่รูพรุนแบบเมโซได้ถึง 80% เนื่องจากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความสามารถในการละลายของ $ZnCl_2$ เพิ่มขึ้น ถ้าใช้อุณหภูมิสูงเกินไปจะส่งผลให้เกิดการสลายตัวของหมู่ออกซิเจนส่งผลให้พื้นที่รูพรุนแบบเมโซลดลงเนื่องจาก $ZnCl_2$ สามารถละลายได้น้อยลง ซึ่งพื้นที่รูพรุนแบบเมโซที่เพิ่มขึ้นถูกยืนยันโดยความสามารถในการดูดซับส่วนผสมของฟินอลเรดและฟินอลสูงถึง 351 และ 264 มิลลิกรัม/กรัมตามลำดับ

D. Park และคณะ [50] งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Pt บนตัวรองรับคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซ 3 มิติ (CNE) ซึ่งสังเคราะห์จากเรซินฟินอลโดยกระบวนการอิมัลชันชนิดน้ำในน้ำมันภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่ 393 K เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยจะทำการศึกษาผลของการใช้คาร์บอนที่มีรูพรุนแบบเมโซ ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์ดังนี้ TEM, SEM, XRD, TGA, Chemisorption analyzer, XPS และ Electrochemical analysis พบว่าหมู่ออกซิเจนของ CNE เพิ่มอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารที่ไม่ละลายน้ำ ในปฏิกิริยาไฮโดรไลติก-ไฮโดรจีเนชันเซลลูโลสส่งผลให้เซลลูโลสสามารถเข้าถึงพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย การทดสอบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/CNE ในการแปลงลิโนเซลลูโลสพบว่าวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนแบบ 3 มิติส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์เอทิลแอลกอฮอล์ประมาณ 80% ผลิตน้ำตาลแอลกอฮอล์ (ผลิตภัณฑ์ 23%)

A. Mao และคณะ [51] งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมถ่านกัมมันต์ (Activated carbon, AC) โดยจะทำการศึกษาผลของการบำบัดด้วยสารละลายกรด HCl, HNO_3 และ HF และตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยวิธีการ Impregnation สารละลาย $RbNO_3$ และ KF ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะนำมาศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์ดังนี้ BET, XPS, XRD, CO_2 -TPD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการบำบัดด้วยสารละลายกรดจะเพิ่มจำนวนของตำแหน่งกรด (Acidic site) และลดจำนวนตำแหน่ง (Basic site) ของถ่านกัมมันต์เพิ่มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา K และ Rb ทำให้เกิดหมู่ออกซิเจนบนพื้นผิวส่งผลให้พื้นผิวมีค่า pH_{slurry} น้อยกว่า pH ของสารละลายโลหะ เป็นผลให้พื้นผิวชอบการดูดซับไอออนบวกซึ่งจะช่วยในการดูดซับไอออนบวก Rb^+ และ K^+ ส่งผลให้เพิ่มอันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับถ่านกัมมันต์และโลหะตัวเร่ง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา Rb-K/AC-HCl ซึ่งมีความเป็นเบสปานกลางทำให้ดูดซับไอออนบวก Rb^+ และ K^+ การกระจายตัวสูงและมีจึงเป็นประโยชน์ต่อการสังเคราะห์ C_2F_5I (Pentafluoroethyl iodide)

Ermete และคณะ [52] งานวิจัยนี้เกี่ยวกับผลของขนาดอนุภาคโลหะ ระยะห่างระหว่างอนุภาคโลหะ, ปริมาณโลหะบนตัวรองรับ ที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลตินัมบนตัวรองรับคาร์บอน จากการทดลองพบว่าทั้งขนาดอนุภาค ระยะห่างระหว่างอนุภาคโลหะและปริมาณโลหะบนตัวรองรับต่างเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา โดยในปฏิกิริยา Oxygen reduction และ Methanoloxidation พบว่าเมื่อขนาดของอนุภาคมากขึ้น ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาจะมากขึ้นด้วย ในขณะที่เดียวกันถ้าระยะห่างระหว่างอนุภาคโลหะน้อยลง โลหะจะมีลักษณะคล้ายฟิล์มบางซึ่งมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาลดลงทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลงด้วยเช่นกัน และในปัจจัยของปริมาณโลหะบนตัวกล่าวคือ จำนวนอนุภาคโลหะที่ปรากฏบนผิวของตัวรองรับ ถ้ามีปริมาณโลหะมากจะทำให้ความหนาของเซลล์เชื้อเพลิงมากขึ้นและเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพิ่มค่าใช้จ่ายมากขึ้นด้วยเช่นกัน โดยขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราส่วนที่ใช้เจือตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

A. Jain และคณะ [53] งานวิจัยนี้เป็นศึกษาการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของสารชีวมวลซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรซาร์และมีการสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนไปเป็นถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) โดยจะนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับและตัวดูดซับ นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์ ที่ผลิตได้จากไฮโดรซาร์ยังถูกนิยมใช้ในด้านสิ่งแวดล้อม พลังงานและอุตสาหกรรมปิโตรเคมีการผลิตถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจาก การให้ผลิตภัณฑ์ที่มี Oxygenated functional groups (OFGs) ที่มากและมีการปนเปื้อนน้อย โดยในงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและคาร์บอนไนเซชันของสารชีวมวล โดยจะศึกษากลไกการเปลี่ยนสารชีวมวลเป็นไฮโดรซาร์และกลไกการผลิตถ่านกัมมันต์รวมถึงศึกษาผลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อโครงสร้างที่เปลี่ยนไปของชีวมวลและผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยในการทดลองจะนำสารชีวมวลชนิดต่างๆ เช่น เปลือกส้ม ใบต้นไธม์ หัวสัปะรดเปลือกแข็งของถั่ว เป็นต้น มาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไฮโดรเทอร์มัล ได้ผลิตภัณฑ์มาเป็นไฮโดรซาร์และการนำ ไฮโดรซาร์จากสารชีวมวลต่างๆผลิตออกมาเป็นถ่านกัมมันต์และทำการวิเคราะห์ผลการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค XRD และวิเคราะห์ผลความเป็นรูพรุนเพื่อให้เหมาะสมในการประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับและตัวดูดซับ

M. Marques และคณะ [54] งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมไฮบริด Ni/Carbon สำหรับเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 °C และการบำบัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 900 °C จากนั้นนำมาศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์ดังนี้ TGA, EDX, TEM พบว่าตัวรองรับ Ni/Carbon ที่เตรียมสามารถทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu ที่กระจายอยู่มีอนุภาคขนาดเฉลี่ย 3.5 นาโนเมตรซึ่งมีขนาดเล็กกว่าเมื่อเทียบกับตัวรองรับ commercial carbon black Vulcan XC72 ที่มีขนาดเฉลี่ย 4.4 นาโนเมตร และเมื่อนำไปทดสอบเป็นขั้วแอโนดใน single direct methanol fuel cell (DMFC) สมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยา PtRu/C โดยใช้ Ni/Carbon เป็นมีสมรรถนะสูงกว่าวัสดุที่ได้จาก PtRu/C โดยใช้ Commercial carbon black Vulcan XC72 เป็นตัวรองรับ

Y.O. Donar และคณะ [55] งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาลักษณะของเปลือกเฮเซลนัทและเศษเหลือทิ้งจากมะกอกถูกไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (180, 220 และ 260 °C) และเวลาทำปฏิกิริยา (2, 4 และ 6 ชั่วโมง) ไฮโดรซาร์ที่ได้ถูกนำมาศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและเคมีด้วยเครื่องวิเคราะห์ดังนี้ SEM, XPS, XRD, CHNS elemental analyzer, NMR, Raman พบว่าที่อุณหภูมิ 180°C เปลือกมะกอกให้ผลผลิตที่เป็นของแข็งต่ำกว่า (อัตราการแปลงสูง) เมื่อเทียบกับเปลือกเฮเซลนัทเนื่องจากเปลือกมะกอกมีปริมาณเฮมิเซลลูโลสที่สูงกว่า โดยการย่อยสลายเฮมิเซลลูโลสนั้นทำให้เกิดการก่อตัวของทรงกลม หลังจากนั้นเซลลูโลสและลิกนินย่อยสลายตามลำดับเพื่อสร้างโครงสร้างอะโรมาติกที่อุณหภูมิสูงขึ้น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pravin และคณะ [56] งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีนเนชันในการเปลี่ยนกรดเลวูลินิกไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ใช้ในการศึกษา คือ รูทีเรียม แพลตินัม พาลาเดียม และมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน 5% โดยน้ำหนัก และทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาด้วย Continuous down flow fixed-bed reactor system ซึ่งจากการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในเงื่อนไข 5%wt Ru/C เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่ามีผลิตภัณฑ์คือแกมมาวาเลโรแลคโตน เกิดขึ้นถึง 98.6% และเกิดการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นทั้งหมด 100% และตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรโดยสามารถทำปฏิกิริยาได้ยาวนานถึง 240 ชั่วโมงหรือ 10 วันโดยไม่มีการสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้เนื่องจากในเงื่อนไขตัวเร่งปฏิกิริยา 5%wt Ru/C มีการกระจายตัวของโลหะ บนตัวรองรับคาร์บอนที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับโลหะแพลตินัมและรูทีเรียม ซึ่งอาจจะเป็นสาเหตุสำคัญให้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเงื่อนไขนี้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด

B. Putrakumar และคณะ [57] งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนกรดเลวูลินิกไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน โดยในการทดลองจะทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ คอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินา ด้วยกระบวนการ Wet impregnation โดยจะทำการทดลองในเงื่อนไข เปอร์เซ็นต์การเติมโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับที่ 0% 2% 5% 10% 15% และ 20% ทำการไล่ความชื้นให้กับ ตัวอย่างที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และจึงเผาตัวอย่างที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตัวอย่างที่ผ่านการเผาแล้วจะทำการวิเคราะห์ผลด้วยเครื่องมือ XRD AAS TPR TPD-NH₃ SEM TEM surface area and pore size distribution measurements และวัดการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์ด้วยหลักการ N₂O decomposition โดยผลการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าวัสดุจะแสดงผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ และมีการกระจายตัวที่ดีเมื่อมีการเติมโลหะตั้งแต่ 5% ขึ้นไป เมื่อมีการเติมโลหะในเปอร์เซ็นต์ที่มากขึ้นพื้นที่ผิวของ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะจะมีแนวโน้มที่ลดลง และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินามาเร่ง ปฏิกิริยาไฮโดรจีนเนชันในการเปลี่ยนกรดเลวูลินิกไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตนพบว่า ความสามารถในการเร่ง ปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับโครงสร้างและการกระจายตัวของโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับอะลูมินา โดยที่เงื่อนไขการเติม โลหะคอปเปอร์ 5% บนตัวรองรับเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเร่งปฏิกิริยาซึ่งพบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาแล้ว ได้ผลิตภัณฑ์ คือแกมมาวาเลโรแลคโตนถึง 87% และมีการเปลี่ยนแปลงของกรดเลวูลินิกถึง 98%

X. Jin และคณะ [58] งานวิจัยนี้ศึกษาผลของชนิดสารเคมีและอัตราส่วนที่ใช้กระตุ้นในการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนินด้วย K₂CO₃ และ KOH (สารละลาย 40%) โดยแช่ในสารละลายเป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20-50 นาที ถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นทางเคมีถูกนำมาศึกษาสมบัติด้วยเทคนิค BET Iodine number จากการศึกษาพบว่าถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วย K₂CO₃ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 นาทีมีประสิทธิภาพในการดูดซับเมทิลลีนบลูและไอโอดีนมากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วย KOH เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่สภาวะเงื่อนไขเดียวกันเนื่องจากเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 600 องศาเซลเซียส CO จะถูกกำจัดออกไป ทำให้มีพื้นที่ผิวและรูพรุนเพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 2.4 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน ปริมาณการดูดซับเมทิลีนบลู ไอโอดีนของถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นทางเคมี

Chemical agents	S _{BET} (m ² /g)	Non-microporous surface (m ² /g)	Pore diameter (nm)	Methylene blue (mL/0.1 g)	Iodine (m ² /g)	%Yield
K ₂ CO ₃	1104	417	2	10.6	1310	19.8
KOH	917	213	2.5	9.6	1180	18.7

N. Numwong และคณะ [59] การปรับปรุงคุณภาพไบโอดีเซลโดยทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันเมทิลเอสเทอร์กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (FAMES) ที่ได้จากน้ำมันปาล์มที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ที่เตรียมโดยวิธีการ incipient wetness impregnation (IWI) เพื่อศึกษาผลของชนิดตัวรองรับคาร์บอน (ถ่านกัมมันต์และคาร์บอนแอโรเจล) และขนาดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/C ศึกษาคุณสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค XRD, BET, FE-SEM, TEM และ CO-chemisorption ผลการวิจัยพบว่าตัวรองรับ Pd ที่แตกต่างกันจะมีโครงสร้างรูพรุนที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นความแตกต่างของขนาดอนุภาค Pd และการกระจายตัวของ Pd สัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน นอกจากนี้ ขนาดอนุภาคตัวรองรับถ่านกัมมันต์มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดังนี้ Pd/≤40 μm > Pd /850 μm > Pd/granule

S.Y. Chen และคณะ [60] ปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันน้ำมันปาล์มไบโอดีเซล (BDF) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/SBA-15 0.5wt% และ Pd/Zr-SBA-15 0.5wt% โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ fixed-bed ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสและ 0.3 MPa ภายใต้บรรยากาศ H₂ เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/g-Al₂O₃ ในเชิงพาณิชย์ จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/SBA-15 0.5wt% ที่มีการกระจายตัวของ Pd สูงและการแพร่กระจายของโมเลกุลที่รวดเร็วผ่านรูพรุนช่องสั้น ทำให้การเกิดปฏิกิริยาและความจำเพาะในปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันของ polyunsaturated fatty acid methyl esters (FAME) เป็นส่วนประกอบที่ไม่เสถียรของ BDF จากน้ำมันปาล์มไปเป็น cis-mono-unsaturated FAME ที่มีเสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชันและคุณสมบัติด้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำที่ดีทำให้ไม่จำเป็นต้องเติมสารต้านอนุมูลอิสระในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยา Pd/Zr-SBA-15 0.5wt% ที่มี acidic sites เป็นอย่างมากและปานกลางให้ความสามารถใน selectivity ไปเป็น cis-mono-unsaturated FAME ต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 wt%Pd/g-Al₂O₃ ในเชิงพาณิชย์มีการเปลี่ยน polyunsaturated FAME และความสามารถในการเลือก cis-mono-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

unsaturated FAME ต่ำ เนื่องจากการกระจายตัวของ Pd ได้ไม่ดีและการแพร่ของโมเลกุลผ่านรูพรุน
ช้า

S.M. Yakout และคณะ [61] ผลของความเข้มข้นของสารเคมีที่ใช้กระตุ้นต่อโครงสร้างรูพรุน
และสมบัติทางเคมีพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเม็ดมะกอกที่กระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกที่มีความเข้มข้น
(60 wt%, 70 wt% และ 80 wt%) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงมวลของตัวอย่างที่ผ่านการ
impregnation และคาร์บอนไนเซชัน และกระบวนการล้าง โดยถ่านกัมมันต์ถูกวิเคราะห์โดยใช้
เทคนิค N_2 adsorption ที่ 77 K นอกจากนี้ fraction dimension (D) ถูกคำนวณเพื่อกำหนดองศา
ความขรุขระของพื้นผิวถ่านกัมมันต์ โดยคุณสมบัติที่เหมาะสมคือถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นด้วย
กรดฟอสฟอริกที่มีความเข้มข้น 80 wt% พบว่ามีพื้นที่ผิวสูงถึง $1218 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ และปริมาตรรูพรุน $0.6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

2.14 เทคนิคและเครื่องมือวัด

2.14.1 ศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่
สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การสร้างภาพทำได้
โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของ ตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จาก
เครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐาน
และรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์
หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น [62]

2.14.1.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิต
อิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า
จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอน
กลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หาก
ต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับ
ระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำ
อิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นซึ่ง
สัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูก
นำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีต้นกำเนิดเป็นอิเล็กตรอนแทนแสง โดยต้นกำเนิด
อิเล็กตรอนถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงแก่ขดลวดทั้งสแตนด์ ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

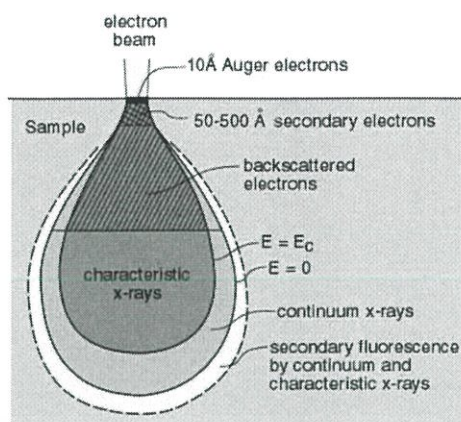
ขดลวด จากนั้นอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกควบคุมทิศทางภายใต้สนามแม่เหล็ก ซึ่งอาศัยหลักการ เลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กหรือที่เรียกว่าเลนส์แม่เหล็กทำให้ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิ วิ่งเข้ามากระทบกับชิ้นงาน เกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนต่อชิ้นงานหลายแบบ เนื่องจากลำ อิเล็กตรอนที่วิ่งมากระทบชิ้นงานมีพลังงานสูง ทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานมีหลายระดับ พลังงาน แบ่งได้เป็น

ประเภทของอิเล็กตรอน

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้นแถบการ นำ (Conduction band) หรือแถบพลังงานเวเลนซ์ (Valance band) ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงานสูง สามารถหลุดออกจากผิวชิ้นงานได้ง่าย บางครั้งเรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอนโวลต์ อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงานสำหรับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

2. อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (Back scattered electron) เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการ ที่ ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน แล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงาน ซึ่งพลังงานของอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าตั้งแต่พลังงาน ของอิเล็กตรอนปฐมภูมิไปจนถึงพลังงานอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ค่าพลังงานต่างๆที่กระเจิงกลับมานั้นจะ ขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้นอิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้ สร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ โดยแสดงในรูปแบบของความเข้ม และความสว่างของภาพ ที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ ใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน

3. รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น มีความถี่สูง เกิดจากการที่ ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M, ...) ได้รับ พลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจร แล้วอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ ทำให้มีการ ปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ซึ่งสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานี้สามารถนำไปวิเคราะห์หา องค์ประกอบของธาตุได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยค่าพลังงานนี้จะขึ้นกับเลขอะตอมของธาตุ ซึ่งจะใช้หัววัดรังสีเอกซ์ (EDS) ในการวิเคราะห์ข้อมูลประกอบกับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (SEM) [63]



รูปที่ 2.14 ประเภทของอิเล็กตรอน [64]

2.14.1.2 ระบบการวิเคราะห์

1. ระบบ High Vacuum Mode จะให้รายละเอียดสูง กำลังขยายสูง ภาพคมชัดดี โดยตัวอย่างที่สามารถวิเคราะห์ได้ต้องนำไฟฟ้า ไม่มีความชื้น หากตัวอย่างไม่นำไฟฟ้า จะต้องสามารถเคลือบทองหรือคาร์บอนได้ โดยไม่ทำลายลักษณะผิวตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ทดสอบ

2. ระบบ Variable Pressure Mode จะให้รายละเอียดที่ต่ำ กำลังขยายต่ำ โดยตัวอย่างต้องไม่มีความชื้น อาจไม่ต้องนำไฟฟ้าก็ได้ ไม่ต้องมีการเคลือบผิวตัวอย่างด้วยทองหรือคาร์บอน

2.14.1.3 องค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 2.15 และมีส่วนประกอบสำคัญอยู่ในทอสุญญากาศโดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสแตนอิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดคืออิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

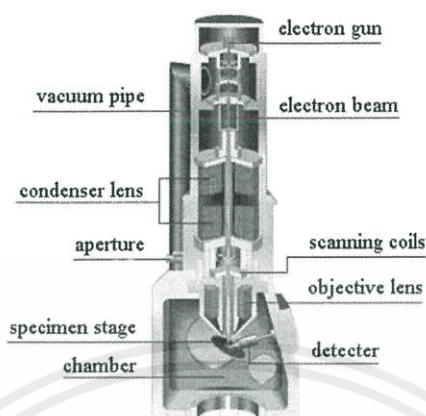
2. เลนส์รวมแสง (Condenser lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาดและความเข้มข้นเหมาะสมกับตัวอย่างเพื่อให้ได้ภาพที่ชัดเจนที่สุดที่กำลังขยายต้องการ การลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย

3. ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning Coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง

4. เลนส์วัตถุ (Objective Lens) เป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนเกิดภาพขั้นต้น อาจใช้อำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายความคมชัดของภาพได้ โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ตัวตรวจวัดอิเล็กทรอนิกส์ (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพโดยการเก็บสัญญาณแต่ละจุดจากปลายอิเล็กทรอนิกส์ปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ



รูปที่ 2.15 องค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [65]

2.14.1.4 การเตรียมตัวอย่าง

เครื่อง SEM สามารถทำการวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่างได้ทั้งแบบของแข็ง แบบผง ฟิล์มเคลือบ ตัวอย่างทางชีวภาพ ตัวอย่างทางวัสดุและอิเล็กทรอนิกส์ ปริมาณตัวอย่างที่ต้องเตรียมเพื่อทำการวิเคราะห์ หากเป็นแบบผง ใช้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น หากเป็นของแข็ง ควรเตรียมมาอย่างน้อย 2 ชั้น เพื่อป้องกันความผิดพลาดกรณีตัวอย่างเสียหาย โดยมีขนาดไม่เกิน 3 ลูกบาศก์เซนติเมตร (มีขนาดเล็กจะดีกว่า) เนื่องจากตัวอย่างจะสามารถถ่ายเทอิเล็กตรอนลงกราวด์ได้ดีกว่า ป้องกันการ Charging effects ส่วนตัวอย่างทางชีวภาพที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ เช่นเนื้อเยื่อต้องทำการ Dehydrate ด้วย Ethanol หรือ Acetone มาก่อน และต้องมีขนาดไม่เกิน 5 ลูกบาศก์มิลลิเมตร

2.14.2 ศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-ray Diffraction, XRD)

2.14.2.1 หลักการเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์

หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ประกอบด้วย หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่เป็นหลอดปิดและอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ซึ่งรังสีเอ็กซ์จะถูกสร้างขึ้นโดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ในหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวดอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงจากเส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทดเข้าชนขั้วแอโนดซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดงอิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุด ออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L- และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอ็กซ์ออกมาจากหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์ (Detector)

เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันหรือเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกันโดยมีหัววัดเป็นตัวรับข้อมูล เนื่ององศาในการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่างข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์วัสดุด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์มีได้หลายชนิด ได้แก่ ขนาดผลึก ระยะห่างระหว่างระนาบ (D-spacing) ของโครงสร้างผลึก ปริมาณความเป็นผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก พารามิเตอร์โครงผลึก (Lattice parameter) การจัดเรียงของผลึกและความเครียด (Strain) ในฟิล์มบางโดยข้อมูลที่กล่าวมาสามารถวิเคราะห์ได้จาก ตำแหน่งและรูปร่างของพีค จากสมการการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ (D-spacing) ของผลึกตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) [66,67]

2.14.2.2 กฎของแบรกก์

โครงสร้างผลึกประกอบด้วยชั้นหรือระนาบของอะตอมที่สามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบได้โดยมุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้ลำคลื่นที่ถูกสะท้อนออกมาจากระนาบต่างๆ ดังกล่าวจะมีความเข้มสูง (เกิดจากการแทรกสอดแบบเสริม) ก็ต่อเมื่อความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (Path difference) ของคลื่นที่ถูกสะท้อนจากระนาบใด ๆ ก็กับระนาบที่อยู่ข้างเคียงกันมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ คำนวณจากสมการที่ 2.6

$$2d_{hkl} \sin\alpha = n\lambda \quad (2.5)$$

เมื่อ α หมายถึง ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

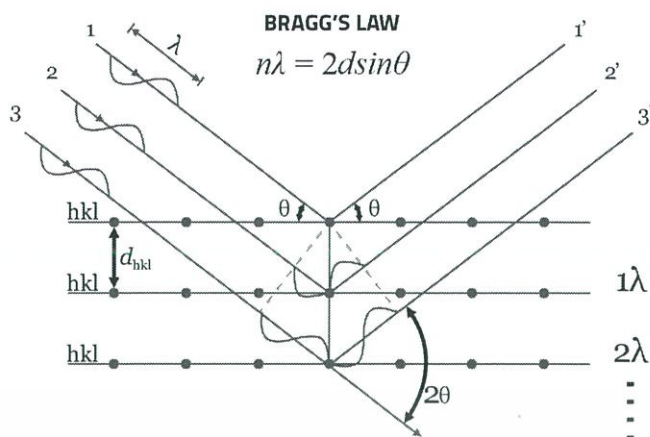
n หมายถึง ลำดับการสะท้อน

d_{hkl} หมายถึง ระยะห่างระหว่างระนาบ

λ หมายถึง มุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัด

จากแนวระนาบที่กำลังพิจารณา

เมื่อ d_{hkl} คือระยะห่างระหว่างระนาบของแลตทิซที่มีดัชนีมิลเลอร์ (Miller Indices) ของระนาบ hkl โดยที่เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะอาศัยลำรังสีเอ็กซ์ (X-ray Beam) ที่มีค่าความยาวคลื่นเป็น λ จากแหล่งกำเนิดพุ่งชนกับผิวเคลือบ เกิดการเลี้ยวเบนขึ้น ความเข้มของลำรังสีที่เลี้ยวเบนออกมานั้นจะถูกเก็บบันทึกในรูปของฟังก์ชันของมุมการเลี้ยวเบน (Diffracted Angle, θ) โดยความเข้มของสัญญาณ (Intensity) จะมีค่าไม่เป็นศูนย์ถ้ามุมของการเลี้ยวเบนเป็นไปตาม Bragg's Law เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.16 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก [68]

2.14.2.3 การเตรียมตัวอย่าง

1. สารตัวอย่างที่เป็นผงจะต้องมีขนาดอนุภาคประมาณ 40 ไมครอน หรือบดให้มีความละเอียดมากที่สุด โดยปริมาณที่ต้องใช้ในการทดสอบต่อครั้งประมาณ 1 – 2 กรัม ตักสารตัวอย่างลงในหลุมใส่ตัวอย่างแล้วใช้กระจกสไลด์กดอัดตัวอย่างให้แน่นเพื่อให้มีผิวหน้าที่เรียบที่สุดสาร

2. ตัวอย่างที่เป็นของแข็งหรือฟิล์มบางจะต้องมีขนาด กว้าง x ยาว x หนา ไม่เกิน 10x10x2 มิลลิเมตรและใช้ด้านหน้าที่เรียบที่สุดในการวิเคราะห์โดยใช้เทปใสยึดติดตัวอย่างเข้ากับหลุมใส่ตัวอย่าง

2.14.2.4 การประยุกต์ใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

1. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกในสารตัวอย่างเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (Phase analysis) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเฟสที่เป็นผลึกจะมี ลักษณะแตกต่างกันขึ้นกับการจัดเรียงตัวของอะตอมภายใน ผลึก ดังนั้นจึงสามารถใช้เป็นตัวชี้บอกได้ว่าสารตัวอย่างนั้นประกอบด้วยผลึกชนิดใดบ้างและมีโครงสร้างเป็นแบบใด

2. การวิเคราะห์หองค์ประกอบสารตัวอย่างในเชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะเป็นค่าที่แปรผัน ตามปริมาณของเฟสที่เป็นผลึกภายในสารตัวอย่าง ดังนั้นจึง สามารถใช้ค่าความเข้มของพีคคำนวณหาปริมาณของเฟสองค์ประกอบต่างๆในสารตัวอย่างได้

3. การวิเคราะห์ขนาดของผลึก (Crystallite size) และ ความเครียดระดับจุลภาค (Microstrain) ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เป็นผลเนื่อง มาจากเครื่องมือและลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่าง ได้แก่ ความเครียดจุลภาค ข้อบกพร่องของผลึกและขนาดของ ตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาขนาดผลึกและความเครียด จุลภาคจากความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.14.3 การวัดพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุนโดยวิธีบีอีที (BET)

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนดการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้เป็นารวัดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุแล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุ [69]

ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการเบื้องต้น

บรูเนอร์เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังแสดงในภาพที่ 1 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมี ส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือ แพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุล หลายชั้น ดังแสดงในภาพที่ 2 ซึ่งจากผลการศึกษาสามารถ เขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้นเป็นสมการที่ เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้ [70]

$$\frac{1}{W \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} - \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.6)$$

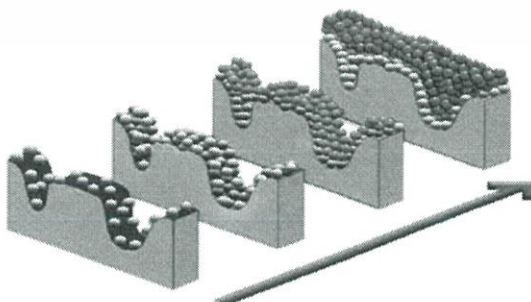
เมื่อ W หมายถึง ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ P/P_0

W_m หมายถึง ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสาร
ในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว

P หมายถึง ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง
(หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

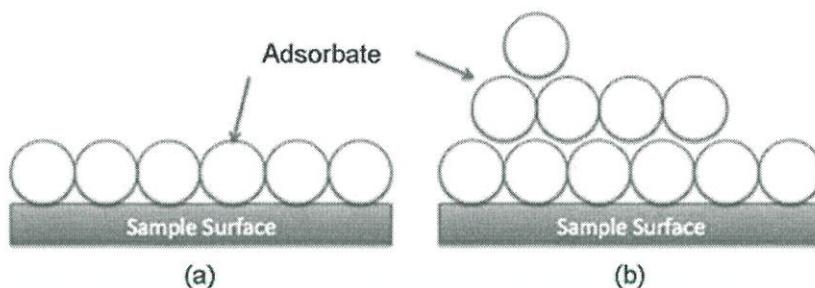
P_0 หมายถึง ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

C หมายถึง ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กัปลังงานที่ใช้ในการดูดซับ



รูปที่ 2.17 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ [71]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



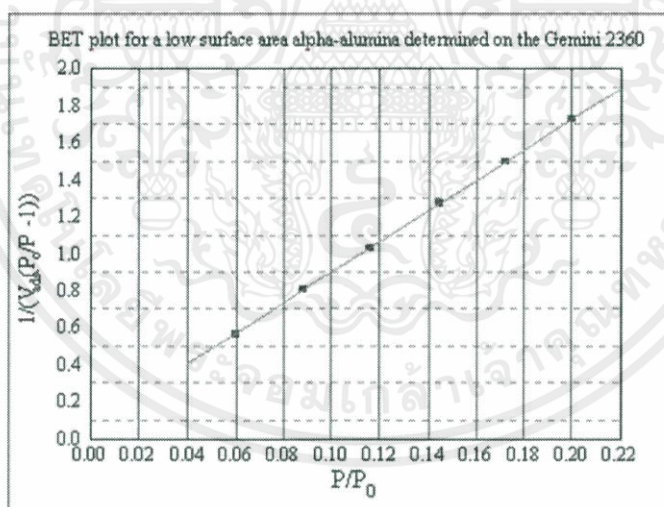
รูปที่ 2.18 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ [72]

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $1/W[(P_0/P) - 1]$ กับ P/P_0 จะได้กราฟเส้นตรง ดังแสดงในภาพที่ 3 มีความชัน (slope, s) ดังสมการ

$$s = \frac{C - 1}{W_m C} \quad (2.7)$$

และจุดตัดแกน y (y-intercept, i) ดังสมการ ;

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.8)$$



รูปที่ 2.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ [72]

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าในสมการ

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (2.9)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ คำนวณโดยนำ W_m แทนค่าในสมการ

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (2.10)$$

- เมื่อ S_t หมายถึง พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)
 N หมายถึง เลขอาโวกราโดร (6.023×10^{23}) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อโมล)
 M หมายถึง น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)
 A_{cs} หมายถึง พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ
 (16.2×10^{-23}) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

ค่า S_t ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ (w) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม

$$S = \frac{S_t}{w} \quad (2.11)$$

ปริมาตรรูพรุนรวม (V_p) และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (\bar{r}_p) ของวัสดุคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของสมการดังนี้

$$V_p = \frac{W_s}{\rho} \quad (2.12)$$

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_t} \quad (2.13)$$

- เมื่อ W_s หมายถึง ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิว
 ของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ≈ 1
 ρ หมายถึง ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูก
 ดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ≈ 1
 S_t หมายถึง พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้

ในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (Sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิงก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่นก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำ จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้ง 2 โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างจะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ (P_0) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่างจากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรกและแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง ($P/P_0 = 1$) แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน

2.14.4 ศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

จะใช้หลักการกระจายแสงของสเปกตรัมการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงของอินฟราเรดแล้วทำการวัดค่าความเข้มแสงเปรียบเทียบกับความยาวคลื่นหรือเลขคลื่น (Frequency - Domain Spectrum) ซึ่งก็จะได้ออกมาเป็นสเปกตรัม แต่สำหรับ FT-IR จะใช้การวัดความเข้มแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ กันอย่างต่อเนื่องเปรียบเทียบกับเวลา (Time - Domain Spectrum) จากนั้นจะถูกเปลี่ยนให้เป็นสเปกตรัมของความเข้มของแสงต่อความยาวคลื่นหรือเลขคลื่นโดยการฟูเรียร์ทรานฟอร์มด้วยคอมพิวเตอร์ก็จะได้ออกมาเป็นสเปกตรัมฟูเรียร์ทรานฟอร์มวิธีการนี้จะช่วยให้การวิเคราะห์มีความรวดเร็วเพิ่มขึ้นพร้อมทั้งความละเอียดก็ดีขึ้นด้วย โดยทั่วไปรังสีอินฟราเรดมีความยาวคลื่นอยู่ระหว่าง 0.78 มิลลิเมตร ถึง 1,000 มิลลิเมตร หรือมี Wave Number ที่ 12,500 เซนติเมตร ถึง 5 เซนติเมตร จะจัดช่วงสเปกตรัมของรังสีอินฟราเรด ออกเป็น 3 ช่วงซึ่งเมื่อนำเอาแต่ละช่วงมาวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปีจะให้ผล ช่วงการวิเคราะห์ที่ได้ต่างกัน คือ [73-75]

1. ช่วงใกล้อินฟราเรด (Near Infrared Region Wavenumber, NIR) $12,500-4,000 \text{ cm}^{-1}$ เป็นช่วงที่จะให้สเปกตรัมที่ได้จาก โอเวอร์โทน (Overtone Band)
2. ช่วงใกล้อินฟราเรด (Middle Infrared Region Wavenumber, MIR) $4,000-400 \text{ cm}^{-1}$ เป็นช่วงที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์เนื่องจากใช้ประโยชน์ได้มากในการวิเคราะห์
3. Far Infrared Region Wavenumber (FIR) $400 - 5 \text{ cm}^{-1}$ สเปกตรัมที่ได้จะเป็นการสั่นทั้งแกนของโครงสร้างโมเลกุลหรือเรียกว่า ช่วงลายพิมพ์นิ้วมือของสาร (Fingerprint Region) ซึ่งมีประโยชน์ในการเปรียบเทียบสาร เนื่องจาก ลายพิมพ์นิ้วมือของสารเดียวกันจะให้สเปกตรัมที่เหมือนกัน

2.14.4.1 องค์ประกอบเครื่อง

1. แหล่งกำเนิดเลเซอร์ เพื่อใช้แสงเลเซอร์ในการปรับระยะของ Mobile Mirror
2. กระจกเคลื่อนที่ (Mobile Mirror) เป็นกระจกเงาที่สามารถสะท้อนรังสีอินฟราเรดและสามารถที่จะเคลื่อนที่ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

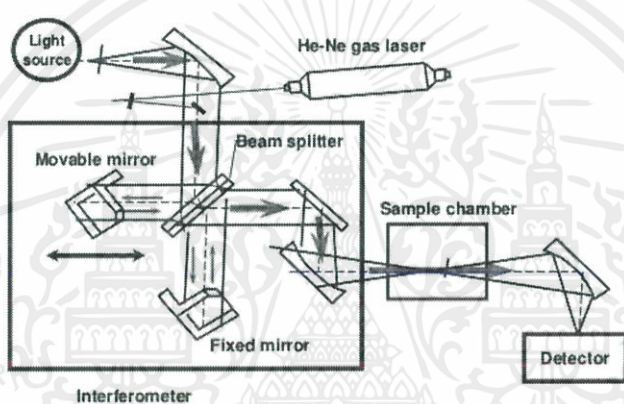
3. กระจกอยู่กับที่ (Fixed Mirror) เป็นกระจกเงาที่สามารถสะท้อนรังสีอินฟราเรด เช่นเดียวกับกระจกเคลื่อนที่ (Mobile Mirror) แต่ไม่สามารถที่จะเคลื่อนที่ได้

4. ตัวแยกลำแสง (Beam Splitter) เป็นส่วนที่จะทำการแยกอินฟราเรดที่ผ่านเข้ามาให้เป็นสองส่วนคือสามารถให้แสงทะลุผ่านได้ 50 % และจะสะท้อนกลับ 50 %

5. โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) เป็นกระจกเงาที่สามารถสะท้อนรังสีอินฟราเรดใช้ในการบังคับทิศทางการเดินทางของรังสีอินฟราเรดให้ไปตามทิศทางที่ต้องการ

6. ช่องตัวอย่าง (Sample Compartment) เป็นส่วนที่จะใช้ในการบรรจุ Sample เข้าไปเพื่อการวิเคราะห์

7. เครื่องวัดแสงอินฟราเรด (IR Detector) ใช้วัดความเข้มแสงที่เหลือจากการดูดกลืนของตัวอย่าง



รูปที่ 2.20 องค์ประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี [76]

2.14.4.2 หลักการทำงาน

1. แหล่งกำเนิดรังสีอินฟราเรดจะทำการผลิตรังสีอินฟราเรดในช่วงความยาวคลื่นหรือเลขคลื่นที่จะใช้ในการวิเคราะห์

2. Beam Splitter ซึ่ง Beam Splitter จะปล่อยให้ทะลุผ่านไปที่ Fixed Mirror 50% และสะท้อนกลับไปที่ Mobile Mirror 50%

3. Fixed Mirror จะสะท้อนกลับไปที่ Beam Splitter

4. Mobile Mirror จะสะท้อนกลับไปที่ Beam Splitter

5. อินฟราเรดที่สะท้อนมาจาก ทั้ง Mobile Mirror และ Fixed Mirror จะมารวมกันและเกิดการแทรกสอดกันขึ้นแต่จากการที่ Mobile Mirror สามารถเคลื่อนที่ได้โดยการควบคุมระยะการเคลื่อนที่ โดยเลเซอร์เมื่อ Mobile Mirror เคลื่อนที่ก็จะทำให้ระยะทางการสะท้อนกลับของรังสีอินฟราเรดของ Mobile Mirror และ Fixed Mirror ไม่เท่ากันซึ่งก็จะส่งผลให้รังสีอินฟราเรดที่ได้มีความยาวคลื่นเปลี่ยนไปอันเกิดจากการแทรกสอดแบบเสริมกันหรือหักล้างกัน เรียกว่า Interferogram

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. อินฟราเรดที่ความยาวคลื่นต่างๆ จะสะท้อนไปที่ Sample Compartment ผ่าน Sample ซึ่งจะมีการดูดกลืนอินฟราเรด เอาไว้บางส่วนในบางความยาวคลื่น ส่วนอินฟราเรดที่ไม่ถูกดูดกลืนก็จะผ่านเข้าสู่ Detector สัญญาณที่ได้คอมพิวเตอร์จะทำการแปลงสัญญาณ Interferogram ด้วยสมการ Fourier Transform ผลที่ได้จะเป็นสเปกตรัม การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของสารที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ

2.14.4.3 ข้อดีของเทคนิค

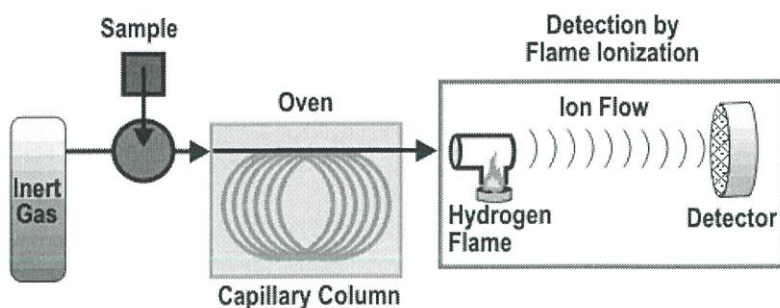
1. ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีความไวสูง
2. มีอัตราส่วนของสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (Signal-to-noise ratio : s/n) ต่ำ อัตรา s/n จะแปรผันกับรากที่สองของปริมาณสัญญาณที่ตรวจวัดได้ทั้งหมด
3. ความไวของเครื่องตรวจวัดสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่ม s/n ร่วมกับการเพิ่มจำนวนรอบของสแกน มีการใช้ Circular optical aperture แทนที่ Entrance slit ทำให้ลำรังสีมีขนาดมากกว่าแบบ Dispersive ถึง 75-100 เท่า
4. มีกำลังแสงสูง เหมาะสำหรับตัวอย่างหรือเทคนิคบางเทคนิคที่มีข้อจำกัดของกำลังแสง
5. นอกจากนี้ FTIR ยังให้ประสิทธิภาพในการแยกสูงรวมทั้งมีความถูกต้องไม่ต่ำกว่า 0.01 cm^{-1} มีกลไกทำงานที่ง่าย

2.14.4.4 ข้อจำกัดของเทคนิค

ในการเตรียมตัวอย่างบางเทคนิคที่ต้องใช้สารละลายที่ยินยอมให้รังสีทะลุผ่านและตัวอย่างจะต้องกระตุ้นในช่วงอินฟราเรด และเครื่องมือที่ใช้มีราคาค่อนข้างสูงและมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาสูง

2.14.5 ศึกษาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันทั้งหมด (Fatty acids methyl ester) ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนซ์ดีเทคเตอร์ (Gas Chromatograph-Flame Ionization Detector, GC-FID)

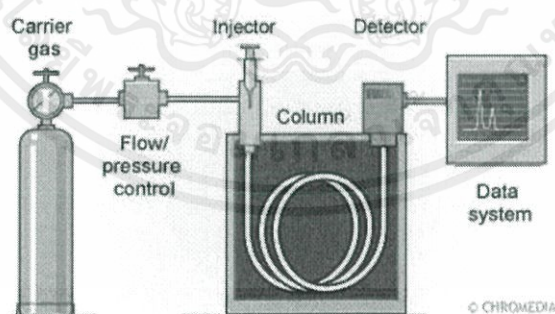
เครื่องวิเคราะห์สารเคมีที่ใช้เทคนิคในการแยกสารผสมที่ระเหยได้ง่าย ที่เป็นทั้งของแข็งของเหลว และก๊าซ โดยมีก๊าซเฉื่อยเป็นตัวพา (Carrier gas) ที่สามารถแยกแยะสารผสมมากกว่าหนึ่งชนิดด้วย column ให้ได้มาซึ่งสารประกอบเดี่ยวๆ ตามลำดับ ในสภาวะที่เหมาะสม และตรวจวัดสารตัวอย่าง ด้วย detector ตามคุณสมบัติเฉพาะทางเคมี พร้อมทั้งคำนวณหาชนิดและปริมาณของสารตัวอย่างเมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน (Standard samples) โดยอัตโนมัติด้วยระบบคอมพิวเตอร์ [77,78]



รูปที่ 2.21 ส่วนประกอบเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เปลวไอออไนซ์ดีเทคเตอร์ [79]

2.14.5.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) หลักการทำงานในส่วนของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีอาศัยเทคนิคการแยกองค์ประกอบของสารผสม โดยอาศัยความแตกต่างของอัตราการเคลื่อนที่ของแต่ละองค์ประกอบของสารผสมบนเฟสคงที่ (Stationary phase) ภายใต้การพาของเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) สำหรับเครื่อง GC เฟสคงที่ คือ สารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ส่วนเฟสเคลื่อนที่ คือ แก๊สฮีเลียม เมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าสู่เครื่อง GC สารดังกล่าวจะถูกเปลี่ยนสถานะจากของเหลว (Liquid) เป็นแก๊ส (Gas) และส่วนแก๊สของสารผสมจะถูกพาเข้าสู่คอลัมน์โดยแก๊สฮีเลียม ซึ่งภายในคอลัมน์จะเกิดการแยกสารผสม (Separation) โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา (Interaction) ระหว่างสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ (Stationary phase) และสารผสม จากนั้นโมเลกุลของสารเชิงเดี่ยวจะถูกพาเข้าสู่เปลวไอออไนซ์ดีเทคเตอร์ (Flame Ionization Detector) เพื่อศึกษาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันทั้งหมดของน้ำมันไบโอดีเซล [78]



รูปที่ 2.22 ส่วนประกอบเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี [80]

องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

1. แก๊สพา (Carrier gas)

สารที่ทำหน้าที่เป็นแก๊สพาจะต้องมีคุณสมบัติเป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งจะไม่รบกวนต่อการทำปฏิกิริยา (Chemically inert) โดยทั่วไปที่นิยมใช้ คือ ไนโตรเจน (N_2) ฮีเลียม (He) อาร์กอน (Ar) และเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สพาจะต้องไม่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (Chemically inert) ซึ่งการเลือกใช้แก๊สพามักจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวตรวจวัดที่ใช้ระบบของแก๊สพามักจะประกอบด้วยตัวดักจับโมเลกุล (Molecular sieve) เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวกักน้ำและสารปนเปื้อนอื่น ๆ โดยการปรับอัตราเร็วของแก๊สพา ทำโดยปรับความดันของแก๊สซึ่งควบคุมด้วยตัวควบคุมแรงดัน (Pressure regulator) Inlet pressure: 10-50 psi (ประมาณความดันห้อง) และอัตราเร็วของแก๊ส (Volumetric flow) สำหรับแพคคอลัมน์ 25-150 mL/min และสำหรับคาปิลลารีคอลัมน์ 1-25 mL/min เมื่อทำการเปลี่ยนความเร็วหรืออัตราเร็วของแก๊สพาที่ผ่านคอลัมน์ผลกระทบต่อประสิทธิภาพคอลัมน์ในการใช้แก๊สพาแต่ละชนิดจะไม่เท่ากัน โดยที่แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สพาที่ให้ค่า H ต่ำสุด (ได้ประสิทธิภาพคอลัมน์มากที่สุด) แต่ทำได้ที่ความเร็วของแก๊สพาต่ำๆ อีกทั้งช่วงของค่าความเร็วแก๊สที่ทำให้ได้ประสิทธิภาพในการแยกที่ดีแคบ และไฮโดรเจนและฮีเลียมให้ค่า H_{opt} ที่ความเร็วของแก๊สที่สูง ทำให้ทำการแยกสารได้เร็วขึ้น

2. ส่วนฉีดสารตัวอย่าง (Sample injection port)

เป็นส่วนที่ใช้ในการฉีดสารตัวอย่างเข้า คอลัมน์โดยทั่วไปส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างเข้าไปช่องขาเข้า (Inlet) มักจะมีตัวให้ความร้อน (Heater) ติดตั้งอยู่ด้วยเพื่อทำให้สารตัวอย่างกลายเป็นไอ การเลือกใช้จึงน่าจะใช้ Inlet แบบได้นั้นขึ้นขึ้นอยู่กับสารตัวอย่าง หากสารตัวอย่างเป็นแก๊สมักจะฉีดตัวอย่างเข้าไปด้วย Gas sampling valve หากสารตัวอย่างเป็นของเหลวโดยมากจะใช้ Micro Syringe ฉีดสารตัวอย่างขึ้นมาตามปริมาตรที่ต้องการแล้วฉีดผ่าน Silicone septum ที่ Injection Port ไปยังปลายของคอลัมน์

4. คอลัมน์ (Column)

เป็นส่วนที่ใช้แยกสารตัวอย่าง คอลัมน์ที่ใช้กันทั่วไปใน GC นั้นมีอยู่ 2 ประเภท คือ Packed column และ Capillary column การเลือกใช้คอลัมน์แต่ละชนิดขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของ สารผสม ไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ แพคคอลัมน์และคาปิลลารีคอลัมน์

- แพคคอลัมน์ (Pack columns) มีประกอบด้วย แก๊สเฉื่อย วัสดุรองรับของแข็ง เคลือบด้วย liquid stationary phase โดยทั่วไปมีความยาวของคอลัมน์อยู่ที่ประมาณ 1.5 – 10 เมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในอยู่ที่ 2-4 มิลลิเมตร

- คาปิลลารีคอลัมน์ (Capillary columns) มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 10 มิลลิเมตร

5. อุณหภูมิของคอลัมน์ (Column temperature)

สำหรับการทำงานที่แม่นยำอุณหภูมิของคอลัมน์จะต้องถูกควบคุมให้อยู่ช่วง ± 10 องศาเซลเซียสของอุณหภูมิที่ใช้ โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดจะขึ้นอยู่กับจุดเดือดของสารตัวอย่าง โดยจะต้องมีอุณหภูมิสูงกว่าค่าเฉลี่ยของจุดเดือดของสารตัวอย่างเพียงเล็กน้อย มีค่า Elution time อยู่ที่ 2- 30 นาทีและอุณหภูมิต่ำสุดที่จะให้ค่าความละเอียดที่ดีแต่เพิ่มค่า Elution time ถ้าสารตัวอย่างมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

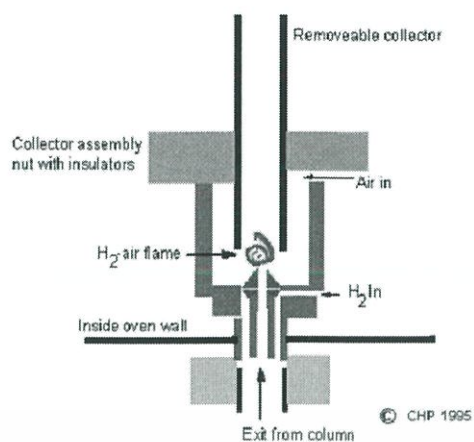
ช่วงของจุดเดือดกว้าง จะต้องใช้โปรแกรมควบคุมอุณหภูมิเข้ามาช่วยในการควบคุมและกำหนดอุณหภูมิ

2.14.5.2 เฟลมไอออไนซ์ดีเทคเตอร์ (Flame Ionization Detector)

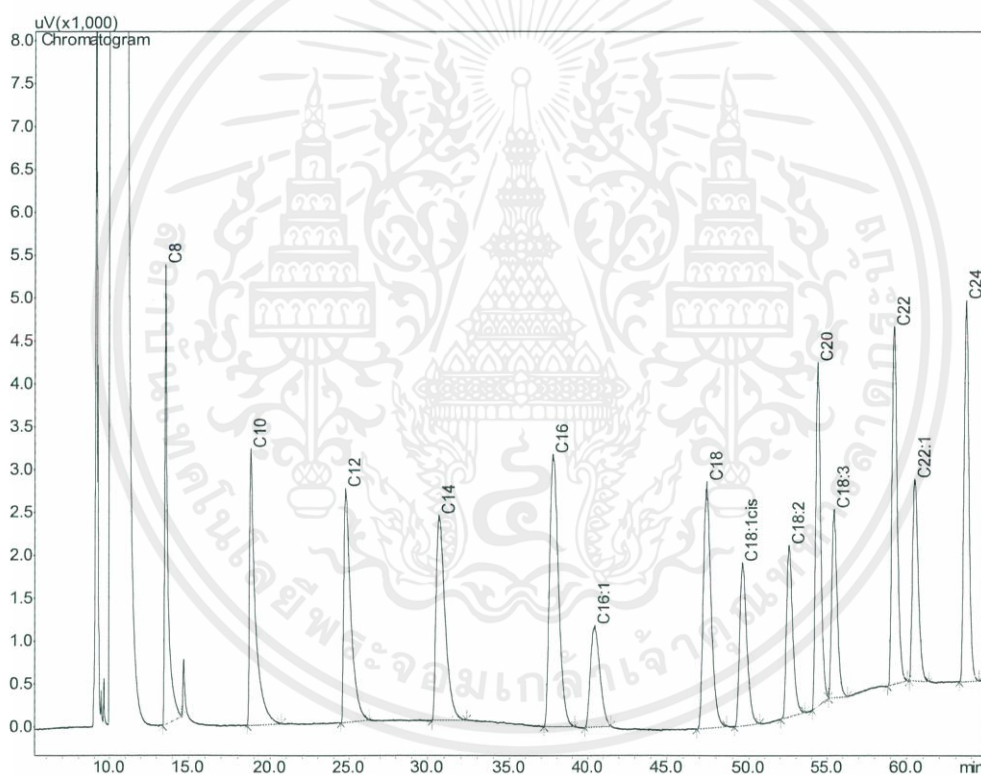
เฟลมไอออไนซ์ดีเทคเตอร์ (FID) ประกอบด้วยช่องทางรับแก๊สที่มาจากคอลัมน์ของ GC โดยแก๊สที่ออกมาจากคอลัมน์ของ GC (โดยทั่วไปจะใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ) จะเคลื่อนที่ผ่านเปลวไฟที่เกิดจากการเผาไหม้ระหว่างไฮโดรเจนและอากาศ การที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงเนื่องจากการเผาไหม้ไฮโดรเจนไม่ทำให้เกิดเป็นอนุมูลมีประจุ ทำให้ไม่มีสัญญาณรบกวนพื้นหลัง โดยเปลวไฟที่เกิดจากการลุกไหม้จะอยู่ระหว่างสนามไฟฟ้า เมื่อมีสารอินทรีย์ไหลผ่านเปลวไฟ สารอินทรีย์จะลุกติดไฟเกิดเป็นอนุมูลมีประจุ ประจุที่เกิดขึ้นจะถูกสนามไฟฟ้าดึงเข้าหา Collector ทำให้เกิดเป็นสัญญาณไฟฟ้า FID จะมีความไวสูงต่อสารอินทรีย์ แต่ตัวมันเองไม่สามารถตรวจวัดการมีอยู่ของแก๊สที่ไม่ลุกติดไฟ (เช่น N_2 CO_2 H_2O NO_x สารประกอบ Organic halide ต่าง ๆ ฯลฯ) หรือที่ลุกติดไฟได้แต่ไม่ทำให้เกิดเป็นไอออน (เช่น CO และ NH_3) ได้ จุดนี้ทำให้ FID มีความเหมาะสมมากสำหรับการนำมาใช้ในการวิเคราะห์สารอินทรีย์ ทำให้ FID เป็นตัวตรวจวัดที่เป็นตัวเลือกตัวแรกเมื่อต้องทำการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็น นอกจากนี้ FID ยังทำงานด้วยคอลัมน์เดียวได้โดยไม่ต้องมี Reference column

ขั้นตอนการทำงาน

1. ก่อนเริ่มการทำงานนั้น จะเริ่มด้วยการเปิดฮีตเตอร์ให้ความร้อนแก่เฟลมไอออไนซ์ดีเทคเตอร์จนมีอุณหภูมิเกิน $100^\circ C$ เนื่องจากป้องกันไม่ให้เกิดการควบแน่นของไอน้ำที่ Collector เพราะจะทำให้เกิดสัญญาณรบกวนได้
2. เมื่ออุณหภูมิของตัวตรวจวัดสูงเกิน $100^\circ C$ ทำการจุดไฟแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนกับอากาศ (โดยปกติอุณหภูมิของตัวตรวจวัดมักจะตั้งให้ไม่ต่ำกว่าอุณหภูมิการทำงานของคอลัมน์) และลดอัตราการไหลของแก๊สพาหะที่ไหลผ่านคอลัมน์ออกมาเพื่อให้ไฟจุดติดได้ง่าย
3. ทดสอบเปลวไฟลุกไหม้ด้วยการใช้กระจกหรือพื้นผิวโลหะมันวาวอังเหนือเปลวไฟ ถ้ามีไอน้ำมาควบแน่นเป็นหยดน้ำบนพื้นผิวเหล่านั้นแสดงว่าการจุดไฟทำได้สมบูรณ์
4. ปรับอัตราการไหลของแก๊สต่าง ๆ (ไนโตรเจนที่ใช้เป็นแก๊สพาหะ ไฮโดรเจนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง และอากาศที่ใช้เป็นสารออกซิไดซ์) ให้เป็นไปตามที่กำหนด ซึ่งโดยทั่วไปมักจะเป็นการลดอัตราการไหลของไฮโดรเจน และเพิ่มอัตราการไหลของอากาศจากนั้นจึงตรวจสอบอีกครั้งว่าเปลวไฟยังคงลุกติดอยู่ไม่ได้ดับไป



รูปที่ 2.23 ส่วนประกอบเฟลมไอออนซ์ดีเทคเตอร์ [81]



รูปที่ 2.24 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบเมทิลเอสเทอร์กรดไขมัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 แสดงองค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์กรดไขมัน

No. of carbon atom	Common name	No. of carbon atom	Common name
C8:0	Caprylic acid	C18:1cis	Oleic acid
C10:0	Capric acid	C18:2	Linoleic acid
C12:0	Lauric acid	C20:0	Arachidic acid
C14:0	Myristic acid	C18:3	Linolenic acid
C16:0	Palmitic acid	C22:0	Behenic acid
C16:1	Palmitoleic acid	C22:1	Erucic acid
C18:0	Stearic acid	C24:0	Lignoceric acid

2.14.6 ศึกษาคุณสมบัติความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันไบโอดีเซล (Oxidation stability) ด้วย Rancimat

Rancimat เป็นเครื่องมือในการวัดค่าความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันของไบโอดีเซลได้ง่ายและเชื่อถือได้ ในระหว่างการตรวจวัดอากาศจะถูกส่งผ่านเข้าสู่ตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลเมทิลเอสเทอร์ที่บรรจุในภาชนะปิดสนิทและแห้ง ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลของเมทิลเอสเทอร์โดยจะเกิดเปอร์ออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์แรกจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน หลังจากเวลาผ่านไปกรดเมทิลเอสเทอร์จะเริ่มสลายตัวและเกิดผลิตภัณฑ์ที่จากปฏิกิริยาทุติยภูมิ ได้แก่ กรดอินทรีย์โมเลกุลต่ำ เช่น กรดอะซิติก และกรดฟอร์มิก นอกจากนี้สารประกอบอินทรีย์ระเหยเหล่านี้จะถูกลำเลียงผ่านไปยังถังที่มีน้ำกลั่นซึ่งมีการวัดค่าการนำไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง กรดอินทรีย์สามารถตรวจพบได้จากการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้า เวลาที่ผ่านไปจนกระทั่งผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยารองเหล่านี้ปรากฏขึ้นเรียกว่าเวลาเหนียวนำหรือช่วงเวลาเหนียวนำและกำหนดลักษณะคุณภาพของตัวอย่าง โดยเสถียรภาพในการเกิดออกซิเดชันของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์และส่วนผสมของน้ำมันดีเซลเป็นตัวแปรมาตรฐานที่สำคัญที่กำหนดคุณภาพขั้นต่ำของไบโอดีเซลที่วางจำหน่ายในท้องตลาดสำหรับเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงรถยนต์หรือน้ำมันทำความร้อน ตามมาตรฐานเสถียรภาพการออกซิเดชันของไบโอดีเซลตามมาตรฐาน EN 14112 หรือ EN 15751 [82]

- EN 14112 อนุพันธ์ของไขมันและน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ไขมัน (FAME) การตรวจหาความเสถียรของการเกิดออกซิเดชัน
- EN 15751 เชื้อเพลิงยานยนต์ กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAME) และผสมกับน้ำมันดีเซล การกำหนดความเสถียรของออกซิเดชันด้วยวิธีเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

หลักการการทดสอบหาค่าเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยเครื่อง Rancimat ตามมาตรฐาน EN15751 คือ การให้อากาศไหลผ่านไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราการไหลคงที่ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(10 ลิตร/ชั่วโมง) ที่อุณหภูมิเฉพาะ (111.6 องศาเซลเซียส) ในระหว่างที่ไบโอดีเซลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะปล่อยไอของสารที่เกิดขึ้นใหม่รวมทั้งอากาศด้วยทั้งไอของสารและอากาศจะไหลผ่านไปยังขวดที่ใส่น้ำซึ่งเป็นน้ำไร้ประจุหรือน้ำกลั่น และมีขั้วอิเล็กโทรดสำหรับวัดค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity) และจะเชื่อมต่ออยู่กับอุปกรณ์การวัด และบันทึกผล ซึ่งเครื่องจะเริ่มบันทึกเมื่อค่าการนำไฟฟ้าเริ่มเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเกิดขึ้น เนื่องจากสารตัวอย่างถูกออกซิไดซ์จนเกิดการสลายตัวเป็นไอของกรดและถูกดูดซับในน้ำได้ วิธีนี้เป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งตามมาตรฐานของ กรมธุรกิจพลังงาน น้ำมันไบโอดีเซลควรมีระยะเวลาเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Induction Period: IP) มากกว่า 10 ชั่วโมง

2.14.7 ศึกษาคุณสมบัติการต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำของน้ำมันไบโอดีเซล (Cold flow property)

สมบัติความต้านทานการไหล หมายถึง อุณหภูมิที่เชื้อเพลิงเกิดการอุดตันในเครื่องยนต์เนื่องจากพฤติกรรมการไหลที่อุณหภูมิต่ำของน้ำมันที่เป็นสมบัติที่สำคัญของไบโอดีเซล พฤติกรรมการไหลเวียนของน้ำมันไบโอดีเซลโดยทั่วไปจะถูกประเมินโดยใช้ค่าจุดเท Pour point (PP) และจุดหมอก Cloud point (CP) โดยจุดเท (PP) หมายถึง อุณหภูมิที่น้อยที่สุดที่สามารถเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้ และจุดหมอก (CP)

2.14.7.1 จุดเท (Pour point, PP)

จุดเท หมายถึง อุณหภูมิที่มีการสะสมของผลึกและการสะสมของเจลเกิดขึ้นในเชื้อเพลิงทำให้น้ำมันไหลเวียนได้ลดลง สำหรับการวัดค่าจุดเท จะต้องตรวจสอบอุณหภูมิก่อนที่ของแข็งจะอุดตันตัวกรองน้ำมันเชื้อเพลิง จุดเทของไบโอดีเซลสามารถวัดได้ตามมาตรฐาน ASTM D5949, D5950, D5985, D5985, D6749, D6892 และ D97 ASTM มาตรฐาน D5949-02 เป็นวิธีทดสอบมาตรฐานสำหรับการวัดจุดเทของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ในวิธีนี้ภาชนะทดสอบมีการควบคุมความร้อนและอุณหภูมิในการทำความเย็นของตัวอย่างที่ทำการทดสอบรวมทั้งเซ็นเซอร์สำหรับการบันทึกอุณหภูมิและตรวจจับการเคลื่อนไหวของตัวอย่างทดสอบ อุปกรณ์ Peltier หน้าที่ ควบคุมอัตราการทำความร้อนหรือระบายความร้อนเพื่อให้ความร้อนที่อัตราคงที่ $1.5 \pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ใช้เซ็นเซอร์ตรวจจับแสงเพื่อสังเกตการเคลื่อนไหวของตัวอย่างน้ำมัน ใช้แหล่งกำเนิดแสงเพื่อให้แสงสว่างแก่ตัวอย่าง ในขั้นตอนนี้ในอัตรา $0.1 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ อุณหภูมิจะลดลงจนกว่าจะไม่เกิดการเคลื่อนที่ของตัวอย่างไบโอดีเซล หมายถึง อุณหภูมิต่ำที่สุดที่ไม่มีการเคลื่อนไหวของน้ำมันเชื้อเพลิงแสดงถึงจุดเท

2.14.7.2 จุดหมอก (Cloud point, CP)

จุดหมอก หมายถึง อุณหภูมิของน้ำมันที่เกิดผลึกไขปรากฏตัวครั้งแรกเมื่อเชื้อเพลิงถูกระบายความร้อน เนื่องจากขี้ผึ้งที่แข็งตัวทำให้น้ำมันมีความหนาแน่นมากขึ้นตัวกรองน้ำมันเชื้อเพลิงและหัวฉีดของเครื่องยนต์จะอุดตัน จุดหมอกมักสูงกว่าจุดเท โดยจุดหมอกของไบโอดีเซลสามารถวัดได้

ตามมาตรฐาน ASTM D5771, D5772, D5773 และ D2500 โดย ASTM D5771 เป็นวิธีการทดสอบเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มาตรฐานสำหรับการวัดค่าจุดหมอกของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ซึ่งใช้วิธีการตรวจจับด้วยแสง ในขั้นตอนนี้อุณหภูมิจะวัดได้ในช่วง 40°C ถึง 49°C โดยมีการกำหนดอุณหภูมิ 0.1°C อุณหภูมิของเซลล์ทดสอบอิสระสามารถควบคุมได้อย่างต่อเนื่องด้วยอุปกรณ์ CP ที่ควบคุมโดยไมโครโปรเซสเซอร์ที่ฐานของภาชนะ จุดหมอกถูกกำหนดโดยใช้ตัวแปลงแสงที่ด้านหนึ่งและตัวตรวจจับแสงที่ด้านตรงข้ามของคอนเทนเนอร์ ในขั้นตอนนี้อุณหภูมิจะลดลงอย่างต่อเนื่องจนกว่าจะถูกสังเกตเห็นผลึกไขในด้านล่างของขวดบรรจุตัวอย่างเชื้อเพลิง อุณหภูมิจะถูกบันทึกที่ค่าใกล้เคียงกับจุดขุ่น 1 องศาเซลเซียสเมื่อสังเกตเห็นกลุ่มหมอก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกบนตัวรองรับคาร์บอนสำหรับสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลหรือปรับปรุงเพิ่มคุณสมบัติน้ำมันชีวภาพโดยทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยากรดและเบส และชนิดของสารเคมีที่ใช้กระตุ้น จากนั้นทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ จากนั้นทำการศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ และอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับคาร์บอน จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ไปทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาพาร์เชียลไฮโดรจีเนชันสำหรับสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล

3.1 การศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนจากไบธูปฤาษี

การศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันไปตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

1. การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน
3. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-ray Diffraction, XRD) เพื่อศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) องค์ประกอบธาตุและสารประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน
4. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) เพื่อการศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) บนพื้นผิวของตัวอย่าง
5. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer–Emmett–Teller (BET) เพื่อศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน

หลังจากทำการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคดังกล่าว จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบประสิทธิภาพโดยนำไปเร่งปฏิกิริยาพาร์เชียลไฮโดรจีเนชัน (Partial hydrogenation) สำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล จากนั้นนำน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้ไปตรวจวิเคราะห์คุณภาพความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

3.2.1 อุปกรณ์

1. ถังปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Autoclave)



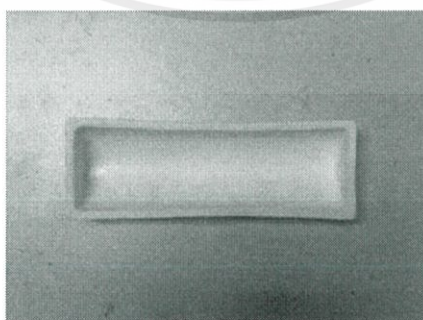
รูปที่ 3.1 ถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล

2. ภาชนะเทฟลอนสำหรับบรรจุในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล (Teflon)



รูปที่ 3.2 ภาชนะเทฟลอน

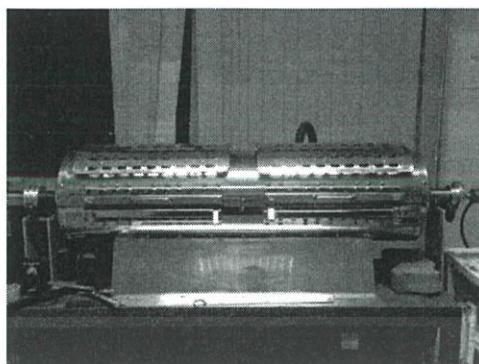
3. ภาชนะใส่สารสำหรับทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน (Boat)



รูปที่ 3.3 ภาชนะใส่สารสำหรับเผา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เตาเผาสารแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace)



รูปที่ 3.4 เตาเผาสารแบบแนวนอน

5. ท่อแอสแตนเลสสำหรับเผาสาร (Stainless tube)



รูปที่ 3.5 ท่อแอสแตนเลสสำหรับเผาสาร

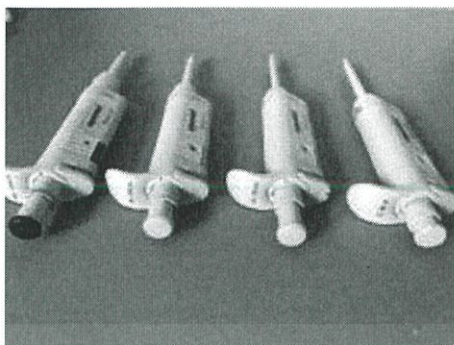
6. ตู้อบ (Oven)



รูปที่ 3.6 ตู้อบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. ไมโครปิเปต (Micropipette)



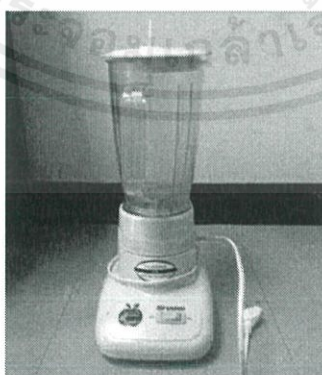
รูปที่ 3.7 ไมโครปิเปต

8. เครื่องชั่งสารแบบดิจิทัล (Digital balance)



รูปที่ 3.8 เครื่องชั่งสาร

9. เครื่องปั่น (Blender)



รูปที่ 3.9 เครื่องปั่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. เครื่องบด (Grinder)



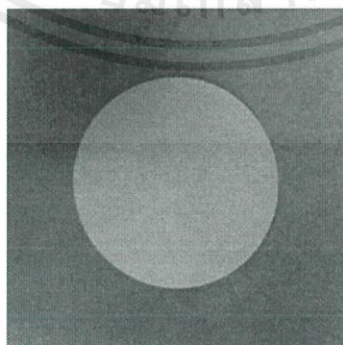
รูปที่ 3.10 เครื่องบด

11. กระดาษลิตมัส (Litmus)



รูปที่ 3.11 กระดาษลิตมัส

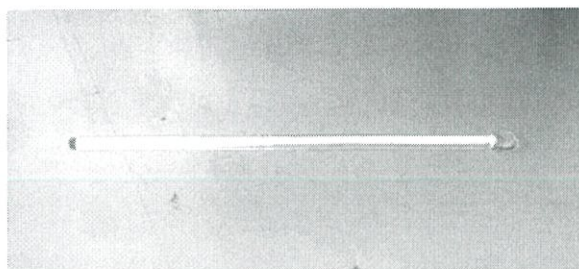
12. กระดาษกรอง (Filter paper)



รูปที่ 3.12 กระดาษกรอง

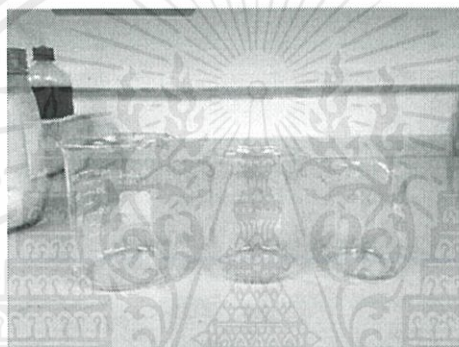
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

13. แท่งแก้ว (Stirring Rod)



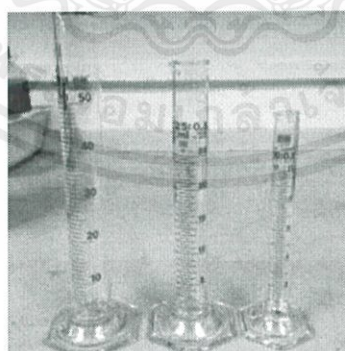
รูปที่ 3.13 แท่งแก้ว

14. ปีกเกอร์ (Beaker)



รูปที่ 3.14 ปีกเกอร์

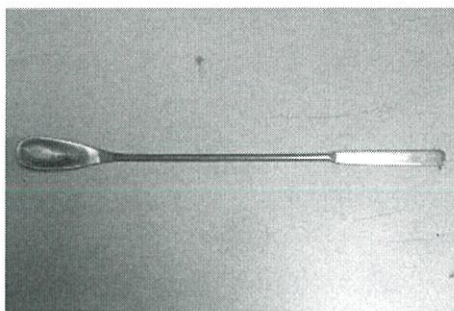
15. กระบอกตวง (Cylinder)



รูปที่ 3.15 กระบอกตวง

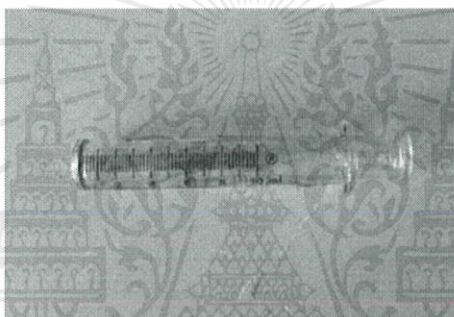
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

16. ช้อนตักสาร (Spatula)



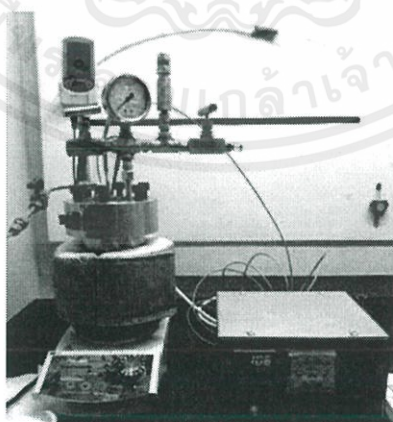
รูปที่ 3.16 ช้อนตักสาร

17. หลอดดูดสาร (Chemical Suction Tube)



รูปที่ 3.17 หลอดดูดสาร

18. เครื่องปฏิกรณ์แบบพาร์ (Parr reactor)

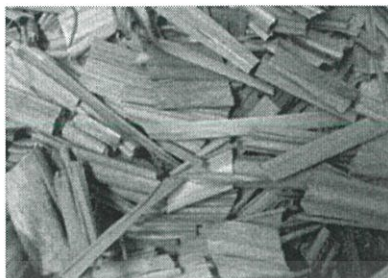


รูปที่ 3.18 เครื่องปฏิกรณ์แบบพาร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2 วัสดุและสารเคมี

1. ใบธูปฤาษี (Cattial leaves)



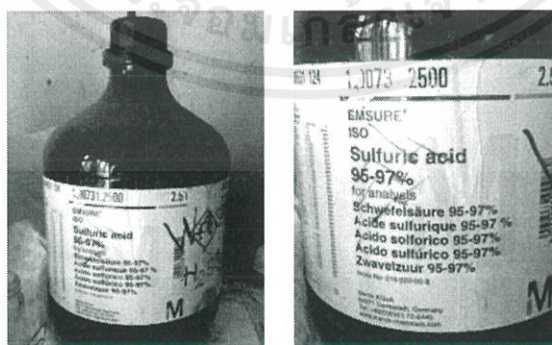
รูปที่ 3.19 ใบธูปฤาษี

2. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)



รูปที่ 3.20 น้ำปราศจากไอออน

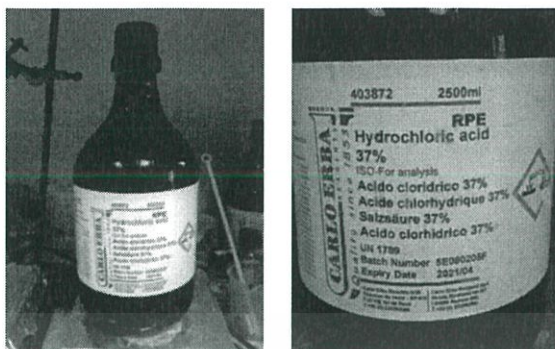
3. กรดซัลฟิวริก (Sulphuric acid, H_2SO_4)



รูปที่ 3.21 กรดซัลฟิวริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

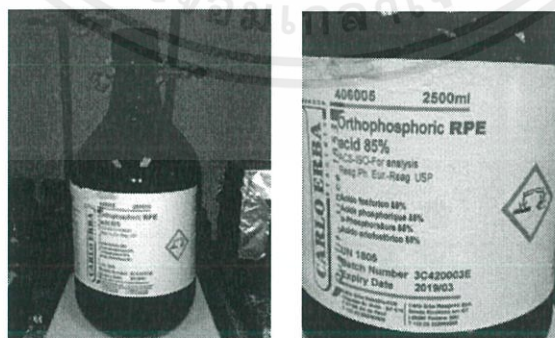
4. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl)



รูปที่ 3.22 กรดไฮโดรคลอริก

5. กรดไนตริก (Nitric acid, HNO₃)

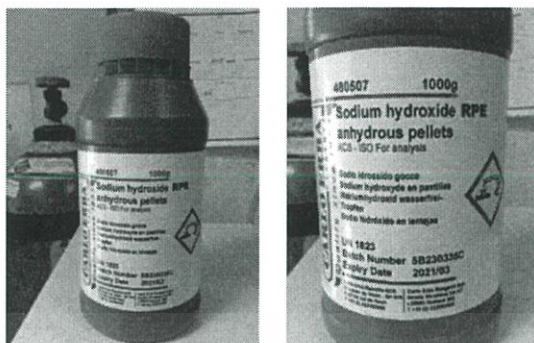
รูปที่ 3.23 กรดไนตริก

6. กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid, H₃PO₄)

รูปที่ 3.24 กรดฟอสฟอริก

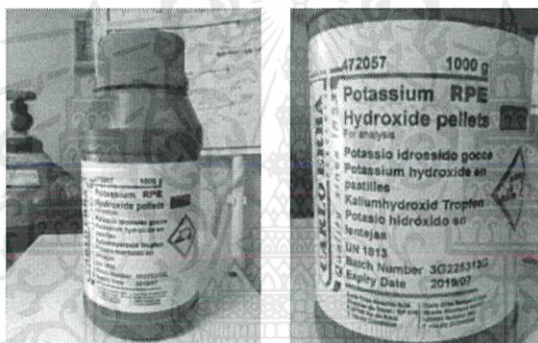
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH)

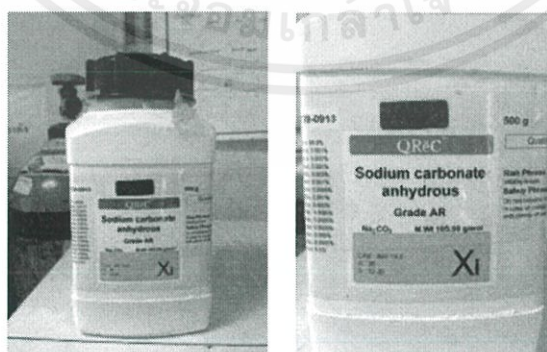


รูปที่ 3.25 โซเดียมไฮดรอกไซด์

8. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH)

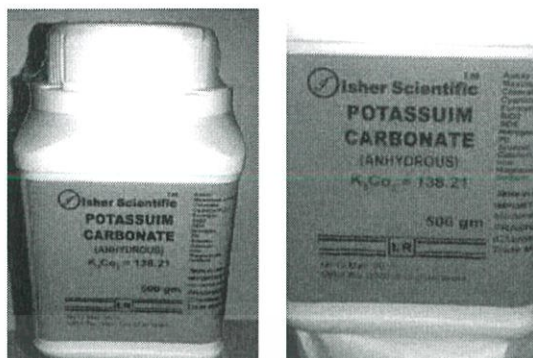


รูปที่ 3.26 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

9. โซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, Na₂CO₃)

รูปที่ 3.27 โซเดียมไฮดรอกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (Potassium carbonate, K_2CO_3)

รูปที่ 3.28 โพแทสเซียมคาร์บอเนต

11. น้ำมันปาล์มไบโอดีเซล (Palm biodiesel)



รูปที่ 3.29 น้ำมันปาล์มไบโอดีเซล

12. คอปเปอร์ไนเตรด (Copper nitrate)



รูปที่ 3.30 คอปเปอร์ไนเตรด

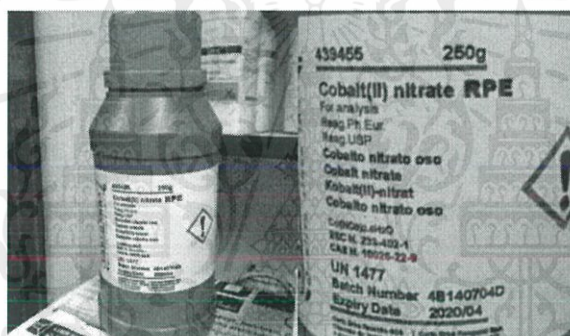
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

13. นิกเกิลไนเตรด (Nickel nitrate)



รูปที่ 3.31 นิกเกิลไนเตรด

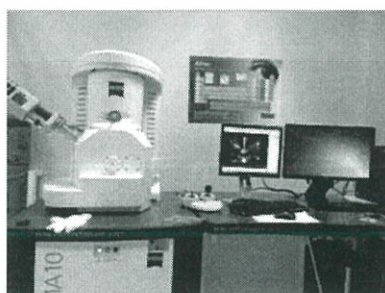
14. โคบอลต์ไนเตรด (Cobalt nitrate)



รูปที่ 3.32 โคบอลต์ไนเตรด

3.2.3 เครื่องวิเคราะห์

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น Zeiss EVO MA10c



รูปที่ 3.33 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) รุ่น

SmartLab



รูปที่ 3.34 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

3. เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform

Infrared Spectroscopy, FTIR) รุ่น Perkin Elmer Spectrum Two



รูปที่ 3.35 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

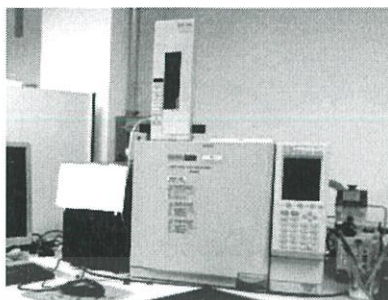
4. Nitrogen sorption รุ่น MicroActive for ASAP2460



รูปที่ 3.36 Nitrogen sorption

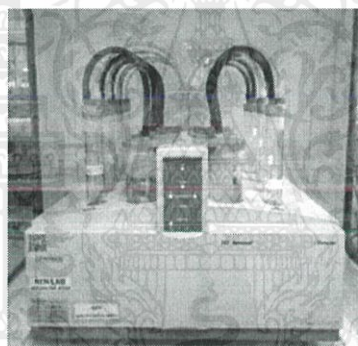
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. แก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออนเซ็นดิเทคเตอร์ (Gas Chromatograph with Flame Ionize detector, GC-FID) รุ่น 5890 Series



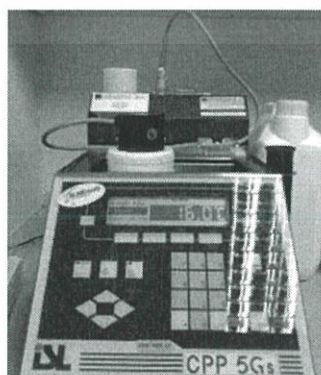
รูปที่ 3.37 แก๊สโครมาโทกราฟีใช้เฟลมไอออนเซ็นดิเทคเตอร์

6. เครื่องทดสอบเสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชัน (Biodiesel Rancimat) รุ่น 243 Rancimat



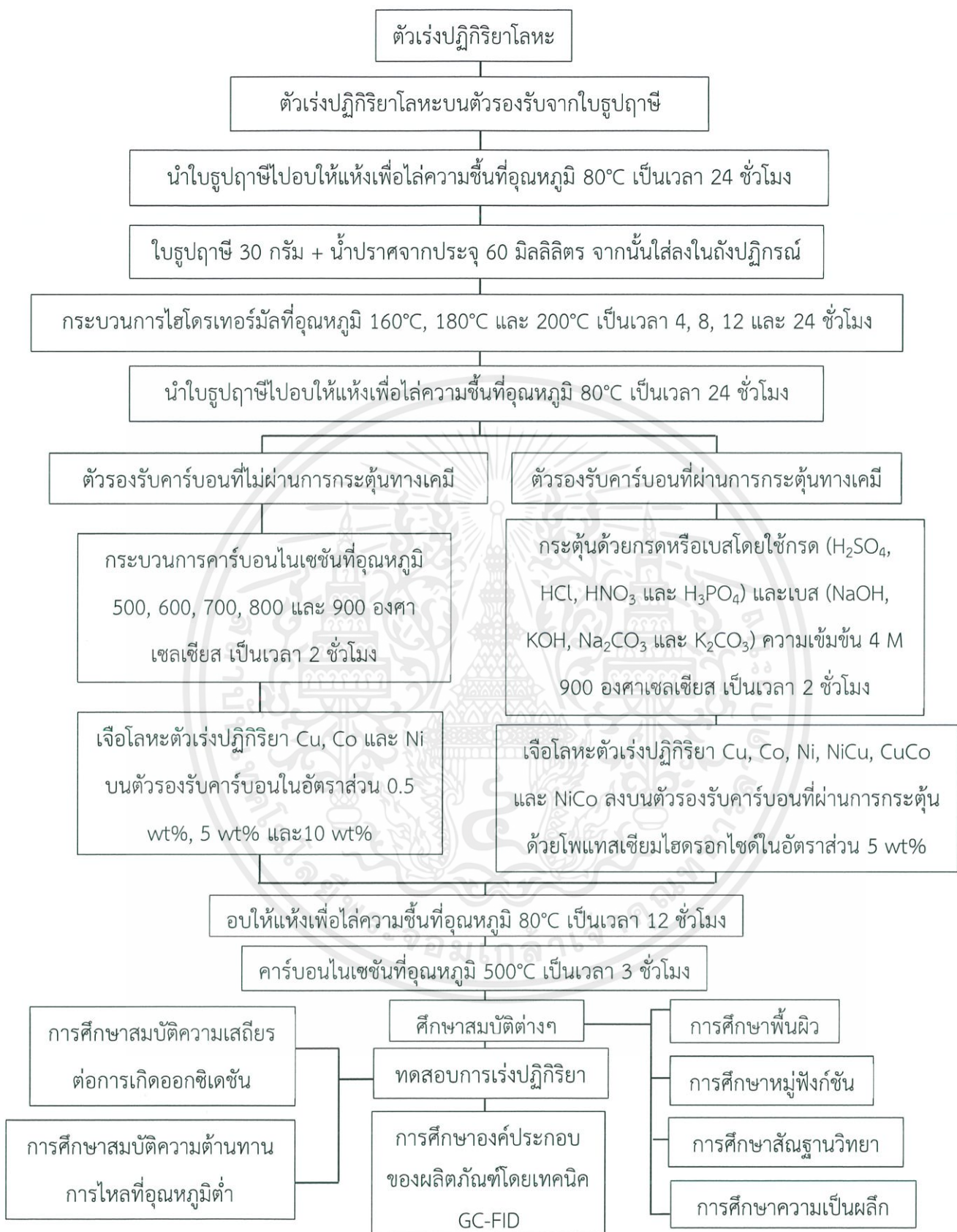
รูปที่ 3.38 เครื่องทดสอบเสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชัน

7. เครื่องทดสอบความสามารถของน้ำมันไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cloud point analyzer) รุ่น CPP 5Gs



รูปที่ 3.39 เครื่องทดสอบความสามารถของน้ำมันไหลที่อุณหภูมิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

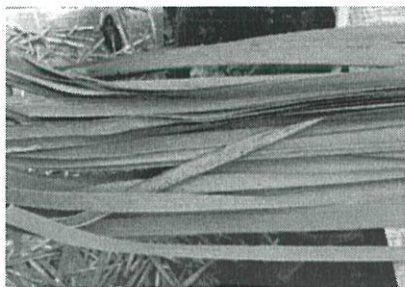


รูปที่ 3.40 แผนภาพแสดงขั้นตอนการวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การเตรียมใบธูปฤาษี

1. ตัดต้นธูปฤาษีโดยแยกเอาเฉพาะส่วนที่เป็นใบเพื่อนำไปใช้



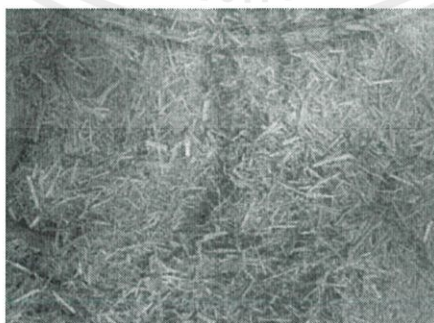
รูปที่ 3.41 ใบธูปฤาษี

2. นำตัวอย่างใบธูปฤาษีที่ตัดไว้แล้วไปอบให้แห้งเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือจนกว่าจะปราศจากความชื้น และตัดให้มีขนาดประมาณ 1 เซนติเมตร



รูปที่ 3.42 ใบธูปฤาษีที่ผ่านการอบให้แห้ง

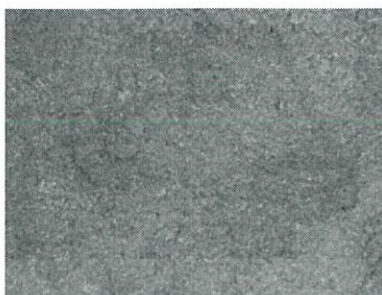
3. นำตัวอย่างใบธูปฤาษีที่อบจนแห้งสนิท มาปั่นด้วยเครื่องปั่นจนได้เส้นใย



รูปที่ 3.43 ปั่นใบธูปฤาษีด้วยเครื่องปั่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. นำเส้นใยใบธูปฤาษีที่ผ่านการปั่น มาทำการบดด้วยเครื่องบดจนได้ผงใบธูปฤาษีและบางส่วนที่เป็นกากใย



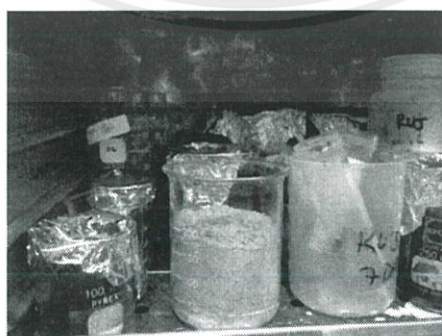
รูปที่ 3.44 บดใบธูปฤาษีด้วยเครื่องบด

5. นำตัวอย่างที่ได้จากการบดไปร่อนผ่านตะแกรงเพื่อแยกผงใบธูปฤาษีออกจากส่วนที่เป็นกากใย



รูปที่ 3.45 ร่อนตัวอย่างผงใบธูปฤาษีผ่านตะแกรงและตัวอย่างที่ผ่านการร่อน

6. นำตัวอย่างที่เป็นผงใส่ภาชนะและทำการอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



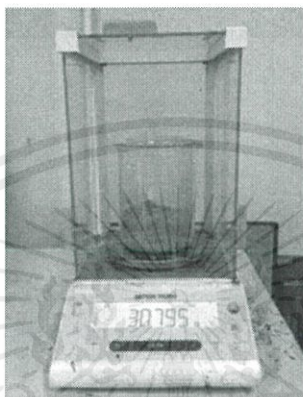
รูปที่ 3.46 นำตัวอย่างผงใบธูปฤาษีเข้าตู้อบไล่ความชื้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 ศึกษาปัจจัยในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและคาร์บอนไนเซชัน

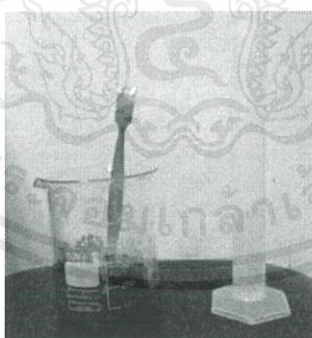
1. ชั่งน้ำหนักผงไบรูปถาซีที่ผ่านการอบไล่ความชื้นจำนวน 30 กรัม ใส่ปิกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร



รูปที่ 3.47 ชั่งน้ำหนักผงไบรูปถาซี

มิลลิลิตร

2. นำผงไบรูปถาซีที่ชั่งไว้แล้วมาทำการคลุกผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร 60



รูปที่ 3.48 ผงไบรูปถาซีที่ผสมกับน้ำปราศจากประจุในปิกเกอร์

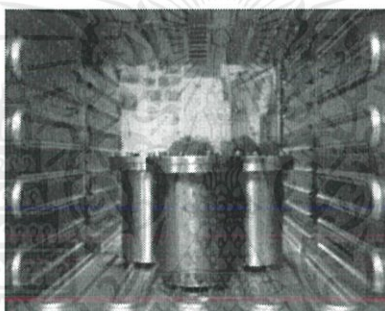
3. บรรจุส่วนผสมผงไบรูปถาซีที่ลงในภาชนะเทฟลอนและใส่ลงในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล จากนั้นนำถังปฏิกรณ์เข้าตู้อบ โดยใช้เงื่อนไขในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160, 180 และ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง จากนั้นนำถังปฏิกรณ์ออกจากตู้อบและนำไประบายความร้อนโดยการหล่อเย็นเพื่อให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสิ้นสุดทันที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.49 นำภาชนะเทฟลอนใส่ลงในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลและนำถังปฏิกรณ์เข้าสู่ตู้อบ

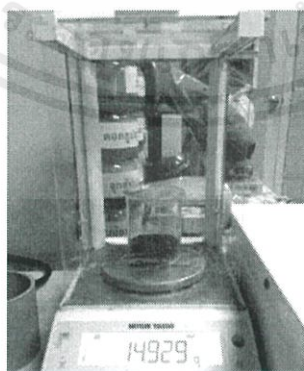
4. หลังจากทำการไฮโดรเทอร์มัล ตัวอย่างถูกนำมาอบเพื่อไล่ความชื้นจนแห้งในตู้อบเป็นเวลา 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นชั่งน้ำหนักตัวอย่างและเก็บตัวอย่างใส่ภาชนะปิด



รูปที่ 3.50 นำตัวอย่างใบรูปภาชนะที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลเข้าสู่ตู้อบ

5. ชั่งตัวอย่างใบรูปที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลแล้ว 10 กรัม ในปิกรเกอร์ขนาด 250

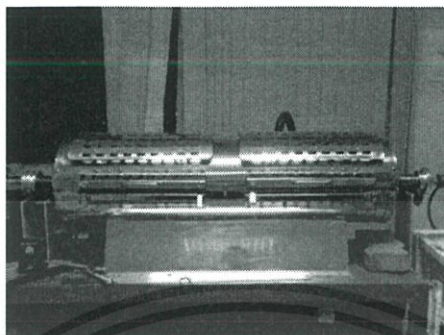
มิลลิลิตร



รูปที่ 3.51 เตรียมตัวอย่างใบรูปภาชนะที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัล

6. นำภาชนะที่บรรจุใบรูปภาชนะถูกนำเข้าสู่เตาเผาแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace) จากนั้นทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิดังนี้ 500, 600, 700, 800 และ 900 องศา เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน (N_2 Atmosphere) ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ($^{\circ}C/min$) และความเร็วการไหลของแก๊ส 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที



รูปที่ 3.52 เตาเผาแบบแนวนอนสำหรับกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน

7. เตรียมสารละลายโลหะไนเตรดโดยชั่งโลหะที่ใช้สำหรับสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับคาร์บอนที่ 0.5%, 5% และ 10% ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร (นิกเกิล โคบอลต์ และคอปเปอร์ เพื่อศึกษาของอัตราส่วนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา) ผสมโลหะไนเตรดกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร 50 มิลลิลิตร และทำการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารบนเครื่องกวนสารละลายเป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้ละลายเข้ากัน



รูปที่ 3.53 เตรียมสารละลายโลหะไนเตรด

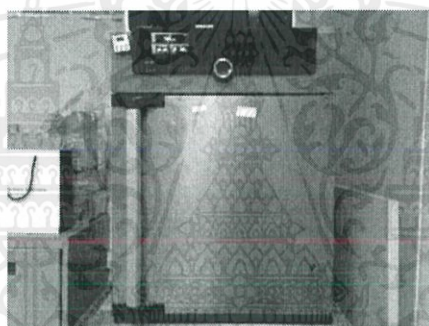
8. นำสารละลายโลหะที่เตรียมผสมกับตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมไว้แล้ว 10 กรัม แล้วตั้งบนเครื่องปั่นกวนอย่างช้าๆ เพื่อให้สารละลายกระจายตัวบนตัวรองรับชีวมวลอย่างสม่ำเสมอ โดยมีการให้ความร้อนที่ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



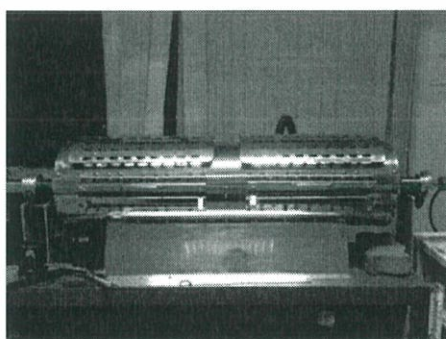
รูปที่ 3.54 ผสมสารละลายโลหะไนเตรตเข้ากับตัวรองรับคาร์บอน

9. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือลงบนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์เข้าตู้อบไล่ความชื้นให้แห้งสนิทที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.55 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมเข้าตู้อบ

10. นำภาชนะที่บรรจุใบรูปภาชนะถูกนำเข้าสู่เตาเผาแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace) จากนั้นทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน (N_2 Atmosphere) ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที ($^{\circ}C/min$) และความเร็วกการไหลของแก๊ส 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที



รูปที่ 3.56 เตาเผาแบบแนวนอนสำหรับกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

11. หลังจากทำการคาร์บอนไนเซชันแล้ว ชั่งน้ำหนักตัวอย่างปฏิกิริยาบดตัวรองรับคาร์บอนและเก็บในภาชนะปิดสนิท

3.4.2 ศึกษาปัจจัยในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยกรดหรือเบสด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและคาร์บอนไนเซชัน

1. ชั่งน้ำหนักผงไบรูปภาซีที่ผ่านการอบไล่ความชื้นจำนวน 30 กรัมใส่ปิกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร

2. นำผงไบรูปภาซีที่ชั่งไว้แล้วมาทำการคลุกผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร 60 มิลลิลิตรในปิกเกอร์จากนั้นบรรจุส่วนผสมผงไบรูปภาซีที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยากรดและเบสลงในภาชนะเทฟลอน

3. นำภาชนะเทฟลอนใส่ลงในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล จากนั้นนำถังปฏิกรณ์เข้าตู้อบ โดยใช้เงื่อนไขในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำถังปฏิกรณ์ออกจากตู้อบและนำไประบายความร้อนโดยการหล่อเย็นเพื่อให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสิ้นสุดทันที

4. หลังจากทำการไฮโดรเทอร์มัลแล้ว ตัวอย่างถูกนำมาอบเพื่อไล่ความชื้นจนแห้งในตู้อบเป็นเวลา 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นชั่งน้ำหนักตัวอย่างและเก็บตัวอย่างใส่ภาชนะปิด

5. นำตัวอย่างไบรูปภาซีที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลมาปั่นกวนในสารละลายกรด (HCl, HNO₃, H₂SO₄ และ H₃PO₄) และเบส (NaOH, KOH, Na₂CO₃ และ K₂CO₃) ที่มีความเข้มข้น 4 M เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทำการกรองและอบให้แห้ง

7. ชั่งตัวอย่างไบรูปที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลและแช่ด้วยกรดหรือเบส 10 กรัม ในปิกเกอร์

8. นำภาชนะที่บรรจุไบรูปภาซีที่ผ่านการปั่นกวนในสารละลายกรดและเบสเข้าสู่เตาเผาแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace) จากนั้นทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน (N₂ Atmosphere) ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที (°C/min) และความเร็วการไหลของแก๊ส 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

9. ทำการล้างเฉพาะตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยเบสโดยปรับให้มีค่า pH ประมาณ 7 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 M^o

10. เตรียมสารละลายโลหะไนเตรดโดยชั่งโลหะที่ใช้สำหรับสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วน 0.5 wt% ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1.5 กรัม (นิกเกิล คอปเปอร์ โคบอลต์ นิกเกิล-คอปเปอร์ไนเตรท คอปเปอร์โคบอลต์ไนเตรท และนิกเกิล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โคบอลต์ไนเตรท เพื่อศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา) ผสมโลหะไนเตรทกับน้ำปราศจากประจุ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และทำการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารบนเครื่องกวนสารละลายเป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้ละลายเข้ากัน

11. จากนั้นนำตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมไว้แล้ว 1.5 กรัม ในปิเกเจอร์ โดยมีการให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส และปั่นกวนโดยใช้แท่งแม่เหล็กเพื่อให้สารละลายกระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอนอย่างสม่ำเสมอ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

12. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เจือลงบนตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์เข้าตู้อบไล่ความชื้นให้แห้งสนิทที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส

13. นำตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่ใส่ลงในภาชนะสำหรับคาร์บอนไนเซชัน และนำภาชนะเข้าสู่เตาเผาแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace) จากนั้นทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน (N_2 Atmosphere) ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ($^{\circ}C/min$) และความเร็วการไหลของแก๊ส 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

14. หลังจากทำการคาร์บอนไนเซชันแล้ว ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนและเก็บในภาชนะปิดสนิท

3.5 การตรวจวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ

นำตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับจากไบธูปฤาษีที่ไม่ได้เติมและที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา (กรดและเบส) ไปทำการวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆดังนี้

3.5.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) (รุ่น Zeiss EVO MA10) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ โดยตัวอย่างจะต้องถูกเคลือบด้วยทองโดยใช้วิธี Sputtering ก่อนทำการวัดเพื่อให้ตัวอย่างมีพื้นผิวที่นำไฟฟ้าทำให้ได้ภาพที่คมชัดมากยิ่งขึ้น โดยในการศึกษาจะใช้ความต่างศักย์ในการเร่งอิเล็กตรอน 10 kV และกำลังขยาย 500x

3.5.2 การศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

การศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) (รุ่น SmartLab) เพื่อหาลักษณะการประกอบธาตุและสารประกอบที่มีอยู่ในตัวเร่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนชีวมวลจากไบโอรูปลานีและทำการวิเคราะห์โดยใช้โหมด Theta-2-Theta โดยใช้มุมในการสแกนตั้งแต่ 20° ถึง 90° และใช้ $\text{Cu}_{K\alpha}$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เรย์

3.5.3 การศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

การศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) บนพื้นผิวของตัวอย่างโดยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) (รุ่น Perkin Elmer Spectrum Two) และทำการวิเคราะห์โดยใช้โหมด ART สแกนในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 400 cm^{-1} ถึง 4000 cm^{-1}

3.5.4 เพื่อศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ด้วยวิธี Brunauer–Emmett–Teller (BET)

เพื่อศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ด้วยวิธี Brunauer–Emmett–Teller (BET) (รุ่น MicroActive for ASAP2460) โดยทำการวัดการดูดซับ คายซิปแก๊สไนโตรเจนของตัวอย่าง โดยในการวิเคราะห์จะใช้ตัวอย่างที่เป็นผง บรรจุลงในเซลล์แก้วที่มีลักษณะเป็นกระเปาะซึ่งก่อนทำการตรวจวัดต้องทำการกำจัดความชื้นออกก่อน

3.5.5 เพื่อศึกษาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester) ด้วยเครื่องวิเคราะห์เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์ (Gas Chromatograph with Flame Ionize detector, GC-FID)

เพื่อศึกษาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester) ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกตรวจวัดองค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์ (Gas Chromatograph with flame ionization detector, GC-FID) (รุ่น 5890 Series) โดยใช้กับคอลัมน์ Capillary แบบผสมผสานระหว่าง HP-88 ขนาด 100 มิลลิเมตร 0.25 มิลลิเมตร ฮีเลียมถูกใช้เป็นแก๊สพาหะด้วยอัตราการไหลของ 70 มิลลิลิตรต่อนาที ตั้งอุณหภูมิของหัวฉีดที่ 200 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราส่วนการแยก 75:1 ในขณะที่อุณหภูมิของเครื่องตรวจจับถูกกำหนดไว้ที่ 230°C ตัวอย่างของ 0.2 ไมโครลิตรถูกฉีดเข้าไปในเตาอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส หลังจากระยะเวลาความร้อนเป็นเวลา 2 นาทีอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นเป็น 220 องศาเซลเซียสที่อัตรา 2 องศาเซลเซียสต่อนาทีและเก็บไว้ 15 นาที เวลาในการวิเคราะห์ทั้งหมด 62 นาที ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบ FAME ถูกระบุและคำนวณจากอัตราส่วนของพื้นที่ภายใต้จุดสูงสุด

3.5.6 เพื่อศึกษาสมบัติความเสถียรต่อการออกซิเดชัน (Oxidation stability) ด้วยเครื่อง Rancimat

เพื่อศึกษาสมบัติความเสถียรต่อการออกซิเดชัน (Oxidation stability) ด้วยเครื่อง Rancimat (รุ่น 743 Rancimat) ตามมาตรฐาน EN 15751

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.7 เพื่อศึกษาสมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ด้วยเครื่อง Automatic cloud point

เพื่อศึกษาสมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ด้วยเครื่อง Automatic cloud point (รุ่น CPP 5G) ตามมาตรฐาน ASTM D2500

3.6 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

3.6.1 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน

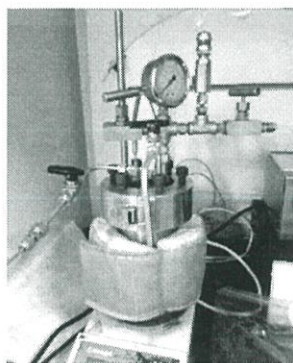
ทำการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่สังเคราะห์ได้โดยทดสอบการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียล-ไฮโดรจีเนชันของน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1. ตวงน้ำมันปาล์มไบโอดีเซล 150 มิลลิลิตร ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับที่ต้องการจำนวน 1.21 กรัม ใส่ทั้งสองส่วนลงภาชนะสเตนเลส (Autoclave) ขนาด 300 มิลลิลิตร



รูปที่ 3.57 ตวงน้ำมันปาล์มไบโอดีเซล

2. ปิดฝาเครื่องทำปฏิกิริยาให้แน่นทำการฟั่นไล่ (Purge) อากาศในภาชนะ Autoclave ออกด้วยแก๊สไนโตรเจนอย่างน้อย 3 ครั้งก่อนที่อัดความดันของแก๊สไฮโดรเจน 0.4 MPa ที่อุณหภูมิต่ำ พร้อมการปั่นกวนคงที่ที่ 200 รอบต่อนาที



รูปที่ 3.58 ทำปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ถังปฏิกรณ์ถูกให้ความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 องศาเซลเซียส และทำปฏิกิริยาจนครบเวลาที่กำหนด

4. เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาถังปฏิกรณ์ถูกลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง ปล่องแก๊สไฮโดรเจนออกเพื่อลดความดันจากนั้นจึงเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้เพื่อไปทดสอบหาสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์ (Gas Chromatograph with Flame Ionize detector, GC-FID)



รูปที่ 3.59 ทำปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์

5. ขั้นตอนและสถานะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพาร์เซียล-ไฮโดรจีเนชันตั้งแต่ข้อ 1-4 ซึ่งปัจจัยชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะชนิดเดียวและโลหะสองชนิดกับน้ำมันปาล์มไบโอดีเซล เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพมากที่สุด

3.6.2 การวิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันโดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์

การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกวิเคราะห์โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟเชื่อมต่อกับเฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบจะต้องผ่านขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง ดังนี้

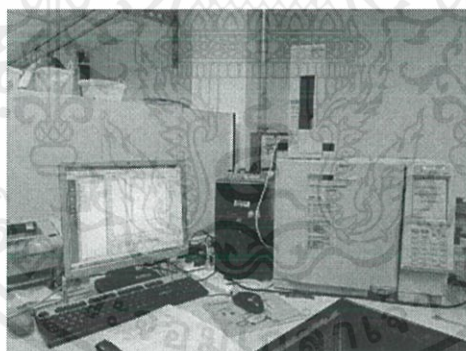
1. นำสารผสมที่เก็บออกมาจาก Autoclave จากนั้นทำการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 1300 รอบต่อนาที จนตัวเร่งปฏิกิริยาตกตะกอนลงมาและกรองเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำไปฉีดวิเคราะห์

2. ใช้ไมโครปิเปตเก็บตัวอย่างน้ำมันที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 0.1 กรัม และผสมกับโทลูอีน 10 มิลลิลิตร เพื่อนำไปฉีดวิเคราะห์



รูปที่ 3.60 เตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ GC/FID

3. ตัวอย่างปริมาณ 1 ไมโครลิตรถูกฉีดและแยกองค์ประกอบด้วยคอลัมน์ชนิด DB-Wax capillary column โดยอุณหภูมิสำหรับฉีด (Injector), อุณหภูมิของตัวตรวจจับ (Detector) และ Split ratio ถูกตั้งไว้ที่ 250, 250 องศาเซลเซียส และ 50 ตามลำดับ ส่วนอุณหภูมิของคอลัมน์ที่ใช้แยกสาร เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 40 นาที จากนั้นเพิ่มขึ้นเป็น 250 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 4 องศาเซลเซียสต่อนาที และอยู่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 10 นาที องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ถูกวิเคราะห์จากสัดส่วนของพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละพีคที่ขึ้นที่เวลาต่างๆ กัน



รูปที่ 3.61 วิเคราะห์องค์ประกอบโดยเทคนิค GC/FID

3.6.3 การวิเคราะห์สมบัติความเสถียรต่อการออกซิเดชัน (Oxidation stability) ของไบโอดีเซลที่ผ่านการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน

1. ชั่งน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน 7 กรัม ใส่ในหลอด จากนั้นใส่ท่อลงไปในหลอดโดยยึดด้วยวงแหวน พร้อมปิดฝาและพันรอบด้วยกระดาษฟรอยและพาราฟินเพื่อป้องกันอากาศเข้า และนำหลอดใส่ลงในช่องจากนั้นต่อท่อสำหรับให้แก๊สไหลผ่าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

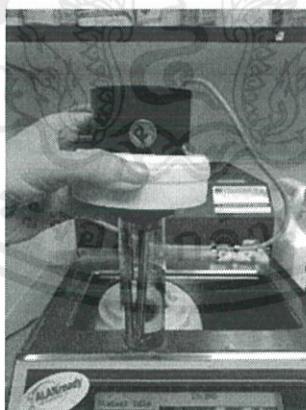


รูปที่ 3.62 วิเคราะห์สมบัติความเสถียรต่อการออกซิเดชัน

2. ทดสอบโดยตามมาตรฐาน EN 14112 เก็บตัวอย่างที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการไหลของอากาศ 10 ลิตรต่อชั่วโมง ในระหว่างการให้ความร้อนตัวอย่างสารประกอบระเหยถูกสร้างและบันทึกโดยขั้วนำไฟฟ้า

3.6.4 การวิเคราะห์สมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน

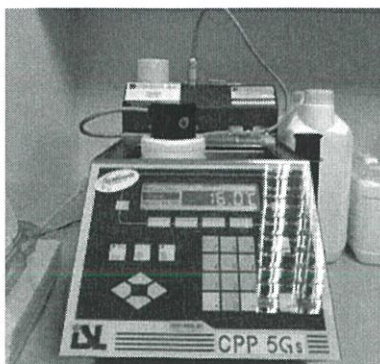
1. บรรจุน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันลงในภาชนะให้ถึงระดับที่กำหนด จากนั้นปิดฝาและนำภาชนะใส่ลงในช่อง



รูปที่ 3.63 เตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์สมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ

2. จุดขุ่น (Cloud point) เป็นพารามิเตอร์ที่ใช้ระบุความสัมพันธ์ระหว่างการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลภายใต้อากาศเย็น ภายในเวลาที่กำหนด CP ได้รับการประเมินตาม ASTM D2500

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.64 วิเคราะห์สมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ



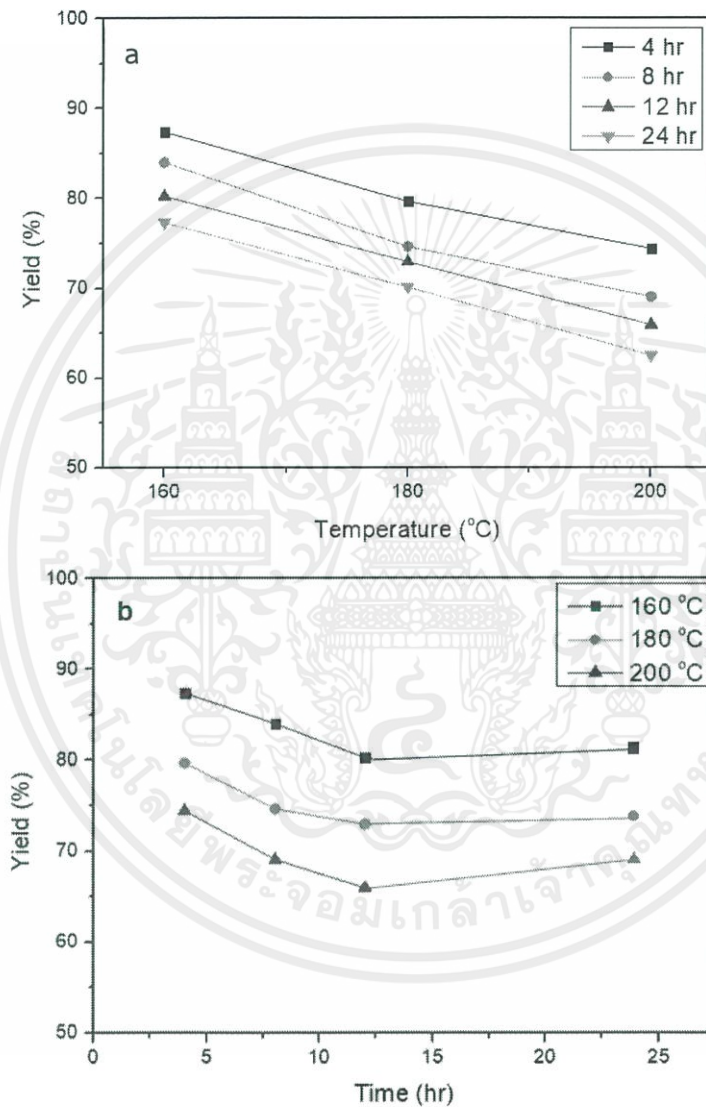
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1 การศึกษาอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

4.1.1 การศึกษาน้ำหนักของไฮโดรซาร์

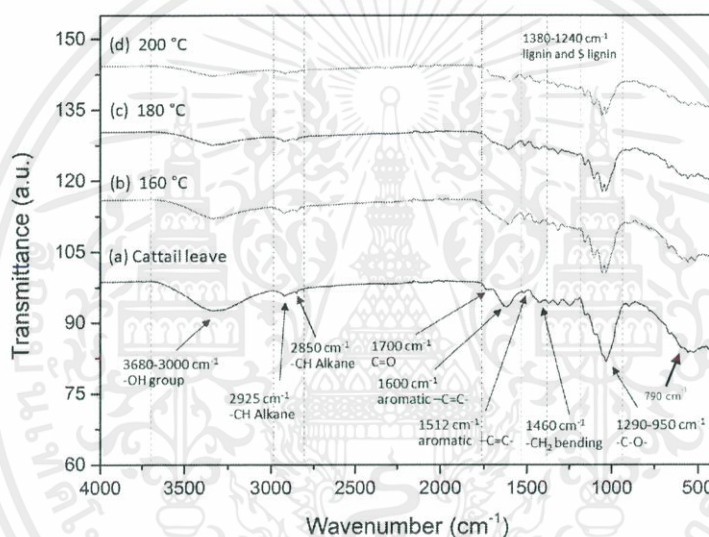


รูปที่ 4.1 ร้อยละของน้ำหนักของไบรูปภาชีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ (a) อุณหภูมิแตกต่างกัน (b) เวลาต่างกัน

จากรูปที่ 4.1 a และ b พบว่าเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลเพิ่มขึ้น ผลผลิตของไฮโดรซาร์มีแนวโน้มลดลง โดยที่อุณหภูมิในที่ใช้ทำปฏิกิริยามีผลต่อการสลายตัวของโครงสร้างไบรูปภาชีมากกว่าเวลาที่ใช้นี้เนื่องจากความร้อนทำให้โมเลกุลของน้ำสามารถแพร่เข้าไป เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำลายโครงสร้างเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสของใบธูปฤาษีได้มากขึ้น ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการแตกหักเป็นพอลิเมอร์สายสั้น โครงสร้างบางส่วนมีการสลายตัวไปเป็นทาร์และแก๊ส เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีบางส่วนกลายเป็นอะตอมของคาร์บอนผิวยังกลายเป็นส่วนสำคัญซึ่งจะส่งผลให้การสูญเสียน้ำหนักและผลผลิตคาร์บอนต่ำลง และจากรูป 4.1b ที่อุณหภูมิ 200°C เวลา 12 ชั่วโมง ส่งผลให้ไฮโดรซาร์มีผลผลิตต่ำที่สุด และเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลมากกว่า 12 ชั่วโมง ผลผลิตของไฮโดรซาร์มีการเพิ่มขึ้น เนื่องจากโครงสร้างพอลิเมอร์ที่สลายตัวไปเกิดการรีพอลิเมอเรชัน (Repolymerization) รวมตัวกันเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ที่ยาวขึ้นมีผลทำให้พื้นที่ผิวของไฮโดรซาร์ลดลง ดังรูปที่ 4.3e

4.1.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของไฮโดรซาร์

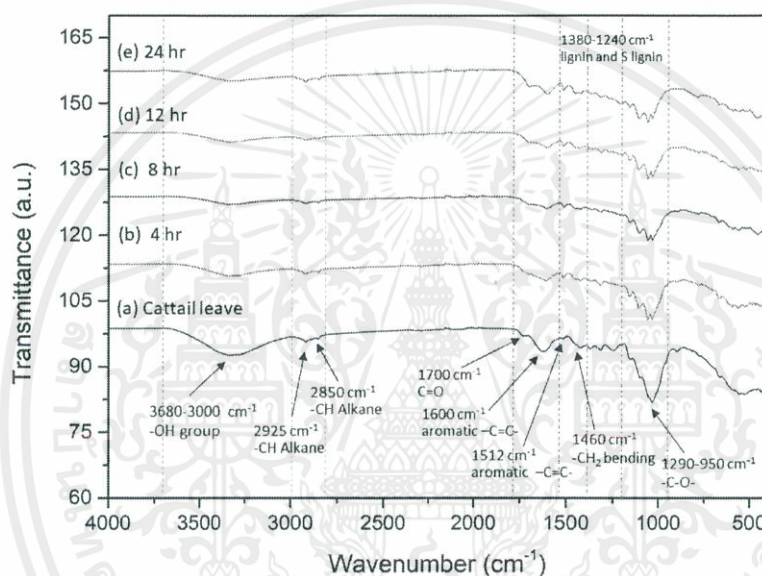


รูปที่ 4.2 กราฟ FT-IR ของใบธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ใช้เวลา 12 ชั่วโมง

รูปที่ 4.2a สเปกตรัมของใบธูปฤาษีก่อนไฮโดรเทอร์มัลและไฮโดรซาร์ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (160, 180 และ 200 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลเพิ่มมากขึ้นทำให้มีการลดลงเล็กน้อยของพีค OH-stretching ($3680-3000\text{ cm}^{-1}$) ซึ่งเป็นหรือหมู่ไฮดรอกซิลของลิกนินเนื่องจากลิกนินมีความเสถียรทางความร้อนจึงมีการสลายตัวได้เล็กน้อย และการลดลงของพีค C-H stretching (2925 และ 2850 cm^{-1}) จากการสลายตัวของ Aliphatic และมีการลดลงอย่างมากของพีคกว้างในช่วง $1290-950\text{ cm}^{-1}$ ของ C-O stretching ซึ่งเป็นการเชื่อมต่อของ C-O ของหมู่อีเทอร์ซึ่งเป็นองค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสซึ่งสามารถสลายตัวได้มากตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ภายใต้อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลแต่เซลลูโลสอาจจะต้องใช้อุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส เพื่อสลายตัวจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หมด และการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสระหว่างทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลก่อให้เกิดโครงสร้างอะโรมาติกที่พิกัด 1600, 1512, 1460 และ 790 cm^{-1} ในทางตรงกันข้ามโครงสร้างลิกนินเป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรและยังคงอยู่ในโครงสร้างไฮโดรคาร์บอนหลังจากการไฮโดรเทอร์มัล นอกจากระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลยังมีพิกัดใหม่เกิดขึ้นที่ 1700 cm^{-1} ของ C=O vibration เป็นหมู่คาร์บอกซิลิก คีโตน และอัลดีไฮด์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งเป็นปฏิกิริยาการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส โดยที่เงื่อนไขที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลที่ 200°C ทำให้องค์ประกอบเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และ ลิกนินสลายตัวมากที่สุด และทำให้พื้นผิวของไฮโดรคาร์บอนมีหมู่อะโรมาติกมากที่สุด



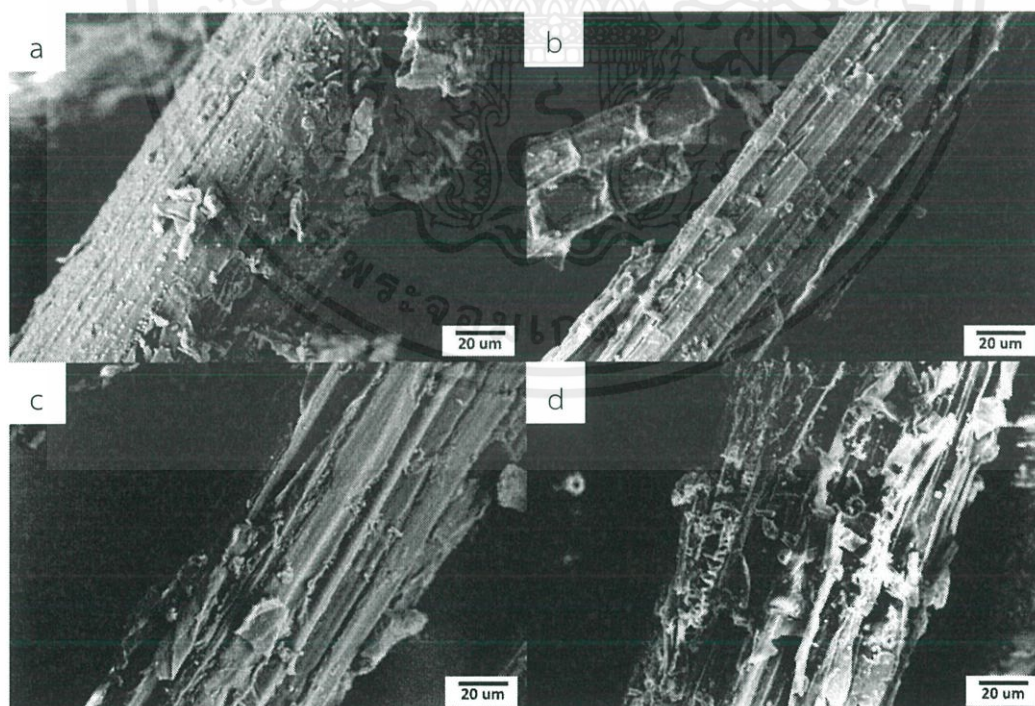
รูปที่ 4.3 กราฟ FT-IR ของใบธูปฤาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาต่างกัน

รูปที่ 4.2b สเปกตรัมของใบธูปฤาษีก่อนไฮโดรเทอร์มัลและไฮโดรคาร์บอนที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาแตกต่างกัน (4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง) พบว่าไฮโดรคาร์บอนที่ได้ประกอบไปด้วยอะโรมาติกโครงสร้างซับซ้อนที่มีออกซิเจนปริมาณมาก ในขณะที่หมู่อัลเคนมีปริมาณลดลง เนื่องจากมีการสลายตัวเล็กน้อยขององค์ประกอบเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และโครงสร้างของลิกนินบางส่วนเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลยาวนานขึ้น นอกจากนี้ยังมีปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันเกิดขึ้นระหว่างการเกิดหมู่อะโรมาติก

ตารางที่ 4.1 หมู่ฟังก์ชันของไฮโดรคาร์

Wavenumber (cm^{-1})	Functional group	Description
3680-3000	O-H stretching	Hydroxyl or carboxyl groups, alcohols from cellulose or phenols from lignin
3000-2800	C-H stretching	Aliphatic
1700	C=O stretching	Carbonyl, ester or carboxyl from cellulose and lignin
1600 and 1512	C=C stretching	Aromatic skeletal present in lignin
1380-1240	C-O stretching	Vibrations in lignin
1290-950	C-O stretching	Hemicellulose esters
1420	C-H bending	C-H deformation in lignin and carbohydrates
1060	C-O stretching	Vibrations in cellulose and hemicelluloses
860-724	C-H bend	Aromatic

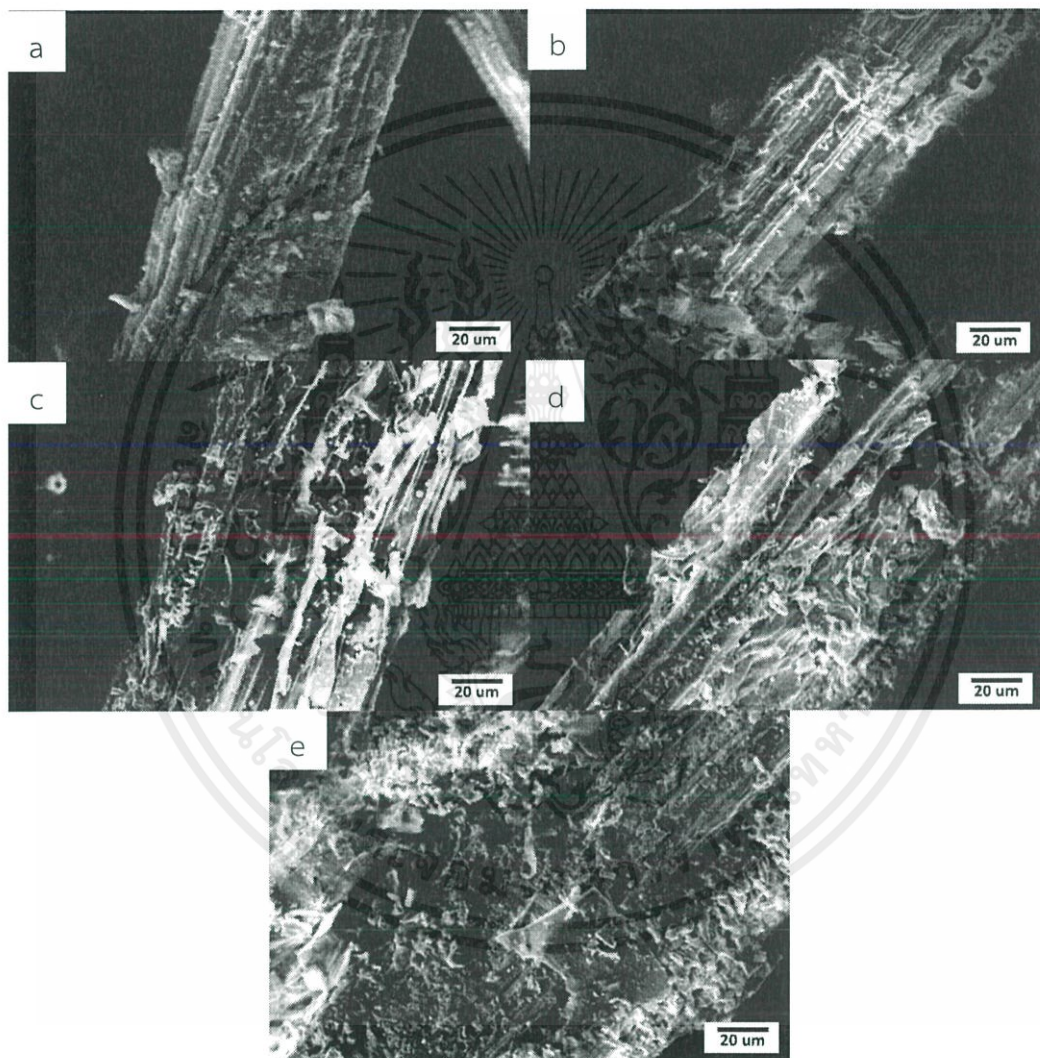
4.1.3 การศึกษาสัณฐานของไฮโดรคาร์



รูปที่ 4.4 ภาพ SEM (กำลังขยาย 500x) ของใบรูปถาชีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (a) ใบรูปถาชี, (b) 160°C, (c) 180°C, (d) 200°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าไบรอปฏาซีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิสูง 160,180 และ 200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และไบรอปฏาซีที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล รูปที่ 4.3(a) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นโครงสร้างของเส้นใยมีการแตกหักมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับไบรอปฏาซีที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยที่อุณหภูมิ 200 °C พบว่าเส้นใยถูกทำลายมากที่สุด เนื่องจากโมเลกุลของน้ำสามารถแพร่กระจายไปยังไบรอปฏาซีได้มากขึ้น และไปทำลายพันธะของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินได้ง่ายขึ้น ซึ่งส่งผลให้พื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากขึ้น



รูปที่ 4.5 ภาพ SEM (กำลังขยาย 500x) ของไบรอปฏาซีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลโดยใช้เวลาแตกต่างกัน (a) 4 hr, (b) 8 hr, (c) 12 hr และ (d) 24 hr ที่อุณหภูมิ 200 °C

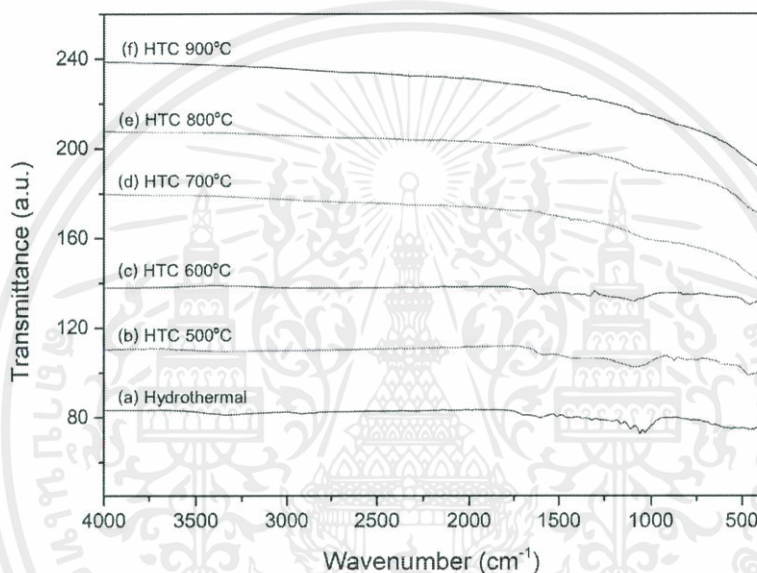
รูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าไบรอปฏาซีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 โดยใช้เวลาต่างกัน (4, 8, 12 และ 24 hr) พบว่าเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลมีผลต่อการแตกหักของเส้นใยน้อยกว่าอุณหภูมิ เนื่องจากเวลาในการทำปฏิกิริยาแตกต่างกันจะเห็นว่าโครงสร้างของเส้นใยมีการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมเล็กน้อย เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่า 12 ชั่วโมง โครงสร้างพอลิเมอร์ที่สลายตัวไปเกิดการหลอมตัวกันที่บริเวณผิวของเส้นใยทำให้พื้นที่ผิวลดลง ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าเวลา 12 ชั่วโมงเหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัล เนื่องจากทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรซ์เซชัน ทำให้เส้นใยมีการแตกหักมากที่สุด

4.2 การศึกษาอุณหภูมิของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน

4.2.1 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวรองรับคาร์บอน

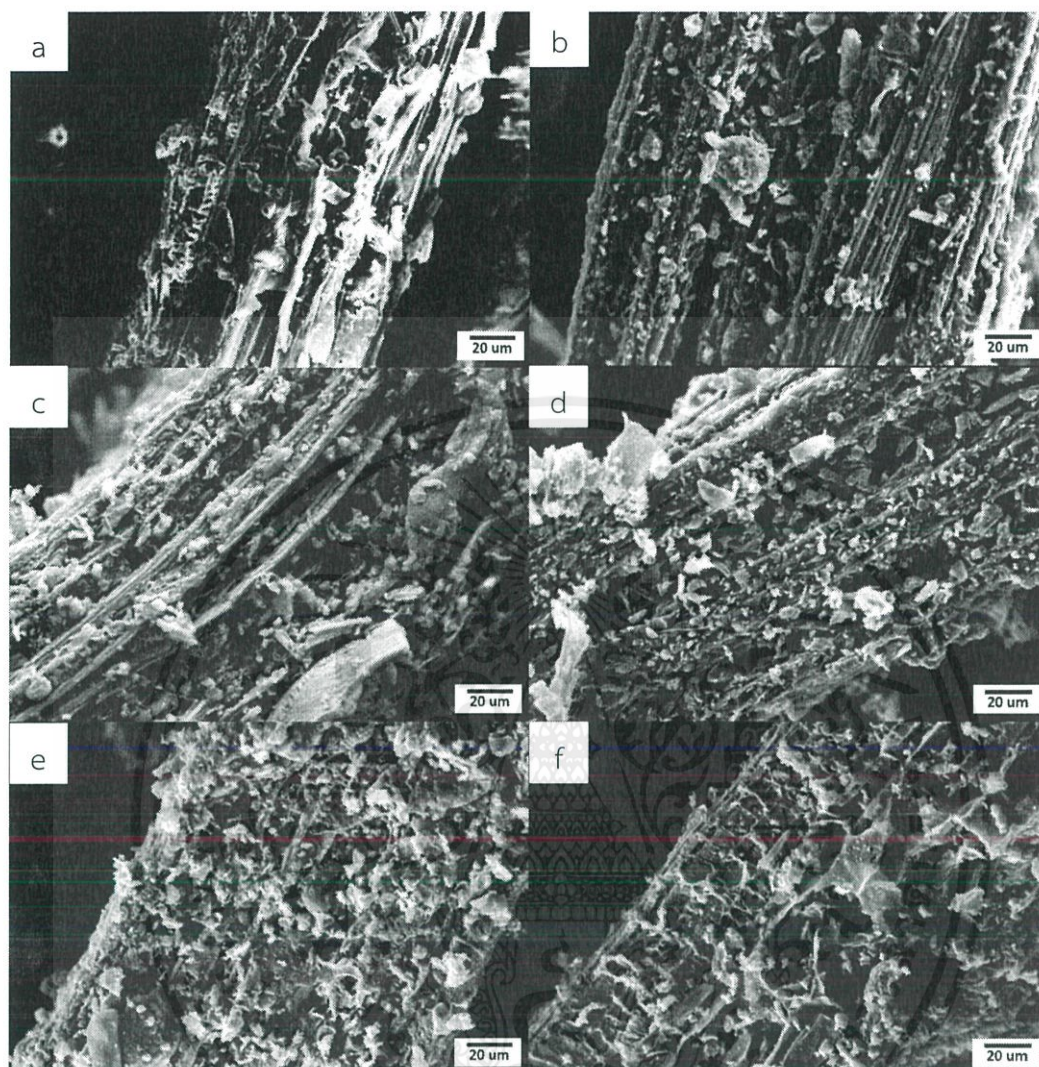


รูปที่ 4.6 กราฟ FT-IR ของของไบรูปถาซีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (a) ไบรูปถาซีที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัล, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C, (e) 800°C และ (f) 900°C เป็นเวลา 2 hr

รูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับไบรูปถาซีหลังทำการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการคาร์บอนไนเซชันเพิ่มขึ้นหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนผิวเริ่มมีการสลายตัวไปเมื่อเปรียบเทียบกับไบรูปถาซีก่อนคาร์บอนไนเซชัน เมื่อทำการคาร์บอนไนเซชันตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่าโครงสร้างเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินสลายตัวไปจนหมด เกิดหมู่อะโรมาติกที่บริเวณพื้นผิว เนื่องจากองค์ประกอบทาร์จากเฮมิเซลลูโลสและสารระเหยต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และน้ำถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของคาร์บอนทำให้เกิดรูพรุนขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โครงสร้างมีความเป็นคาร์บอนมากที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 การศึกษาสัณฐานของตัวรองรับคาร์บอน



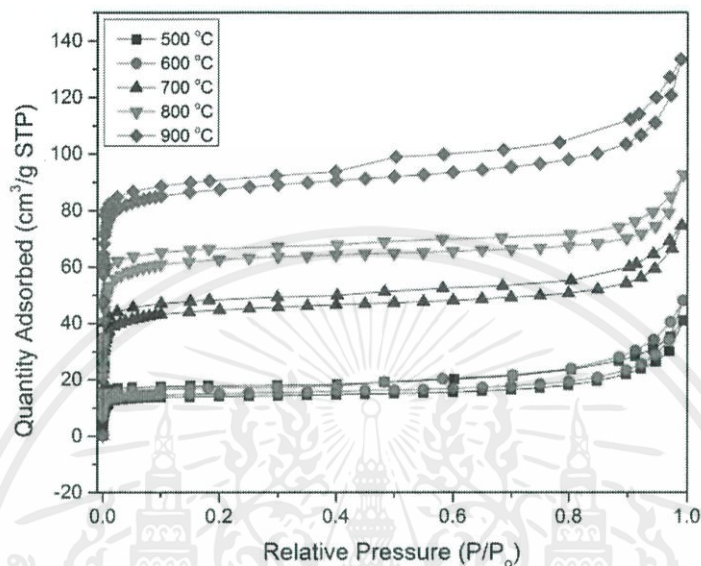
รูปที่ 4.7 ภาพ SEM (กำลังขยาย 500x) ของไบธูปลาซีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (a) ไบธูปลาซีที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัล, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C, (e) 800°C และ (f) 900°C เป็นเวลา 2 hr

รูปที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่าไบธูปลาซีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการคาร์บอนไนเซชันเพิ่มขึ้นทำให้คาร์บอนมีการแตกหักมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับไบธูปลาซีก่อนคาร์บอนไนเซชัน รูปที่ 4.7(a) เนื่องจากความร้อนทำให้สารระเหยต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และน้ำจะถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของคาร์บอนทำให้เกิดรูพรุนขึ้น และพบว่าที่อุณหภูมิคาร์บอนไนเซชันมากกว่า 700 องศาเซลเซียส คาร์บอนเริ่มมีการแตกหักมากขึ้น โดย

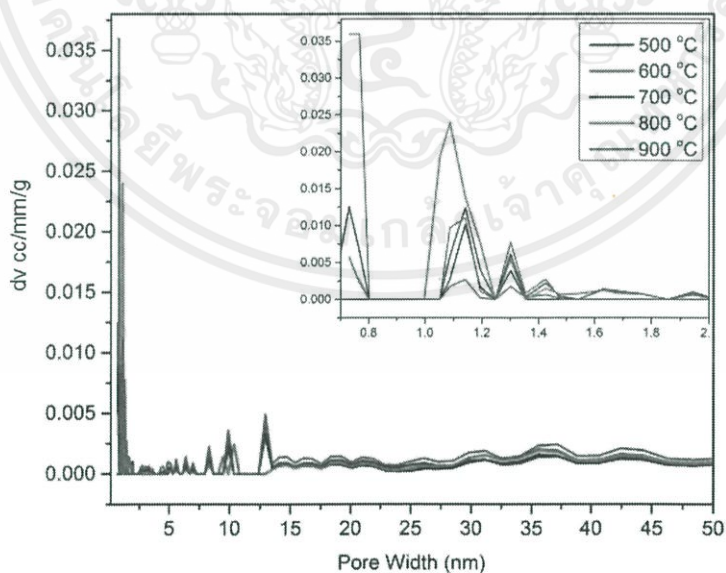
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โครงสร้างมีการแตกหักมากที่สุด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากที่สุด

4.2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วย N₂ adsorption-desorption



รูปที่ 4.8 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของไบรูปถาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน



รูปที่ 4.9 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของไบรูปถาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไอโซเทอมการดูดซับสามารถให้ข้อมูลเชิงคุณภาพเกี่ยวกับกระบวนการดูดซับและขอบเขตของพื้นที่ผิว จากรูปที่ 4.8 แสดงไอโซเทอมการดูดซับถูกคำนวณโดยวิธี Brunauer Emmett Teller method (BET) ถูกวัดที่ -196 องศาเซลเซียส ในช่วงความดันสัมพัทธ์ในช่วง 10^{-6} –0.999 ของคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าเป็นไอโซเทอมการดูดซับประเภทที่ 1 (Type I) ซึ่งเป็นไอโซเทอมการดูดซับของวัสดุที่มีรูพรุนแบบไมโคร (>2 nm) เนื่องจากปริมาณของไนโตรเจนที่ดูดซับได้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแม้ในระดับความดันต่ำกว่า 0.1 ลักษณะของวัสดุ Microporous และประเภทที่ 4 (Type IV) หรือรูพรุนแบบเมโซ (2-50 nm) ดังแสดงในรูปที่ 4.8 เนื่องจากการดูดซับไนโตรเจนของรูพรุนแบบไมโครพอร์เข้าสู่สมดุลช่วงความดันสัมพัทธ์ตั้งแต่ 10^{-6} – 10^{-4} ซึ่งเป็นการดูดซับของรูพรุนแบบไมโคร และเมื่อความดันสัมพัทธ์เพิ่มมากขึ้นจะเกิดลูปฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) หมายถึงการเกิดรูพรุนแบบเมโซ ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 4.9 แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนพบว่าวัสดุคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันมีปริมาณรูพรุนแบบไมโครมากกว่าเมโซ และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เกิดรูพรุนแบบไมโครและเมโซเพิ่มขึ้น โดยการกระจายตัวของรูพรุนแบบซูเปอร์ไมโคร (Supermicropore) ในช่วง 1-1.2 nm และรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า 0.8 (Ultramicropore) มากที่สุด และมีปริมาณการกระจายตัวของรูพรุนแบบเมโซเล็กน้อยในช่วง 9.5-10.5 nm และ 12.5-13.5 nm จากรูปที่ 4.5 เมื่ออุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันสูงขึ้นไอโซเทอมการดูดซับจะสูงขึ้นเนื่องจากมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากขึ้นตามลำดับ โดยเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันคือ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่าพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากที่สุด

ตารางที่ 4.2 แสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน

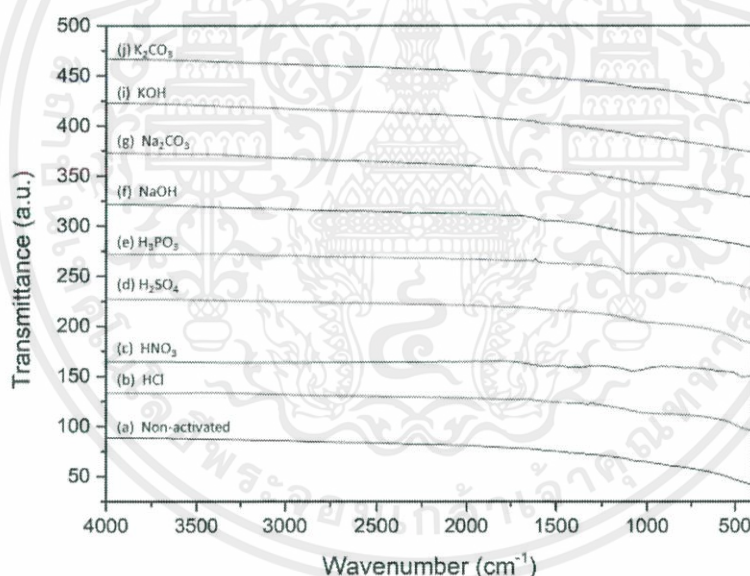
Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D (nm)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
CL-500	41	3.97	0.023	0.018	0.041
CL-600	45	4.07	0.026	0.019	0.045
CL-700	132	2.81	0.061	0.032	0.093
CL-800	183	2.52	0.090	0.026	0.116
CL-900	256	2.70	0.121	0.052	0.173

จากตารางที่ 4.2 แสดงพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนเฉลี่ย ปริมาตรรูพรุนแบบไมโคร ปริมาตรรูพรุนแบบเมโซ (คำนวณจากผลต่างของปริมาตรรูพรุนทั้งหมดและปริมาตรรูพรุนแบบไมโคร) และปริมาตรเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปทรงทั้งหมด ของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 2 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับคาร์บอนจากไบธูปลาซี (CL carbon support) ที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิสูงขึ้นพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนเฉลี่ย ปริมาตรรูพรุน มีแนวโน้มสูงขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิมีผลทำให้โครงสร้างมีการแตกหักมากขึ้น องค์ประกอบของทาร์ สารระเหย หรืออะตอมคาร์บอนหลุดออกไปทำให้เกิดเป็นโพรงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวรองรับคาร์บอน โดยที่ตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงมีขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุนพื้นที่ผิวสูงถึง $256 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ มีปริมาตรรูพรุนขนาด $0.173 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ปริมาตรรูพรุนแบบไมโคร $0.121 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ และปริมาตรรูพรุนแบบเมโซ $0.052 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

4.3 การศึกษาชนิดสารละลายกรดและเบสต่อกระบวนการกระตุ้นทางเคมี

4.3.1 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของตัวรองรับคาร์บอน

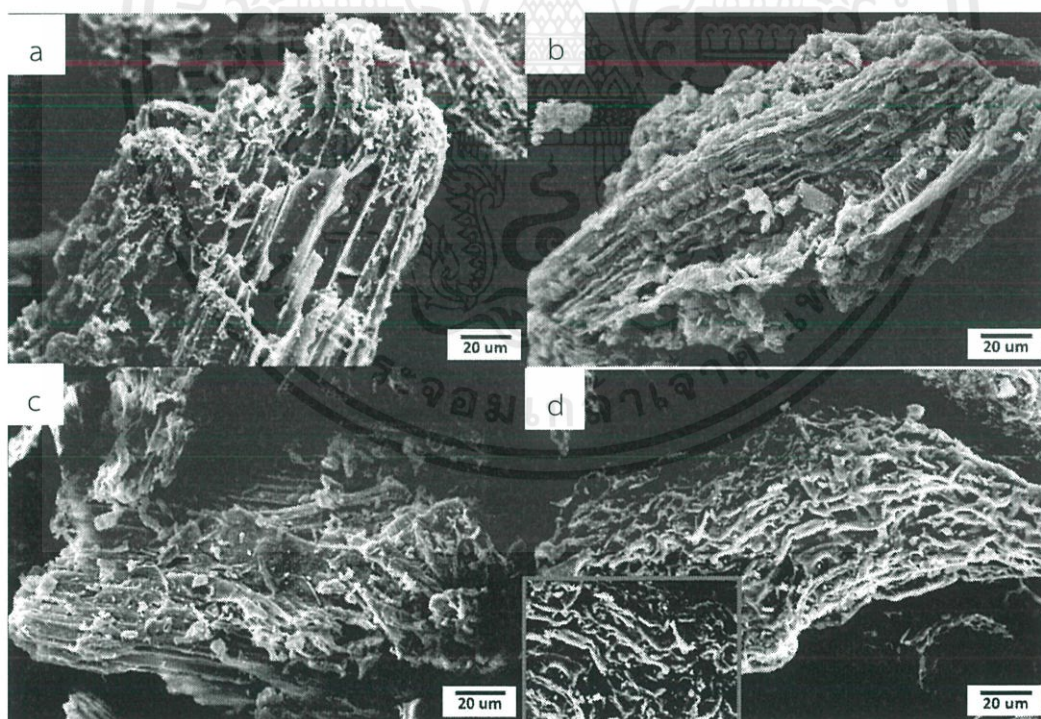


รูปที่ 4.10 กราฟ FT-IR ของของไบธูปลาซี a) ไม่ได้ผ่านกระบวนการกระตุ้นทางเคมี และผ่านการกระตุ้นทางเคมีด้วยสารละลายกรด (b) HCl, (c) HNO₃, (d) H₂SO₄, (e) H₃PO₄ และเบส (f) NaOH, (g) Na₂CO₃, (h) KOH, (i) K₂CO₃ ความเข้มข้น 4 M ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 hr

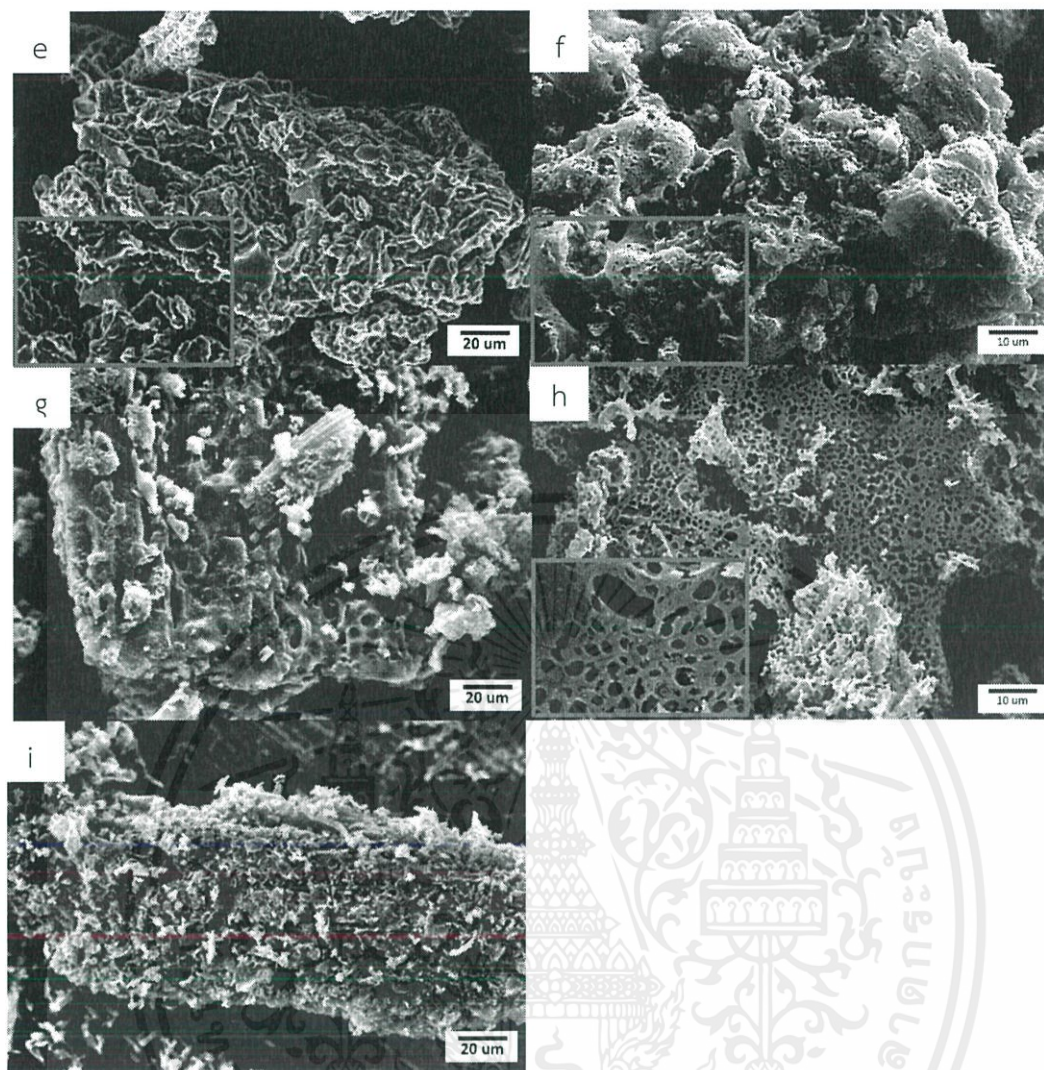
รูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นทางเคมี ที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ได้คาร์บอนไนเซชัน พบว่าเมื่อทำการกระตุ้นตัวรองรับด้วยสารเคมีกรดและเบส พบว่าหมู่ฟังก์ชันบนผิวมีการสลายตัวไป เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จนหมด การกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดสามารถปรับปรุงโครงสร้างรูพรุนของคาร์บอนได้ ไฮโดรซาร์ถูกทำให้มีความเป็นกรด เกิดการแตกออกของการเชื่อมของไกลโคซิดิกในโพลีแซ็กคาไรด์โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และเกิดการแยกออกของ α และ β -aryl ether ของโครงสร้างลิกนินสลายตัวไปอยู่ในรูปแก๊ส สารระเหย และผลิตภัณฑ์ละลายน้ำได้ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดทำให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันซึ่งทำรูพรุนเกิดขึ้น โดยตัวรองรับที่กระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกและกรดซัลฟิวริกทำให้หมู่ฟังก์ชันเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินมีการสลายตัวไปจนหมด ในทางตรงกันข้ามตัวรองรับที่กระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดไนตริกและไฮโดรคลอริกยังคงเหลือหมู่ฟังก์ชันของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลสและลิกนิน และตัวรองรับที่กระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเบสทำให้ตัวรองรับพบว่าโครงสร้างเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินสลายตัวไปจนหมด โดยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะเกิดหมู่ (-OK) ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวคาร์บอนและเปลี่ยนเป็นหมู่ (-OH) เมื่อทำการชะล้างด้วยน้ำหลังจากทำการกระตุ้นโดยปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออน และทำให้เกิดการสร้างช่องว่างจากการที่ K^+ ถูกชะล้างออกจากภายในรูพรุนทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชัน เช่น -OH เป็นจำนวนมากทำให้พื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน

4.3.2 การศึกษาสัณฐานของตัวรองรับคาร์บอน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

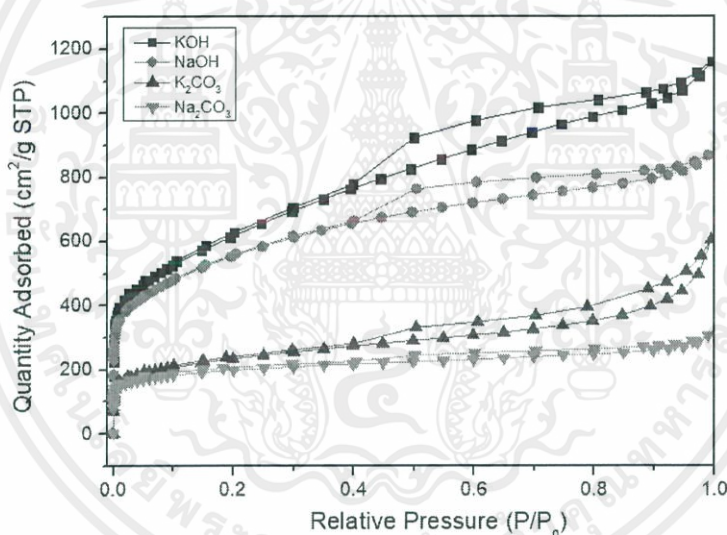


รูปที่ 4.11 ภาพ SEM (กำลังขยาย 500x) ของ (a) คาร์บอนที่ไม่ถูกกระตุ้นทางเคมี และคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยกรด (b) HCl, (c) HNO₃, (d) H₂SO₄, (e) H₃PO₄ และเบส (f) NaOH, (g) Na₂CO₃, (h) KOH, (i) K₂CO₃ ด้วยความเข้มข้น 4 M ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 h

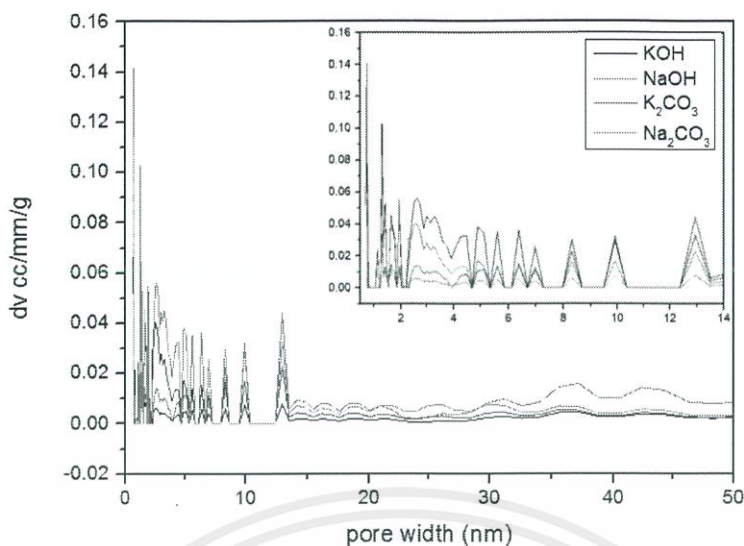
รูปที่ 4.11 จากการศึกษาลักษณะพื้นฐานของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นทางเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรด (b-e) และเบส (f-i) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าการกระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดและเบสมีผลทำให้คาร์บอนมีความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ได้กระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดและเบสเนื่องจากสารเคมีที่ใช้สามารถเข้าไปแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างของไฮโดรซาร์และทำให้องค์ประกอบอินทรีย์บางชนิดบนผิวไฮโดรซาร์สลายตัวออกไประหว่างกระบวนการคาร์บอนไนเซชันทำให้เปิดโครงสร้างรูพรุนได้เพิ่มขึ้น โดยตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเบสมีผลทำให้เกิดความเป็นรูพรุนมากกว่าการกระตุ้นด้วยสารละลายกรด ซึ่งการกระตุ้นด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่งผลให้ตัวรองรับคาร์บอนมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากที่สุด เนื่องจากโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอเนตเกิดการระเหยของไอน้ำ ทำให้เกิดกระบวนการกระตุ้นด้วยไอน้ำ ส่งผลให้เกิดคาร์บอนที่มีโครงสร้างมีรูพรุนสูงลักษณะคล้ายฟองน้ำและรูพรุนเชื่อมต่อกันแบบสามมิติ รองลงมาคือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมคาร์บอเนต และโซเดียมคาร์บอเนต ตามลำดับ ส่วนคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดฟอสฟอริกมีพื้นที่ผิวเพิ่มมากที่สุดแต่น้อยกว่าตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเบส เนื่องจากตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดมีโครงสร้างเปลี่ยนไปจากที่ไม่ได้กระตุ้นเพียงเล็กน้อยและเส้นใยไม่มีการแตกหัก ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยากรดและเบสบางชนิดเท่านั้นที่มีผลต่อโครงสร้างและความเป็นรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอน และขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่น เช่น ชนิด องค์ประกอบของชีวมวล และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชัน

4.3.3 ผลการวิเคราะห์ด้วย N_2 adsorption-desorption



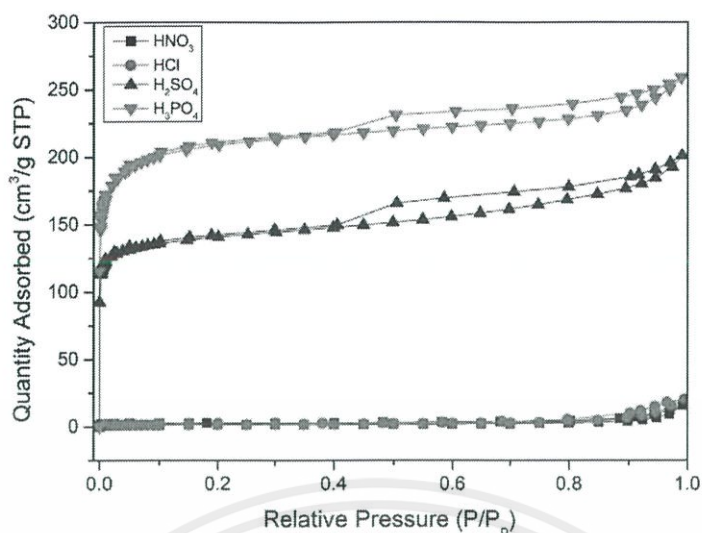
รูปที่ 4.12 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของไบโอชาร์ที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยเบสชนิดแตกต่างกัน



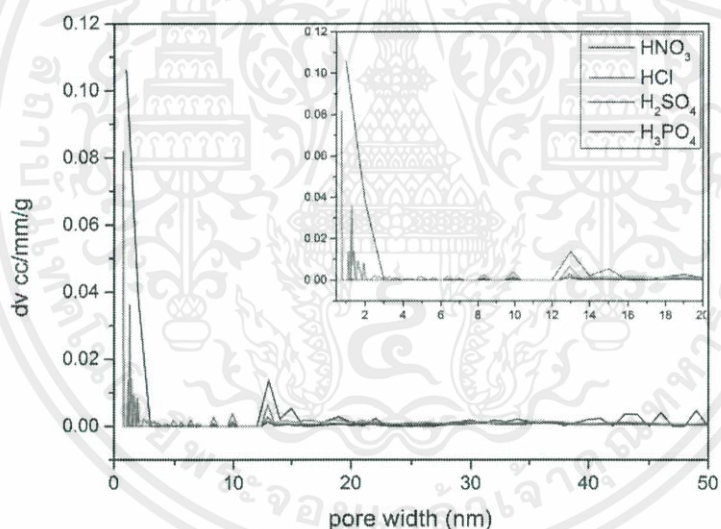
รูปที่ 4.13 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของไบรูปลาซีผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยเบสชนิดแตกต่างกัน

ไอโซเทอมการดูดซับสามารถให้ข้อมูลเชิงคุณภาพเกี่ยวกับกระบวนการดูดซับและขอบเขตของพื้นที่ผิว จากรูปที่ 4.12 แสดงไอโซเทอมการดูดซับถูกคำนวณโดยวิธี Brunauer Emmett Teller method (BET) ที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ในช่วงความดันสัมพัทธ์ในช่วง 10^{-6} – 0.999 ของคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) และโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับที่กระตุ้นด้วยเบส มีไอโซเทอมการดูดซับประเภทที่ 4 รูพรุนแบบเมโซหรือรูพรุนขนาดกลาง (meso porous) มีขนาดรูพรุน 2 – 50 nm เนื่องจากการดูดซับไนโตรเจนที่ความดันสัมพัทธ์ 0.4 มีลูปฮิสเตอร์เรซิส (Hysteresis loop) เกิดขึ้น พบว่าตัวรองรับที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) มีพื้นที่ภายในรูปลูกว้าง หมายถึงมีปริมาตรรูพรุนแบบเมโซมาก ในทางตรงกันข้ามโพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) และโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) มีปริมาตรรูพรุนแบบเมโซน้อยเนื่องจากมีพื้นที่ภายในรูปลูกแคบ นอกจากนี้ยังพบรูพรุนแบบไมโครเล็กน้อยเนื่องจากการดูดซับไนโตรเจนเพิ่มอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์น้อยกว่า 0.1 จากรูปที่ 4.13 แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนโดยวิธี DFT method และตัวรองรับที่กระตุ้นด้วย พบว่าตัวรองรับที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยสารละลายเบสทุกชนิดมีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนแบบเมโซมากกว่าไมโคร โดยการกระจายตัวของรูพรุนแบบซูเปอร์ไมโคร (Supermicropore) ในช่วง 0.8 – 2 nm และอาจพบรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า 0.8 (Ultramicropore) และมีปริมาณการกระจายตัวของรูพรุนแบบเมโซที่มีขนาดเล็กในช่วง 2 – 10.37 nm 12.35 – 13.49 nm และการกระจายตัวของขนาดรูพรุนแบบเมโซที่มีขนาดใหญ่ในช่วง 13.61 – 62.70 nm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.14 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของโพลิเมอร์รูพรุนที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยกรดชนิดแตกต่างกัน



รูปที่ 4.15 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของโพลิเมอร์รูพรุนที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยเบสชนิดแตกต่างกัน

ไอโซเทอมการดูดซับสามารถให้ข้อมูลเชิงคุณภาพเกี่ยวกับกระบวนการดูดซับและขอบเขตของพื้นที่ผิว จากรูปที่ 4.14 แสดงไอโซเทอมการดูดซับถูกคำนวณโดยวิธี Brunauer Emmett Teller method (BET) ถูกวัดที่ -196 องศาเซลเซียส ในช่วงความดันสัมพัทธ์ในช่วง 10^{-6} – 0.999 ของคาร์บอนที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดไนตริก (HNO₃) กรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) และกรดฟอสฟอริก (H₃PO₄) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับที่กระตุ้นด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และกรดไนตริก (HNO₃) มีไอโซเทอมการดูดซับประเภทที่ 3 รูพรุนขนาดใหญ่ (Macro porous) มีขนาดรูพรุนมากกว่า 50 nm ไม่สามารถเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตรวจสอบได้จากการคำนวณการกระจายตัวของขนาดรูพรุนโดยวิธี DFT method และตัวรองรับที่กระตุ้นด้วยกรดซัลฟิวริกและฟอสฟอริกมีไอโซเทอมการดูดซับประเภทที่ 1 (Type I) ซึ่งเป็นไอโซเทอมการดูดซับของวัสดุที่มีรูพรุนแบบไมโคร (>2 nm) และประเภทที่ 4 (Type IV) หรือรูพรุนแบบเมโซ (2-50 nm) ดังแสดงในรูปที่ 4.5 เนื่องจากการดูดซับไนโตรเจนของรูพรุนแบบไมโครพอร์เข้าสู่สมดุลช่วงความดันสัมพัทธ์ตั้งแต่ 10^{-6} - 10^{-4} ซึ่งเป็นการดูดซับของรูพรุนแบบไมโคร และเมื่อความดันสัมพัทธ์เพิ่มมากขึ้นจนถึง 0.4 จะเกิดลูปฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ที่มีพื้นที่ภายในลูปแคบ หมายถึงการเกิดรูพรุนแบบเมโซเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 4.15 แสดงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนพบว่าตัวรองรับที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกมีปริมาณรูพรุนแบบไมโครมากกว่าเมโซ โดยการกระจายตัวของรูพรุนแบบซูเปอร์ไมโคร (Supermicropore) ในช่วง 0.81-2 nm และอาจพบรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า 0.8 (Ultramicropore) แต่ไม่สามารถคำนวณได้โดยวิธีการ DFT method และมีปริมาณการกระจายตัวของรูพรุนแบบเมโซเล็กน้อยในช่วง 6.2-10.29 nm และ 12.43-22.97 nm

ตารางที่ 4.3 แสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีด้วยสารละลายกรดและเบส

Sample	S_{BET} (m^2/g)	D (nm)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{total} (cm^3/g)
CL-KOH	2162	3.07	0.273	1.360	1.663
CL-NaOH	1883	2.69	0.427	0.842	1.269
CL-K ₂ CO ₃	777	3.56	0.184	0.510	0.694
CL-Na ₂ CO ₃	651	2.57	0.228	0.190	0.418
CL-H ₃ PO ₄	624	2.43	0.290	0.088	0.378
CL-H ₂ SO ₄	423	2.71	0.183	0.103	0.286
CL-HCl	5.0	13.66	0.001	0.016	0.017
CL-HNO ₃	4.7	9.04	0.001	0.010	0.011
CL-900	256	2.70	0.121	0.052	0.173

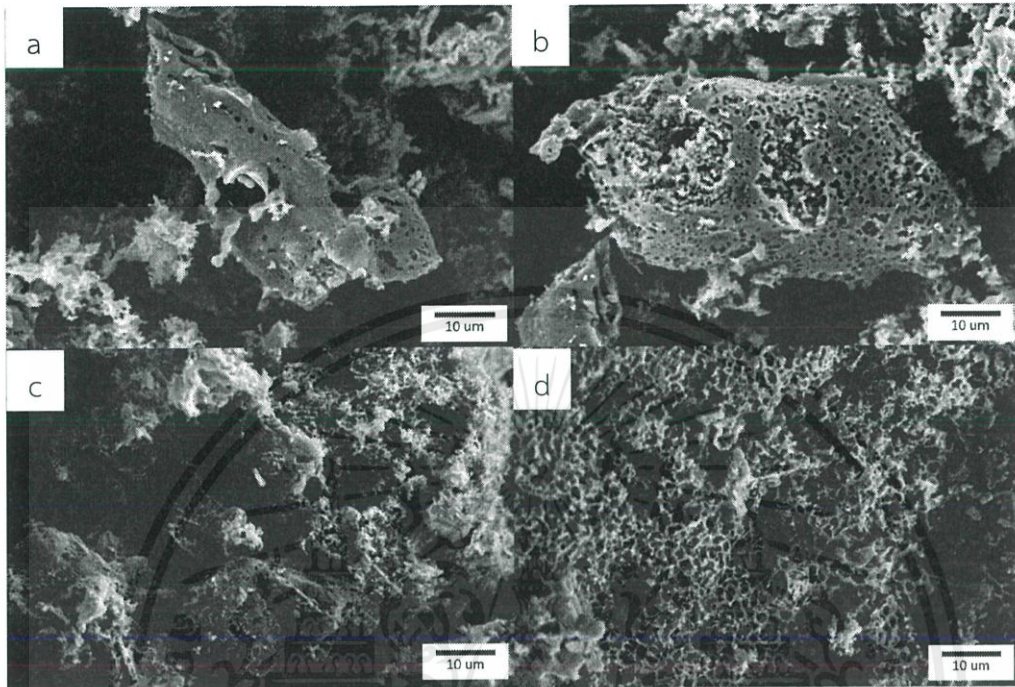
จากตารางที่ 4.3 เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ากรดฟอสฟอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่มีประสิทธิภาพที่ดีเนื่องจากสามารถเพิ่มพื้นที่ผิว BET และปริมาตรรูพรุนได้สูงสุด $624 m^2 g^{-1}$ และ $0.378 cm^3 g^{-1}$ ตามลำดับ นอกจากนี้กรดฟอสฟอริกสามารถพัฒนารูพรุนแบบไมโครได้มากที่สุด โดยที่กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดไนตริก (HNO₃) และกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) ถูกจำแนกเป็นกรดแก่พิจารณาจากค่าคงที่ไอออนไนซ์ (K_a) ในขณะที่กรดฟอสฟอริกเป็นกรดอ่อน โดยที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กรดแก่จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรซาร์ ทำให้เกิดสารระเหยที่สามารถแพร่กระจายอย่างรวดเร็วออกจากพื้นผิวของอนุภาคในระหว่างกระบวนการกระตุ้น นอกจากนี้ยังมีบางส่วนกลายเป็นอะตอม ส่งผลให้เมื่อกระตุ้นด้วยสารละลายกรดแก่ เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดไนตริก (HNO₃) และกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) พื้นที่ผิว BET และปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนลดลงน้อยกว่ากระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก ในทางตรงกันข้ามตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยกรดไนตริกและไฮโดรคลอริกมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนน้อยกว่าตัวรองรับที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้นเนื่องจากกรดไนตริกหรือกรดไฮโดรคลอริกอาจจะต้องใช้อุณหภูมิอื่นในการกระตุ้นเพื่อให้กรดสามารถเกิดปฏิกิริยาบนผิวไฮโดรซาร์ได้ดี นอกจากนี้ตัวรองรับที่กระตุ้นด้วยสารละลายเบสสามารถทำให้เกิดรูพรุนแบบเมโซได้มากกว่าแบบรูพรุนแบบไมโคร และตัวรองรับมีพื้นที่ผิวมากกว่ากระตุ้นด้วยกรด จากการทดลองพบว่าตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมากถึง 2162 m² g⁻¹ และ 1.663 cm³ g⁻¹ ตามลำดับ เนื่องจากในระหว่างการกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะมีปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยไอน้ำ (Stream activation) ทำให้เกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ระหว่างแก๊สออกซิไดซ์กับสารระเหยที่ตกค้างอยู่ในถ่านซาร์และอะตอมคาร์บอน ทำให้มีการพัฒนารูพรุนเกิดขึ้นในการกระตุ้นด้วยไอน้ำ ทำให้ได้ตัวรองรับที่ความเป็นรูพรุนสูงกว่ากระตุ้นด้วยโพแทสเซียมคาร์บอเนตและโซเดียมคาร์บอเนต นอกจากนี้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมคาร์บอเนตมีความสามารถในการพัฒนาความเป็นรูพรุนได้สูงกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมคาร์บอเนตเนื่องจากโพแทสเซียมไอออนสามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรซาร์ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่าโซเดียมไอออน

4.4 การศึกษาอุณหภูมิในการกระตุ้นตัวรองรับคาร์บอนด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

4.4.1 การศึกษาสัณฐานของตัวรองรับคาร์บอน



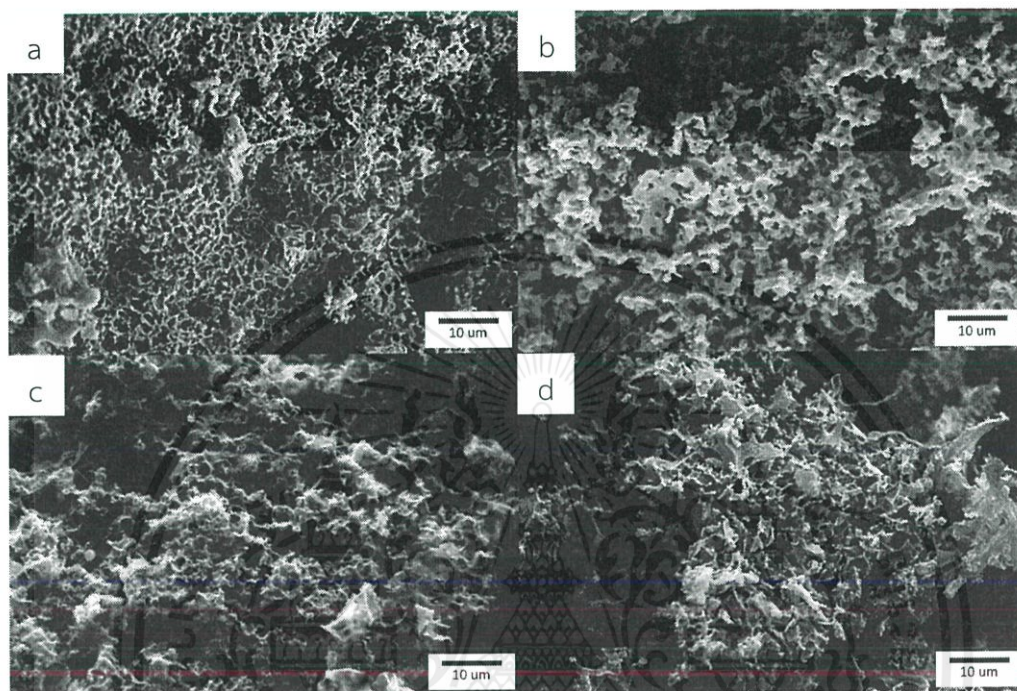
รูปที่ 4.16 ภาพ SEM (กำลังขยาย 1000x) ของคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4 M ที่อุณหภูมิ (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C และ (d) 900°C เป็นเวลา 2 h

รูปที่ 4.16 พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการกระตุ้นตัวรองรับจากไบรูปถาซีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 600°C ถึง 900°C แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างมีรูพรุนเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ 600°C (รูปที่ 4.16a) ที่มีรูพรุนเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มจนถึง 900°C (รูปที่ 4.16d) พบว่ารูพรุนมีการเชื่อมต่อกันคล้ายฟองน้ำ เนื่องจากในระหว่างกระบวนการกระตุ้นโมเลกุล K_2CO_3 และ K_2O เกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวเกลือโพแทสเซียมก่อให้เกิดปฏิกิริยากับคาร์บอนที่นำไปสู่การก่อตัวของ K และ CO รูพรุนจะเริ่มมีการขยายตัวเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการกระตุ้นสูงขึ้นจาก 700°C ถึง 900°C และอาจเป็นเพราะที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการหลอมเหลวของ K_2CO_3 และ K_2O รวมทั้งไอระเหยของ K^+ มีพลังงานจลน์ในการเคลื่อนที่ที่สูงขึ้นส่งผลให้เร่งกระบวนการขยายรูพรุนให้เกิดการเชื่อมต่อแบบสามมิติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อตัวรองรับคาร์บอน

4.5.1 การศึกษาสัณฐานของตัวรองรับคาร์บอน

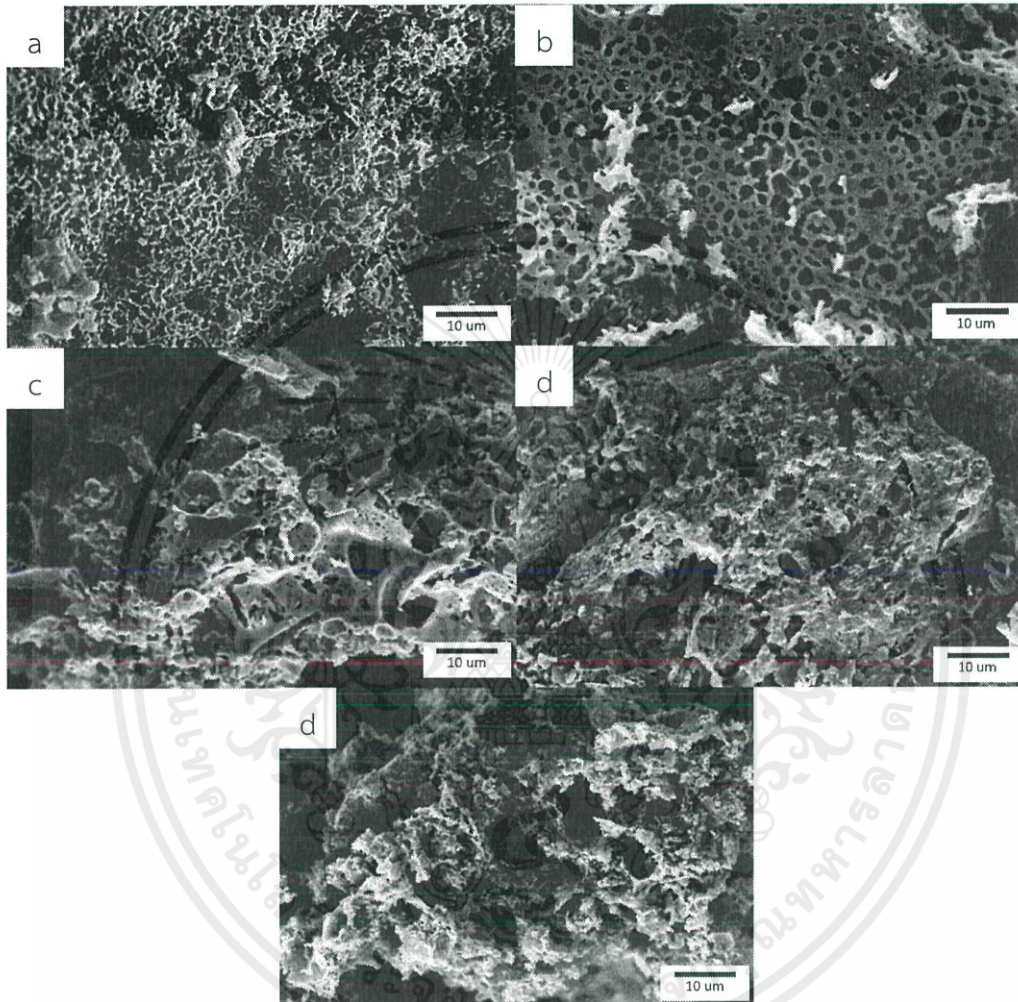


รูปที่ 4.17 ภาพ SEM (กำลังขยาย 1000x) ของคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น (a) 4 M, (b) 6 M, (c) 8 M และ (d) 10 M ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 h

รูปที่ 4.17 พบว่าการกระตุ้นทางเคมีด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น (a) 4 M, (b) 6 M, (c) 8 M และ (d) 10 M ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 h แสดงให้เห็นว่า ที่ความเข้มข้น 4 M (รูปที่ 4.17a) มีจำนวนไอออนโพแทสเซียมมากพอที่ทำให้เกิดกระบวนการขยายขนาดรูพรุนแบบไมโครให้มีขนาดใหญ่ก่อตัวเป็นรูพรุนแบบเมโซมากกว่าที่จะเกิดรูพรุนแบบไมโครบนพื้นผิวภายนอก แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มากกว่า 6 M (รูปที่ 4.17b) ทำให้โครงสร้างมีรูพรุนแบบเมโซมีการแตกหัก เกิดการยุบของผนังรูพรุนและสูญเสียพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีไอออนของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จำนวนมากขึ้นทำให้เกิดออกซิเดชันบริเวณรูพรุนได้มาก

4.6 การศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อตัวรองรับคาร์บอน

4.6.1 การศึกษาสัณฐานของตัวรองรับคาร์บอน



รูปที่ 4.18 ภาพ SEM (กำลังขยาย 1000x) ของคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 4 M ที่เหลือจากการแช่ครั้งที่ (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 และ (e) 5 ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 h

รูปที่ 4.18 พบว่าการกระตุ้นทางเคมีด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 4 M ที่เหลือจากการแช่ครั้งที่ (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 และ (e) 5 ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 2 h แสดงให้เห็นว่า ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการแช่ด้วยสารละลายในครั้งที่ 1 และ 2 (รูปที่ 4.18a และ 4.18b) มีรูพรุนมากที่สุด และเมื่อแช่ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในครั้งที่ 3, 4 และ 5 จะเห็นว่า โครงสร้างของคาร์บอนเกิดรูพรุนได้น้อย เนื่องจากสารละลายที่เหลือจากการแช่ในครั้งที่ 2 มีการ

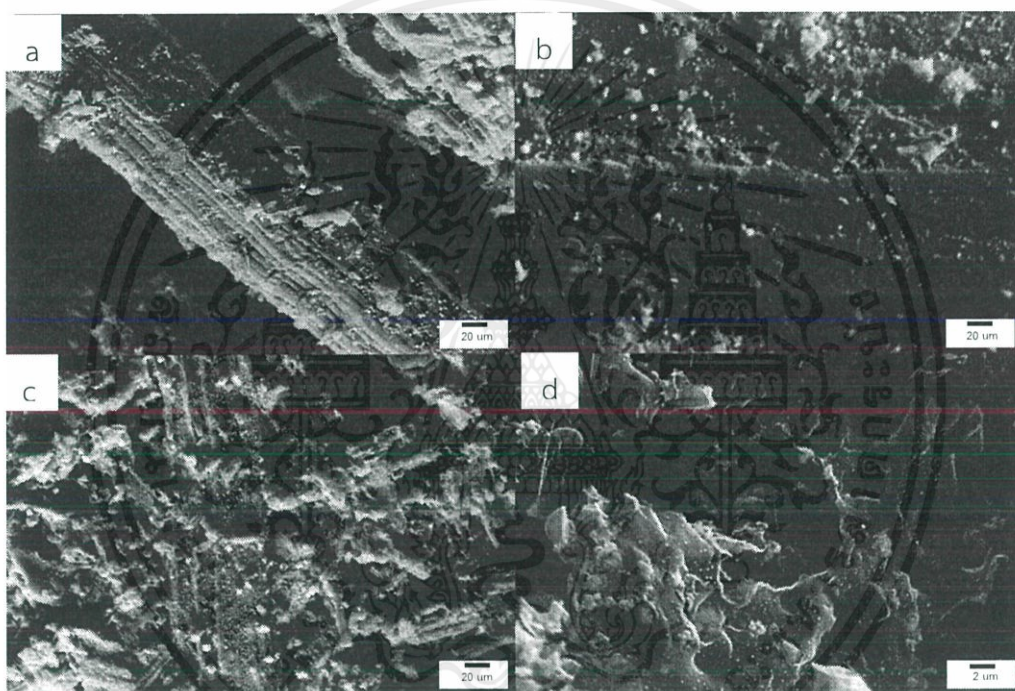
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สลายตัวของโครงสร้างภายในของไฮโดรคาร์บอให้เกดสิ่งเจือปนเกิดขึ้นมากระหว่างการแช่ซึ่งส่งผลให้สารละลายที่ผ่านการแช่ในครั้งที่ 2 มีประสิทธิภาพในการกระตุ้นลดลง ดังนั้น การนำสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ผ่านการแช่ในครั้งเพียง 1 ครั้งมาใช้ซ้ำ ทำให้สามารถลดการเกิดน้ำเสียได้

4.7 การศึกษาอัตราส่วนของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

4.7.1 โลหะนิกเกิล (Nickel)

4.7.1.1 การศึกษาการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)



รูปที่ 4.18 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน (a) 0.5 wt% Ni/C, (b) 5 wt% Ni/C, (c) 10 wt% Ni/C และ (d) 5 wt% Ni/C-KOH

รูปที่ 4.19 แสดงอัตราส่วนการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน 0.5, 5 และ 10 wt% เมื่อทำการวิเคราะห์สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าจุดสีขาวซึ่งแสดงถึงอนุภาคโลหะนิกเกิลมีการกระจายตัวแยกเป็นอนุภาคเดี่ยวบนตัวรองรับคาร์บอน ดังแสดงในรูป 4.19 (a) เมื่อมีการเติมโลหะในอัตราส่วนต่ำสุดคือ 0.5 wt% พบอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนพื้นผิวตัวรองรับน้อยมากแต่เมื่อเจือตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt% (รูปที่ 4.19 b) ส่งผลให้มีจำนวนอนุภาคนิกเกิลมีการกระจายตัวที่ดีไม่เกิดการรวมตัวกันของอนุภาคบนพื้นผิวของตัวรองรับ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของการเติมโลหะเป็น 10 wt% (รูปที่ 4.19 c) พบว่าอนุภาคมีการรวมตัวกันของอนุภาคโลหะเป็นอนุภาคขนาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใหญ่เพียงเล็กน้อยเนื่องจากโลหะนิกเกิลมีความสามารถในการกระจายตัวได้ใกล้เคียงกับโลหะมีตระกูล เช่น พาแลเดียม แพททินัม รูบิเดียม และอนุภาคมีการรวมกลุ่มกันอยู่แค่บางบริเวณเท่านั้น สอดคล้องกับตารางที่ 4.4 และจากรูป 4.19 (b) และ 4.19 (d) แสดงการกระจายตัวของอนุภาคโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนและตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีอนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายตัวได้ดีกว่าบนตัวรองรับคาร์บอน

4.7.1.2 การศึกษาองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

การศึกษาอัตราส่วนการเติมโลหะ (Metal loading) บนตัวรองรับเพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมและให้ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี โดยอัตราส่วนนิกเกิลที่ใช้ คือ 0.5%, 5%, 10% โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอน (Ni/C) และ 5% โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Ni/C-KOH)

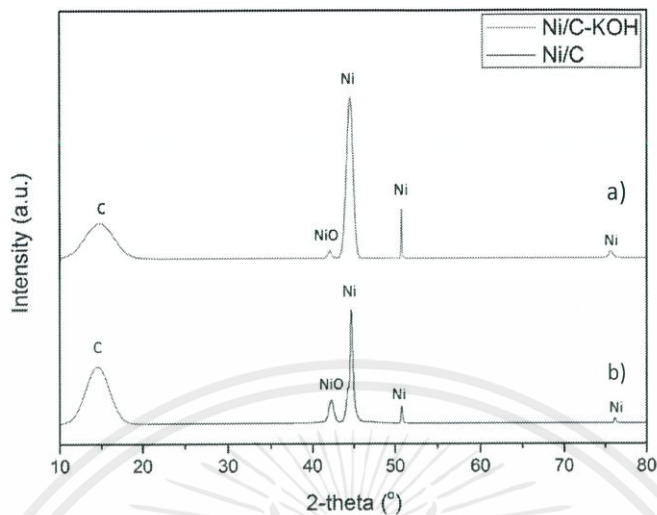
ตารางที่ 4.4 แสดงองค์ประกอบธาตุและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอน

Catalyst	Metal loading (wt%)	Carbon (wt%)	Oxygen (wt%)	Nickel (wt%)	Particle size (nm)
Ni/C	0.5	95.50	3.77	0.73	-
Ni/C	5	91.81	3.43	3.76	120
Ni/C	10	89.79	3.09	7.12	-
Ni/C-KOH	5	92.39	2.69	4.92	65

จากตารางที่ 4.4 แสดงองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่ามีองค์ประกอบหลักคือธาตุคาร์บอน นอกนั้นเป็นธาตุออกซิเจน และนิกเกิล เมื่อเจืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับที่อัตราส่วน 0.5 wt% และ 5 wt% มีน้ำหนักธาตุนิกเกิลเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกับอัตราส่วนที่ต้องการ แต่เมื่อเจือในอัตราส่วน 10 wt% น้ำหนักธาตุนิกเกิลน้อยกว่า 10 wt% เนื่องจากอนุภาคชอบที่จะรวมกลุ่มกันเองมากกว่าการเกาะติดพื้นผิวของตัวรองรับ นอกจากนี้ขนาดอนุภาคโลหะนิกเกิลคำนวณจาก Scherrer's equation พบว่าขนาดอนุภาคโลหะนิกเกิลที่กระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีขนาด 65 nm เล็กกว่าขนาดอนุภาคนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอน เนื่องจากตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีโครงสร้างรูพรุนคล้ายฟองน้ำและมีพื้นที่ผิวสัมพัทธ์มากกว่าตัวรองรับคาร์บอนส่งผลให้อนุภาคมีการกระจายตัวได้ดีและมีน้ำหนักนิกเกิลใกล้เคียง 5 wt%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy

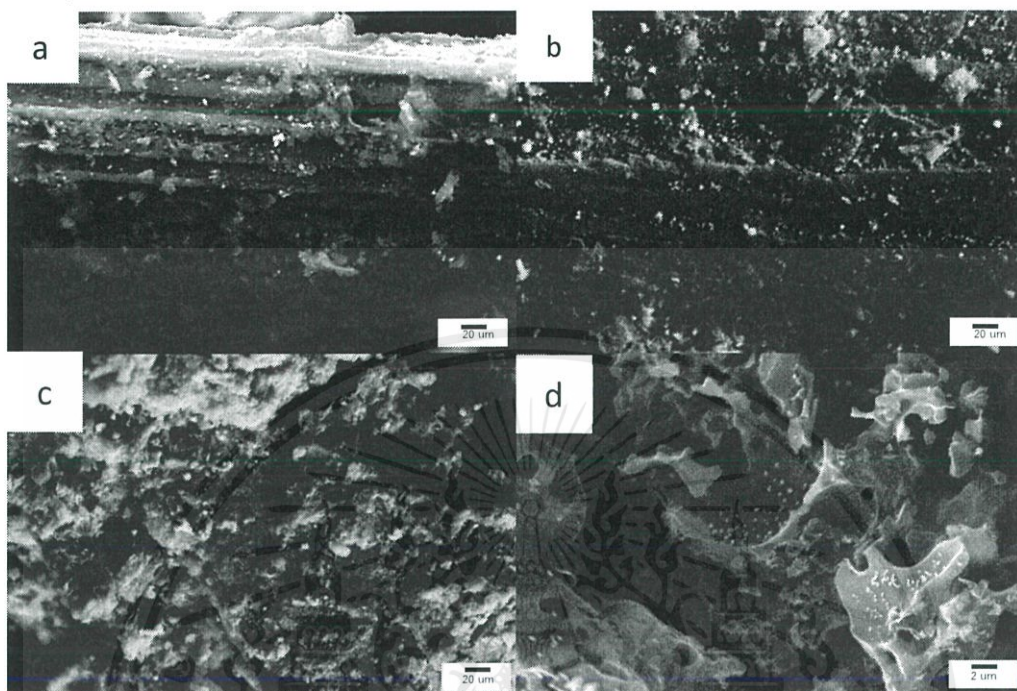


รูปที่ 4.19 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลในอัตราส่วน 5% โดยน้ำหนัก บน a) Ni/C และ b) Ni/C-KOH

รูปที่ 4.20 จากกราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เรย์ของของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิลที่มีการเติมโลหะ(metal loading) พบว่าทุกเงื่อนไขแสดงพีคหลักของคาร์บอนเป็นพีคที่มีความกว้างมาก (broad peak) ในช่วง $10^{\circ} - 20^{\circ}$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าคาร์บอนจากไบโอพลาสติกที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยเฟสที่มีโครงสร้างสัณฐาน โดยตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีความเป็นอสัณฐานมากกว่าตัวรองรับคาร์บอนที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้น และจากกราฟจะเห็นว่าทุกเงื่อนไขจะแสดงพีคหลักของโลหะ 3 พีคที่ตำแหน่งประมาณ 45° , 51° และ 77° ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงเฟส 111, 200 และ 220 ตามลำดับของโลหะนิกเกิลที่สังเคราะห์โดยพีคโลหะนิกเกิลที่ตำแหน่งดังกล่าวแสดงว่าโลหะนิกเกิลอยู่ในรูปของโลหะอิสระ (Metal free form) มีประจุโลหะเท่ากับศูนย์คืออยู่ในรูปของ Ni^0 นั่นเอง นอกจากนี้ยังพบโลหะนิกเกิลอยู่ในรูปออกไซด์เล็กน้อยเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์ไม่หมด ซึ่งจากรูปที่ 4.20 พบว่าความเข้มพีคของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะสูงขึ้นเมื่ออยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แสดงว่ามีสปีชีส์โลหะนิกเกิลมีจำนวนมากบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เนื่องจากมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนที่สูงกว่าตัวรองรับคาร์บอน และพีคของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีลักษณะกว้างหรือมีค่า Full width at half maximum (FWHM) สูง ซึ่งหมายถึงอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีขนาดเล็ก

4.7.2 โลหะโคบอลต์ (Cobalt)

4.7.2.1 การศึกษาการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)



รูปที่ 4.20 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน (a) 0.5 wt% Co/C, (b) 5 wt% Co/C, (c) 10 wt% Co/C และ (d) 5 wt% Co/C-KOH

รูปที่ 4.21 แสดงอัตราส่วนการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน 0.5, 5 และ 10 wt% เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าจุดสีขาวซึ่งแสดงถึงอนุภาคโลหะโคบอลต์มีการกระจายตัวแยกเป็นอนุภาคเดี่ยวบนตัวรองรับคาร์บอน ดังแสดงในรูป 4.21 (a) เมื่อมีการเติมโลหะในอัตราส่วนต่ำสุดคือ 0.5 wt% พบอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนพื้นผิวตัวรองรับน้อยมากแต่เมื่อเจือตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt% (รูปที่ 4.21 b) ส่งผลให้มีจำนวนอนุภาคโคบอลต์มีการกระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของการเติมโลหะเป็น 10 wt% (รูปที่ 4.21 c) พบว่าอนุภาคมีการรวมตัวกันของอนุภาคโลหะเป็นอนุภาคขนาดใหญ่เพียงเล็กน้อยเนื่องจากโลหะโคบอลต์มีอันตรกิริยากับตัวรองรับต่ำกว่าโลหะโคบอลต์แต่มันมีข้อดีคือมีความจำเพาะต่อกรดไขมันที่มีพันธะคู่สองตำแหน่ง และจากรูป 4.21 (b) และ 4.21 (d) แสดงการกระจายตัวของอนุภาคโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนและตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีอนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายตัวมากกว่าบนตัวรองรับคาร์บอน แต่สามารถกระจายตัวได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7.2.2 การศึกษาองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

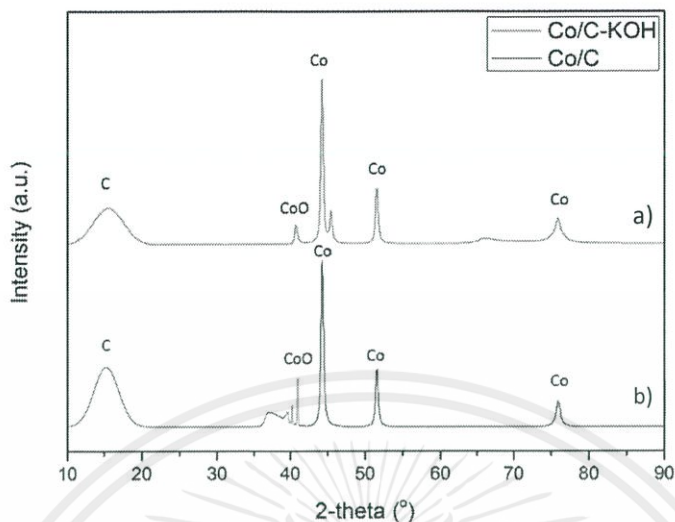
การศึกษาอัตราส่วนการเติมโลหะ (Metal loading) บนตัวรองรับเพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมและให้ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี โดยอัตราส่วนโคบอลต์ที่ใช้ คือ 0.5%, 5%, 10% โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอน (Co/C) และ 5% โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Co/C-KOH)

ตารางที่ 4.5 แสดงองค์ประกอบธาตุและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน

Catalyst	Metal loading (wt%)	Carbon (wt%)	Oxygen (wt%)	Cobalt (wt%)	Particle size (nm)
Co/C	0.5	95.20	4.65	0.15	-
Co/C	5	93.23	3.90	2.87	211
Co/C	10	94.50	3.90	6.34	-
Co/C-KOH	5	91.58	4.20	4.22	132

จากตารางที่ 4.5 แสดงองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า มีองค์ประกอบหลักคือ ธาตุคาร์บอน นอกนั้นเป็นธาตุออกซิเจน และโคบอลต์ เมื่อเจืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับที่อัตราส่วน 0.5 wt%, 5 wt% และ 10 wt% มีน้ำหนักธาตุโคบอลต์เพิ่มขึ้นน้อยกว่าอัตราส่วนที่ต้องการ เนื่องจากอนุภาคโคบอลต์มีอันตรกิริยาที่ไม่ดีกับตัวรองรับชอบที่จะรวมกลุ่มกันเองมากกว่า การเกาะติดพื้นผิวของตัวรองรับ นอกจากนี้ขนาดอนุภาคโลหะโคบอลต์คำนวณจาก Scherrer's equation พบว่าขนาดอนุภาคโลหะโคบอลต์ที่กระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีขนาด 132 nm เล็กกว่าขนาดอนุภาคโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอน เนื่องจากตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีโครงสร้างรูพรุนคล้ายฟองน้ำและมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าตัวรองรับคาร์บอนส่งผลให้อนุภาคมีการกระจายตัวได้ดีและมีน้ำหนักนิกเกิลใกล้เคียง 5 wt% แต่ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ก็ยังมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอน

4.7.2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy

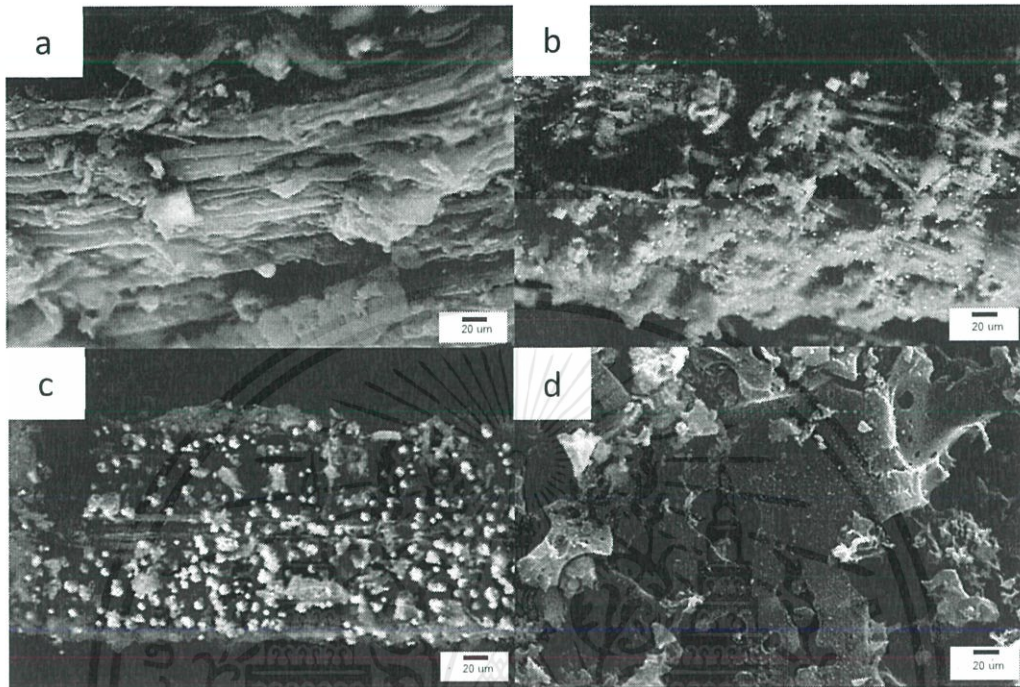


รูปที่ 4.21 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ในอัตราส่วน 5% โดยน้ำหนัก บน a) Co/C และ b) Co/C-KOH

จากกราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เรย์ของของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์ที่มีการเติมโลหะ (metal loading) พบว่าทุกเงื่อนไขแสดงพีคหลักของคาร์บอนเป็นพีคที่มีความกว้างมาก (broad peak) ในช่วง $10^{\circ} - 20^{\circ}$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าคาร์บอนจากไบรูปถาษีที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยเฟสที่มีโครงสร้างสัณฐาน และจากกราฟจะเห็นว่าทุกเงื่อนไขจะแสดงพีคหลักของโลหะ 3 พีคที่ตำแหน่งประมาณ 44° , 52° และ 76° ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงเฟส 111, 002 และ 101 ตามลำดับของโลหะโคบอลต์ที่สังเคราะห์ โดยพีคโลหะโคบอลต์ที่ตำแหน่งดังกล่าวแสดงว่าโลหะโคบอลต์อยู่ในรูปของโลหะอิสระ (Metal free form) มีประจุโลหะเท่ากับศูนย์คืออยู่ในรูปของ Co^0 และพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับคาร์บอนมีลักษณะแคบหรือมีค่า Full width at half maximum (FWHM) ต่ำ ซึ่งหมายถึงอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีขนาดใหญ่ จากรูปที่ 4.22 พบว่าความเข้มพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์มีความสูงใกล้เคียงบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แสดงว่าโลหะโคบอลต์มีการกระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ได้ใกล้เคียงกับบนตัวรองรับคาร์บอนซึ่งมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนที่สูงกว่าตัวรองรับคาร์บอน

4.7.3 โลหะคอปเปอร์ (Copper)

4.7.3.1 การศึกษาการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)



รูปที่ 4.22 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน (a) 0.5 wt% Cu/C, (b) 5 wt% Cu/C, (c) 10 wt% Cu/C และ (d) 5 wt% Cu/C-KOH

รูปที่ 4.23 แสดงอัตราส่วนการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน 0.5, 5 และ 10 wt% เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าจุดสีขาวซึ่งแสดงถึงอนุภาคโลหะคอปเปอร์มีการกระจายตัวแยกเป็นอนุภาคเดี่ยวบนตัวรองรับคาร์บอน ดังแสดงในรูป 4.23 (a) เมื่อมีการเติมโลหะในอัตราส่วนต่ำสุดคือ 0.5 wt% พบอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนพื้นผิวตัวรองรับน้อยมากแต่เมื่อเจือตัวเร่งปฏิกิริยา 5 wt% (รูปที่ 4.23 b) ส่งผลให้มีจำนวนอนุภาคคอปเปอร์มีการกระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของการเติมโลหะเป็น 10 wt% (รูปที่ 4.23 c) พบว่าอนุภาคมีการรวมตัวกันของอนุภาคโลหะเป็นอนุภาคขนาดใหญ่จำนวนมาก เนื่องจากโลหะคอปเปอร์มีอันตรกิริยากับตัวรองรับต่ำกว่าโลหะนิกเกิลแต่มันมีข้อดีคือมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้ดีที่สภาวะอุณหภูมิต่ำเหมาะสำหรับทำปฏิกิริยาพาเซียลไฮโดรจีเนชัน และจากรูป 4.23 (b) และ 4.23 (d) แสดงการกระจายตัวของอนุภาคโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนและตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีอนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มากกว่าบนตัวรองรับคาร์บอน แต่สามารถกระจายตัวได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับโลหะ นิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

4.7.3.2 การศึกษาองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

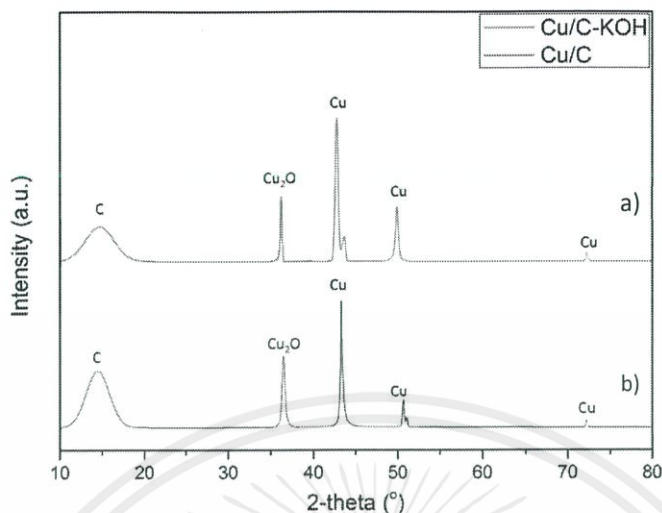
ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาอัตราส่วนการเติมโลหะ (Metal loading) บนตัวรองรับเพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมและให้ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี โดยอัตราส่วนคอปเปอร์ที่ใช้ คือ 0.5%, 5%, 10% โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอน (Cu/C) และ 5% โดยน้ำหนักบนตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Cu/C-KOH)

ตารางที่ 4.6 แสดงองค์ประกอบธาตุและขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอน

Catalyst	Metal loading (wt%)	Carbon (wt%)	Oxygen (wt%)	Copper (wt%)	Particle size (nm)
Cu/C	0.5	95.36	8.35	0.34	-
Cu/C	5	89.34	7.43	3.23	145
Cu/C	10	94.50	8.07	7.67	-
Cu/C-KOH	5	87.40	7.53	5.07	105

จากตารางที่ 4.6 แสดงองค์ประกอบธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่ามีองค์ประกอบหลักคือ ธาตุคาร์บอน นอกนั้นเป็นธาตุออกซิเจน และคอปเปอร์ เมื่อเจืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับที่อัตราส่วน 0.5 wt%, 5 wt% และ 10 wt% มีน้ำหนักธาตุคอปเปอร์เพิ่มขึ้นน้อยกว่าอัตราส่วนที่ต้องการ เนื่องจากอนุภาคคอปเปอร์มีอันตรกิริยาที่ไม่ดีกับตัวรองรับชอบที่จะรวมกลุ่มกันเองมากกว่ากระจายเป็นอนุภาคขนาดเล็กบนพื้นผิวของตัวรองรับ นอกจากนี้ขนาดอนุภาคโลหะคอปเปอร์คำนวณจาก Scherrer's equation พบว่าขนาดอนุภาคโลหะคอปเปอร์ที่กระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีขนาด 132 nm เล็กกว่าขนาดอนุภาคคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอน เนื่องจากตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีโครงสร้างรูพรุนคล้ายฟองน้ำและมีพื้นที่ผิวสัมพัทธ์มากกว่าตัวรองรับคาร์บอนส่งผลให้อนุภาคมีการกระจายตัวได้ดีและมีน้ำหนักคอปเปอร์ใกล้เคียง 5 wt% แต่ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ก็ยังมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับคาร์บอน

4.7.3.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy

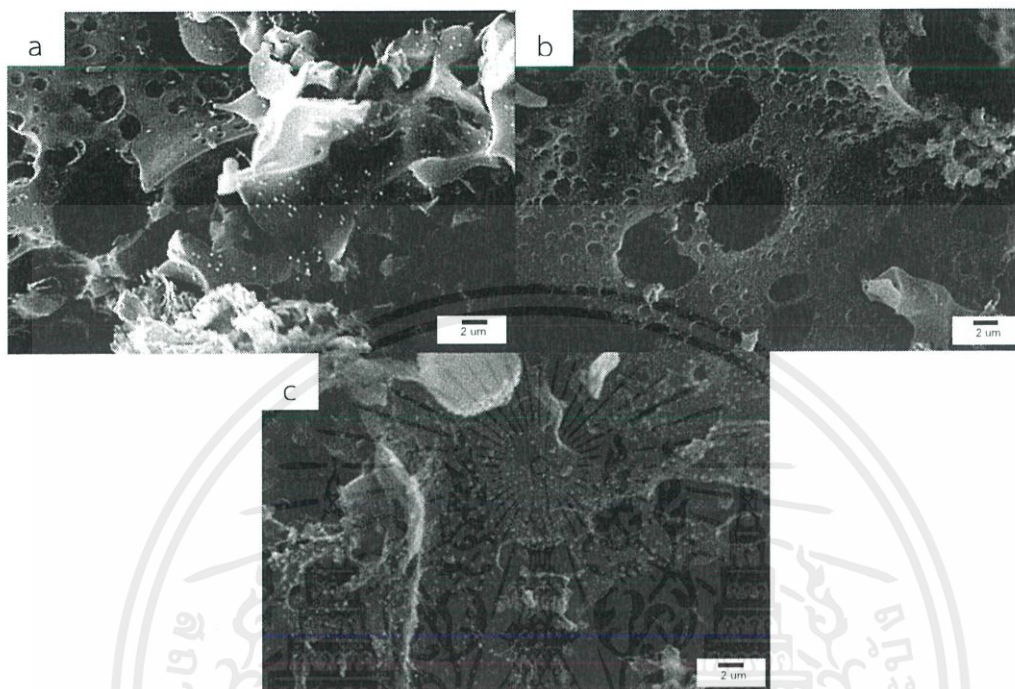


รูป 4.23 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ในอัตราส่วน 5% โดยน้ำหนัก บน a) Cu/C และ b) Cu/C-KOH

จากกราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เรย์ของของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ที่มีการเติมโลหะ (Metal loading) พบว่าทุกเงื่อนไขแสดงพีคหลักของคาร์บอนเป็นพีคที่มีความกว้างมาก (Broad peak) ในช่วง $10^{\circ} - 20^{\circ}$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าคาร์บอนจากไบรูปถาษีที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยเฟสที่มีโครงสร้างสัณฐาน และจากกราฟจะเห็นว่าทุกเงื่อนไขจะแสดงพีคหลักของโลหะ 3 พีคที่ตำแหน่งประมาณ 43° , 50° และ 73° ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงเฟส 111, 200 และ 220 ตามลำดับของโลหะคอปเปอร์ที่สังเคราะห์โดยพีคโลหะคอปเปอร์ที่ตำแหน่งดังกล่าวแสดงว่าโลหะคอปเปอร์อยู่ในรูปของโลหะอิสระ (Metal free form) มีประจุโลหะเท่ากับศูนย์คืออยู่ในรูปของ Cu^0 นั่นเอง ซึ่งจากรูปที่ 4.24 พบว่าความเข้มพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์จะสูงขึ้นเมื่ออยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แสดงว่าโลหะคอปเปอร์มีการกระจายตัวได้บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนที่สูงกว่าตัวรองรับคาร์บอน

4.7.4 โลหะสองชนิด (Bimetallic catalyst)

4.7.4.1 การศึกษาการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)



รูปที่ 4.24 ภาพ SEM (กำลังขยาย 2500x) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเชิงคู่ (a) คอปเปอร์โคบอลต์, (b) นิกเกิลโคบอลต์ และ (c) นิกเกิลคอปเปอร์ 5 wt% บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

รูปที่ 4.25 แสดงอัตราส่วนการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองชนิดลงบนตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วน 5 wt% เนื่องจากเป็นเงื่อนไขที่ทำให้ตัวรองรับกระจายตัวได้ดีที่สุด เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าจุดสีขาวซึ่งแสดงถึงอนุภาคโลหะคอปเปอร์มีการกระจายตัวแยกเป็นอนุภาคเดี่ยวบนตัวรองรับคาร์บอน ดังแสดงในรูป 4.25 (a) ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โคบอลต์อนุภาคมีขนาดใหญ่ที่สุดเนื่องจากตัวเร่งมีการรวมตัวกันและมีการกระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับน้อย ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ รูป 4.25 (b) และนิกเกิลคอปเปอร์ รูป 4.25 (c) พบว่าโลหะนิกเกิลมีการกระจายตัวได้ดีและช่วยส่งเสริมการกระจายตัวของโคบอลต์และคอปเปอร์ทำให้อนุภาคไม่รวมตัวกันของอนุภาคโลหะเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กและผิวมีผิวหน้าสำหรับเกิดปฏิกิริยาได้มาก เนื่องจากโลหะนิกเกิลมีอันตรกิริยากับตัวรองรับได้อย่างเหมาะสม และอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแพร่เข้าไปภายในรูพรุนได้เนื่องจากตัวรองรับมีลักษณะโพรงเชื่อมต่อกันเป็นสามมิติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

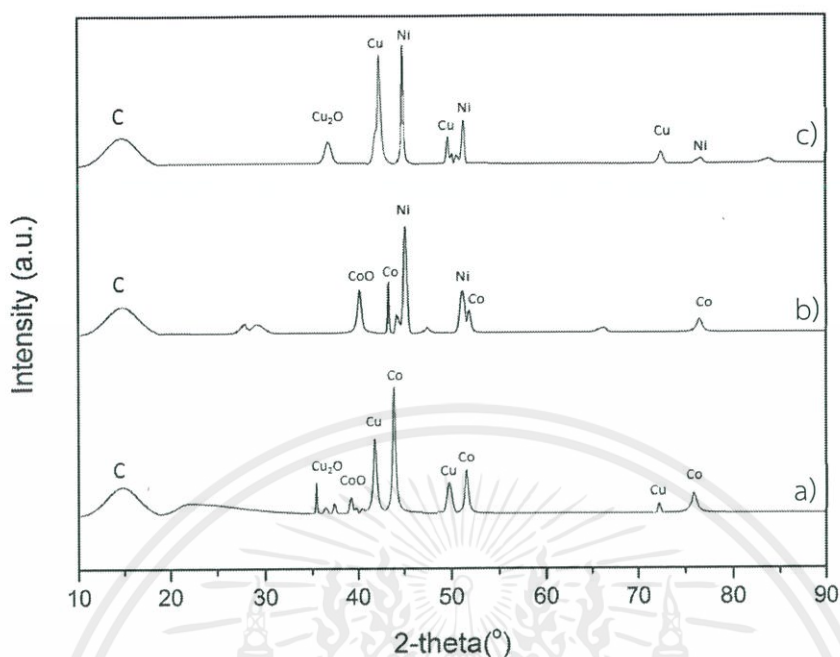
4.7.4.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy

ตารางที่ 4.7 แสดงองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเชิงคู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

Catalyst	Carbon (wt%)	Oxygen (wt%)	Copper (wt%)	Cobalt (wt%)	Nickel (wt%)	Particle size (nm)
CuCo/C-KOH	95.59	1.03	1.15	2.23	-	211
NiCo/C-KOH	94.27	1.27	-	2.16	2.30	80
NiCu/C-KOH	93.51	1.63	2.34	-	2.48	74

จากตารางที่ 4.7 เมื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเชิงคู่ ได้แก่ คอปเปอร์โคบอลต์ นิกเกิลโคบอลต์ และนิกเกิลคอปเปอร์ที่เจือลงบนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ด้วยเทคนิค EDX ผลการศึกษาดังแสดงในตารางที่ 4.7 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์และนิกเกิลคอปเปอร์มีเปอร์เซ็นต์ของ Metal loading ที่มีค่าใกล้เคียงกับ 5 wt% ของการเจือโลหะที่กำหนด นอกจากนี้ยังมีอัตราส่วนที่โลหะ นิกเกิลกับโคบอลต์ และนิกเกิลกับคอปเปอร์ในอัตราส่วนใกล้เคียงกัน เนื่องจากโลหะนิกเกิลมีการกระจายตัวได้ดีและช่วยส่งเสริมการกระจายตัวของโคบอลต์และคอปเปอร์ให้มีเปอร์เซ็นต์มากขึ้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โคบอลต์มีเปอร์เซ็นต์ metal loading ต่ำกว่า 5 wt% ของการเจือโลหะที่กำหนดอาจเกิดจากโลหะคอปเปอร์และโคบอลต์มีอันตรกิริยากับตัวรองรับต่ำส่งผลให้อนุภาครวมตัวกันมีขนาดใหญ่และมีเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของโคบอลต์มากกว่าคอปเปอร์ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยามีองค์ประกอบหลักเป็นคาร์บอนและมีออกซิเจนปรากฏในเปอร์เซ็นต์ที่ต่ำ ซึ่งเป็นออกซิเจนที่อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ สอดคล้องกับผล XRD ในรูปที่ 4.10 ที่ปรากฏพีกเล็กของโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ นอกจากนี้ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคำนวณจาก Scherrer's equation พบว่าขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์ นิกเกิลโคบอลต์ และคอปเปอร์โคบอลต์มีขนาด 74 nm, 80 nm และ 211 nm ตามลำดับ

4.7.4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy



รูปที่ 4.25 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เรย์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิดในอัตราส่วน 5% โดยน้ำหนัก บน a) CuCo/C b) NiCo/C-KOH และ c) NiCu/C-KOH

จากกราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เรย์ของของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสองชนิดที่มีการเติมโลหะ (metal loading) พบว่าทุกเงื่อนไขแสดงพีคหลักของคาร์บอนเป็นพีคที่มีความกว้างมาก (broad peak) ในช่วง $10^{\circ} - 20^{\circ}$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าคาร์บอนจากไบรูปภาชีที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยเฟสที่มีโครงสร้างสัณฐาน และจากกราฟจะเห็นว่าทุกเงื่อนไขจะแสดงพีคหลักของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์โคบอลต์ รูปที่ 4.26 (a) มีพีคหลักของคอปเปอร์และโคบอลต์ที่ตำแหน่งประมาณ 43° และ 44° ตามลำดับ ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงเฟส 111 โดยความเข้มพีคโลหะโคบอลต์สูงกว่าคอปเปอร์แสดงว่าโลหะคอปเปอร์อยู่ในรูปของโลหะอิสระมากกว่าโลหะคอปเปอร์เนื่องจากโลหะโคบอลต์ถูกรีดิวซ์ได้มากกว่าโลหะคอปเปอร์สังเกตจากความเข้มของพีคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มมากกว่าโคบอลต์ออกไซด์ รูปที่ 4.26 (b) มีพีคหลักของนิกเกิลและโคบอลต์ที่ตำแหน่งประมาณ 45° และ 44° ตามลำดับ ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงเฟส 111 โดยความเข้มพีคโลหะนิกเกิลสูงกว่าโคบอลต์แสดงว่าโลหะนิกเกิลอยู่ในรูปของโลหะอิสระมากกว่าโลหะโคบอลต์เนื่องจากโลหะนิกเกิลถูกรีดิวซ์ได้มากกว่าโลหะโคบอลต์สังเกตจากความเข้มของพีคของโคบอลต์ออกไซด์ที่มีความเข้มมากกว่านิกเกิลออกไซด์ และรูปที่ 4.26 (c) มีพีคหลักของนิกเกิลและคอปเปอร์ที่ตำแหน่งประมาณ 45° และ 43° ตามลำดับ ซึ่งเป็นพีคที่แสดงถึงเฟส 111 โดยความเข้มพีคโลหะนิกเกิลใกล้เคียงกับพีคของคอปเปอร์แสดงว่าโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นิกเกิลอยู่ในรูปของโลหะอิสระได้ใกล้เคียงกับโลหะคอปเปอร์เนื่องจากโลหะนิกเกิลและคอปเปอร์ถูกรีดิวซ์ได้ดีซึ่งสังเกตจากความเข้มของพีคของโคบอลต์ออกไซด์ที่มีความเข้มต่ำและไม่พบพีคของนิกเกิลออกไซด์เนื่องจากมีความเข้มต่ำมาก ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โลหะนิกเกิลคอปเปอร์มีการกระจายตัวได้ดีและมีน้ำหนักของธาตุใกล้เคียงกับ 5 wt% เนื่องจากโลหะนิกเกิลส่งเสริมให้คอปเปอร์กระจายตัวได้มากขึ้นและถูกรีดิวซ์ไปอยู่ในรูปโลหะอิสระได้มาก

4.8 การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ

ในงานวิจัยนี้ทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มที่ความดัน 4 บาร์ และอุณหภูมิ 120°C ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง น้ำมันปาล์มไบโอดีเซลประมาณ 98% (w/w) เป็นของ Fatty acid methyl ester (FAME) ส่วนที่เหลือคือ กลีเซอรอล ในงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาปริมาณของ FAME ซึ่งประกอบไปด้วย Polyunsaturated FAMES แบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลักคือ Linoleic acid หรือ Di-unsaturated FAMES (C18:2) ในปริมาณมากซึ่งส่งผลกระทบต่อสมบัติความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันของไบโอดีเซล (Oxidation stability) และ Linolenic acid หรือ Tri-unsaturated FAMES (C18:3) ปริมาณเล็กน้อยแต่มีผลต่อสมบัติความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันของไบโอดีเซลเนื่องจากมีพันธะคู่สามตำแหน่งส่งผลให้มีอัตราการเกิดออกซิเดชันสูง และปริมาณ Saturated FAMES เป็นองค์ประกอบที่มีผลต่อสมบัติการไหลของน้ำมันอุณหภูมิต่ำ (Cold flow properties) ดังนั้นน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน (H-FAME) ควรมียังประกอบของ Mono-unsaturated FAMES (C18:1) เป็นส่วนใหญ่ จะทำให้ไบโอดีเซลมีทั้งสมบัติความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันและสมบัติการไหลของน้ำมันอุณหภูมิต่ำที่เหมาะสม โดยได้แสดงผลประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันด้วยค่า Polyunsaturated FAME conversion (%) ของเมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวเชิงซ้อนที่มีตำแหน่งพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง (C18:2) และพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง (C18:3) ไปเป็น monounsaturated FAME โดยความสามารถในการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น ไปเป็นผลิตภัณฑ์ ได้ซึ่งคำนวณได้จาก

$$\text{Polyunsaturated FAME conv. (\%)} = \frac{\text{Polyunsaturated FAME (BDH)} - \text{Polyunsaturated FAME (HFAME)}}{\text{Polyunsaturated FAME (BDH)}} \times 100$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเชิงเตียวนิกเกิล โคบอลต์ และคอปเปอร์มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลง Polyunsaturated FAME ที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลให้ค่า Polyunsaturated FAME conversion (%) สูงที่สุด 7.07% รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์ 5.62% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ให้ค่า Polyunsaturated FAME conversion (%) ต่ำที่สุด 3.98% เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลมีอันตรกิริยากับตัวรองรับได้ดี และสามารถกระจายตัวบนตัวรองรับได้มากส่งผลให้มีบริเวณที่ทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยน H^+ ที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันได้มาก ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสามารถลดจำนวนพันธะคู่ภายในโครงสร้างของเมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (C18:2 และ C18:3) และเกิดเมทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง (C18:1) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล คอปเปอร์ และโคบอลต์สามารถเพิ่มความเสถียรการออกซิเดชันของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มจาก 15.46 ชั่วโมง ถึง 17.33 ชั่วโมง, 16.07 ชั่วโมง และ 15.68 ชั่วโมง ตามลำดับ (ตารางที่ 4.8) อย่างไรก็ตาม ไบโอดีเซลที่ได้จากการใช้ มีค่าจุดขุ่น (Cloud point) ที่ต่ำกว่าไบโอดีเซลจากปาล์มเล็กน้อย เนื่องจากถ้ากรดไขมันอิ่มตัวสูงจะทำให้ไบโอดีเซลมีคุณสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำลดลงทำให้ไบโอดีเซลมีจำนวนเมทิลเอสเทอร์ชนิดอิ่มตัว (C18:0) สูงขึ้น ซึ่งทำให้ไบโอดีเซลมีความเสถียรต่อการออกซิเดชันได้มากขึ้น แต่มีสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำลดลงเล็กน้อย จาก $15^{\circ}C$ เป็น $16^{\circ}C$ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเชิงคู่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเดี่ยวในการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันไบโอดีเซล และทำให้มีความสามารถในการเปลี่ยน Polyunsaturated FAMES ไปเป็น Monounsaturated FAME (C18:1) ได้ดีกว่าเป็น Saturated FAME ในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเชิงคู่ นิกเกิลคอปเปอร์ นิกเกิลโคบอลต์ และคอปเปอร์โคบอลต์ มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น polyunsaturated FAME ไปเป็น Monounsaturated FAME ได้ 12.98% 12.14% และ 7.36% ตามลำดับ และสามารถเพิ่มความเสถียรการออกซิเดชันของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มจาก 15.46 ชั่วโมง ถึง 17.84 ชั่วโมง, 20.32 ชั่วโมง และ 20.73 ชั่วโมง ตามลำดับ เนื่องจากชนิดของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันจะมีลักษณะการเร่งปฏิกิริยา ความจำเพาะต่อปฏิกิริยา การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงเดี่ยวของโลหะไม่มีตระกูลเช่น นิกเกิล โคบอลต์ คอปเปอร์ จึงไม่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันเนื่องจากมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่ำ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงคู่จะช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเชิงคู่ นิกเกิลคอปเปอร์ (NiCu) และนิกเกิลโคบอลต์ (NiCo) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับใช้ในปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลมากที่สุด เนื่องจากตัวเร่งโลหะนิกเกิลมีลักษณะเฉพาะคือสามารถกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดีและไม่เกิดการรวมตัวเป็นเฟสใหญ่จะช่วยส่งเสริมให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์และโคบอลต์มีการกระจายตัวได้มากขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโคบอลต์และคอปเปอร์มีการกระจายตัวได้ไม่ดีและชอบรวมกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ทำให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาต่ำ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโคบอลต์ จะมีโคบอลต์ที่มีความจำเพาะกับกรดไขมันอิสระที่มีพันธะคู่สองหรือสามตำแหน่งทำให้สามารถเข้าทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มากและมีนิกเกิลที่ช่วยให้มีการกระจายตัวมากขึ้น แต่ก็มีข้อเสียคือตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ต้องใช้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงถึงจะเกิดปฏิกิริยาได้ จึงไม่เหมาะกับปฏิกิริยาพาร์เซิลไฮโดรจีเนชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ทำภายใต้สภาวะไม่รุนแรง และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์ (NiCu) จะมีคอปเปอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สภาวะอุณหภูมิต่ำซึ่งเหมาะกับปฏิกิริยาพาร์เซิลไฮโดรจีเนชันและนิกเกิลที่ช่วยให้มีการกระจายตัวได้ดี ทำให้มีการเกิดปฏิกิริยาพาร์เซิลไฮโดรจีเนชันสูงที่สุด และยังสามารถทนต่อคุณสมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลเนื่องจากปริมาณกรดไขมันอิ่มตัว (Saturated FAME) เกิดขึ้นเล็กน้อย โดยลำดับของตัวเร่งปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้: NiCu/C-KOH > NiCo/C-KOH > CoCu/C-KOH > Ni/C-KOH > NiCu/C-KOH > Co/C-KOH ตามลำดับ ตามมาตรฐานของไบโอดีเซล แต่ปาล์มไบโอดีเซลมีมาตรฐานต่ำกว่าเกณฑ์ขั้นต่ำที่กำหนดไว้สำหรับ ASTM D6751 (> 3 ชั่วโมง) และ EN 14214 (> 6 ชั่วโมง) ซึ่งถือได้ว่าเป็นไบโอดีเซลที่มีคุณภาพต่ำ

นอกจากนี้ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างและรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนมีบทบาทสำคัญต่อขนาดอนุภาคและกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา และความสามารถในการทำปฏิกิริยาพาร์เซิลไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีพื้นที่ผิวสูงถึง $2162 \text{ m}^2/\text{g}$ และมีโครงสร้างรูพรุนแบบเชื่อมต่อกันทำให้ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กสามารถแพร่เข้าไปเกาะที่พื้นผิวภายในของรูพรุนได้ดี นอกจากนี้ เนื่องจากตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ภายนอกและภายในรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนทำให้เกิดการถ่ายเทมวลได้ทั้งภายนอกและภายในรูพรุน ดังนั้นขนาดอนุภาคตัวรองรับคาร์บอนมีผลสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยา อนุภาคบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีขนาด 74 nm แสดงให้เห็นว่ามีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาพาร์เซิลไฮโดรจีเนชันสูงที่สุด ซึ่งอธิบายได้จากพื้นที่ผิวมากทำให้อนุภาคนิกเกิลและคอปเปอร์สามารถกระจายตัวได้มาก

ตารางที่ 4.8 แสดงองค์ประกอบและคุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลก่อนและหลังทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

		palm BDH			palm H-FAME			
Partial hydrogenation	Catalyst	-	Ni	Co	Cu	CuCo	NiCo	NiCu
	Poly-unsaturated FAME	-	7.07	3.98	5.62	7.36	12.14	12.98
	conversion(%)							
The composition and fuel properties of palm H-FAME	Saturated FAME (wt%)	53.71	53.75	53.72	53.72	53.73	53.74	53.74
	Mono-unsaturated FAME (wt%)	36.08	36.62	36.39	36.53	36.66	37.04	37.11
	Di-unsaturated FAME (wt%)	7.88	7.43	7.66	7.49	7.42	7.06	6.98
	Tri-unsaturated FAME (wt%)	0.33	0.20	0.23	0.26	0.19	0.15	0.17
	Cloud point (°C)	15	16	16	16	16	16	16
	Oxidation stability (h)	15.46	17.33	15.68	16.07	17.84	20.32	20.73

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมมากกว่ากระบวนการไพโรไลซิสในแง่ของการใช้พลังงานความร้อนที่ต่ำกว่าและได้ผลผลิตสูงกว่า 50 % โดยตัวรองรับคาร์บอนจากไบโอรูทชาติที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขไฮโดรเทอร์มัลที่เหมาะสมที่สุด และคาร์บอนไนเซชันที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนพบว่าส่วนใหญ่ได้เป็นวัสดุรูพรุนแบบไมโครมีพื้นที่ผิวสูงถึง $256 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ เนื่องจากทำให้องค์ประกอบทาร์ แก๊ส หรืออะตอมคาร์บอนหลุดออกไป ทำให้เกิดรูพรุนขึ้น แต่ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นทางเคมีจะสามารถพัฒนาโครงสร้างคาร์บอนให้มีพื้นที่ผิวและรูพรุนสูงกว่าตัวรองรับที่ไม่ได้ผ่านการกระตุ้นทางเคมี โดยตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยสารละลายกรดฟอสฟอริกจะมีรูพรุนส่วนใหญ่เป็นแบบไมโครและมีพื้นที่ผิวสูงถึง $624 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ส่วนตัวรองรับที่กระตุ้นด้วยเบสพบว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์สามารถพัฒนารูพรุนแบบเมโซได้ซึ่งเหมาะกับการนำไปใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากมันมีพื้นที่ผิวสูงถึง $2162 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ และมีโครงสร้างรูพรุนแบบเชื่อมต่อกันเป็นสามมิติ เมื่อทำการเจือโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วน 5 wt% ซึ่งเป็นเงื่อนไขทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวได้ดีและไม่เกาะกันเป็นกลุ่มทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาได้สูงขึ้น จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกมีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดเดียว โดยโลหะนิกเกิลเมื่อผสมกับโลหะโคบอลต์หรือคอปเปอร์จะช่วยส่งเสริมการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากโลหะนิกเกิลมีอันตรกิริยาเหมาะสมกับตัวรองรับคาร์บอน อีกทั้งยังสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะอยู่ในรูปของของโลหะอิสระ (Metal free form) Ni^0 เนื่องจากนิกเกิลมีความสามารถในการรีดิวซ์ได้ดี ไม่เกิดการรวมตัวกับออกซิเจนในอากาศจนเกิดเป็นเฟสโลหะออกไซด์นั่นเอง โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลคอปเปอร์มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Polyunsaturated FAME) ไปเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง (Monounsaturated FAME) ได้เหมาะสม ทำให้ความสามารถเกิดปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันสูงที่สุด และยังส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลเนื่องจากปริมาณกรดไขมันอิ่มตัว (Saturated FAME) เกิดขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์มีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาหรือสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่สภาวะอุณหภูมิต่ำเหมาะสำหรับการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน ส่งโลหะนิกเกิลช่วยให้อนุภาคคอปเปอร์มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน เนื่องจากความแตกต่างในลักษณะของโครงสร้างของตัวรองรับจะช่วยส่งผลการเร่งปฏิกิริยาและความสามารถ

ในการคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ขนาดรูพรุนที่แตกต่างกันยังมีผลต่อขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบไบเมทัลลิกบนตัวรองรับคาร์บอนจากไบธูภาซีที่สังเคราะห์จากโลหะเพียงสามชนิดคือ นิกเกิล โคบอลต์ และ คอปเปอร์ โดยชนิดของโลหะส่งผลต่อคุณสมบัติต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทางผู้วิจัยมีแนวทางเสนอแนะที่จะศึกษาการเจือโลหะสองชนิดที่อัตราส่วนต่างๆ หรือศึกษาโลหะชนิดอื่นเช่น โมลิบดีนัม เหล็ก แพลตินัม พาลาเดียม ทังสแตน และในอนาคตจะต่อยอดโดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะผสมสามชนิด (Trimetallic) ก็เป็นอีกตัวเลือกที่มีความน่าสนใจ นอกจากนี้ยังมีอีกหนึ่งแนวทางการพัฒนา คือการศึกษาปัจจัยของอัตราเร็วในการไหลของแก๊สไฮโดรเจน อุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันที่ส่งผลต่อการพัฒนาน้ำมันไบโอดีเซลให้มีคุณภาพดีขึ้น

บรรณานุกรม

- [1] ศูนย์พยากรณ์และสารสนเทศพลังงาน, ภาพรวมสถานการณ์การใช้น้ำมันและไฟฟ้าของ ไทย ปี 2559, สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงานแห่งประเทศไทย, 2559.
- [2] มาทีฆะ พัทธวรารณ, "น้ำมันเชื้อเพลิงจากพืช ทางเลือกใหม่ของการดำรงชีวิต จริงหรือ?," [Online]. Available: <http://www.sathai.org>. [Accessed 2560].
- [3] ดร.กาญจนา แสงลี้สุวรรณ, "เชื้อเพลิงชีวภาพ: พลังงานแห่งทางเลือก," [Online]. Available: <http://www.bu.ac.th>. [Accessed 2560].
- [4] สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สสวท.), "เชื้อเพลิงชีวภาพคืออะไร," 2560. [Online]. Available: <http://www.scimath.org>. [Accessed 2560].
- [5] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน, "คุณสมบัติไบโอดีเซล เปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล," 2560. [Online]. Available: <http://www.biofuel-dede.com>.
- [6] สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, "น้ำมันไบโอดีเซล H-FAME ทางเลือกใหม่คุณภาพสูง," [Online]. Available: <http://www.tistr.or.th>. [Accessed 2560].
- [7] บุญรักษ์ กาญจนวรวณิษฐ์, "สารละลาย : ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งสำหรับผลิตไบโอดีเซล," [Online]. Available: <https://www.mtec.or.th>. [Accessed 2560].
- [8] O. Jullaphan, T. Wittoon, M. Chareonpanich, "Production of Mesoporous Silica Adsorbent from Natural Solid Wastes," Kasetart engineering journal, no. 75, pp. 103-120, 2011.
- [9] ราชบัณฑิตยสถาน, อนุกรมวิธานพืช อักษร ก, กรุงเทพมหานคร: เพื่อนพิมพ์, 2538.
- [10] D. Pandey, "Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015.
- [11] Medthai, "18 สรรพคุณและประโยชน์ของต้นธูปฤาษี ! (กกช้าง)," 4 สิงหาคม 2560. [Online]. Available: <https://medthai.com/>. [Accessed 2561].
- [12] A. Ruangmee, C. Sangwichien, "Statistical optimization for alkali pretreatment conditions of narrow-leaf cattail by response surface methodology," Songklanakarin J. Sc Technol., vol. 35, no. 4, pp. 443-450, 2013.
- [13] ณัฐภัทร ตุ่มภู, "ธูปฤาษี พืชไร้ค่าที่ช่วยบำบัดน้ำเสีย," [Online]. Available: <http://www.thaihealth.or.th>. [Accessed 2560].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [14] นางสาวอำไพ ยงบุญเกิด, "การผลิตกระดาษจากธูปฤๅษีและผักตบชวา," [Online]. Available: <https://www.nectec.or.th>. [Accessed 2560].
- [15] ThaiHerbals, "แหล่งเรียนรู้ข้อมูลสมุนไพร," [Online]. Available: <http://thaiherbal.org/2790>. [Accessed 2560].
- [16] ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล, ชีวมวล, มุลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม, 2550.
- [17] M. Reza, Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass, Reno: University of Nevada, 2011.
- [18] CelluForce, "Cellulose NanoCrystals," [Online]. Available: <http://www.celluforce.com/en/products/cellulose-nanocrystals/>. [Accessed 2560].
- [19] ร.ศ.ดร.นคร วรสุวรรณรักษ์, "ประเภทและคุณสมบัติของชีวมวล," [Online]. Available: <http://www.jgsee.kmutt.ac.th>. [Accessed 2560].
- [20] M. Reza, J. Andert, D. Busch, J. Pielert, J. Lynam, J. Mumm, "Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production," Appl. Bioenergy, no. 1, p. 11–29, 2014.
- [21] E. Sermyagina, J. Saari, J. Kaikko, E. Vakkilainen, "Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields," Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, p. 551–556, 2015.
- [22] A. Funke, F. Ziegler, "Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering," Biofuels, Bioproducts and Biorefining, no. 4, p. 160–177, 2010.
- [23] S. Nizamuddin, H Baloch, G.J. Griffin, N.M. Mubarak, A. Bhutto, R. Abro, S. Ali Mazari, B. Ali, "S. Nizamuddin, H Baloch, G.J. Griffin, N.M. MubAn overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass," Renewable and Sustainable Energy Reviews, p. 1289–1299, 2017.
- [24] A. V. Bridgwater, G. Grassi, "Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation," Elsevier Applied Science, p. 2, 1991.
- [25] J.Lédé, "Reaction temperature of solid particles undergoing an endothermal volatilization Application to the fast pyrolysis of biomass," Biomass and Bioenergy, no. 7, pp. 49-60, 1994.
- [26] C.L. ohri, H. Rajabu, D.J. Sweeney, C. Zurbrügg, "Char fuel production in เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

developing countries – A review of urban biowaste carbonization," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 1514–1530, 2016.

- [27] B. Viswanathan, P. Indra Neel and T.K. Varadarajan, "Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials," National Centre for Catalysis Research Indian Institute of Technology Madras, 2009.
- [28] J. ichiHayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A. Paul Watkinson, "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation," *Carbon*, no. 38, pp. 1873-1878, 2000.
- [29] J. Hagen, "Catalyst Shapes and Production of Heterogeneous Catalysts," *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, pp. 211-238, 2015.
- [30] Eloy del Rio, Diana Gaona,, "Speciation-controlled incipient wetness impregnation: A rational synthetic approach to prepare sub- nanosized and highly active ceria–zirconia supported gold catalysts," *Journal of Catalysis*, no. 318, pp. 119-127, 2014.
- [31] รศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธ์, เคมีวัสดุเคมีพื้นผิวและปฏิกิริยาการเร่ง, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์, 2558.
- [32] รศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธ์, ปฏิกิริยาการเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี, สำนักพิมพ์สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทยญี่ปุ่น), 2547.
- [33] วีนิตย์ บุญเทียร, "ผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบพีอีเอ็ม.,” *วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย*, 2547.
- [34] Pandey D., "Effect of support on the catalytic activity of supported Ni–Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015.
- [35] เดชา ฉัตรศิริเวช, กระบวนการดูดซับ, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [36] P. Zhang, "Adsorption and Desorption Isotherms," 2560. [Online]. Available: <http://www.kereresearchgroup.com>.
- [37] ศูนย์การสื่อสารนานาชาติแห่งจุฬาฯ, "เครื่องปฏิกรณ์," [Online]. Available: <http://www.chulapedia.chula.ac.th>. [Accessed 2560].
- [38] กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, "เชื้อเพลิงจากขยะพลาสติก," 2560. [Online]. Available: www.dpim.go.th.

[39] The Essential Chemical Industry, "Chemical reactors," [Online]. Available: เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<http://www.essentialchemicalindustry.org/processes/chemical-reactors>.

[Accessed 2560].

- [40] ชมรมอาชีพอนามัยและความปลอดภัย มสธ., "หน่วยการผลิตและกระบวนการผลิตทางวิศวกรรมเคมี," [Online]. Available: <http://www.safety-stou.com>. [Accessed 2560].
- [41] The LittleOil, "ไบโอดีเซล," [Online]. Available: <http://www.barascientific.com>. [Accessed 2560].
- [42] S. D. Romano, P. A. Sorichetti, "Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization," *Green Energy and Technology*, pp. 7-27, 2011.
- [43] ETIP Bioenergy, "Transesterification to biodiesel," European Technology and Innovation Platform Bioenergy, [Online]. Available: <http://www.etipbioenergy.eu/value-chains/conversion-technologies/conventional-technologies/transesterification-to-biodiesel>. [Accessed 2560].
- [44] พิสมัย เจนวนิชปัญจกุล, ลลิตา อัดนโถ, รอบรู้...เรื่องราว ไบโอดีเซล, สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) กระทรวงวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย, 2549.
- [45] S. McArdle, S. Girish, J.J. Leahy, T. Curtin, "Selective hydrogenation of sunflower oil over noble metal catalysts," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, p. 179–187, 2011.
- [46] Elsbeth Sites, "Hydrogenation," [Online]. Available: <http://blogs.discovermagazine.com/scienceandfood/2014/12/16/hydrogenation/>. [Accessed 2560].
- [47] C. Thunyaratchatanona, J. Jitjammonga, A. Luengnaruemitchaia, N. Numwong, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, "The Influence of Mg modifier on cis-trans selectivity in partial hydrogenation of biodiesel using different metal types," *Applied Catalysis A: General*, p. 170–177, 2016.
- [48] Lumen, "Partial hydrogenation," [Online]. Available: <https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/hydrogenation/>. [Accessed 2560].
- [49] A. Jain, R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan, "Tuning hydrochar properties for enhanced mesopore development in activated carbon by hydrothermal carbonization," *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 178–185, 2015.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [50] D.S. Park, D. Yun, T.Y. Kim, J. Baek, Y.S. Yun, J. Yi., "A Mesoporous Carbon-Supported Pt Nanocatalyst for the Conversion of Lignocellulose to Sugar Alcohols," *ChemSusChem*, p. 2281–2289, 2013.
- [51] A. Mao, H. Wang, L. Tan, X. Nin, R, "Effects of acid treatment on activated carbon used as a support for Rb and K catalyst for C_2F_5I synthesis and its mechanism," *Journal of Fluorine Chemistry*, p. 548–553, 2011.
- [52] E. Antolini, "Structural parameters of supported fuel cell catalysts: The effect of particle size, inter-particle distance and metal loading on catalytic activity and fuel cell performance," *Applied Catalysis B: Environmental*, no. 181, p. 298–313, 2015.
- [53] A. Jain, "Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review," *Chemical Engineering Journal*, no. 283, pp. 789-805, 2015.
- [54] M. Marques, M. Brandalise, N. Polanco, O. Correa, A. Silva, J. Villalba, F. Anaissi, A. Neto, E. Spinacé, "Ni/Carbon Hybrid Prepared by Hydrothermal Carbonization and Thermal Treatment as Support for PtRu Nanoparticles for Direct Methanol Fuel Cell," *J. Mater. Sci. Technol.*, pp. 747-751, 2013.
- [55] Y.O. Donar, E. Iar, A. Sinag, "Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars," *Fuel*, p. 366–372, 2016.
- [56] P.P. Upare, "Selective hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, no. 17, p. 287–292, 2011.
- [57] B. Putrakumar, "Hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone over copper catalysts supported on Al_2O_3 ," *Catalysis Today*, no. 250, p. 209–217, 2015.
- [58] X. Jin, Z. Yu, Y. Wu, "Preparation of activated carbon from lignin obtained by straw pulping by KOH and K_2CO_3 chemical activation," *Cellulose chemistry and technology*, pp. 79-85, 2012.
- [59] N. numwong, N. thachuangtumble, A. Luengnaruemitchai, "Partial hydrogenation of palm oil-derived biodiesel over Pd/C catalysts," *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology*.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [60] S.Y. Chen, L. Attanatho, T. Mochizuki, Y. Abe, M. Toba, Y. Yoshimura, C. Kumpidet, P. Somwonhsa, S. Lao-ubol, "Upgrading of palm biodiesel fuel over supported palladium catalysts," *C. R. Chimie*, pp. 79-85, 2016.
- [61] S.M. Yakout, G.S. El-Deen, "Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones," *Arabian Journal of Chemistry*, pp. 1155-1162, 2012.
- [62] หัสวิภา หายม่น, "เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางโครงสร้างจุลภาค," [ออนไลน์]. Available: <http://web2.mfu.ac.th>. [Accessed 2560].
- [63] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้อ มหาวิทยาลัยมหิดล, "เทคโนโลยีการสร้างระดับนาโน," [Online]. Available: <http://www.il.mahidol.ac.th>. [Accessed 2560].
- [64] Mediawiki, "Scanning Electron Microscopy(SEM)," [Online]. Available: [http://129.89.58.197/mediawiki/index.php/Scanning_Electron_Microscopy\(SEM\)](http://129.89.58.197/mediawiki/index.php/Scanning_Electron_Microscopy(SEM)). [Accessed 2560].
- [65] Körinfo, "Scanning electron microscope," [Online]. Available: <http://enfo.agt.bme.hu/drupal/en/node/8881>. [Accessed 2560].
- [66] ดร.บัญชา อนุบุญสมบัติ, การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดิฟแฟรกชัน, สำนักพิมพ์สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2544.
- [67] ศุภฤกษ์ เห็นประเสริฐแท้, "ทำไมต้องมีเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์," *ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ*, pp. 12-18, 2555.
- [68] VEQTER, "X-RAY DIFFRACTION," [Online]. Available: <http://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement>. [Accessed 2560].
- [69] Lowel, S.L and Shields, Joan E, "Powder surface area and porosity. 3 rd.ed.. London : Chapman & Hall, pp. 1-40, 1991," 3 rd.ed. London : Chapman & Hal, pp. 1-40.
- [70] วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ : ทฤษฎีและหลักการทำงานเบื้องต้น, กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย, 2543.
- [71] J. White, "Literature Review On Adsorption Cooling," *Latin American and Caribbean Journal of Engineering Education*, pp. 378-884, 2013.
- [72] askITians, "Adsorption," [Online]. Available: <https://www.askiitians.com/iit-jee-chemistry/physical-chemistry/adsorption.aspx>. [Accessed 2560].

[73] มณฑกานต์ จุฑานันท์, งามจิต หวันมาแชะ, "เครื่อง FT-IR," สำนักงานเลขานุการศูนย์เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, [Online]. Available: <http://www.sec.psu.ac.th>. [Accessed 2560].
- [74] นูรฮาย์ร ศรีสวัสดิ์, "FTIR เครื่องมือวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด," 2539. [Online]. Available: <http://web.yru.ac.th>. [Accessed 2560].
- [75] แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม, "หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ," ชวนพิมพ์, 2539, pp. 139-197.
- [76] Universal Research Qatar, "Infrared, Near Infrared And Raman Spectroscopy," [Online]. Available: <http://urcqatar.com/analyticalsystem.html>. [Accessed 2560].
- [77] ต้นกล้า อินสว่าง, "เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี," จดหมายข่าวศูนย์เครื่องมือวิจัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น, กรกฎาคม 2558.
- [78] บริษัท คอนโทรลลจิก จำกัด, "แมสสเปกโตรมิเตอร์," [Online]. Available: <http://contrologic.co.th>. [Accessed 2560].
- [79] Jack McAlhany, "Gas Chromatography For Fatty Acid Analysis," Wofford College, 30 JUNE 2015. [Online]. Available: <https://blogreu.wordpress.com/tag/gc-fid/>. [Accessed 2017].
- [80] Jigsaw, "Gas Chromatography An Overview of A Course For Gas Analysis," 16 July 2017. [Online]. Available: <http://www.guccishoesuk2014.com/gas-chromatography-an-overview-of-a-course-for-gas-analysis/>. [Accessed 2017].
- [81] E. Connor, "Precision Solution For Fid Gas," peakscientific, [Online]. Available: <http://www.peakscientific.com/articles/precision-solution-for-fid-gas/>. [Accessed 2560].
- [82] Metrohm, "Standard compliant determination of the oxidation stability of biodiesel and biodiesel blends," [Online]. Available: https://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get_dms. [Accessed 2560].



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



MRS_2017

Preparation of carbon supported catalyst from cattail leaves for biodiesel fuel upgrading application

Dolrudee Jaruwat^a, Parncheewa Udomsap^b, Nuwong Chollacoop^b and Apiluck Eiad-ua^{a*}

^aCollege of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok and 10520, Thailand

^bNational Metal and Materials Technology Center (MTEC), Pathum Thani and 12120, Thailand

Abstract

Carbon supported catalyst have been successfully synthesised from cattail leaves via hydrothermal carbonization for biodiesel fuel upgrading. This research study the effect of hydrothermal temperature (160-200 °C), reaction time (4-12 h) and influence of co-solvent such as CH₃OH, C₂H₅OH, H₂SO₄, and HCl treatment to porosity and surface area of carbon material. The sample have been characterized by scanning electron microscopy (SEM), nitrogen sorption, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were employed to characterize morphology, specific area (S_{BET}), and surface function, respectively. The results revealed that hydrothermal-carbonization process and co-solvent treatment have effect on the properties of supported carbon. The hydrothermal temperatures and time were increased resulted in the surface area and pore volume of supported carbon gradually increased leading to increasing metal distribution on the surface of supported carbon. It can be implied that the catalyst is good catalytic activity

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and/or Peer-review under responsibility of The First Materials Research Society of Thailand International Conference.

Keywords: Cattail leaves ; Hydrothermal Carbonization ; Carbon supported catalyst ; Biodiesel

1. Introduction

Currently, the demand of fuel energy has dramatically increased according to the development of social and industry section. The distilled fuel from natural resources are not sufficient for utilization in the country resulted in fuel importation from abroad consecutively increased. Hence, alternative energy from renewable natural source is attractive, especially agricultural country such as Thailand. Biodiesel can be produced from various vegetable oil and animal fat through transesterification process. It presents the similar of composition and properties to diesel and can

* Corresponding author. Tel.: +66(0) 2329 8000; fax: +66 (0) 2329 8265.

E-mail address: apiluck.ei@kmitl.ac.th

be used in diesel engine. On the other hand, the main drawbacks of biodiesel are oxidation stability and flow ability at low temperature. Both properties depend on the degree of unsaturated of fatty acid composition in biodiesel. Hydrogen atoms are substituted in double bond of unsaturated fatty acid in order to transform to saturated fatty acid, Hydrogenation, which can increase resistible of oxidation reaction. However, the main unsaturated fatty acid composition should be mono-unsaturated fatty acid in order to balance the oxidation stability and cold flow properties of biodiesel. Partial-hydrogenation can control the occurred products during the reaction. It is conducted in mild temperature and pressure. Moreover, the presence of catalyst is important key of product selectivity.

Biomass is considered to be a powerful and attractive renewable energy. It possess a variety of fascinating properties such as superior chemical, thermal stability, high surface areas, good conductivity, and tunable structures, by which they can be extended to the fields of adsorption, sensing, catalysis, energy storage and conversion, separation science, etc [1] In addition, biomass that is a carbon source is also readily available and can be produced consistently. Carbon support has been widely used as a catalytic support, owing to its desirable properties, such as low cost, high surface area, abundant pore structure, stability in both acidic and basic media. Carbon supports were prepared by hydrothermal carbonization process which produces a higher yield of hydrochar with higher energy efficiency, higher level of carbon recovery, and lower ash content [2]. Hydrothermal carbonization of biomass in aqueous media allows lots of oxygenated functional groups to occur on the surface of the carbonaceous material and these functional groups play a very critical role for some applications such as for dyes or heavy metal ion adsorption [3]. Although the surface area of hydrochar may be very important for manufacturing carbon-supported catalysts with high performance, the surface oxygen groups, which form anchoring sites for metallic precursors as well as metals, dominantly determine the properties of carbon support as a catalyst material. Furthermore, the hydroxyl functional group can be formed on surface of carbon via co-solvent treatment method. A. Jain et al. [4] report that the optimum condition for hydrothermal carbonization of Coconut shells were 275 °C with ZnCl₂ as co-solvent which present the highest content oxygenated functional groups (OFG) and increase surface area. The high surface area support result in better metal distribution which promote the effective of catalyst [5].

Cattail leave is a biomass composed of 38.5% cellulose, hemicellulose, 37.6% lignin, 12.8% ash, 11.1% [6]. Cattail leave are abundant weeds in Thailand. Therefore, Cattail leaves is interested to use as biomass for carbon support synthesis in this research. Beside the obtained carbon support, weeds are eliminated as well. The parameters for carbon preparation, including hydrothermal temperature and time, are investigated and discussed in terms of the change of composition and morphology of carbon.

2. Experimental procedure

2.1. Raw material

Cattail leaves (CL) from Ladkrabang, Bangkok province, Thailand. Structure consists hemicellulose, (37.6%) lignin, (12.8%) and ash, (11.1%) [2]. Cattail leaves was dried in vacuum oven at 80°C to remove moisture and consecutively weighted until no further weight loss and crushed using a blender to obtain a fiber. Analytical grade of alcohol (CH₃OH and C₂H₅OH) and acid (H₂SO₄ and HCl) are provided to use as co-solvent for hydrothermal process.

2.2. Synthesis of carbon material via hydrothermal process

Hydrothermal treatment of Cattail leaves were studied at various temperature, including 160 °C, 180°C and 200°C. Then, varying the reaction time for 4, 8 and 12 hours at the optimum temperature. 30 g of dried Cattail leaves fibers and 60 mL of deionized water were mixed in teflon containers and placed into the stainless steel reactor. The temperature was raised to the set values (160, 180 and 200°C), and the autoclave was kept at the reaction temperature for 12 hours. After hydrothermal treatment, the product was dried at 80°C, overnight.

Moreover, the CH₃OH, C₂H₅OH, H₂SO₄, and HCl were added as co-solvent to study the effect of co-solvent to hydrothermal of Cattail leaves. Then, hydrothermal was performed at 200 °C, hold for 12 hours.

The dried samples were brought to analyze the surface morphology by Scanning Electron Microscope (SEM) (Zeiss EVO MA10) operated at 10 kV. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) (Perkin Elmer Spectrum

Two) was used to determine the function group on surface of sample. Structural was measure by using Raman spectroscopy (DXR SmartRaman). The source of radiation was a laser operating at a wavelength of 532 nm.

3. Results and discussion

3.1. Composition of the raw materials and hydrochar

FT-IR results revealed the structure information of Cattail leaves and hydrochars. The absorption bands from 3680 cm^{-1} to 3000 cm^{-1} are assigned to OH stretching, and peaks around $1290\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ represent the C-O (hydroxyl, ester and ether) stretching vibrations. The absorbance peak of C-H stretching at $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ indicates the presence of alkanes. Peaks around 1600 and 1512 cm^{-1} are attributed to the stretching vibration of C=C of aromatic. Peak around 1440 cm^{-1} and $800\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ are bending vibration of aromatic C-H, representing aromatic esters which are found in the hemicellulose, cellulose and lignin [7]. Moreover, Peak around $1380\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ are characteristic of G and S lignin.

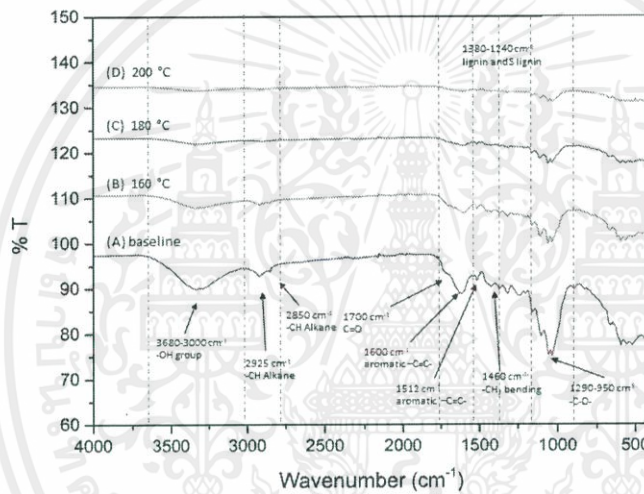


Fig. 1. FTIR-ATR spectra of Cattail leaf hydrothermal for 12 hr at (A) Cattail leaves (B) 160°C, (C) 180°C, (D) 200°C.

The FT-IR spectra of Cattail leaves and hydrochar with different hydrothermal temperature (160, 180 and 200 °C) are exhibited in Figure 1. The FT-IR spectra of hydrochars produced by the same feedstock are similar and they differ only in the intensity of some peaks. The OH groups as well as aliphatic C-H peak intensities of hydrochars seems gradually decreased as reaction temperature increased. The FT-IR spectra at $1290\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ is decreased, which means that the C-O linkage is broken under these hydrothermal temperatures. The C-O linkage should be an ether bond in hemicellulose and cellulose, while for lignin the C-O linkage is a methoxy group or an ether bond. Methoxy groups and ether bonds are easy to decompose during hydrothermal treatment. The remained benzene peak around 1600 , 1512 and 1440 cm^{-1} and an aromatic C-H peak around 790 cm^{-1} indicate that aromatic structure are formed from hemicellulose and cellulose during the hydrothermal carbonization. On the other hand, lignin structure is stable and still remain in hydrochars. Moreover, the adsorption band at 1700 cm^{-1} corresponds to C=O vibration peak newly appeared, indicating the existence of carboxylic, ketone and aldehydes. It means that a C=O bond was formed during the hydrothermal reaction which form by dehydrogenation of a hydroxyl group, as the hydroxyl group is gradually disappeared from hemicellulose and cellulose body. However, the hydrothermal of cattail leaves at 200 °C present the highest decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin. Thus, it is high possibility to transform the high porous carbon material.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

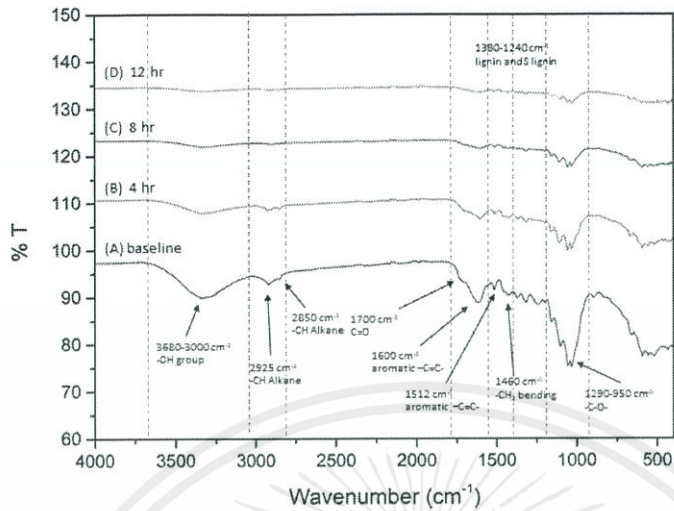


Fig. 2. FTIR-ATR spectra of Cattail leaves hydrothermal at 200°C for (A) Cattail leaves, (B) 4 hr, (C) 8 hr, (D) 12 hr.

The hydrothermal of Cattail leaves at 200 °C with vary reaction time (4, 8 and 12 hours) are studied and FT-IR spectra of produced hydrochars are displayed in Figure 2. Compared with the starting Cattail leaves, the hydrochars composed of complex aromatics with oxygen-containing, while alkane content decreased. It can be indicated that decomposition of hemicellulose, cellulose and some lignin increase when hydrothermal for a longer time. Meanwhile, the aromatization might occur.

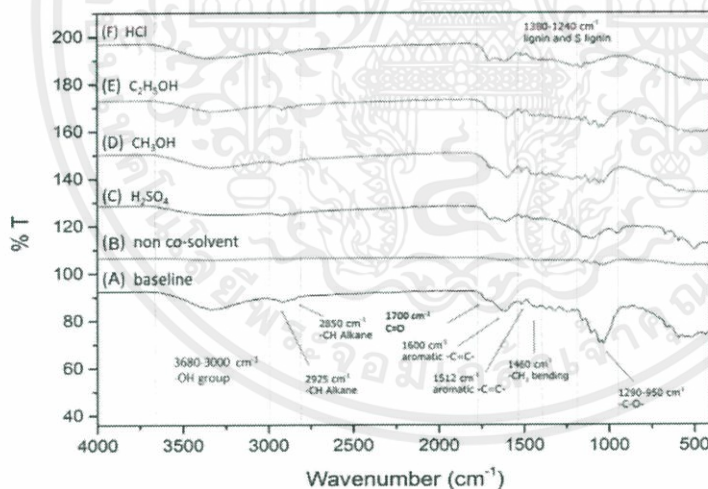


Fig. 3. FTIR-ATR spectra of Cattail leaf hydrothermal co-solvent treatment at 200°C (A) Cattail leaves, (B) non co-solvent, (C) H₂SO₄, (D) CH₃OH, (E) C₂H₅OH and (F) HCl.

The solvent, including H₂SO₄, CH₃OH, C₂H₅OH and HCl, are used as co-solvent in hydrothermal process of Cattail leaves at 200 °C for 12 hours. The effect of co-solvent to functional group of hydrochars are shown in Figure 3. It can be observed that the FT-IR spectra at OH, aliphatic C-H, aromatic ring (1600 cm⁻¹ and 1512 cm⁻¹) and C-O linkage are more remained when compared with hydrochar without co-solvent. The FT-IR results are not clear to decide the effect of co-solvent. The detected functional groups may be of original cellulose, hemicellulose, lignin and/or new compound and even the co-solvent. However, CH₃OH can activate the hydrothermal reaction which can

be confirmed with the SEM image in Figure 5F. The fiber of Cattail leaves are destroyed thus some of OH group and aliphatic C-H are detected, representing the left of co-solvent. While, the C=C of aromatic and C-O linkage may be lignin or new forming of aromatic compound.

3.2. Morphology of Cattail leaves and hydrochar

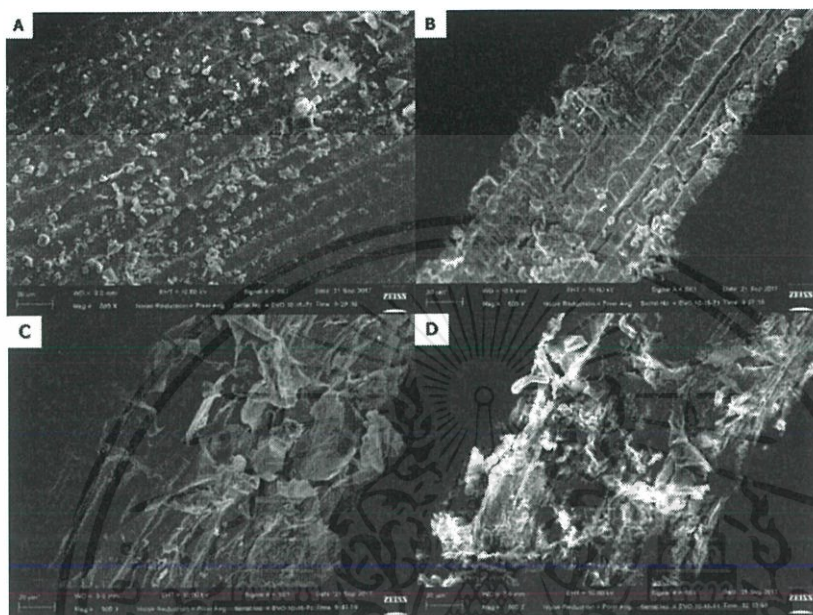


Fig. 4. SEM images (500x) of Cattail leaves through hydrothermal process at different temperature of (A) Cattail leaves, (B) 160°C, (C) 180°C, (D) 200°C for 12 hours.

Fig. 4(a-d) shows SEM images of Cattail leaves before and after hydrothermal process at different reaction temperatures (160, 180, and 200°C) for 12 hr. It can be seen that the fracture of structure morphology of Cattail leaves gradually increase with the hydrothermal temperature increase. At higher temperature, molecule of water is easier to diffuse into the Cattail leaves as matrix to break the polymer bond of cellulose, hemicellulose and lignin which result in increased surface area and porosity.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

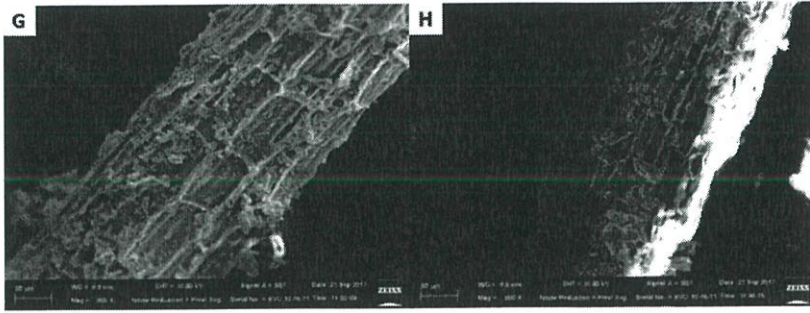


Fig. 5. SEM images (500x) of Cattail leaves through hydrothermal process at 200°C for 12 hr and different co-solvent treatment (E) H_2SO_4 , (F) CH_3OH , (G) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and (H) HCl

The morphology of the Cattail leaves through hydrothermal with co-solvent (H_2SO_4 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and HCl) and without co-solvent (only water) at 200 °C for 12 hours are depicted in Figure 5. After hydrothermal treatment with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2SO_4 and HCl (Fig. 5E, 5G and 5H), the samples seem a little fracture due to they can be seen the cell wall. While, the cell wall are completely destroyed for sample treated with CH_3OH co-solvent (Fig. 5F).

3.3. Structural analysis of hydrochar treated with co-solvent

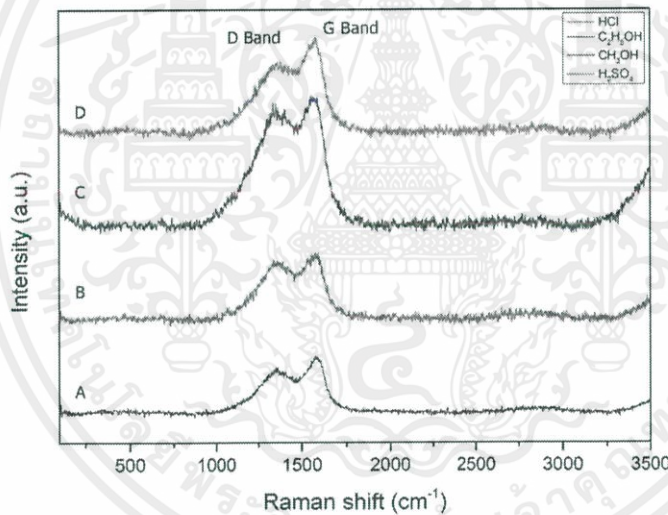


Fig. 6. Raman spectra of Cattail leaves through hydrothermal process at 200°C for 12 hr and difference co-solvent treatment (A) H_2SO_4 , (B) CH_3OH , (C) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and (D) HCl

Table 1. Raman spectra information on hydrochar samples.

Sample	I_D	I_G	cm^{-1} (D band)	cm^{-1} (G band)	I_D/I_G
CL (200 °C, 12 h H_2SO_4)	103.00	125.57	1356.89	1575.28	0.82
CL (200 °C, 12 h $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	131.29	150.53	1344.35	1587.34	0.94
CL (200 °C, 12 h CH_3OH)	271.42	286.75	1338.08	1569.02	0.87
CL (200 °C, 12 h HCl)	155.46	210.32	1369.42	1582.04	0.74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Raman data for Cattail leaves and hydrochar were presented in Fig. 6. The D (1345 cm^{-1}) and G (1582 cm^{-1}) bands associated with defects and the graphite structure of carbon, respectively, were detected for all samples. The Raman peak intensity ratio (I_D/I_G) can be implied the structural defects graphitization or crystallinity ratio in sample [9,10]. This intensity ratio indicates the disorder of carbon atoms or defects in graphite structure, and high I_D/I_G ratios indicate that there are more carbon defects. The I_D/I_G values for the H_2SO_4 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and HCl were calculated to be 0.82, 0.87, 0.94 and 0.74, respectively.

4. Conclusions

The hydrothermal temperature and co-solvent treatment are mainly effects on the morphology of hydrochar. Higher hydrothermal temperature and time can more decompose of hemicellulose and cellulose. However, the range of studied temperature ($160\text{--}200^\circ\text{C}$) is not sufficient to fracture the lignin. The adding co-solvent effect to graphite crystalline of hydrochar.

Acknowledgements

The authors would like to thank The College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) and Financial support of the Thailand Research Fund to the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) via the YSTP program, Pathum thani Thailand (Grant SCA-CO-2560-4647-TH/2560) for support this study.

References

- [1] Y. Gong, H. Wang, Z. Wei, L. Xie, and Y. Wang, An Efficient Way To Introduce Hierarchical Structure into Biomass Based Hydrothermal Carbonaceous Materials, *ACS Sustainable Chem. Eng.* (2) (2014) (2435–2441)
- [2] S. Nizamuddin, N.M. Mubarak, M. Tiripathi, N.S. Jayakumar, J.N. Sahu, P. Ganesan, Chemical dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell, *Fuel* 163 (2016) 88–97
- [3] Y. Donar, E. lar, A. Sinag, Preparation and characterization of agricultural waste biomass based hydrochars, *Fuel* 183(2016) 366–372.
- [4] A. Jain, R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan, Tuning hydrochar properties for enhanced mesopore development in activated carbon by hydrothermal carbonization, *Microporous and Mesoporous Materials*. 203(2015) 178–185.
- [5] A. Mao, H. Wang, L. Tan, X. Nin, R. Pan, Effects of acid treatment on activated carbon used as a support for Rb and K catalyst for C_2F_4 synthesis and its mechanism, *Journal of Fluorine Chemistry* 132(2011) 548–553.
- [6] A. Ruangmee, C. Sangwichien, Statistical optimization for alkali pretreatment conditions of narrow-leaf cattail by response surface methodology, *Songklanakarin Journal of Science and Technology*. 35(4) (2013) 443–450.
- [7] M. Rohrdanz, T. Rebling, J. Ohlert, J. Jasper, T. Greve, R. Buchwald, P. Frieling, M. Wark, Hydrothermal carbonization of biomass from landscape management Influence of process parameters on soil properties of hydrochars, *Journal of Environmental Management*. 173(2016) 72–78
- [8] C. Zhang, S. Lin, J. Peng, Y. Hong, Z. Wang, X. Jin, Preparation of highly porous carbon through activation of NH_4Cl induced hydrothermal microsphere derivation of glucose, *RSC Advances*. (2017) 6486–6491.
- [9] C. He1 , Y. Liu, Z. Xue1 ,M. Zheng, H. Wang , Y. Xiao, H. Dong, H. Zhang, B. Lei, Simple Synthesis of Carboxylate-Rich Porous Carbon Microspheres for High-Performance Supercapacitor, *Electrode Materials Int. J. Electrochem. Sci.* 8(2013) 7088–7098

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Effects of hydrothermal temperature and time of hydrochar from Cattail leaves

Dolrudee Jaruwat¹, Parncheewa Udomsap^{1,2}, Nuwong Chollacoop²,
Masayoshi Fuji³ and Apiluck Eiad-ua^{1, a)}

¹ College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology, Thailand.

² National Metal and Material Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Thailand

³ Advanced Ceramic Research Center, Nagoya Institute of Technology,
Tajimi, Gifu 507-0033, Japan

^{a)} apiluck.ei@kmitl.ac.th

Abstract. Hydrochar have been successfully synthesized from Cattail leaves via hydrothermal carbonization. This research study the effect of hydrothermal temperature (160-200 °C) and reaction time (4-24 h) to develop porosity and surface area. The sample have been characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy were employed to characterize morphology, surface function and disorder in carbon structure respectively. The results revealed that hydrothermal-carbonization process affect on the properties of hydrochar. The hydrothermal temperatures and time were increased resulted in the decomposition of hydrochar gradually increased amorphous carbon and aromatic groups on surface of hydrochar. Cattail leaves was hydrothermal carbonization at 200 °C for 12 h resulted in the most degradation of hemicellulose and cellulose.

Keywords: Hydrothermal Carbonization, Cattail leave, Biomass.

INTRODUCTION

Renewable energy development in Thailand has increased to replace the dependence on coal, natural gas and petroleum due to rising domestic consumption and declining production. Therefore, renewable energy from biomass is an important to reduce the import of fuels and the emission of greenhouse gases. The similarity of biomass characteristics with fossil fuels make it unique to be used for power, heat, and fuel generation. Thailand is an agricultural country, there are many residues from agriculture such as rice straw, coconut shell, palm shell and weed. We are interested in using biomass and waste for significant environmental benefits, energy security and long-term sustainability [1-2]. Biomass refers to biological matter or waste obtained from living organisms that has solar energy stored in it. It is deemed to be a potential energy source and is considered to be inexpensive, clean, and environmental friendly. Biomass is a lignocellulose material composed of hemicellulose, cellulose, and lignin are considered to be an abundant and renewable resource which can be converted into solid, liquid, and gaseous form using biochemical, physicochemical, and thermochemical technologies [3].

Hydrothermal processing is a thermochemical process that involves thermal disintegration of biomass in hot compressed water, wherein a series of complex reactions causes changes in the water's physical properties [4]. The biomass-to-carbon conversion can proceed under relatively mild conditions (less than 300°C) [5]. During HTC, the carbohydrate components from biomass are broken up and dissolved in the water, following a complex cascade of aldol-reactions, cycloadditions and condensations, a carbon rich solid product is obtained. The remaining liquid phase contains some unreacted sugars and/or oligomers that can be used for a variety of practical purposes such as for example the production of bioplastics and biofuels [6]. The HTC process is very attractive due to its simplicity, low-cost and energy and CO₂ efficiency, it can also be classified as “Non toxic” since it does not involve organic solvents, catalysts or surfactants. Hydrothermal process is energetically favourable when compared to traditional pyrolysis, because it uses milder conditions, does not need previous drying of the precursor and is exothermic. Moreover, HTC processes avoid gas emissions and the formation of tars, which are unavoidable during pyrolysis.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Finally, the advantages of HTC in comparison with other carbonization treatments due to the high efficiency of the process since most of the carbon stays bounded to the carbonaceous material [7-8]. The main product of choice is a solid product known as hydrochar thus, the process selected is hydrothermal carbonization. The hydrothermal carbonization process produces a higher yield of hydrochar with higher energy efficiency, higher porosity, higher level of carbon recovery, and lower ash content [9-11]. Hydrochar have attracted continuous attention due to their wide current and potential applications. They possess a variety of fascinating properties such as superior chemical, thermal stability, high surface areas, and tunable structures, by which they can be extended to the fields of adsorption, sensing, catalysis, energy storage and conversion, separation science, etc [12-13].

In this research, There is interesting to use Cattail leave as a raw material for the production of hydrochar because it is a carbon source. Cattail leave is one of the most common weeds in Thailand. It can be found worldwide in wetlands, fens, margins of ponds and lakes, roadside ditches, irrigation canals, and backwater areas of rivers and streams [14]. Cattail uses solar energy to grow rapidly and can breed in large numbers. It has an impact on the environment and waste water. Cattail leave is a biomass composed of 38.5% cellulose, hemicellulose, 37.6% lignin, 12.8% ash, 11.1% [15]. Objective of this research, to investigate the morphology, functional group on the surface and disorder in carbon structure of Cattail leave were reacted by hydrothermal carbonization. The parameters for carbon preparation, including hydrothermal temperature and time, are investigated and discussed in terms of the change of composition and morphology of carbon.

EXPERIMENT

• Raw material

Cattail leaves (CL) has derived from Ladkrabang, Bangkok, Thailand. Structure consists of hemicellulose, (37.6%) lignin, (12.8%) and ash, (11.1%). Previous to HTC process, cattail leaves was dried in oven at 80°C to remove moisture and consecutively weighted until no further weight loss and crushed using a blender to obtain a powder. these precursors were ground and sieved. The particle size of 1 mm was used to produce the hydrochars by the HTC process.

• Preparation of hydrochar

The hydrothermal process (HTC) of the precursors was carried out in a 50 ml. stainless steel autoclave using a volume of 60 ml. of deionized water and 30 g of biomass. The mixture was sealed into a Teflon vessel and then inserted in the autoclave, The reaction occurs in the range of 160-200 °C and 4-24 hr. (Table 1. shows the labels and reaction conditions) After hydrothermal treatment, the product was dried at 80°C for overnight.

TABLE 1. Conditions of cattail leaves derived hydrochar

Sample	Temperature (°C)	Time (h.)
CL160-4	160	4
CL160-8		8
CL160-12		12
CL160-24		24
CL180-4	180	4
CL180-8		8
CL180-12		12
CL180-24		24
CL200-4	200	4
CL200-8		8
CL200-12		12
CL200-24		24

- **Characterization**

Yield (%) of hydrochar was calculated as the applied formula.

$$Y(\%) = \frac{m}{m_0} \times 100$$

Where Y is the yield (%) of produced biochar, m is mass of produced hydrochar (g), and m₀ is raw cattail leave biomass (g). Fourier Transform Infrared spectroscopy was used to determine the function group on surface of sample by infrared radiation source. The FTIR spectra of the samples were recorded between 4000 and 400 cm⁻¹ in a Perkin Elmer Spectrum Two by ATR mode. The dried samples were brought to analyze the surface morphology by Scanning Electron Microscope (SEM, Zeiss EVO MA10). The specimens for SEM observation were prepared by depositing the powder sample onto specimen-stubs with conductive double sticky carbon tapes, and then sputter-coating the sample surface with Au to prevent electrical charging during examination. Imaging was done in the high vacuum mode under an accelerating voltage of 10 kV, using secondary electrons. The structural was measure by using Raman spectroscopy (DXR SmartRaman). The source of radiation was a laser operating at a wavelength of 532 nm.

RESULT AND DISCUSSION

- **Yield of hydrochar**

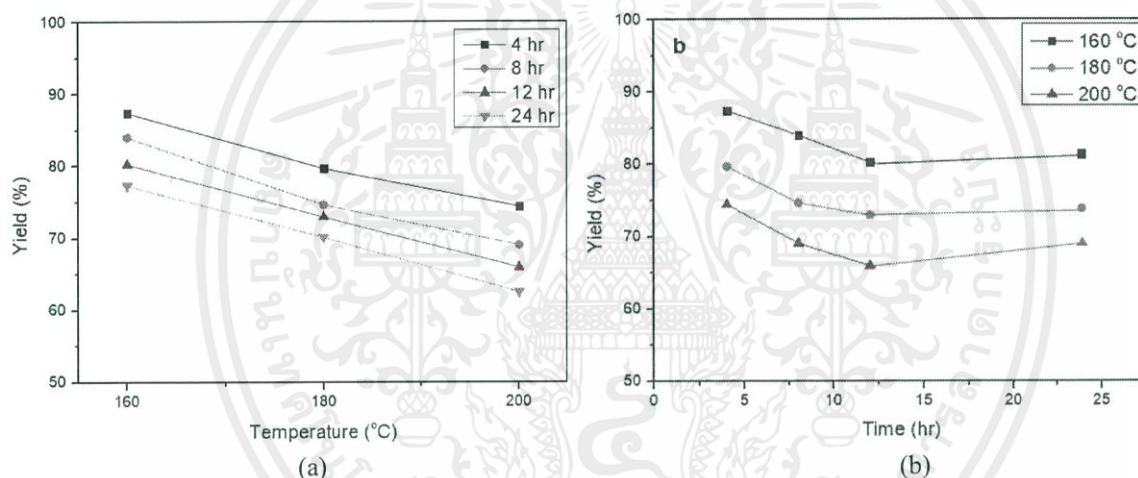


FIGURE 1. Yield (%) of hydrochar products through hydrothermal process at (a) different temperatures (b) different times

Fig. 1a and b shows yield (%) of hydrochar products through hydrothermal process at different temperatures and times. Hydrochar presents the main solid product of the process. The increase of reaction temperature leads to a significant decrease of solid yield due to moisture content in the structure was eliminated and the decomposition of the hemicellulose component and some of the cellulose and lignin. Increasing the temperature from 160 °C to 200 °C reduced the yield on average by 30%. The yield of hydrochar significantly decreases with temperature. Biomass loses more mass at 200 °C than at 160 °C and 180 °C. The higher temperature causes a relatively increase of solid mass loss, which can be due to the greater effect of water in the hydrolysis reaction [16-17]. The temperature of 200 °C seems to show the least of yield. When the reaction time is longer than 12 hrs, the yield increases. Within the investigated parameters, longer residence times resulted in yield of hydrochar increase due to re-polymerization reaction of decomposition biopolymer. The biopolymer are reformed into carbon, which reduces the surface area of hydrochar. The reaction time provided the decomposition of biomass less than the temperature.

- External surfaces of resulting carbon using SEM

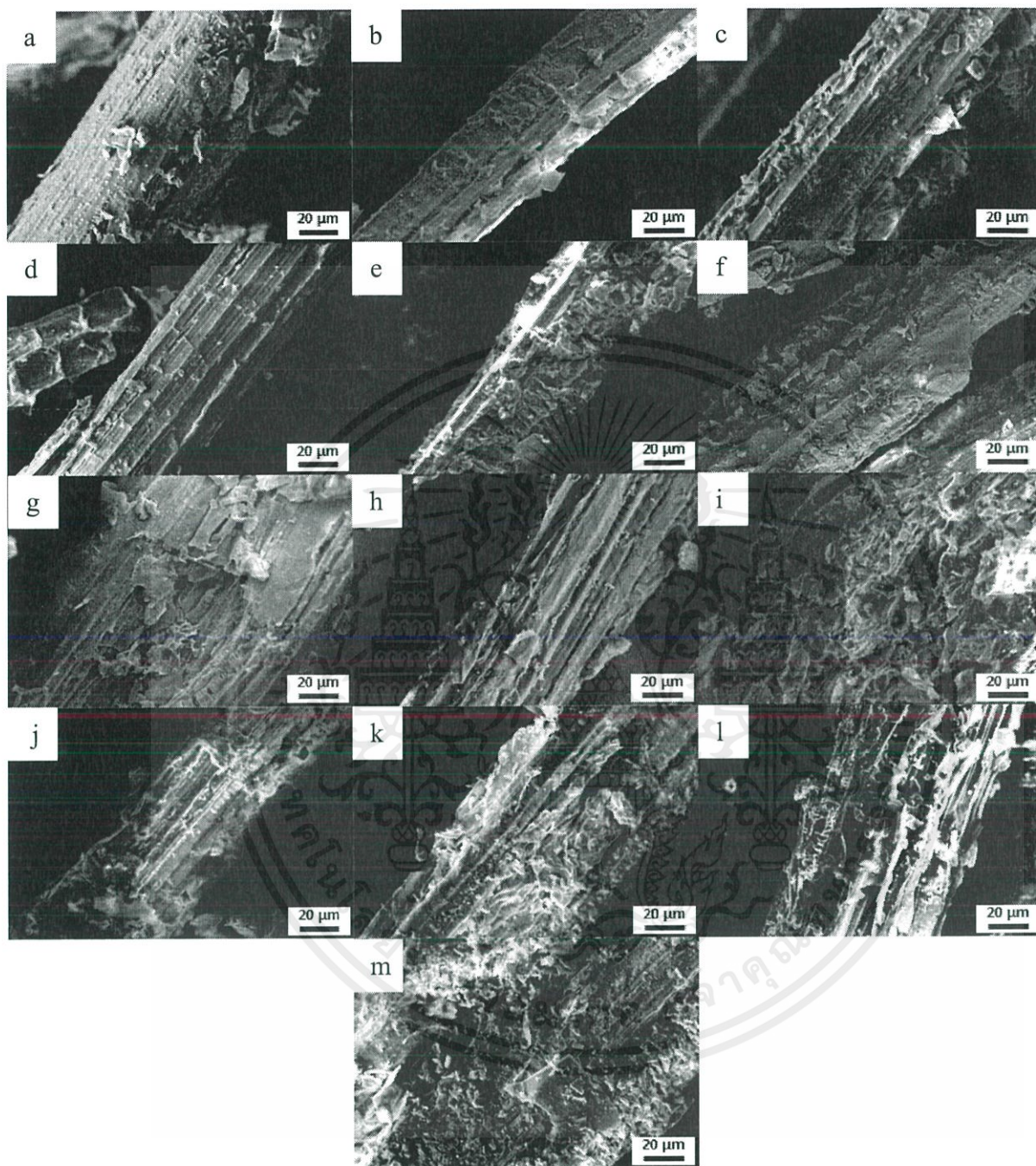


FIGURE 2. SEM images (500x) of Cattail leaves through hydrothermal process at (a) Cattail leaves, (b) CL160-4, (c) CL160-8, (d) CL160-12, (e) CL160-24, (f) CL180-4, (g) CL180-8, (h) CL180-12, (i) CL180-24, (j) CL200-4, (k) CL200-8, (l) CL200-12 and (m) CL200-24

Scanning electron micrographs of the surface morphology of the feedstock and different reaction temperatures (160, 180, and 200°C) for 12 hr are given in Fig. 2(a-d). After hydrothermal treatment significant changes on the surface morphology can be found at different temperature. When increase temperatures provide polymer bond are more break compared to the feedstock. At temperature of 200°C showed that the hemicellulose were destroyed

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

significantly because water molecules can diffuse through the structure dramatically. This structure implies that the formation pathway of hydrochar may be attributed to hemicellulose hydrolysis followed by polymerization reaction since both stage temperatures are less than 230°C. Therefore, At temperatures below 230°C, most of the decomposition is hemicellulose, followed by cellulose and lignin, respectively. Temperature has a significant effect on the fracture structure over reaction time. At temperature 200 °C for 12 hr is optimum condition for surface improvement of hydrochar which result in increased surface area and porosity.

- **Functional group of the raw materials and hydrochar**

TABLE 2. Conditions of cattail leaves derived hydrochar

Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional group	Description
3680-3000	O-H stretching	Hydroxyl or carboxyl groups, alcohols from cellulose or phenols from lignin
3000-2800	C-H stretching	Aliphatic
1700	C=O stretching	Carbonyl, ester or carboxyl from cellulose and lignin
1600 and 1512	C=C stretching	Aromatic skeletal present in lignin
1380-1240	C-O stretching	Vibrations in lignin
1290-950	C-O stretching	Hemicellulose esters
1420	C-H bending	C-H deformation in lignin and carbohydrates
1060	C-O stretching	Vibrations in cellulose and hemicelluloses
860-724	C-H bend	Aromatic

The FTIR patterns of feedstock and hydrochar are shown in Fig. 2 and 3. The typical FTIR functional groups can be identified. The results are presented in Table 2 that spectra of feedstock mainly possess peaks at around 3680-3000 cm⁻¹ are assigned to O-H stretching from lignin, peaks around 3000-2800 cm⁻¹ represent the C-H stretching (Aliphatic). Peaks around 1700 cm⁻¹ are attributed to the stretching vibration of C=O of from cellulose and lignin. Peaks around 1600 and 1512 cm⁻¹ are stretching, representing aromatic which are found in the lignin [19]. Moreover, Peak around 1380-1240 cm⁻¹ are C-O stretching of lignin. Peaks around 1290-950 cm⁻¹ are attributed to the stretching stretching of C-O from Hemicellulose esters. The peaks located at 1420 cm⁻¹, which can be related to C-H deformation in lignin and carbohydrates. The absorbance peak of C-H bend at 860-724 cm⁻¹ indicates the presence of aromatic.

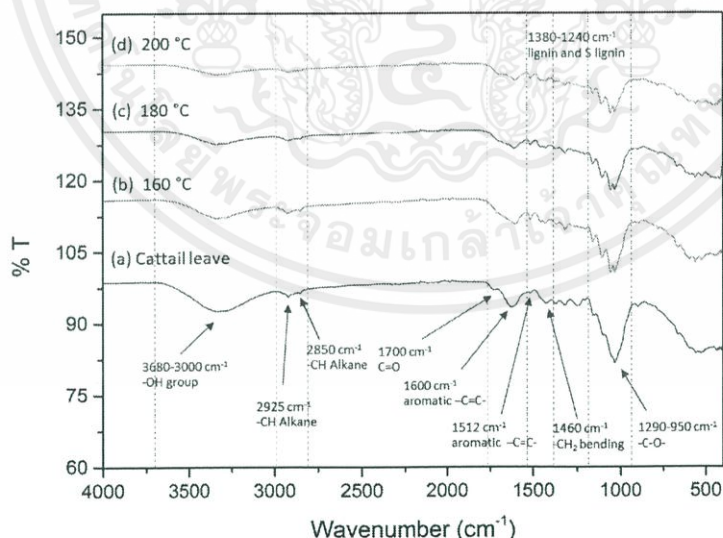


FIGURE 3. FTIR spectra of hydrochar for 12 hr at (a) Cattail leave (b) CL160-12, (c) CL180-12 and (d) CL200-12

Fig. 3. shows FTIR spectra of hydrochar products through hydrothermal process at different temperatures. Compared with the spectrum of feedstock, some differences appear after HTC treatment at 180°C. The absorption of

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

feedstock at 1700 and $1290-950\text{ cm}^{-1}$ disappeared at 180°C due to the majority of the hemicellulose is decomposed [20]. However, other peaks show similarity to feedstock. When the reaction temperature increases to 200°C , the cellulose peaks at around 1060 cm^{-1} (C-O stretching vibration) disappear, indicating that the cellulose is slightly decomposed. The reduction of the oxygen functions group corresponds to the O content. In addition, with temperature rising, the bands at 1600 and 1512 (C=C stretching vibrations) and 1700 cm^{-1} (C=O stretching vibrations) become wider and stronger obviously, and the absorbance peak corresponding to aromatic C-H appears at $860-724\text{ cm}^{-1}$. These changes suggest that the aromatic rings are formed and/or recombined at higher temperature. In contrast, the broad absorption band corresponding to O-H vibrations at $3680-3000\text{ cm}^{-1}$ decreased with increasing temperature of the reaction, It can be confirmed that the dehydration reaction occurs. While, the bands $3680-3000\text{ cm}^{-1}$ and 1700 cm^{-1} represent O-H stretching and C=O stretching groups. It also shows that the hydrochar are divided from cattail leaves, forming oxygen-containing functional groups. The peaks at $1380-1240\text{ cm}^{-1}$ indicate that C-O groups decrease, meaning that lignin begins to decompose. The hemicellulose is significantly degraded at 200°C but cellulose decompose at 230°C and lignin begins to decompose at about 260°C due to its highly stable structure. Therefore, hydrothermal temperature at 200°C is optimum condition for improving the oxygen function group of hydrochar.

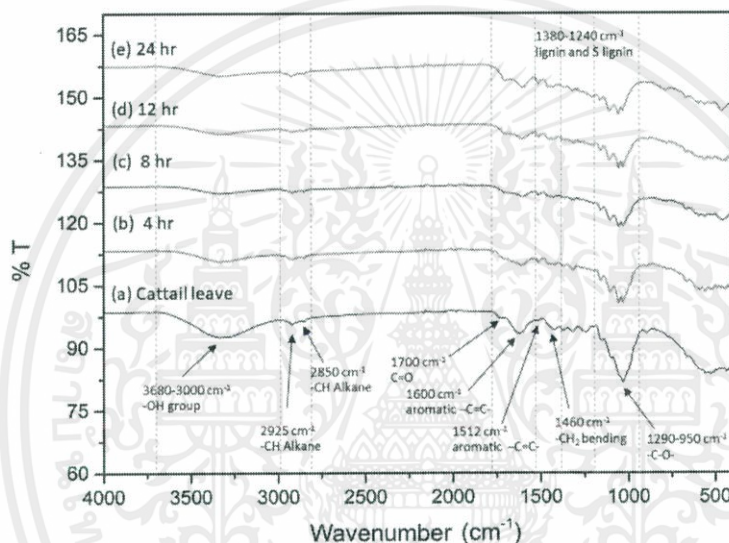


FIGURE 4. FTIR spectra of hydrochar at 200°C for (a) Cattail leave, (b) CL200-4, (c) CL200-8, (d) CL200-12 and (e) CL200-24

Fig. 4. shows FTIR results, as the reaction time increased, the peaks of the aromatic functional groups became stronger, and the C-O groups showed weaker signals. The changes of the relative peak intensities of hydrochar suggested that cattail leaves underwent dehydration, decarboxylation and condensation polymerization during hydrothermal carbonization. It can be indicated that decomposition of hemicellulose, cellulose and some lignin increase when hydrothermal for a longer time. Meanwhile, the aromatization might occur.

- Structural analysis of hydrochar

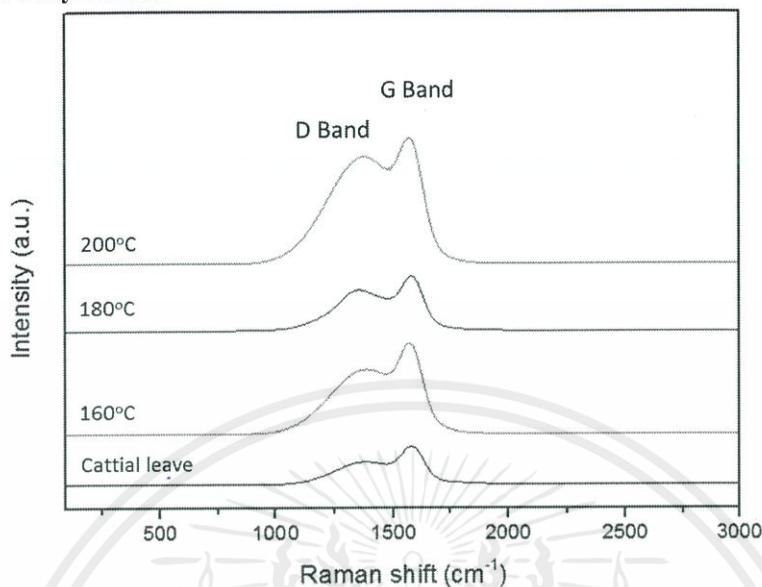


FIGURE 5. Raman spectra of Cattail leaves through hydrothermal process at 200°C for 12 hr and difference co-solvent treatment (A) CL, (B) CL-160°C, (C) CL-180°C and (D) CL-200°C

Fig. 5 shows raman spectra of hydrochars. Two strong peaks above 1380 and 1570 cm^{-1} can be seen as G band and D band respectively. The peak at 1570 cm^{-1} is attributed to an E_{2g} mode of graphite and is related to the vibration of sp^2 -bonded carbon atoms in a 2D hexagonal lattice, such as in a graphite layer. The peak at 1380 cm^{-1} corresponds to vibrations of carbon atoms with dangling bonds in plane terminations of disordered graphite [21]. Table 3 shows the I_D/I_G values for CL, CL-160°C, CL-180°C and CL-200°C were calculated to be 0.59, 0.70, 0.75 and 0.85 respectively. This high intensity ratio (I_D/I_G) indicate that there are more carbon defects. The hydrothermal temperature at 200 °C provide the most amorphous structure.

TABLE 3. Raman spectra information on hydrochar samples

Sample	I_D	I_G	cm^{-1} (D band)	cm^{-1} (G band)	I_D/I_G
CL	48.11	80.28	1383.35	1581.47	0.59
CL160-12	136.98	193.67	1352.30	1577.81	0.70
CL180-12	86.69	115.66	1390.65	1569.60	0.75
CL200-12	233.58	273.39	1375.13	1569.60	0.85

CONCLUSION

Cattail leave was converted to hydrochar by hydrothermal carbonization at 200°C for 12 hr in this work. The temperature are mainly affected the solid yield, the chemical and structural properties of hydrochar. With the increasing of reaction temperature the hydrochar yield decreased above 30%. The hydrochar derived from decomposition of hemicellulose, residual of cellulose and formation of amorphous carbonaceous compounds during HTC. While, The cellulose and lignin are thermally stable components. It decomposes when hydrothermal at higher temperatures. The influence of thermal decomposition process parameters improved product characteristics and provided the HTC process a promising technology for enhancing biomass fuel properties.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank The College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) and Financial support of the Thailand Research Fund to the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) via the YSTP program, Pathum thani Thailand (Grant SCA-CO-2560-4647-TH/2560) for support this study.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

REFERENCES

1. N. Hamzah, K. Tokimatsu and K. Yoshikawa, Prospective for power generation of solid fuel from hydrothermal treatment of biomass and waste in Malaysia. *Energy Procedia* 142, 369–373 (2017).
2. M. Kumar, A.O. Oyedun, A. Kumar, A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81, 1742-1770 (2017).
3. T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, G. Zeng, A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90, 223–247 (2018).
4. ZY. Gong, H. Wang, Z. Wei, L. Xie, and Y. Wang, An Efficient Way To Introduce Hierarchical Structure into Biomass Based Hydrothermal Carbonaceous Materials. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2, 2435–2441 (2014).
5. Titirici, M. M. Antonietti, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev* 39 (1), 103–116 (2010).
6. S. Román, J.M. Valente Nabais, B. Ledesma, J.F. González, C. Laginhas, M.M. Titiric, Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. *Microporous and Mesoporous Materials* 165, 127–133 (2013).
7. M.M. Titirici, M. Antonietti, Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.* 39, 103–116 (2010).
8. C. Falco, J.P. Lozar, D.S. Torres, E. Morallo'n, D.C Amoro's, M.M. Titirici, D.L. Castello Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. *carbon* 62, 346–355 (2013).
9. Z. Liu, F.S.Zhang J. Wu, Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel* 89, 510-514 (2010).
10. [10] A.B. Fuertes, M. Camps Arbostain, M. Sevilla, J.A. Maciá-Agulló, S. Fiol, R. López, R.J. Smernik, W.P. Aitkenhead, F. Arce, and F. Macias, Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Australian Journal of Soil Research* 48, 618–626 (2010).
11. S. Nizamuddin, N.M. Mubarak, M. Tiripathi, N.S. Jayakumar, J.N. Sahu, P. Ganesan, Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell. *Fuel* 163, 88–97 (2016).
12. Y. Gong, H. Wang, Z. Wei, L. Xie, and Y. Wang, An Efficient Way To Introduce Hierarchical Structure into Biomass Based Hydrothermal Carbonaceous Materials. *ACS Sustainable Chem. Eng.* (2), 2435–2441 (2014).
13. B. Hu, K. Wang, L. Wu, S.H. Yu, M. Antonietti, M.M. Titirici, Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass. *Advanced Materials* 22, 813–828 (2010).
14. Q. Shi, J. Zhang, C. Zhang, C. Li, B. Zhang, W. Hu, J. Xu, R. Zhao, Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. *Journal of Environmental Sciences*, 22(1) 91–97 (2010).
15. A. Ruangmee, C. Sangwichien, Statistical optimization for alkali pretreatment conditions of narrow-leaf cattail by response surface methodology. *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 35(4), 443-450 (2013).
16. E. Sermayagina, J. Saari, J. Kaikko, E. Vakkilainen, Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113, 551–556 (2015).
17. S. Román, J.M.V. Nabais, C. Laginhas, B. Ledesma, J.F. González, Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Process. Technol* 103 (11), 78–83 (2012).
18. A. Funke, F. Ziegler, Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod. Bior.* 4 (2), 160–177 (2010).
19. S. Guo, X. Dong, T. Wu, F. Shi, C. Zhu, Characteristic evolution of hydrochar from hydrothermal carbonization of corn stalk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 116, 1-9 (2015).
20. L. Zhang, Q. Wang, B.B. Wang, G.H. Yang, L.A. Lucia, J.C. Chen, Hydrothermal Carbonization of Corn cob Residues for Hydrochar Production. *Energy Fuels* 29, 872–876 (2015).
21. C. He1 , Y. Liu, Z. Xue1 ,M. Zheng, H. Wang , Y. Xiao, H. Dong, H. Zhang, B. Lei, Simple Synthesis of Carboxylate-Rich Porous Carbon Microspheres for High-Performance Supercapacitor. *Electrode Materials Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 7088-7098 (2013).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Preparation of carbon supported catalyst from cattail leaves for biodiesel fuel upgrading application

Dolrudee Jaruwat^a, Parncheewa Udomsap^b, Nuwong Chollacoop^b and Apiluck Eiad-ua^{*}
^aCollege of Nanotechnology, King Mongkut's institute of Technology Ladkrabang, Thailand

^bNational Metal and Materials Technology Center (MTEC), Thailand

^{*}Corresponding Author's E-mail address: apiluck.ei@kmitl.ac.th



a member of NSTDA



Introduction



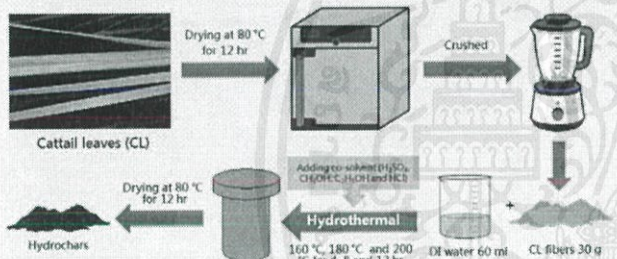
Metal/support catalyst



Biodiesel

Cattail leaf is a weed that grows rapidly and was difficult to remove, which affect the environment. It was a biomass composed of cellulose, hemicellulose and lignin. It has hydrophobic properties, which are similar to hydrocarbon oil. As a result, The Cattail leaves have the ability to attract oil. Therefore, It can be used as carbon support catalyst for efficient biodiesel production. Because it has a high surface area, resulting in the biodiesel has the ability to react with the catalyst more. In addition, it adds value to the natural resources available in nature.

Experimental



Result and discussion

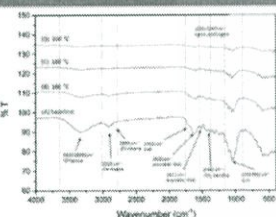


Fig. 1. FTIR-ATR spectra of Cattail leaves hydrothermal for 12 hr at (a) 160°C, (b) 180°C, (c) 200°C

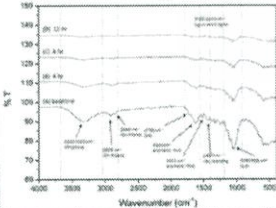


Fig. 2. FTIR-ATR spectra of Cattail leaves hydrothermal at 200°C for (A) Cattail leaves, (B) 4 hr, (C) 8 hr, (D) 12 hr.

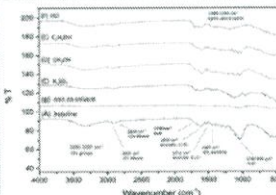


Fig. 3. FTIR-ATR spectra of Cattail leaves hydrothermal co-solvent treatment at 200°C. (A) Cattail leaves, (B) non co-solvent, (C) H₂SO₄, (D) CH₃OH, (E) C₂H₅OH and (F) HCl

Fig. 1. The OH groups as well as aliphatic C-H peak intensities of hydrochars seems gradually decreased as reaction temperature increased. The FT-IR spectra at 1290-950 cm⁻¹ is decreased, which means that the C-O linkage is broken under these hydrothermal temperatures. The remained benzene peak and an aromatic C-H peak indicate that aromatic structure are formed from hemicellulose and cellulose during the hydrothermal carbonization. Moreover, the adsorption band at 1700 cm⁻¹ corresponds to C=O vibration peak newly appeared. It means that a C=O bond was formed during the hydrothermal reaction which form by dehydrogenation of a hydroxyl group, as the hydroxyl group is gradually disappeared from hemicellulose and cellulose body. However, the hydrothermal of cattail leaves at 200 °C present the highest decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin. Thus, it is high possibility to transform the high porous carbon material.

Fig. 2. Compared with the starting CL, the hydrochars composed of complex aromatics, while alkane content decreased. It can be indicated that decomposition of hemicellulose, cellulose and some lignin increase when hydrothermal for a longer time.

Fig. 3. The FT-IR results are not clear to decide the effect of co-solvent. The detected functional groups may be of original cellulose, hemicellulose, lignin and/or new compound and even the co-solvent. However, CH₃OH can activate the hydrothermal reaction which can be confirmed with the SEM image in Fig. 5F. The fiber of Cattail leaves are destroyed thus some of OH group and aliphatic C-H are detected, representing the left of co-solvent. While, the C=C of aromatic and C-O linkage may be lignin or new forming of aromatic compound.

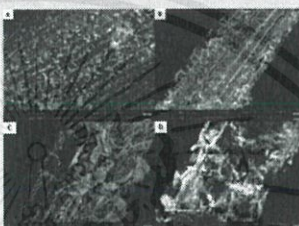


Fig. 4. SEM images (500x) of CL through hydrothermal process at different temperature of (A) Cattail leave, (B) 160°C, (C) 180°C, (D) 200°C for 12 hr

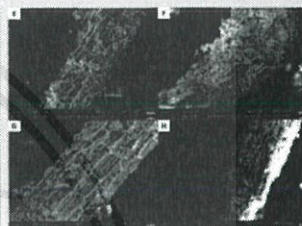


Fig. 5. SEM images (500x) of CL through hydrothermal process at 200°C for 12 hr and different co-solvent treatment (E) H₂SO₄, (F) CH₃OH, (G) C₂H₅OH and (H) HCl

Fig. 4. It can be seen that the fracture of structure morphology of Cattail leaves gradually increase with the hydrothermal temperature increase. At higher temperature, molecule of water is easier to diffuse into the Cattail leaves matrix to break the polymer bond of cellulose, hemicellulose and lignin which result in increased surface area and porosity.

Fig. 5. After hydrothermal treatment with C₂H₅OH, H₂SO₄ and HCl (Fig. 5E, 5G and 5H), the samples seem a little fracture due to they can be seen the cell wall. While, the cell wall are completely destroyed for sample treated with CH₃OH co-solvent (Fig. 5F).

Raman data for hydrochar were presented in Fig. 6 and Table 1. The D and G bands associated with defects and the graphite structure of carbon, respectively, were detected for all samples. This intensity ratio (I_D/I_G) indicates the disorder of carbon atoms or defects in graphite structure, so highest I_D/I_G values of C₂H₅OH that there are most carbon defects.

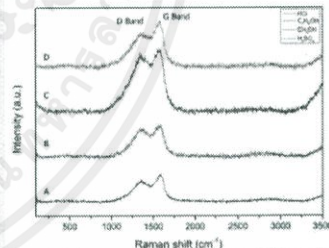


Fig. 6. Raman spectra of CL through hydrothermal process at 200°C for 12 hr and difference co-solvent treatment (a) H₂SO₄, (b) CH₃OH, (c) C₂H₅OH and (d) HCl

Table 1. Raman spectra information on hydrochar samples.

Sample	I _D	I _G	D band (cm ⁻¹)	G band (cm ⁻¹)	I _D /I _G
CL (200 °C, 12 h H ₂ SO ₄)	103.00	125.57	1356.89	1575.28	0.82
CL (200 °C, 12 h C ₂ H ₅ OH)	131.29	150.53	1344.35	1587.34	0.94
CL (200 °C, 12 h CH ₃ OH)	271.42	286.75	1338.08	1569.02	0.87
CL (200 °C, 12 h HCl)	155.46	210.32	1369.42	1582.04	0.74

Conclusion

The hydrothermal temperature and co-solvent treatment are mainly effects on the morphology of hydrochar. Higher hydrothermal temperature and time can more decompose of hemicellulose and cellulose. However, the range of studied temperature (160-200°C) is not sufficient to fracture the lignin. The adding co-solvent effect to graphite crystalline of hydrochar.

Acknowledgments

The authors would like to thank The College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL) and Financial support of the Thailand Research Fund to the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) via the YSTP program, Pathum thani Thailand (Grant SCA-CO-2560-4647-TH/2560) for support this study.



MRS Thailand
2017

The First Materials Research Society of Thailand International Conference

Best Poster Presentation Award

presented to

Dolrudee Jaruwat, Parncheewa Udomsap, Nuwong Chollacoop and

Apiluck Eiad-ua

**Preparation of carbon supported catalyst from cattail leaves for biodiesel fuel upgrading
application**

31st October – 3rd November 2017, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand



(Prof. Dr. Santi Maensiri)

President

Materials Research Society of Thailand

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน



ชื่อ-นามสกุล นางสาวดลฤดี จารูวัฒน์
วัน เดือน ปีเกิด 29 ตุลาคม 2538
ที่อยู่ 1599/112 ม.6 ซอยโครงการ 3 ถ.สุขุมวิท
ต.ท้ายบ้านใหม่ อ.เมือง จ.สมุทรปราการ 10280
E-mail dolrudee.jr@gmail.com
ประวัติการศึกษา ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนสมุทรปราการ
จังหวัดสมุทรปราการ
ประวัติการฝึกงาน ห้องปฏิบัติการพลังงานทดแทน หน่วยวิจัยวัสดุสำหรับ
พลังงาน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
(สวทช.)

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

- [1] Dolrudee Jaruwat, Parncheewa Udomsap, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiad-ua, Preparation of carbon supported catalyst from cattail leaves for biodiesel fuel upgrading application, Material Today Proceeding. (Accepted)
- [2] Dolrudee Jaruwat, Parncheewa Udomsap, Nuwong Chollacoop, Masayoshi Fuji and Apiluck Eiad-ua, Effects of hydrothermal temperature and time of hydrochar from Cattail leaves, AIP conference Proceedings. (Submitted)

ผลงานที่ได้นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

- [1] Dolrudee Jaruwat, Parncheewa Udomsap, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiad-ua, Preparation of carbon supported catalyst from cattail leaves for biodiesel fuel upgrading application, The first Research Materials Society of Thailand International Conference, 31st October-3rd November, 2017, Chiangmai, Thailand. (Poster presentation).
- [2] Dolrudee Jaruwat, Parncheewa Udomsap, Nuwong Chollacoop, Masayoshi Fuji and Apiluck Eiad-ua, Effects of hydrothermal temperature and time of hydrochar from Cattail leaves, The Second International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2018, July 18-20, 2018, Pattaya, Thailand. (Poster presentation).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานที่ได้รับรางวัล

- [1] Dolrudee Jaruwat, Parncheewa Udomsap, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiadua, Preparation of carbon supported catalyst from cattail leaves for biodiesel fuel upgrading application, 1st MRS Thailand Intermediat Conference (Best Poster).



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้