

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนเพื่อ
ปรับปรุงเพิ่มคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกากสบู่ดำ

SYNTHESIS OF MOLYBDENUM DISULFIDE SUPPORT ON CARBON FOR
UPGRADING BIO-OIL FROM JATROPHA RESIDUE



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS OF MOLYBDENUM DISULFIDE SUPPORT ON CARBON FOR
UPGRADING BIO-OIL FROM JATROPHA RESIDUE



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 อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
2015



COPYRIGHT 2015

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

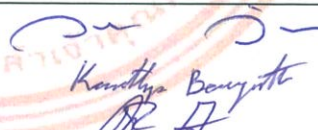
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนเพื่อปรับปรุงเพิ่มคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกากสบู่ดำ

Special Project Title SYNTHESIS OF MOLYBDENUM DISULFIDE SUPPORT ON CARBON FOR UPGRADING BIO-OIL FROM JATROPHA RESIDUE

นักศึกษา นาย กันตพัฒน์ นากะพันธ์
รหัสประจำตัว 55110003
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน
ปีการศึกษา 2558
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ. ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. นาวิณ วิริยะเอี่ยมพิกุล
ดร. นวรงค์ ชลคุป

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ		ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.วรรณวิไล	วิทยากร	 Kanatha Benzote OR A
ดร.กนกทิพย์	บุญยรัตกลิน	
ผศ.ดร.อภิลักษณ์	เอียดเอื้อ	

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุธี ชุดิไพจิตร)

หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วันที่..... 13 เดือน..... มิถุนายน.....พ.ศ. 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับ คาร์บอนเพื่อ ปรับปรุงเพิ่มคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกากสบู่ดำ
นักศึกษา	นายกันตพัฒน์ นากะพันธ์
รหัสประจำตัว	55110003
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุนาโน
พ.ศ.	2558
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ. ดร.อภิรักษ์ณัฏฐ์ เอียดเอื้อ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.นาวัน วิริยะเอี่ยมพิกุล ดร.นงศ์ ชลคุป

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับ คาร์บอน โดยตัวรองรับสังเคราะห์ได้จากจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันคาร์บอนในเซชัน โดยศึกษาปัจจัยที่เกี่ยวข้องได้แก่เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ต่อรูพรุนของตัวรองรับ โดยทำการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 140-200 °C และเวลา 2-24 ชั่วโมง แล้วนำไปเคลือบฝังด้วยสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ หลังจากนั้นนำไปทำปฏิกิริยาคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การวิเคราะห์ผลโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) ศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นหลังกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันคาร์บอนในเซชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) ศึกษาพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนด้วยเทคนิค (Brunauer, Emmett and Teller, BET) และทำการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการปรับปรุงสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกากสบู่ดำอย่างรวดเร็วด้วยเครื่องมือไพโรไลเซอร์-แก๊สโครมาโตกราฟี/แมสสเปกโตรสโกปี (Pyrolyzer-Gass chromatography/Mass spectroscopy) จากการไพโรไลซิสกากสบู่ดำโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าที่เงื่อนไขการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันเพื่อทำเป็นตัวรองรับที่ 200°C เวลา 8 ชั่วโมง สามารถลดสารประกอบออกซิเจนได้มากที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	SYNTHESIS OF MOLYBDENUM DISULFIDE SUPPORT ON CARBON FOR UPGRADING BIOIL FROM JATROPHA RESIDUE
Student	Mr. Kantapat Nakapan
Student ID	55110003
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nanomaterial Engineering
Year	2015
Special Project Advisor	Asst. Prof. Dr. Apiluck Eiad-Ua
Special Project Co-advisor	Dr. Nawin Wiriyapikul Dr. Nuwong Chollacoop

Abstract

Bio-oil can be obtained from fast pyrolysis biomass has several unusual characteristic such as high acid and high oxygen content which cause bio oil not proper to use as a fuel. In this research MoS₂ support on carbon material was prepared for the upgrading bio oil via impregnation method on carbon support from biomass. Hydrothermal process which aims to convert biomass into value products. This process usually performed in water and produces the product, namely hydrochar. In this research, bagasse were executed by hydrothermal at 140 °C 160 °C, 180 °C and 200 °C for 2, 4, 8 and 24 hours each to enhance the porosity of their products. High porosity is well-known desirably for enhancing efficiency of supporting agents since it can load more catalyst quantity. After finishing hydrothermal process, the reactor which carried bagasse was quenching in order to inhibit the reaction inside. Then, the hydrochar was impregnated by Mo-Tu precursor and carbonized at 450 °C for 2 hours under nitrogen atmosphere to stabilize the metal phase and turned hydrochar into carbon support. MoS₂/carbon was characterized by scanning electron microscopy and pyrolyzer gas chromatography/mass spectroscopy. Pyrolysis of jatropha residue in the presence of catalyst, the supported material which obtained from hydrothermal process at temperature 200°C for 8 hours can reduce most oxygenated compound.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาโครงการพิเศษการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนเพื่อปรับปรุงเพิ่มคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกากสับุด้านนี้สำเร็จลุล่วงได้ ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ดร.นาวิน วิริยะเอี่ยมพิกุล สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว), นายวสวัจน์ ไกรทอง ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ และ ดร.นงศ์ ชลคุป ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่คอยให้คำดูแลปรึกษาการทำโครงการวิจัยตลอดจนการเอื้อเฟื้ออุปกรณ์ต่างๆและสถานที่ในการทำวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณความรัก ความเข้าใจ และกำลังใจอันอบอุ่นเสมอมาจากมารดา บิดา และครอบครัว ซึ่งเป็นหัวใจสำคัญในการผลักดันให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี และหวังเป็นอย่างยิ่งว่าเนื้อหาความรู้ จากโครงการพิเศษฉบับนี้จะเป็นประโยชน์แก่ท่านผู้อ่านไม่มากก็น้อย สำหรับคุณงามความดีที่เกิดขึ้นจากโครงการพิเศษเล่มนี้ ข้าพเจ้าขอใช้บูชาคุณแก่มารดา บิดา ครูบา อาจารย์และผู้มีพระคุณทุกท่าน

กัณฑ์พัฒน์ นากะพันธ์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ	I
Abstract.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	X
สารบัญภาพ	XI
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 สมมติฐานงานวิจัย	2
1.4 ขอบเขตการดำเนินงาน	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	4
2.1 อ้อย	4
2.1.1 ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของต้นอ้อย.....	4
2.1.1.1 ราก.....	4
2.1.1.2 ลำต้น.....	4
2.1.1.3 ใบ.....	5
2.1.1.4 ดอก.....	5
2.1.1.5 เมล็ด	5
2.1.2 การเจริญเติบโตของอ้อย.....	5
2.1.2.1 ระยะงอก (germination phase)	5
2.1.2.2 ระยะแตกกอ (tillering phase)	5
2.1.2.3 ระยะย่างปล้อง (stalk elongation phase)	6
2.1.2.4 ระยะแก่และสุก (maturity and ripening phase)	6
2.1.3 การใช้ประโยชน์.....	6
2.1.3.1 การใช้ประโยชน์โดยตรง	6
2.1.3.2 การใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม	6
2.2 กากชานอ้อย	7
2.2.1 องค์ประกอบทางเคมีของกากชานอ้อย.....	7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาแล้ว IV ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.1.1. เซลลูโลส.....	7
2.2.1.2. เฮมิเซลลูโลส.....	7
2.2.1.3. ลิกนิน.....	7
2.2.1.4. แอซ.....	7
2.2.1.5. แวกซ์.....	7
2.2 การใช้ประโยชน์.....	7
2.2.2.1 เชื้อเพลิง.....	7
2.2.2.2 ผลิตภัณฑ์.....	7
2.2.2.3 ผลิตภัณฑ์กระดาษและไม้อัด.....	8
2.3 สบู่ดำ.....	8
2.3.1 ลักษณะทางพฤกษศาสตร์.....	8
2.3.1.1 ต้น.....	8
2.3.1.2 ใบ.....	8
2.3.1.3 ดอก.....	9
2.3.1.4 ผล.....	9
2.3.1.5 เมล็ด.....	9
2.3.2 การใช้ประโยชน์.....	9
2.3.3 ข้อมูลด้านการสกัดน้ำมันสบู่ดำ.....	10
2.3.3.1 การสกัดในห้องปฏิบัติการ.....	10
2.3.3.2 การสกัดด้วยระบบไฮดรอลิก.....	10
2.3.3.3 การสกัดด้วยระบบอัดแก๊ส.....	10
2.4 ชีวมวล.....	10
2.4.1 องค์ประกอบโดยทั่วไปของสารชีวมวล.....	10
2.4.1.1 เซลลูโลส.....	10
2.4.1.2 เฮมิเซลลูโลส.....	11
2.4.1.3 ลิกนิน.....	11
2.4.1.4 แป้ง.....	11
2.4.1.5 โปรตีน.....	11
2.4.1.6 สารอื่นๆ (อินทรีย์และอนินทรีย์).....	11
2.4.2 การเปลี่ยนแปลงและการใช้ประโยชน์ทางเคมีของชีวมวล.....	12
2.4.2.1 การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ.....	12
2.4.2.2 การเปลี่ยนแปลงทางเคมี.....	12
2.4.2.3 การเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพ.....	12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาแลVต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5	กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชัน	13
2.5.1	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส.....	13
2.5.2	ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน	13
2.6	กระบวนการคาร์บอนเซชัน	13
2.6.1	ปัจจัยสำหรับกระบวนการคาร์บอนเซชัน	14
2.6.1.1	อุณหภูมิ.....	14
2.6.1.2	อัตราการให้ความร้อน	14
2.6.1.3	ชนิดของชีวมวล	14
2.7	ตัวเร่งปฏิกิริยา	14
2.7.1	ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts)	14
2.7.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts).....	14
2.8	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ	15
2.8.1	วิธีการตกตะกอน	15
2.8.2	การดูดซับ	15
2.8.3	การแลกเปลี่ยนไอออน	15
2.8.4	วิธีการจุ่มชุ่ม (Impregnation).....	15
2.9	วิธีการไพโรไลซิส	15
2.9.1	การไพโรไลซิสแบบปกติ (Conventional pyrolysis)	15
2.9.2	การไพโรไลซิสแบบเร็ว (Fast Pyrolysis)	15
2.10	ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิส	16
2.10.1	ถ่านชาร์ (Charcoal)	16
2.10.2	แก๊สไพโรไลซิส (Pyrolysis gas).....	16
2.10.3	น้ำมันชีวภาพ (Bio-oil).....	16
2.11	น้ำมันชีวภาพ (Bio oil)	16
2.11.1	กระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพ	16
2.11.2	การปรับปรุงเพิ่มประสิทธิภาพน้ำมันชีวภาพ	17
2.11.2.1	การแตกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking)	17
2.11.2.2	การบำบัดโดยไฮโดรเจน (Hydrotreatment).....	17
2.11.2.3	การกำจัดออกซิเจนออกโดยไฮโดรเจน (Hydrodeoxygenation)	17
2.12	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	17
2.13	เทคนิคและเครื่องมือวัด	22
2.13.1	เทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR).....	22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและVIต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.13.1.1	ส่วนประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	22
2.13.1.2	หลักการทํางานของเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	22
2.13.1.3	ข้อดีและข้อจํากัดของเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	23
2.13.2	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)	23
2.13.2.1	ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง	24
2.13.2.2	หลักการทํางานของเครื่อง SEM	24
2.13.2.3	วัสดุที่สามารถตรวจสอบได้ด้วย SEM	26
2.13.2.4	การตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray analysis).....	26
2.13.3	เครื่องไพโรไลซิส แก๊สโครมาโตกราฟี/แมสสเปกโทรสโกปี.....	27
2.13.3.1	หลักการของแก๊สโครมาโตกราฟี	28
2.13.3.2	คอลัมน์.....	28
2.13.3.3	ไพโรไลซิส แก๊สโครมาโตกราฟี/แมสสเปกโทรสโกปี.....	28
บทที่ 3	29
3.1	สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้	29
3.1.1	กากขานอ้อย.....	29
3.1.2	กากสับุด้า.....	29
3.1.3	สารแอมโมเนียมโมลิบเดต เตตระไฮเดรต (Ammonium molybdate tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....	30
3.1.4	สารไทโอยูเรีย (Thiourea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$).....	31
3.2	ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์จากกากขานอ้อย	31
3.2.1	วัสดุและอุปกรณ์	31
3.2.2	ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่เป็นคาร์บอนโดย กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชัน	33
3.3	ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์	35
3.3.1	วัสดุและอุปกรณ์	35
3.3.2	ขั้นตอนการสังเคราะห์สารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์	35
3.4	ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อย ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชัน	36
3.5	การตรวจวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ	36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและ VII ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)	36
3.5.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี Fourier transforms infrared spectroscopy (FT-IR).....	38
3.5.3 การตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray analysis).....	39
3.5.4 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนต่อปฏิกิริยาไพโรไลซิสของกากสับุด้า	39
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	41
4.1 ผลของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์และผลการเคลือบฝังสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Tu บนตัวรองรับ	41
4.1.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นมาด้วยเทคนิค xrd	41
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ การเคลือบฝังสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ลงบนตัวรองรับกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่ด้วยเทคนิค XRD.....	42
4.1.3 ผลการวิเคราะห์ การเคลือบฝังสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ลงบนตัวรองรับกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันด้วยเทคนิค EDX	43
4.1.4 ผลการวิเคราะห์การเคลือบฝังสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ลงบนตัวรองรับกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันแล้วนำไปแคลซิเนชัน FT-IR	45
4.1.5 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ บนตัวรองรับคาร์บอนบนตัวรองรับกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันแล้วนำไปแคลซิเนชันด้วยเทคนิค SEM.....	45
4.2 การศึกษาองค์ประกอบของวัสดุตัวรองรับที่ได้จากการนำกากขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันด้วยเทคนิค FTIR	50
4.3 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันต่อความหนาแน่นต่อวัสดุตัวรองรับจากกากขานอ้อย	51
4.4 ผลของประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนในการกำจัดออกซิเจนในกากสับุด้าที่ผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 °C	53
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ	57
5.1 สรุปผลการดำเนินงาน	57
5.2 ข้อเสนอแนะ	58
บรรณานุกรม.....	59
ภาคผนวก (ก) ตารางบันทึกข้อมูลการทดลอง	

ภาคผนวก (ข) การเผยแพร่งานวิจัย

ประวัติผู้เขียน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาเอกสารXต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงเงื่อนไขการทดลองที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน.....	18
ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM	37
ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR	38
ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	39
ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณองค์ประกอบของออกซิเจนและซัลเฟอร์หลังการเคลือบผงสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Tu และนำไปแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 450 °C ของตัวรองรับในแต่ละเงื่อนไขการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน	44
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 °C โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เตรียมจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน.....	54

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
ภาพที่ 2.1 แสดงลักษณะของอ้อย.....	4
ภาพที่ 2.2 แสดงลักษณะของกากชานอ้อย	7
ภาพที่ 2.3 ต้นและเมล็ดสับุดำ	8
ภาพที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของสารประกอบหลักของสารชีวมวล	12
ภาพที่ 2.5 แสดงการทำงานของ interferometer.....	23
ภาพที่ 2.6 แสดงองค์ประกอบหลักๆของเครื่อง SEM.....	25
ภาพที่ 2.7 แสดงชนิดของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับวัสดุที่บริเวณผิวหน้าของชิ้นงาน	26
ภาพที่ 2.8 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน	27
ภาพที่ 3.1 กากชานอ้อย	29
ภาพที่ 3.2 กากสับุดำ.....	30
ภาพที่ 3.3 สารแอมโมเนียมโมลิบเดตเตตระไฮเดรต (Ammonium molybdate	30
ภาพที่ 3.4 สารไธโอยูเรีย (Thiourea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)	31
ภาพที่ 3.5 ถังปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันคาร์บอนไนเซชัน.....	31
ภาพที่ 3.6 ภาพขณะที่เป็นควอทซ์สำหรับใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันคาร์บอนไนเซชัน	32
ภาพที่ 3.7 ภาพขณะใส่สารสำหรับทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันที่ทำจากควอทซ์ (Quartz Boat)	32
ภาพที่ 3.8 ท่อควอทซ์สำหรับเผาสาร (Quartz Tube).....	32
ภาพที่ 3.9 ตู้อบ (Oven).....	33
ภาพที่ 3.10 เตาเผาสารแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace).....	33
ภาพที่ 3.11 กากชานอ้อยผสมน้ำปราศจากไอออนในภาชนะควอทซ์	33
ภาพที่ 3.12 เตาปฏิกรณ์ในตู้อบ.....	34
ภาพที่ 3.13 นำเตาปฏิกรณ์มาทำให้เย็นโดยเฉียบพลันในถังน้ำแข็ง เพื่อหยุดการทำปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์.....	34
ภาพที่ 3.14 ปล่อยให้ความชื้นกากชานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันแล้ว.....	34
ภาพที่ 3.15 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมซัลไฟด์ a.) ผสมไธโอยูเรียกับแอมโมเนียมโมลิบเดต เตตระไฮเดรตในน้ำปราศจากไอออน, b.) น้ำเริ่มระเหยออกจนเห็นเป็นของเหลวหนืดคล้ายเจลสีฟ้า, c.) เมื่อน้ำระเหยออกหมดจะได้เป็นของแข็งสีฟ้า.....	35
ภาพที่ 3.16 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและ XI ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ(ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 3.17 เครื่อง Fourier transforms infrared spectroscopy (FT-IR).....	38
ภาพที่ 3.18 เครื่องไพโรไลซิส-แก๊สโครมาโตกราฟี/แมสสเป็คโตรสโคปี และลำดับการใส่กากสับุดำ ,ควอทซ์มูลและตัวเร่งปฏิกิริยาลงในถ้วยสำหรับการไพโรไลซิส.....	40
ภาพที่ 4.1 XRD spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมซัลไฟด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นมาแล้วนำไปแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน.....	41
ภาพที่ 4.2 XRD spectrum ของตัวรองรับที่ผ่านการเคลือบฝังและแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยตัวรองรับผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันก่อนนำมาเคลือบฝังและแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ (A) 140 °C, (B) 160 °C, (C) 180 °C และ (D) °C.....	43
ภาพที่ 4.3 FT-IR spectrum ของตัวรองรับที่ผ่านการเคลือบฝังและแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศไนโตรเจน โดยตัวรองรับผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันก่อนนำมาเคลือบฝังด้วยสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Tu และแคลซิที่อุณหภูมิ 180 °C.....	45
ภาพที่ 4.4 ภาพ SEM ของกากขานอ้อยก่อนการเคลือบฝังด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและการแคลซิเนชันที่กำลังขยาย (A) 50X และ (B) 1,000X.....	46
ภาพที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ ที่เกาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 140 °C เวลา (A1) 2 ชั่วโมง, (A2) 4 ชั่วโมง, (A3) 8 ชั่วโมง และ (A4) 24 ชั่วโมง.....	46

สารบัญภาพ(ต่อ)

หน้า

ภาพที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ เกาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 160 °C เวลา (B1) 2 ชั่วโมง, (B2) 4 ชั่วโมง, (B3) 8 ชั่วโมง และ (B4) 24 ชั่วโมง.....	47
ภาพที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ เกาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิและ 180 °C เวลา (C1) 2 ชั่วโมง, (C2) 4 ชั่วโมง, (C3) 8 ชั่วโมง และ (C4) 24 ชั่วโมง	47
ภาพที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂ เกาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิและ 200 °C เวลา (C1) 2 ชั่วโมง, (C2) 4 ชั่วโมง และ (C3) 8 ชั่วโมง.....	48
ภาพที่ 4.9 ลักษณะของกากชานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่เวลาและอุณหภูมิแตกต่างกัน (A) 140°C, (B) 160°C, (C) 180°C และ (D) 200°C	49
ภาพที่ 4.10 กราฟ FTIR ของตัวรองรับที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันกากชานอ้อยที่อุณหภูมิ 180 °C (i) 2 ชั่วโมง, (ii) 4 ชั่วโมง, (iii) 8 ชั่วโมง และ (iv) 24 ชั่วโมง.....	50
ภาพที่ 4.11 ความหนาแน่นของวัสดุตัวรองรับที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ (A) 140°C, (B) 160°C, (C) 180°C, (D) 200°C เป็นเวลา 2, 4, 8 และ 24 ชั่วโมง...52	
ภาพที่ 4.12 ปริมาณสารประกอบออกซิเจนที่พบในกากสับดูต้าทั้งที่ยังไม่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา และที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาในเงื่อนไขของการเตรียมตัวรองรับต่างๆ.....	55
ภาพที่ 4.13 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation และ Hydrogenolysis บนสารฟีนอล....56	

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันนี้พลังงานที่เราได้จากการเผาซากพืชซากสัตว์นั้นส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยจะมีการปลดปล่อยมลภาวะที่เป็นพิษออกมาและทำให้ภาวะโลกร้อน อีกทั้งพลังงานที่ได้จากซากพืชซากสัตว์นั้นมีวันหมดสิ้นไป จึงทำให้มีมูลค่าสูงมากขึ้นเรื่อยๆ ดังนั้นจึงเกิดกระแสความสนใจในด้านพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือกเป็นจำนวนมาก กระบวนการเผาชีวมวลอย่างรวดเร็ว (Fast Pyrolysis) ก็เป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่น่าสนใจในการผลิตเชื้อเพลิงที่เป็นของเหลวเรียกว่าน้ำมันชีวภาพ (Bio-oil) ซึ่งกระบวนการเผาชีวมวลอย่างรวดเร็วนี้ใช้อุณหภูมิประมาณ 500°C ระยะเวลาประมาณ 2 วินาที ซึ่งเป็นเวลาที่น้อยมาก แต่ผลกลับให้ปริมาณของเชื้อเพลิงเหลวหรือน้ำมันชีวภาพออกมามากถึง 75% [1,2] แต่น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการเผาชีวมวลอย่างรวดเร็วนี้ยังไม่เหมาะสำหรับนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ หรือเป็นเชื้อเพลิงสำหรับกระบวนการขนส่ง เนื่องจากยังมีสมบัติบางอย่างที่ไม่เหมาะสม เช่น มีค่า Heating value ต่ำ, มีค่าความหนืดสูง, มีค่าความเป็นกรดสูงซึ่งส่งผลอย่างมากในเรื่องการกัดกร่อนไม่เหมาะกับการนำมาใช้กับเครื่องยนต์เพราะจะทำให้เกิดความเสียหาย และมีปริมาณโลหะเจือปนอยู่หลายชนิดทำให้มีความเสถียรต่ำ จึงต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพก่อนนำมาใช้ [3] การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพนั้นสามารถทำได้หลายวิธี แต่หนึ่งในวิธีที่ได้รับความนิยมอย่างมากในปัจจุบันคือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อปรับปรุงสมบัติของน้ำมันชีวภาพ ปฏิกิริยาที่น่าสนใจในการปรับปรุงสมบัติของน้ำมันชีวภาพเช่น ไฮโดรดีออกซิเจนเนชัน (Hydrodeoxygenation, HDO) เป็นการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิยมใช้ตัวรองรับเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาโดยจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวต่อหน่วยปริมาตร ซึ่งตัวรองรับที่ใช้เป็นวัสดุที่มีความเป็นรูพรุน เช่น ซีโอไลต์หรืออะลูมินา เป็นต้น ซึ่งมีราคาที่สูง ไม่คุ้มค่าในด้านอุตสาหกรรม งานวิจัยนี้จึงมุ่งหวังในการศึกษาตัวรองรับที่เป็นวัสดุคาร์บอนที่ได้จากชีวมวล เนื่องจากมีราคาไม่สูง, มีโครงสร้างที่มีความเป็นรูพรุนและสามารถทนต่อสภาพความเป็นกรดได้ดี วัสดุตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนจากชีวมวลจากกากชานอ้อยซึ่งสามารถหาได้ง่ายโดยทั่วไป เพื่อปรับปรุงสมบัติของกากชานอ้อยเพื่อนำมาทำเป็นวัสดุตัวรองรับคาร์บอนที่มีความเป็นรูพรุน กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันคาร์บอนไนเซชันจึงเข้ามามีบทบาทในการเข้าไปทำลายพันธะของของลิกนิน, เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสซึ่งเป็นส่วนประกอบในกากชานอ้อย[4] เป็นการเปิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปพรุนในกากชานอ้อย ส่งผลให้กากชานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันแล้วมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูปพรุนมากกว่ากากชานอ้อยที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชัน ทำให้การตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวในการเกาะติดและกระจายตัวเพิ่มมากขึ้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์นั้น มีรายงานว่า จะส่งผลในการเพิ่มปริมาณไฮโดรคาร์บอน และกำจัดการประกอบออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพซึ่งทำให้ปริมาณความเป็นกรดในน้ำมันชีวภาพลดลง ทำให้มีการกรัดกร่อนลดน้อยลงไปด้วย ทำให้น้ำมันชีวภาพมีความเหมาะสมสำหรับนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงมากขึ้น [5]

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.) เพื่อศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันต่อความเป็นรูปพรุนของวัสดุตัวรองรับ
- 2.) เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นบนตัวรองรับที่เงื่อนไขกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันในแต่ละเงื่อนไขต่อการเกาะติดและกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์
- 3.) เพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกาะติดบนตัวรองรับต่อการปรับปรุงสมบัติของน้ำมันชีวภาพจากกากสบูดำ

1.3 สมมติฐานงานวิจัย

กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันไอน้ำที่มีอุณหภูมิสูงจะเข้าไปทำลายพันธะของเซลลูโลส, เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ให้ขาดออกจากกันและสลายไปในน้ำทำให้ตัวอย่างกากชานอ้อยมีรูปพรุนเพิ่มมากขึ้น โดยถ้าอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันที่สูงและเพิ่มมากขึ้นนั้น จะส่งผลให้เกิดการทำลายพันธะของเซลลูโลส, เฮมิเซลลูโลส และลิกนินเพิ่มมากขึ้น ทำให้โครงสร้างของวัสดุตัวรองรับคาร์บอนมีพื้นที่ผิวและรูปพรุนเพิ่มมากขึ้น และเมื่อตัวรองรับมีพื้นที่ผิวและรูปพรุนเพิ่มมากขึ้น เมื่อทำการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ลงบนตัวรองรับ ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกาะติดได้มากขึ้นเนื่องจากตัวรองรับมีพื้นที่ผิวต่อหน่วยปริมาตรสูง

การศึกษาการปรับปรุงเพิ่มคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณการเกาะติดและการกระจายตัวบนตัวรองรับคาร์บอนที่ดีก็น่าจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation, HDO) มาก ทำให้สามารถลดปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวภาพได้มากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งจะส่งผลให้ความเป็นกรดของน้ำมันชีวภาพลดน้อยลง ทำให้น้ำมันชีวภาพเหมาะกับการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเพิ่มมากขึ้น

1.4 ขอบเขตการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้จะจำกัดขอบเขตในส่วนการวิจัยพัฒนาการทดลอง เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของกากขานอ้อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันให้มีพื้นที่ผิวและรูพรุนเพิ่มมากขึ้น เงื่อนไขการทดลองเพื่อศึกษาอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันต่อความเป็นรูพรุนที่เกิดขึ้นของวัสดุตัวรองรับ โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 140°C, 160°C, 180°C และ 200°C ที่เวลา 2, 4, 8 และ 24 ชั่วโมง

ศึกษาผลของรูพรุนและพื้นที่ผิวต่อการเกาะติดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันในแต่ละเงื่อนไข โดยทำการเคลือบฝัง (Impregnation) สารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (Mo-TU precursor) ลงบนกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน แล้วนำไปผ่านกระบวนการแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 450°C ในบรรยากาศไนโตรเจน จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน

ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนต่อการปรับปรุงสมบัติของน้ำมันชีวภาพจากกากขานอ้อย โดยมุ่งศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกไปผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชัน (Hydrodeoxygenation)

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 อ้อย



ภาพที่ 2.1 แสดงลักษณะของอ้อย

ชื่อวิทยาศาสตร์ : *Saccharum officinarum* L. เป็นพืชพวกหญ้าชนิดหนึ่ง มีลำต้นเป็นข้อและปล้อง มีระบบรากฝอย ลำต้นสูงใหญ่ มีหลากหลายสายพันธุ์ เป็นพืชเศรษฐกิจ นิยมปลูกกันมาก บริเวณที่ราบลุ่ม พื้นดินเป็นดินเหนียว นิยมปลูกกันมากในบริเวณจังหวัดอ่างทอง พระนครศรีอยุธยา สุพรรณบุรี และ นครปฐม เป็นต้น [6]

ชื่อสามัญ : Sugar cane, Noble cane (English); Ikshu, Khanda, Sarkara (Sanskrit); Pundia, Paunda (Hindi); Poovan, Karumbu (Tamil) [6]

2.1.1 ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของต้นอ้อย

2.1.1.1 ราก

เป็นรากที่อยู่ใต้ดิน ความยาวประมาณ 100 เซนติเมตร แบ่งเป็น 2 ชุด คือ รากของท่อนพันธุ์ ใช้ลำเลียงน้ำและแร่ธาตุอาหารจนอ่อนอวบโต และจะหมดสภาพไป อีกชนิดหนึ่งคือรากขนาดใหญ่จะเจริญออกจากปุ่มรากของหน่อที่โตแล้ว รากของอ้อยนั้นจะมีการเติบโตทดแทนกันอย่างสม่ำเสมอและรากเก่าจะหมดสภาพไปตามกาลเวลา

2.1.1.2 ลำต้น

ลำต้นประกอบด้วยข้อปล้องจำนวนมาก ปล้องจะสั้นหรือยาวขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำที่ได้ ยิ่ง

น้ำมากปล้องก็จะยาวส่งผลให้ลำต้นสูงใหญ่ รูปร่างของปล้องมีรูปร่างแตกต่างกันมากมาย เช่น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทรงกระบอก (cylindrical), ทรงมดข้าวต้ม (tumescent), ทรงกลางคอด (bobbin-shaped), ทรงโคนใหญ่ (conoidal), ทรงโคนเล็ก (obconodal), ทรงโค้ง (curved) และบริเวณข้อปล้องประกอบด้วยส่วนประกอบ เช่น บริเวณเกิตราก (root band หรือ root zone), ปุ่มรากหรือจุดที่รากจะเจริญออกมา (root primordial หรือ root initials), วงเจริญ (growth ring), รอยกาบหรือรอยที่เกิดขึ้นหลังจากกาบใบหลุดแล้ว (leaf scar), รอยแตกตื้นหรือรอยแตกลายงา (corky cracks), รอยแตกเล็กๆบริเวณผิวเปลือกหรือรอยแตกลึก (growth crack), รอยแตกขนาดใหญ่ตามความยาวของลำต้นลึกเข้าไปในเนื้ออ้อย (corky patch), ร่องตา (bud furrow หรือ bud groove)

2.1.1.3 ใบ

ประกอบด้วยสองส่วน คือ กาบใบและแผ่นใบ กาบใบ คือส่วนที่โอบรอบลำต้นสลับซ้าย-ขวาจากต้นถึงปลายลำต้น และ แผ่นใบ เป็นส่วนที่ถัดเข้าไปจากกาบใบ มีแกนตรงกลางที่ทำให้แผ่นใบมีลักษณะแข็งตั้งตรงได้

2.1.1.4 ดอก

มีลักษณะเป็นดอกเล็กๆที่ติดกันเป็นคู่ๆ ในหนึ่งคู่แยกเป็นดอกที่มีก้านและไม่มีก้าน แต่ละดอกมีขนสีขาวอยู่ที่รอบฐาน เมื่อดอกบานขนเหล่านี้ก็จะกลางออกรอบๆ

2.1.1.5 เมล็ด

มีลักษณะคล้ายเมล็ดข้าวที่มีขนาดเล็กลงมาหลายเท่า ติดอยู่กับตัวดอก เรียกเมล็ดอ้อยว่า ฟัซซ์ หรือ ฟลัฟฟ์ (fuzz หรือ fluff) สามารถนำไปเพาะพันธุ์ต่อได้

2.1.2 การเจริญเติบโตของอ้อย

แบ่งออกได้เป็น 4 ระยะ คือ

2.1.2.1 ระยะงอก (germination phase)

เริ่มต้นตั้งแต่ปลูกลงกระทั่งเหนือพื้นดิน ใช้เวลาประมาณ 2-3 สัปดาห์ ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น พันธุ์, ความหนาของดินที่ซึ่กลบก่อนพันธ์และการดูแลก่อนพันธ์ โดยหน่อที่เกิดจากตาของท่อนพันธุ์เรียกว่าหน่อแรก (primary shoot) หรือหน่อแม่ (mother shoot)

2.1.2.2 ระยะแตกกอ (tillering phase)

การแตกกอเริ่มจากราวๆ 1.5 เดือนหลังปลูก และอาจนานถึง 2.5-4 เดือน การแตกกอเริ่มจากการแยกออกจากข้อตาที่เป็นหน่อแม่ ปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการแตกกอ เช่น ความชื้นในดิน, แสง, อุณหภูมิและปุ๋ย หน่อที่เกิดในช่วงต้นจะมีลำที่ใหญ่และหนัก แต่หน่อที่เกิดในช่วงปลายจะมีโอกาสทั้งตายหรือเจริญเติบโตได้ไม่เต็มที่ ในระยะนี้การควบคุมน้ำและวัชพืชมีความสำคัญต่อการแตกกอเป็นอย่างมากซึ่งจะช่วยกระตุ้นการแตกกอให้มีความเหมาะสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2.3 ระยะยาวปล้อง (stalk elongation phase)

เป็นระยะต่อเนื่องกับการแตกกอ อ้อยจะมีการเพิ่มความยาวและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของปล้องอย่างรวดเร็ว ทำให้อ้อยทั้งลำต้นเจริญเติบโตได้อย่างรวดเร็วด้วย โดยจะเริ่มตั้งแต่อายุประมาณ 3-4 เดือน ถึงอายุประมาณ 7-8 เดือน ซึ่งหลังจากนั้นการเจริญเติบโตจะมีลดลง และจะเริ่มมีการสะสมน้ำตาลเพิ่มมากขึ้น

2.1.2.4 ระยะแก่และสุก (maturity and ripening phase)

อัตราการเจริญเติบโตช้าลงมากเมื่อเปรียบเทียบกับระยะต่างๆข้างต้น เมื่อการเจริญเติบโตเริ่มช้าลง น้ำตาลที่จากที่ใบสร้างขึ้นโดยการสังเคราะห์แสงนั้นจะถูกใช้น้อยลง และมีเหลือสะสมในลำต้นมากขึ้น ซึ่งระยะนี้เป็นการเริ่มต้นของการสุกนั่นเอง การสะสมน้ำตาลนั้นจะเริ่มจากส่วนโคนไปหาปลาย ดังนั้นส่วนโคนจึงมีความหวานมากกว่าส่วนปลาย

2.1.3 การใช้ประโยชน์

2.1.3.1 การใช้ประโยชน์โดยตรง

- 1.) เป็นอาหารสำหรับมนุษย์ เช่นนำลำต้นมาทำน้ำอ้อย
- 2.) เป็นอาหารสัตว์ เช่น นำใบ ยอด และ ลำต้นที่ยังอ่อนไปเป็นอาหารสัตว์ได้
- 3.) เป็นเชื้อเพลิง
- 4.) ใช้เป็นวัตถุดิบหรือบำรุงดิน ใบอ้อยแห้งใช้รักษาความชื้นและป้องกันวัชพืช

2.1.3.2 การใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม

ในการผลิตน้ำตาลทรายจากอ้อยจะทำให้เกิดผลพลอยได้ตามมาซึ่งก็คือชานอ้อย กากตะกอน และกากน้ำตาล ซึ่งสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างมาก โดยประโยชน์จากน้ำตาลโดยตรงและผลพลอยได้มีดังนี้

การใช้ประโยชน์จากน้ำตาล สามารถใช้เป็นอาหารมนุษย์ ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตแอลกอฮอล์ หรืออุตสาหกรรมผลิตสารเคลือบผิว

การใช้ประโยชน์จากผลพลอยได้ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงผลิตไอน้ำกระแสไฟฟ้า, ใช้ผลิตวัสดุก่อสร้างทำไม้อัดผิวเส้นใย หรือทำแผ่นกันความร้อน, ใช้ผลิตเยื่อกระดาษหรือกระดาษชนิดต่างๆ, ใช้ทำปุ๋ยหมัก, ใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อรักษาความชื้นและป้องกันวัชพืช, ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตแอลกอฮอล์, ใช้กากเป็นปุ๋ยบำรุงดิน อุตสาหกรรมผลิตสารขัดเงา ผลิตหมึกสำหรับกระดาษคาร์บอน ผลิตลิปสติก เป็นต้น [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 กากชานอ้อย



ภาพที่ 2.2 แสดงลักษณะของกากชานอ้อย[7]

กากชานอ้อยคือส่วนของลำต้นอ้อยที่เอาน้ำอ้อยหรือน้ำตาลออกแล้ว มีลักษณะรูปร่างคล้ายเส้นใย นิยมนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเชื้อเพลิงชีวภาพหรืออุตสาหกรรมการทำกระดาษ

2.2.1 องค์ประกอบทางเคมีของกากชานอ้อย

2.2.1.1. เซลลูโลส ประมาณ 45-55 %

2.2.1.2. เฮมิเซลลูโลส ประมาณ 20-25 %

2.2.1.3. ลิกนิน ประมาณ 18-24 %

2.2.1.4. แอซ ประมาณ 1-4 %

2.2.1.5. แวกซ์ <1 %

2.2.2 การใช้ประโยชน์

2.2.2.1 เชื้อเพลิง

กากชานอ้อยนิยมนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งปัจจุบันมีการใช้อย่างแพร่หลายในวงการอุตสาหกรรม ทั้งในรูปแบบกากปกติ อัดเม็ดและอัดก้อน

2.2.2.2 ผลิตเอทานอล

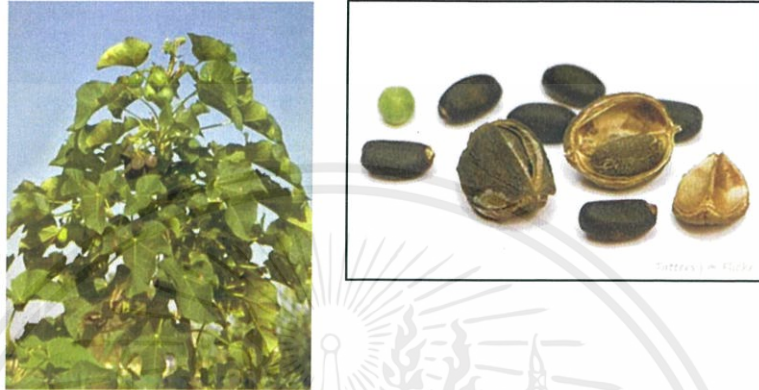
กากชานอ้อยสามารถนำมาผลิตน้ำตาลได้ เนื่องจากปัจจุบันเอทานอลจากน้ำตาลมีราคาสูงมากส่งผลให้ต้นทุนการผลิตเอทานอลเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อุตสาหกรรมพลังงานเปลี่ยนมาใช้กากชานอ้อยในการผลิตเอทานอลซึ่งมีต้นทุนถูกกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2.3 ผลิตเยื่อกระดาษและไม้อัด

กากขานอ้อยสามารถนำไปผลิตกระดาษที่ใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษได้ ซึ่งปัจจุบันเป็นที่นิยมมากในประเทศบราซิล และสามารถนำไปผลิตแปรรูปเป็นไม้อัดได้ [8]

2.3 สบู่ดำ



ภาพที่ 2.3 ต้นและเมล็ดสบู่ดำ

ชื่อวิทยาศาสตร์ : *Jatropha curcas* L. เป็นพืชน้ำมันชนิดหนึ่ง น้ำมันที่ได้จากเมล็ดสามารถนำมาใช้เป็นน้ำมันเครื่องสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ต้องใช้น้ำมันชนิดอื่นผสมแต่อย่างใด และเป็นพืชสมุนไพร [9]

ชื่อสามัญ : Black Soap, Physic nut, Purging nut, Barbados nut, Kuikui pake, Pignon d'inde

2.3.1 ลักษณะทางพฤกษศาสตร์

2.3.1.1 ต้น

ต้นของสบู่ดำจัดเป็นไม้พุ่มยืนต้นขนาดกลาง มีความสูงของต้นประมาณ 2-7 เมตร เป็นต้นไม้ที่อายุยืนมากกว่า 20 ปี เนื้อไม้ไม่มีแก่น ต้นสบู่ดำเป็นพืชที่ทนทานและปรับตัวเข้ากับสภาพแวดล้อมที่แห้งแล้งได้ดี จึงเจริญเติบโตได้ดีในเขตร้อน หรือในพื้นที่ที่มีความสูงจนถึง 1,000 เมตรจากระดับน้ำทะเล หรือในพื้นที่ที่มีความอุดมสมบูรณ์ของดินต่ำ

2.3.1.2 ใบ

ใบของต้นสบู่ดำเป็นใบเดี่ยวเรียงสลับกัน มีลักษณะค่อนข้างกลมหรือไข่ป้อมๆ กว้างประมาณ 7-11 เซนติเมตร และยาวประมาณ 7-16 เซนติเมตร ปลายใบแหลม ขอบใบเรียบ มีรอยหยัก 3-5 หยัก ฐานใบเว้าเป็นภาพหัวใจ ส่วนเส้นใบออกจากจุดเดียวกันที่โคนใบ 5-7 เส้น ตามเส้นใบจะมีขนอ่อนปกคลุมอยู่ และมีก้านใบยาวประมาณ 6-18 เซนติเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของงานวิจัยของศูนย์วิจัยและพัฒนาเมล็ดพันธุ์พืช มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง มีอนุญาตนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.1.3 ดอก

ต้นสบู่ดำออกดอกเป็นช่อกระจุกที่ปลายยอดและตามง่ามใบ ดอกมีขนาดเล็กสีเหลือง ดอกตัวผู้และดอกตัวเมียจะอยู่บนต้นเดียวกัน โดยในช่อจะมีดอกตัวผู้มากกว่าดอกตัวเมียในช่อ ช่อดอกยาวประมาณ 6-10 เซนติเมตร ดอกตัวเมียมีกลีบรองกลีบดอก 5 กลีบ ยาวประมาณ 4-5 มิลลิเมตร กลีบดอก 5 กลีบเชื่อมติดกันเป็นหลอด ภายในหลอดมีขน ส่วนเกสรตัวผู้มี 10 อัน เรียงเป็นวง 2 วง (วงละ 5 อัน) ส่วนอับเรณูตั้งตรง ดอกตัวเมียกลีบรองดอกจะไม่ติดกัน มีรังไข่และท่อรังไข่เกลี้ยง บางครั้งมีเกสรตัวผู้ฝ่อ 5 อัน ภายในรังไข่มีช่อง 2-4 ช่อง มีไข่อ่อนอยู่ช่องละ 1 หน่วย

2.3.1.4 ผล

ผลมีลักษณะกลม มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2.5 เซนติเมตร ผลมีลักษณะเป็นพู โดยส่วนมากแล้วจะมีอยู่ด้วยกัน 3 พู ผลมีสีเขียวอ่อน เมื่อสุกหรือแก่จัดแล้วจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง โดยอายุของผลสบู่ดำคือตั้งแต่ออกดอกจนถึงผลแก่คือประมาณ 60-90 วัน

2.3.1.5 เมล็ด

เมล็ดมีสีดำ มีลักษณะกลมรีผิวเกลี้ยง มีขนาดเล็กกว่าเมล็ดละหุ่งสายพันธุ์หลายขาวดำเล็กน้อย สีตรงปลายของเมล็ดมีจุดสีขาวเล็กๆติดอยู่ เมล็ดมีความยาวประมาณ 1.7-1.9 เซนติเมตร และมีความหนาประมาณ 0.8-0.9 เซนติเมตร โดยเมล็ด 100 เมล็ด จะหนักประมาณ 69.8 กรัม เมล็ดของกากสบู่ดำนั้นประกอบไปด้วยน้ำมันประมาณ 34-40% และในส่วนของเนื้อในมีประมาณ 55-60% มีกรดไขมันที่เป็นคาร์บอนห่วงโซ่สายยาว เช่น กรดไลโนเลอิก, กรดโอเลอิก, กรดพาล์มมิติก, กรดสเตียริก เป็นต้น

2.3.2 การใช้ประโยชน์

2.3.2.1.) ผลใช้รับประทานเป็นยาถ่ายพยาธิ, ยาแก้บิด, ยาแก้ท้องเสีย

2.3.2.2.) เมล็ดใช้รักษาตับอักเสบ, แก้น้ำเหลืองเสีย

2.3.2.3.) ยาง นำมาทาบริเวณที่คันจะช่วยลดอาการคัน, ช่วยสมานแผล, รักษาแผลน้ำร้อนลวกและต่อต้านเชื้อรา

2.3.2.4.) ใบใช้ช่วยสมานแผล, รักษาแผลเรื้อรัง, ทารักษาฝี, ลดอาการอักเสบ, แก้อาการปวดบวม

2.3.2.5.) เมล็ด สามารถนำมาผลิตเป็นน้ำมันสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ดี โดยเฉพาะกับเครื่องยนต์ที่มีความเร็วรอบต่ำ

2.3.2.6.) กากเมล็ดสามารถนำมาใช้ทำเป็นเชื้อเพลิงให้กับเครื่องสตีมเทอร์ไบน์ (Steam turbine) สำหรับเครื่องกำเนิดไฟฟ้าได้ [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.3 ข้อมูลด้านการสกัดน้ำมันสบู่ดำ

เมล็ดสบู่ดำจำนวน 4 กิโลกรัม จะสกัดเป็นน้ำมันได้ 1 กิโลกรัม (ประมาณ 1 ลิตร) เหลือเป็นกากสบู่ดำ 3 กิโลกรัม สามารถจำแนกประเภทของการสกัดได้ 3 แบบ

2.3.3.1 การสกัดในห้องปฏิบัติการ

การสกัดในห้องปฏิบัติการโดยใช้วิธีบดให้ละเอียด แล้วสกัดด้วยตัวทำละลาย บีโตรเลียมอีเทอร์ จะได้น้ำมัน 34.96% จากเมล็ดรวมเปลือก และ 54.68% จากเนื้อเมล็ด

2.3.3.2 การสกัดด้วยระบบไฮดรอลิก

ได้น้ำมันประมาณ 25 – 30% มีน้ำมันตกค้างในกาก 10 – 15%

2.3.3.3 การสกัดด้วยระบบอัดเกลียว

ได้น้ำมันประมาณ 25 – 30% มีน้ำมันตกค้างในกาก 10 – 15%

การสกัดน้ำมันด้วยวิธีที่ 2,3 จะต้องนำเมล็ดมาทุบพอแตก แล้วนำไปเพิ่มความร้อนโดยการนำไปตากแดด หรือหนึ่ง หรือนำเข้าตู้อบ ก่อนนำเข้าเครื่องสกัด เพื่อให้การสกัดน้ำมันกระทำได้ง่ายขึ้น น้ำมันที่ได้จากการสกัดจะต้องนำไปกรองสิ่งสกปรกออก หรือทิ้งให้ตกตะกอนก่อนนำไปใช้งาน

2.4 ชีวมวล

ชีวมวล (Biomass) คือ สารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้ผลิตพลังงานได้ สามารถเปลี่ยนภาพเป็นพลังงานได้ เพราะในขั้นตอนการเจริญเติบโตของพืชพืชใช้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำในการเปลี่ยนพลังงานจากแสงอาทิตย์ผ่านกระบวนการสังเคราะห์ด้วยแสงได้เป็นแป้งและน้ำตาล เมื่อนำพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงก็จะได้พลังงานออกมา ซึ่งคำนิยามของสารชีวมวลในทางทรัพยากรพลังงาน หมายถึงทรัพยากรสัตว์และพืชและของเสียของสัตว์ และพืชซึ่งสะสมอยู่ในปริมาณหนึ่ง

2.4.1 องค์ประกอบโดยทั่วไปของสารชีวมวล

2.4.1.1 เซลลูโลส

โพลีแซคคาไรด์ที่ดิกลูโคสถูกเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเบต้ากลูโคซิดิกซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น $(C_6H_{12}O_6)_n$ เมื่อ n คือดีกรีของโพลิเมอร์ไรเซชันซึ่งมีความกว้างตั้งแต่หลายพันจนถึงหลายหมื่น จำนวนผลลัพธ์ของการไฮโดรไลซิสเซลลูโลสคือ ดิกลูโคส (โมโนแซคคาไรด์) แต่บางส่วนให้ผลลัพธ์เป็นไดแซคคาไรด์ (เซลลูไบโอส) และโพลีแซคคาไรด์ ซึ่งมีลำดับ $n = 3$ ถึง 10 เซลลูโลสมีโครงสร้างเป็นผลึกและด้านทานต่อกรดและด่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.1.2 เฮมิเซลลูโลส

โพลีแซคคาไรด์ซึ่งมีจำนวนยูนิตคาร์บอนเท่ากับ 5 โมโนแซคคาไรด์รวมถึง ดีไซโลสและ ดีอะราไบโนส และคาร์บอนเท่ากับ 6 โมโนแซคคาไรด์รวมถึง ดีแมนโนส ดีกาแลคโตสและดีกลูโคส โมโนแซคคาไรด์ที่มีคาร์บอนเท่ากับ 5 มีจำนวนมากกว่า โมโนแซคคาไรด์ที่มีคาร์บอนเท่ากับ 6 สูตรโมเลกุลโดยเฉลี่ยคือ $(C_5H_8O_4)_n$ เนื่องจากดีกรีโพลิเมอร์ไรเซชันของเฮมิเซลลูโลสเท่ากับ 50-200 โดยมีขนาดเล็กกว่าเซลลูโลส จึงสามารถละลายพันธะได้ง่ายกว่าเซลลูโลส และ เฮมิเซลลูโลสเป็นจำนวนมากสามารถละลายได้ในสารละลายเบส เฮมิเซลลูโลสทั่วไปคือไซแลน ซึ่งประกอบด้วยไซโลสด้วยพันธะ 1,4 เฮมิเซลลูโลสอื่นๆได้แก่ กลูโคแมนแนน อย่างไรก็ตามเซลลูโลสทั้งหมดขึ้นกับชนิดและส่วนของพืช

2.4.1.3 ลิกนิน

สารประกอบที่ประกอบด้วย ยูนิตฟีนิลโพรเพนและอนุพันธ์ ซึ่งเชื่อมกันเป็นสามมิติ โครงสร้างนั้นซับซ้อนและยังไม่มี การเข้าใจอย่างแท้จริง โครงสร้างสามมิตินั้นยากที่จะสลายโดยจุลชีพ และสารเคมี นอกจากนี้ยังมีความแข็งแรงทางกลและการป้องกันร่วมกับ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินถูกพบอย่างสากในสารชีวมวลชนิดต่างๆ และแหล่งคาร์บอนธรรมชาติจำนวนมากมายบนโลก

2.4.1.4 แป้ง

คล้ายเซลลูโลส แป้งเป็นโพลีแซคคาไรด์ที่ประกอบด้วยยูนิตของดีกลูโคส แต่ถูกเชื่อมกันโดยพันธะแอลฟาไกลโคไซด์ิก เนื่องจากความต่างของโครงสร้างพันธะเซลลูโลสละลายน้ำ แต่บางส่วน ของแป้งจะละลายในน้ำร้อน (อะไมโลสที่มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 10,000 จนถึง 50,000 ประมาณ 10%-20% ของแป้ง) และบางส่วนที่ไม่ละลาย (อะไมโลเพกซิน ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 50,000 ถึง 100,000 ประมาณ 80%-90% ของแป้ง) แป้งถูกพบในเมล็ด ราก และลำต้น ซึ่งถือเป็นอาหาร

2.4.1.5 โปรตีน

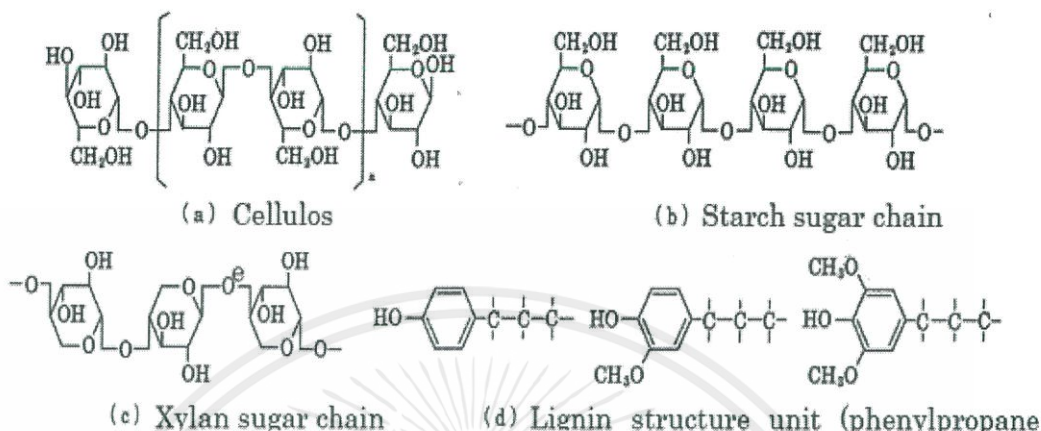
เป็นสารประกอบโมเลกุลขนาดใหญ่ซึ่งกรดอะมิโนหลายตัวถูกโพลิเมอร์ไรซ์เข้าด้วยกัน คุณสมบัติต่างกันขึ้นกับชนิดของกรดอะมิโนและอัตราส่วนขององค์ประกอบของกรดอะมิโนและลำดับของโพลิเมอร์ไรเซชัน

2.4.1.6 สารอื่นๆ (อินทรีย์และอนินทรีย์)

ปริมาณของสารประกอบอินทรีย์อื่น ๆ มีหลากหลาย สารอินทรีย์ที่มีจำนวนมากได้แก่ กลิเซอรอล และซูโครสในอ้อยและต้นบีท ตัวอย่างอื่นๆ เช่น อัลคาลอยด์ รงควัตถุ เทอร์ปีน และซีผึ้ง ถึงแม้ว่าจะพบสารเหล่านี้ได้น้อยแต่คุณค่ามากเนื่องจากใช้เป็นส่วนผสมของยาสารชีวมวลนั้นประกอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไปด้วยสารประกอบอินทรีย์โมเลกุลขนาดใหญ่ แต่ยังประกอบด้วยสารอนินทรีย์เช่น ซีลีเนียมในจำนวนน้อย ธาตุโลหะพื้นฐานได้แก่ แคลเซียม โพแทสเซียม ฟอสฟอรัส แมกนีเซียม ซิลิกอน อลูมิเนียม เหล็กและโซเดียม



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของสารประกอบหลักของสารชีวมวล

2.4.2 การเปลี่ยนแปลงและการใช้ประโยชน์ทางเคมีของชีวมวล

2.4.2.1 การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ

การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ ได้แก่ การบดและการใช้ไอน้ำเพื่อสลายโครงสร้างของชีวมวลเพื่อทำให้อัตราการย่อยสลายเพิ่มขึ้น เพื่อเร่งกระบวนการทางเคมี ความร้อนและชีวภาพ ตลอดจนการแยกสกัด การอบแห้งและควบคุมความชื้นเพื่อเพิ่มความเสถียรในการขนย้ายและการเก็บ

2.4.2.2 การเปลี่ยนแปลงทางเคมี

การเปลี่ยนแปลงทางเคมีหมายถึงการไฮโดรไลซิส การออกซิเดชัน การเผาไหม้ กระบวนการคาร์บอนเซชัน การไพโรไลซิสและปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันเพื่อสลายสารชีวมวล รวมถึงการสังเคราะห์ พอลิเมอร์ไรเซชัน ไฮโดรจีเนชัน เพื่อสร้างโมเลกุลใหม่หรือปรับปรุงสารชีวมวล

2.4.2.3 การเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพ

การเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพส่วนใหญ่หมายถึงกระบวนการหมัก เช่น เอทานอล มีเทน อะซิโตนบิวทานอล ไฮโดรเจน เป็นต้น [10]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันคาร์บอนไนเซชัน

กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันคาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการทางอุณหเคมี ซึ่งจะเปลี่ยนภาพชีวมวล ซึ่งกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันคาร์บอนไนเซชันจะเปลี่ยนภาพของชีวมวลให้อยู่ในภาพของผลผลิตที่ประกอบด้วยคาร์บอน [11] อาศัยความร้อน ความดัน และ น้ำ(ตัวทำปฏิกิริยา) ในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ขึ้นอยู่กับวัสดุเริ่มต้น อาจอยู่ระหว่าง 150-350 °C ในถึงปฏิกรณ์ (ระบบปิด) มีระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วงสั้นๆ ไปจนถึงหลายชั่วโมง และมีความดันภายในถึงปฏิกรณ์ประมาณ 10 บาร์ ระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันคาร์บอนไนเซชันจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้

2.5.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นการทำให้โมเลกุลของน้ำ (H_2O) ไปทำปฏิกิริยากับสารชีวมวลตัวอย่าง โดยโมเลกุลน้ำเข้าไปทำลายพันธะของลิกนิน, เซลลูโลส และ เฮมิเซลลูโลส ซึ่งเป็นส่วนประกอบในชีวมวล จากพันธะที่ต่อกันเป็นสายโซ่ยาว (โมเลกุลขนาดใหญ่) เปลี่ยนเป็นสายโซ่ที่สั้นลง (โมเลกุลขนาดเล็ก)

2.5.2 ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

เป็นการกำจัดโมเลกุลของน้ำ (H_2O) ออก ส่งผลให้มีปริมาณคาร์บอน (Carbon content, %C) มากขึ้น หรืออีกในแง่หนึ่งคือเป็นการกำจัดออกซิเจนในภาพของน้ำ

2.6 กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน

กระบวนการคาร์บอนไนเซชันคือการเปลี่ยนวัสดุที่อยู่ในภาพของสารอินทรีย์ให้อยู่ในภาพของคาร์บอนผ่านการเผาไหม้อย่างช้าๆ อาจทำการเผาไหม้ในสภาวะแวดล้อมที่มีออกซิเจนหรือปราศจากออกซิเจน กระบวนการคาร์บอนไนเซชันนั้นจะมีส่วนในการเริ่มสร้างโครงสร้างรูพรุนขึ้นกับวัสดุ การคาร์บอนไนเซชันชีวมวล หลังจากน้ำระเหยหมดที่อุณหภูมิ 200 °C สามองค์ประกอบหลักได้แก่ เซลลูโลส, เฮมิเซลลูโลส และลิกนินสลายตัวเพื่อผลิตของเหลวและแก๊สซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหลักที่อุณหภูมิ 200-500 °C เป็นเหตุให้น้ำหนักลดลงอย่างรวดเร็ว[12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.1 ปัจจัยสำหรับกระบวนการคาร์บอนในเซชัน

2.6.1.1 อุณหภูมิ

ที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้ได้ให้ผลผลิตที่ออกมามีปริมาณมาก แต่ปริมาณคาร์บอนน้อย ในทางกลับกันกับที่อุณหภูมิสูงผลผลิตที่ได้จะมีปริมาณมาก แต่ปริมาณคาร์บอนและความบริสุทธิ์จะสูงมากกว่า

2.6.1.2 อัตราการให้ความร้อน

อัตราการให้ความร้อนที่ต่ำจะให้ปริมาณผลผลิตสูง ในทางตรงกันข้าม ถ้าอัตราการให้ความร้อนสูงจะได้ผลผลิตต่ำ

2.6.1.3 ชนิดของชีวมวล

ผลผลิตที่ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณลิกนิน โดยถ้าชีวมวลมีปริมาณลิกนินที่สูงจะทำให้ได้ผลผลิตมากกว่าชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินต่ำ

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ [13]

2.7.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts)

คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์คือการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์นั้นสามารถทำได้ในภาวะปกติจึงสามารถลดต้นทุนและลดปัญหาเกี่ยวกับการสลายตัวของสารผลิตภัณฑ์ได้, มีประสิทธิภาพสูงเลือกให้เร่งปฏิกิริยาตามที่ต้องการได้ง่าย, ศึกษากลไกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปีได้ง่าย แต่มีข้อเสียว่าการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งหรือการนำกลับมาใช้ใหม่ต้นสามารถทำได้ยากกว่า และมีอายุการใช้งานที่น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

2.7.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts)

คือตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่คนละวัฏภาคกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในภาพของแข็งและสารที่ทำปฏิกิริยาอยู่ในภาพแก๊ส ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์คือสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นได้ง่าย และอาจสามารถนำกลับมาใช้งานใหม่ได้ แต่การจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์นั้นต้องใช้ในภาวะที่มีข้อกำหนดเช่นในสภาวะอุณหภูมิและความดันสูงถึงจะสามารถใช้ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ

มีวิธีการหลักๆที่ทำให้โลหะกระจายตัวบนตัวรองรับอยู่ 4 วิธี ได้แก่ [13]

2.8.1 วิธีการตกตะกอน

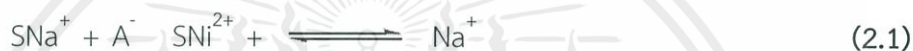
คือการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างผองอนุภาคของตัวรองรับกับเกลือของสารละลาย

2.8.2 การดูดซับ

คือการเอาวัสดุที่เป็นตัวรองรับมาแช่ในสารละลายเกลือที่มีความเข้มข้นเหมาะสมกับการดูดซับ การดูดซับหลายครั้งทำให้ได้ปริมาณโลหะสูงขึ้นแต่ใช้เวลานาน

2.8.3 การแลกเปลี่ยนไอออน

เหมือนกับการดูดซับ แต่แตกต่างกันตรงที่จะมีการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดขึ้น ไอออนที่มีประจุต่ำ เช่น Na^+ จะแลกเปลี่ยนกับไอออนที่มีประจุสูงกว่า เช่น Ni^{2+} และมีสมดุลงเกิดขึ้นดังนี้



ข้อดีของการแลกเปลี่ยนไอออนคือได้การกระจายตัวของโลหะไอออนที่เป็นเนื้อเดียวกัน แต่การแลกเปลี่ยนไอออนต้องใช้เวลา และเมื่อการแลกเปลี่ยนอิ่มตัวจะไม่สามารถเพิ่มปริมาณไอออนได้อีก

2.8.4 วิธีการจุ่มชุ่ม (Impregnation)

เป็นเทคนิคที่สะดวกที่สุด โดยจุดประสงค์ของวิธีการนี้คือการเติมรูพรุนด้วยสารละลายเกลือของโลหะที่มีความเข้มข้นเพียงพอกับปริมาณโลหะที่ต้องการ สารละลายที่ต้องใช้ต้องมีปริมาณที่เติมรูพรุนได้พอดี

2.9 วิธีการไพโรไลซิส

วิธีการไพโรไลซิสแบ่งตามวิธีการให้ความร้อนเป็น 2 แบบหลักๆ ได้แก่ [13]

2.9.1 การไพโรไลซิสแบบปกติ (Conventional pyrolysis)

เป็นการไพโรไลซิสที่ใช้ความร้อนอัตราความร้อนน้อยกว่า 10°C ต่อนาที และใช้อุณหภูมิน้อยกว่า 500°C แก๊สชีวมวลที่ได้เป็นแก๊สที่มีพลังงานปานกลางและมีความสะอาด

2.9.2 การไพโรไลซิสแบบเร็ว (Fast Pyrolysis)

มีอัตราการให้ความร้อนช่วง $60-1,000^\circ\text{C}$ ต่อนาที และอุณหภูมิระหว่าง $400-1,000^\circ\text{C}$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะได้ออกมาในภาพแก๊สและของเหลวเป็นส่วนมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10 ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิส

2.10.1 ถ่านชาร์ (Charcoal)

เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส สามารถนำมาทำเป็นตัวดูดซับต่างๆ, ทำวัสดุก่อสร้าง, ทำวัสดุตัวกรอง, ทำถ่านกักมันต์หรือนำมาใช้ช่วยลดมลพิษจากแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์

2.10.2 แก๊สไพโรไลซิส (Pyrolysis gas)

ซึ่งเกิดจากแก๊สที่ไม่ได้ผ่านการควบแน่น เช่น คาร์บอนไดออกไซด์, คาร์บอนมอนอกไซด์, มีเทน, ไฮโดรเจน และแก๊สที่มีมวลโมเลกุลต่ำ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงผลิตกระแสไฟฟ้าได้

2.10.3 น้ำมันชีวภาพ (Bio-oil)

เป็นเชื้อเพลิงของเหลว มีส่วนผสมหลายอย่างและมีขนาดโมเลกุลแตกต่างกันที่เกิดจากการแตกตัวของเซลลูโลส, เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน น้ำมันชีวภาพมีลักษณะสีน้ำตาลเข้มหรือสีดำหรือแดงเข้ม ขึ้นกับสารตั้งต้นและการให้ความร้อน มีคุณสมบัติที่ไม่แน่นอน ไม่เสถียรตัว มีปริมาณน้ำมาก ปริมาณออกซิเจนสูงและความสามารถในการกักความร้อนสูง

2.11 น้ำมันชีวภาพ (Bio oil)

ไบโอออยล์เป็นของเหลวสีน้ำตาลดำ ได้จากการตัดแปลงชีวมวลให้กลายเป็นของเหลว สามารถนำมาใช้เช่นเดียวกับผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมทั่วไป การเผาไหม้ไบโอออยล์ไม่ทำให้เกิดแก๊สเรือนกระจก เนื่องจากไม่มีการปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์(SO_x) และมีการปล่อยแก๊สไนโตรเจนออกไซด์น้อยกว่าน้ำมันดีเซล จึงนับได้ว่าไบโอออยล์เป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด[14]

2.11.1 กระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพ

วิธีที่นิยมในการผลิตน้ำมันชีวภาพคือกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว (Fast pyrolysis process หรือ Flash Pyrolysis) เป็นกระบวนการสลายตัวทางความร้อนซึ่งใช้อุณหภูมิสูงกับวัตถุดิบในสภาวะไม่มีออกซิเจนโดยวัตถุดิบจะเกิดการสลายตัวระเหยกกลายเป็นไอ และจะรวมตัวกันใหม่ในอุณหภูมิของการควบแน่นที่ต่ำ ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้มหรือสีดำ เรียกว่าน้ำมันชีวภาพหรือไบโอออยล์อยู่ปริมาณร้อยละ 60-70 ถ่านร้อยละ 10-40 และแก๊สร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนักของชีวมวล ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับประเภทของชีวมวลแต่ละชนิดและลักษณะของเตาปฏิกรณ์ที่ใช้ในการไพโรไลซิสด้วย[15]

2.11.2 การปรับปรุงเพิ่มประสิทธิภาพน้ำมันชีวภาพ

น้ำมันชีวภาพที่ได้หลังจากกระบวนการผลิตจะมีลักษณะและองค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกันไปตามชนิดของสารชีวมวลตั้งต้น และยังไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในทันที ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงสมบัติของน้ำมันชีวภาพให้มีความเหมาะสมก่อนที่จะนำไปใช้ ตัวอย่างปัญหาที่พบในน้ำมันชีวภาพหลังจากกระบวนการผลิต เช่น มีค่าความเป็นกรดสูงทำให้กัดกร่อนภาชนะที่บรรจุ หากนำไปใช้เลยก็อาจกัดกร่อนเครื่องยนต์, ความหนืดสูงเกินไป, มีปริมาณไนโตรเจนสูงส่งผลให้มีกลิ่นรุนแรง, มีปริมาณออกซิเจนสูงส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีความเสถียรต่ำ, ความเป็นพิษส่งผลอันตรายต่อสุขภาพของสิ่งมีชีวิต เป็นต้น

2.11.2.1 การแตกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking)

คือการแตกโมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปลี่ยนแปลงสารประกอบที่มีออกซิเจนอยู่ให้มีองค์ประกอบที่เล็กลง หรือแตกสลายสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ให้เล็กลง

2.11.2.2 การบำบัดโดยไฮโดรเจน (Hydrotreatment)

เป็นการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนเข้าไปในน้ำมันร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้องค์ประกอบในน้ำมันเสถียรเพิ่มมากขึ้นและเพิ่มอายุการใช้งานของน้ำมัน

2.11.2.3 การกำจัดออกซิเจนออกโดยไฮโดรเจน (Hydrodeoxygenation)

เป็นการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมัน เป็นกระบวนการบำบัดโดยไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ช่วยเพิ่มค่าความร้อนให้กับน้ำมันชีวภาพโดยกำจัดโมเลกุลออกซิเจนออกในภาพของน้ำโดยมีปฏิกิริยาหลักดังนี้



ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เช่น นิกเกิล, โมลิบดีนัม หรือโคบอลต์

2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

M. Sevilla และ A.B. Fuertes [13] ได้ทำการศึกษาการผลิตวัสดุคาร์บอนจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันเซลลูโลส โดยใช้ช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 220-250 °C เป็นเวลา 2-4 ชั่วโมง เงื่อนไขตามตารางที่ 1 ผลจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันเรียกว่า (Hydrochar) ผลจากการทดลองวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) ผลของเซลลูโลสที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 210 °C คล้ายกับเซลลูโลสที่เอามาใช้เป็นสารตั้งต้น และที่อุณหภูมิมากกว่าหรือเท่ากับ 220 °C ผลจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันจะเกิดวัสดุที่มีความเป็นคาร์บอนมีทรงกลมขนาดไมโคร (ขนาดประมาณ 2-10 ไมโครเมตร) เกิดการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิทยาที่อุณหภูมิช่วง 210-220 °C แสดงให้เห็นว่าเกิดกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันในช่วงอุณหภูมิประมาณ 220 °C ซึ่งสอดคล้องกับผลจากเทคนิค (X-ray diffraction spectroscopy, XRD) ที่กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 210 °C จะให้ลักษณะของกราฟ XRD คล้ายกับกราฟของเซลลูโลสที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชัน ที่อุณหภูมิมากกว่าหรือเท่ากับ 220 °C พบว่าไม่มีความเป็นผลึกหลงเหลืออยู่ ซึ่งเป็นการยืนยันผลว่าเกิดกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิประมาณ 220 °C

Akshay Jain และคณะ [14] ทำการทดลองไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันโดยใช้แหล่งชีวมวลเป็นเปลือกมะพร้าว และใช้ตัวกระตุ้นเป็น $ZnCl_2$ กับ H_2O_2 โดยใช้เงื่อนไขในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันและความเข้มข้นของสารที่เตรียมตามตารางที่ 2.1

- 1.) A = ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันด้วยอัตราส่วน $ZnCl_2$: เปลือกมะพร้าว = 1:1 @ 315°C
- 2.) B = ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันด้วยอัตราส่วน $ZnCl_2$: เปลือกมะพร้าว = 3:1 @ 275°C
- 3.) C = ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันด้วย H_2O_2 อุณหภูมิ 200 °C เวลา 20 นาที หลังจากนั้นตามด้วยไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันด้วยอัตราส่วน $ZnCl_2$: เปลือกมะพร้าว = 3:1 @ 275°C

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงเงื่อนไขการทดลองที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน

	Process A	Process B	Process C
Concentration of raw shell in water ($g mL^{-1}$)	A ₁ @ 0.05 A ₂ @ 0.11 A ₃ @ 0.16 A ₄ @ 0.22 —	B ₁ @ 0.1 B ₂ @ 0.16 B ₃ @ 0.33 B ₄ @ 0.5 B ₅ @ 0.66	C ₁ @ 0.16 C ₂ @ 0.33 C ₃ @ 0.5 C ₄ @ 0.66 —

หลังจากการทดลอง นำตัวอย่างมาตรวจหาปริมาณสารประกอบออกซิเจนด้วยเครื่อง Boehm titration จากการทดลองที่แต่ละกระบวนการพบว่าที่ความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้นนั้น มีความสัมพันธ์กับการเพิ่มมากขึ้นของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนบนไฮโดรซาร์ เนื่องจากความเป็นกรดใน $ZnCl_2$ ไปเร่งการเกิด Dehydration ในชีวมวลทำให้ปริมาณสารประกอบออกซิเจนบนไฮโดรซาร์เพิ่มมากขึ้นด้วยซึ่ง

จากนั้นนำไฮโดรซาร์ไปคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 800°C ในบรรยากาศไนโตรเจนแล้วนำไปวิเคราะห์เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หาพื้นที่ผิวและรูพรุนด้วยเทคนิค BET พบว่ากระบวนการ C ที่ความเข้มข้น 0.33 g shell/ml water มีความเป็นรูพรุน (Mesoporous) มากที่สุด และที่ความเข้มข้น 0.5 g shell/ml water มีพื้นที่ผิวมากที่สุด ซึ่งจะเห็นได้ว่าการกระบวนการ C นั้นเป็นกระบวนการที่เกิดหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนมากที่สุด

Vorranutch Itthibenchapong และคณะ [16] ทำการศึกษาการสังเคราะห์ MoS₂ ต้นทุนต่ำ โดยใช้แอมโมเนียมโมลิบเดตเตตระไฮเดรต ((NH₄)₆Mo₆O₂₄ · 4H₂O) ปริมาณ 1 มิลลิโมลผสมกับไทโอยูเรีย (Thiourea) 40 มิลลิโมลในน้ำปราศจากไอออน แล้วทำการปั่นกวนบนแท่นแม่เหล็กให้ความร้อนที่ 120°C จนน้ำระเหยออกหมด จะได้สารตั้งต้น Mo-Tu แล้วนำไปให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 350-400°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C ต่อ นาที หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA, XRD และ TEM ผลจาก TGA พบว่าสารตั้งต้น Mo-TU เริ่มมีการสูญเสียน้ำในช่วงอุณหภูมิ 120-150 °C ก่อนจะเกิดการสลายตัวของไทโอยูเรียในช่วงอุณหภูมิ 150-300 °C การเกิด MoS₂ จะเกิดหลังจากอุณหภูมิ 300°C และสิ้นสุดที่อุณหภูมิ 600°C ผลจาก XRD พบว่าพีคของ MoS₂ มีความคมชัดมากที่สุดที่อุณหภูมิการแคลไซน์ที่ 450°C

P. E. Ruiz และคณะ [17] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิจีเนชัน ใน Guaiacol โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ บนตัวรองรับ Activated carbon จาก 2 แหล่งที่มา (C-1 และ C-2) ที่มีรูพรุนและหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่แตกต่างกัน ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับด้วยวิธี Rotary evaporator impregnation แล้วนำไปศึกษาการเกิดปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 300°C ความดัน 5MPa การวัดผลตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับทำโดยเทคนิค TPD, BET, XPS และ FTIR จากการวัด TPR ตัวรองรับ Activated carbon พบว่า C-1 มีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนมากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับการวัด FTIR ที่มีแถบ 1114-1376 และ 1573 cm⁻¹ ซึ่งเป็นของหมู่คาร์บอกซิลิกและควิโนนิก จากการทดลองนี้พบว่ายิ่งหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนบนตัวรองรับ Activated carbon ยิ่งมากจะส่งผลให้มีการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำ ซึ่งส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิจีเนชันลดลงไปด้วย

Wan Nor Roslam Wan Isahak และคณะ [18] น้ำมันชีวภาพ (Bio-oil) ได้มาจากการเผาชีวมวล (Biomass) ลักษณะทั่วไปมีลักษณะเป็นสีน้ำตาลเข้ม หนืด มีสารประกอบอินทรีย์มากกว่าร้อยละ 90 เช่น ซึ่งน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการเผาชีวมวลที่มาจากแหล่งชีวมวลที่ต่างกันจะให้สมบัติของน้ำมันแตกต่างกันด้วย เช่น ความหนืด, ค่าความเป็นกรด, ปริมาณออกซิเจนในน้ำมัน, อัตราส่วนปริมาณไฮโดรเจนต่อคาร์บอน, ปริมาณน้ำ ซึ่งอาจไม่เหมาะกับการนำไปใช้ในทันที จึงต้องมีการเอกลสารนี้เป็นเอกลสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปรับปรุงสมบัติของน้ำมันชีวภาพให้มีเสถียรภาพและเหมาะสมต่อการนำไปใช้ การปรับปรุงสมบัติสามารถทำได้หลายวิธีการ เช่น ไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation), ไฮโดรดีออกซิจีเนชัน (Hydrodeoxygenation), ซีโอไลต์ แครกกิง (Zeolite cracking) เป็นต้น

Boonyawan Yoosuk และคณะ [19] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) และตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (CoMoS_2) เพื่อทำการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันฟินอล สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ทำการศึกษามีรูปแบบทางสัณฐานวิทยาแตกต่างกัน อันแรกเป็นโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์แบบอสัณฐานที่มีโครงสร้างซ้อนกันแบบออสัณฐาน (Amorphous MoS_2) อันที่สองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่เป็นผลึก (Crystalline MoS_2) พบว่าโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์รูปแบบแรกสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าและสามารถเข้ากำจัดออกซิเจนได้โดยตรงเนื่องจากมี ตำแหน่งทำงาน (active site) มากกว่า และเมื่อมีตัวเติมโคบอลต์เพิ่มเข้ามา ช่วยให้ประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากโคบอลต์เข้าไปเปลี่ยนรูปร่างและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา และไปลดแรงยึดเหนี่ยวของพันธะ Mo-S-Co ในตัวเร่งปฏิกิริยาซัลไฟด์ ทำให้การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น

Supawan Vichaphund และคณะ [20] ศึกษาการผลิตสารประกอบอะโรมาติกจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมการเผาไหม้กากสบู่ดำอย่างรวดเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ HZSM-5 ทำการเตรียมโดยเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออนและเทคนิคการเคลือบฝัง ตัวรองรับ HZSM-5 ทำการสังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 160 °C ใช้เป็นตัวรองรับโลหะ เช่น โคบอลต์, นิกเกิล, โมลิบดีนัม, แกลเลียม และ ฟัลลาเดียม ทำการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการเผาไหม้กากสบู่ดำอย่างรวดเร็วด้วยเครื่องไพโรไลเซอร์-แก๊สโครมาโตกราฟี/แมสสเป็คโตรสโกปี (Py-GC/MS) พบว่า ตัวรองรับ HZSM-5 ที่มีโลหะนิกเกิล, โมลิบดีนัมและแกลเลียมมีการเกิดรูปแบบไฮโดรคาร์บอนทั้งแบบวงแหวนและแบบโซ่ตรง วิธีการเตรียมแบบการแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดไฮโดรคาร์บอนแบบวงแหวนมากกว่าการเตรียมแบบเทคนิคการเคลือบฝังเล็กน้อย เมื่อมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาสูง (อัตราส่วนชีวมวลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1:10) พบว่า โมลิบดีนัมบนตัวรองรับ HZSM-5 ที่เตรียมโดยเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน ให้ปริมาณของวงแหวนไฮโดรคาร์บอนถึง 97 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่การเตรียมแบบเคลือบฝังให้วงแหวนไฮโดรคาร์บอน 95 เปอร์เซ็นต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

M. A. Patel และคณะ [21] ศึกษาการปรับปรุงเพิ่มคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพจากอ้อยผ่านกระบวนการเผาไหม้อย่างรวดเร็วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมคาร์ไบด์ (Molybdenum carbide, Mo_2C) บนตัวรองรับที่เป็นอะลูมินา (Alumina, Al_2O_3) ทำการเผาอ้อยที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในเตาแบบ Fluidized bed และเอาตัวเร่งปฏิกิริยาไปแทนที่ทรายที่ให้ความร้อนในอัตราส่วน 0, 12, 25, 50 wt% เพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นทำให้ปริมาณของน้ำมันชีวภาพที่ได้มาลดลง และมีการเพิ่มความเข้มข้นของฟีนอลและฟานิก ซึ่งฟีนอลนั้นสามารถนำมาใช้ทำผลิตภัณฑ์ทางปิโตรเลียมได้ ไม่พบการกำจัดออกซิเจนออก ที่อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt% ทำให้น้ำมันชีวภาพที่มีความหนืดน้อยที่สุด

Yaseen Elkasabi และคณะ [22] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการเผาไหม้ชีวมวลอย่างรวดเร็วโดยใช้ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอน สารตั้งต้นชีวมวลที่ใช้ได้แก่ Switch grass, Eucalyptus benthamii และ Equine manure ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่แพลตตินัม, รูทีล และพัลลาเดียมบนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอน โดยทำการโหลดลงบนซาร์โคลในปริมาณ 5wt% ทำการผลิตน้ำมันชีวภาพโดยใช้เตาแบบ Fluidized bed ที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ส่วนที่ระเหยจะถูกควบแน่นให้ตกลงมาเป็นน้ำมันชีวภาพและทำการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาในเตาปฏิกรณ์ที่ Bench top reactor ที่ความดันสูงสุด 5,000 psi อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตตินัมบนตัวรองรับคาร์บอนสามารถเร่งปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันได้มากที่สุด ในน้ำมันชีวภาพจากชีวมวลตั้งต้น Switch grass ในน้ำมันชีวภาพจากชีวมวลตั้งต้นจาก Eucalyptus พบว่าเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันน้อยที่สุดเนื่องจากใช้ไฮโดรเจนในการทำปฏิกิริยามากที่สุด และได้ผลผลิตออกมาเป็นแก๊สที่ควบแน่นไม่ได้

Takehisa Mochizuki และคณะ [23] ศึกษาผลของขนาดรูพรุนในซิลิกอนไดออกไซด์ SiO_2 ต่อการเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเผาไหม้อย่างรวดเร็วโดยใช้ชีวมวลเป็นกากสับดำ ใช้เครื่อง Pyrolyzer-GC/MS เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนแตกต่างกันโดยมีขนาด 3, 16, 45 และ 68 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีขนาดรูพรุน 45 นาโนเมตรมีประสิทธิภาพมากที่สุดในการกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกจากน้ำมันชีวภาพ เช่น คีโตนหรืออัลดีไฮด์ และสามารถยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ของไฮโดรคาร์บอนได้ อีกทั้งยังสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เพิ่มความเสถียรให้กับน้ำมันชีวภาพได้อีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.13 เทคนิคและเครื่องมือวัด

2.13.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

เป็นเทคนิคในด้านอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy) มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสาร สำหรับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงอินฟราเรด จะมีเลขคลื่นในช่วง $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ หรือมีความยาวคลื่นในช่วง $15.4\text{--}2.5\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเมื่อแสงอินฟราเรดตกกระทบโมเลกุลสารพอลิเมอร์ จะเกิดแรงกระทำ (interaction) ระหว่างแสงกับโมเลกุลสาร โดยที่แสงอินฟราเรดในบางช่วงที่ซึ่งมีความถี่ตรงกันกับความถี่ของการสั่นของพันธะในโมเลกุลพอลิเมอร์ จะถูกดูดกลืนไป เรียกว่าเกิดเรโซแนนซ์ (resonance) ดังนั้นความเข้มของแสงลดลงในบางช่วงของความถี่ทั้งหมดของอินฟราเรด

2.13.1.1 ส่วนประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

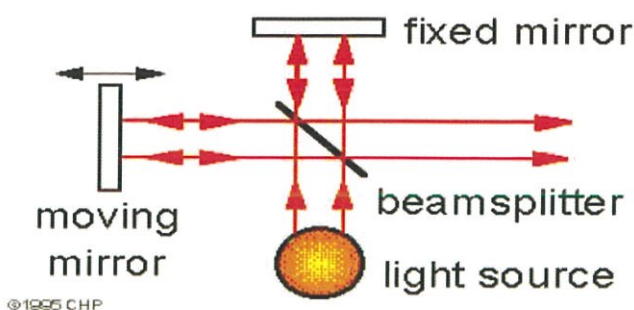
มีส่วนประกอบหลักด้วยกัน 3 ส่วน คือ แหล่งกำเนิดรังสี Interferometer และเครื่องตรวจวัด เครื่องตรวจวัดที่นิยมใช้มากที่สุดสำหรับ FTIR คือ Deuterated Triglycine Sulfate (DTGS) และ Mercury Cadmium Telluride (MCT) DTGS เป็นเครื่องตรวจวัดประเภท Pyroelectric สามารถส่งสัญญาณตอบสนองได้อย่างรวดเร็ว เพราะอุปกรณ์ตัวนี้ทำการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ สำหรับ MCT เป็นเครื่องตรวจวัดโฟตอนซึ่งขึ้นกับ Quantum nature ของรังสี และให้ผลการตอบสนองที่รวดเร็วมก ขณะที่ DTGS ทำงานที่อุณหภูมิห้อง แต่ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว (77 เคลวิน) MCT จะทำงานได้ดี [24]

2.13.1.2 หลักการทำงานของเครื่องฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ใช้อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (Michelson Interferometer) ในการแยกแสงที่ผ่านออกจากเซลล์บรรจุสารตัวอย่างออกเป็นความยาวคลื่นต่างๆ

สำหรับในอุปกรณ์ อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์นั้น จะประกอบไปด้วยกระจกแบนราบ (planar mirrors) 2 แผ่นที่วางทำมุมตั้งฉากกัน โดยจะมี 1 แผ่นวางอยู่กับที่ (fixed mirror) ในขณะที่กระจกอีกหนึ่งแผ่นจะเคลื่อนที่กลับไปกลับมาด้วยความเร็วคงที่ ในทิศทางที่ตั้งฉากกับระนาบของผิวกระจกดังกล่าว (หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือเคลื่อนที่ขนานกับกระจกอีกแผ่นที่อยู่กับที่) นอกจากนั้นยังมีตัวแยกลำแสง (beam splitter) ซึ่งวางทำมุม 45 องศา อยู่ระหว่างกระจกทั้ง 2 (ภาพที่ 2.5) ซึ่ง beam splitter นี้จะทำหน้าที่แบ่งแยกลำแสงที่ออกมาจากแหล่งกำเนิดแสงให้แยกออกเป็น 2 ส่วน กล่าวคือ 50 % ของลำแสงจะทะลุผ่าน beam splitter เข้าไปสู่ fixed mirror ในขณะที่อีก 50 % ของลำแสงที่เหลือจะหักเหไปสู่กระจกที่เคลื่อนที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.5 แสดงการทำงานของ interferometer

นอกจากนั้นหากสังเกตให้ดีจะพบว่าบริเวณด้านล่างของ beam splitter จะมีตัวชดเชย (compensator) ซึ่งเป็นแผ่นวัสดุที่มีความหนาเป็น 2 เท่าของแผ่น beam splitter และจะทำหน้าที่ปรับหรือชดเชยระยะความยาวเส้นทางการเดินทางของแสง (optical path length) ทั้ง 2 แขน ให้เท่ากัน[25]

2.13.1.3 ข้อดีและข้อจำกัดของเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ข้อดี คือ ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีความไวสูง (ส่วนใหญ่ใช้เวลาในการวิเคราะห์ที่ประมาณ 1-5 นาที) โดยมีอัตราส่วนของสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (signal-to-noise; S/N) ต่ำ ความไวของเครื่องตรวจวัดสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่ม S/N ร่วมกับการเพิ่มจำนวนรอบของสแกน FTIR ยังให้ประสิทธิภาพในการแยกสูงรวมทั้งมีความถูกต้องไม่ต่ำกว่า 0.01 cm^{-1} มีกลไกการทำงานที่ง่าย

ข้อจำกัด คือ ในการเตรียมตัวอย่างบางเทคนิคที่ต้องใช้สารละลายที่ยินยอมให้รังสีทะลุผ่านและตัวอย่างจะต้อง active ในช่วงอินฟราเรด นอกจากนี้ เครื่องมือที่ใช้มีราคาค่อนข้างสูงและมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาสูง [18]

2.13.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนรูปแบบหนึ่งซึ่งสร้างภาพขึ้นงานโดยการส่องลำอิเล็กตรอนกราดไปบนผิวหน้าของชิ้นงานอย่างต่อเนื่องที่ละแถวจากนั้นส่งข้อมูลขึ้นไปยังจอภาพ[26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

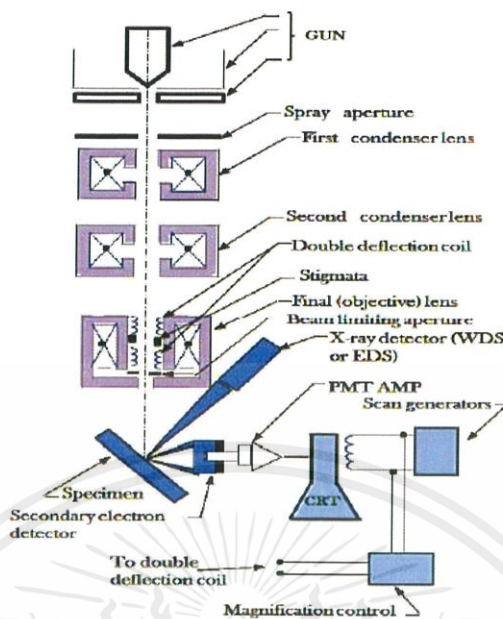
2.13.2.1 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง

- 1.) แหล่งให้กำเนิดอิเล็กตรอน (Electron source) หรือ ปืนยิงอิเล็กตรอน (Electron gun)
 - 2.) เลนส์รวมลำอิเล็กตรอน (Electron lenses)
 - 3.) แท่นวางตัวอย่าง (Sample stage)
 - 4.) เครื่องรับสัญญาณ (Detector)
 - 5.) จอภาพ (Display/Data output device) และส่วนประกอบเสริม (Accessory device) ที่อยู่ในเครื่อง ได้แก่ แหล่งให้กำเนิดพลังงาน ระบบสุญญากาศ ระบบทำความเย็น
- นอกจากนี้ห้อง SEM ควรตั้งอยู่บนพื้นที่ปราศจากแรงสั่นสะเทือนและอยู่ในห้องที่มีบรรยากาศปราศจากสนามแม่เหล็กหรือสนามไฟฟ้า

เครื่อง SEM ส่วนใหญ่มักจะมีเครื่องรับสัญญาณอย่างน้อย 1 เครื่อง (โดยปกติได้แก่ เครื่องรับสัญญาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิ) แต่บางครั้งอาจมีเครื่องรับสัญญาณอื่นเพิ่มเติม ได้แก่ energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) , back-scattered electron (BSE), cathodoluminescence (CL) และ electron back scatter diffraction (EBSD) เป็นต้น โดยประสิทธิภาพของเครื่องมือชนิดนี้ขึ้นอยู่กับชนิดและจำนวนของเครื่องรับสัญญาณที่เป็นส่วนประกอบ

2.13.2.2 หลักการทำงานของเครื่อง SEM

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Gun) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser Lens) ซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอน (Electron Beam) ให้มีขนาดแคบลง เพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ (Objective Lens) ซึ่งมีหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scanning Coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนพื้นผิวที่ระดับต่างๆทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณชนิดต่างๆ ออกมา ดังแสดงในภาพ 2.9



ภาพที่ 2.6 แสดงองค์ประกอบหลักๆของเครื่อง SEM

2.13.2.2 สัญญาณที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆที่เกิดขึ้น

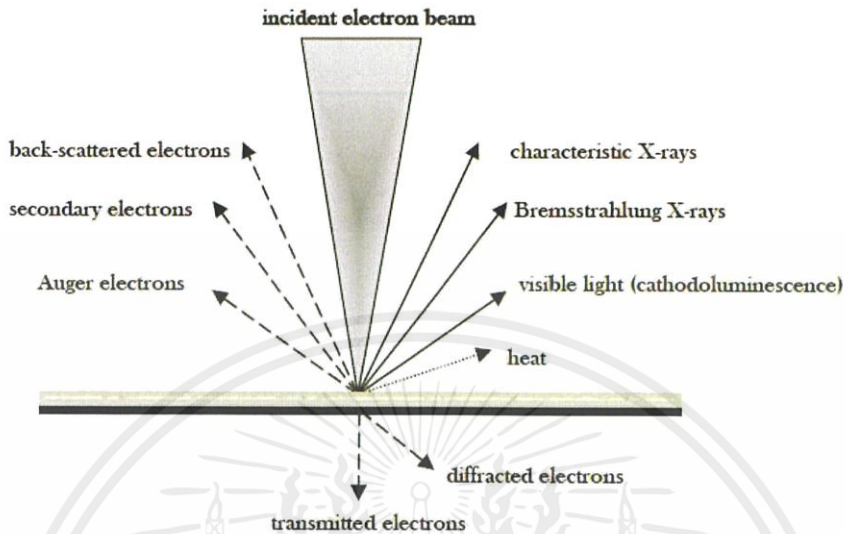
1.) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำประมาณ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่ผิวระดับไมสีก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวอิเล็กตรอนต่ำ

2.) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron) เป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับสิกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3.) สัญญาณภาพที่ได้จากรังสีเอกซ์ ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์ที่มีความเฉพาะตัว เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในภาพคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงจรรอบออกมา ทำให้อิเล็กตรอนต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดพลังงานภายในเนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนที่มีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในภาพคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการทำงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เท่ากับชั้นโคจรที่เข้ามาแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามลำดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



ภาพที่ 2.7 แสดงชนิดของอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับวัสดุที่บริเวณผิวหน้าของชิ้นงาน

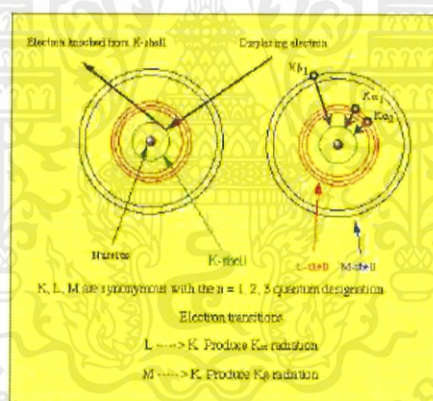
2.13.2.3 วัสดุที่สามารถตรวจสอบได้ด้วย SEM

สำหรับการสร้างภาพโดยทั่วไปในเครื่อง SEM ตัวอย่างจะต้องนำไฟฟ้าได้ อย่างน้อยที่ผิวหน้า ตัวอย่างวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้ามีแนวโน้มที่จะเกิดประจุเมื่อถูกส่องกราดโดยลำอิเล็กตรอน ดังนั้นโดยปกติมักถูกเคลือบด้วยผิวเคลือบของวัสดุที่สามารถนำไฟฟ้าได้ที่บางมาก โดยไปเคลือบบนผิวตัวอย่างโดยแบบที่ใช้การเคลือบแบบสปัตเตอร์ (sputtering) ในสภาวะสุญญากาศต่ำ หรือ โดยการระเหยในสภาวะสุญญากาศสูงวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ที่ถูกใช้สำหรับเคลือบตัวอย่างในปัจจุบันได้แก่ ทอง โลหะผสมทองพลาเตียม แพลตทินัม ออสเมียมอิริเดียม ทังสแตน โครเมียม และ แกรไฟต์ เป็นต้น นอกจากนี้ผิวเคลือบอาจช่วยเพิ่มอัตราส่วนสัญญาณต่อสิ่งรบกวน สำหรับตัวอย่างที่มีเลขอะตอม (Z) ต่ำได้อีกด้วย ทั้งนี้เกิดจากการปล่อยอิเล็กตรอนทุติยภูมิในวัสดุที่ Z มีค่าสูงถูกทำให้เพิ่มขึ้น

2.13.2.4 การตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray analysis)

การตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์มีหลักการกระเจิงของอิเล็กตรอนในชิ้นงานแล้วปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ซึ่งรังสีเอกซ์ที่ปลดปล่อยออกมานั้นเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุที่ปล่อยออกมา รังสีเอกซ์จะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุดของอะตอมของธาตุหลุดออกไป อิเล็กตรอนในวงถัดมาจะเข้ามาแทนที่และคายพลังงานส่วนเกินออกมาในลักษณะของเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ (X-ray fluorescence) ซึ่งจะมีค่าพลังงานเป็นค่าเฉพาะตัวของ

ธาตุนั้น พลังงานที่ปลดปล่อยออกมา นำเสนอในภาพของกราฟระหว่างระดับพลังงานและจำนวนที่ปลดปล่อยออกมา ซึ่งอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของธาตุต่างๆ ก็จะมีพลังงานแตกต่างกันไป ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัว ดังนั้นเราจึงสามารถวิเคราะห์ชั้นงานได้ว่ามีองค์ประกอบของธาตุใดบ้าง และมีปริมาณเป็นสัดส่วนเท่าใด [13] ในระบบการวิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบ EDS หัววัดรังสีที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือหัววัดรังสีแบบ Si(Li) ซึ่งเหมาะสำหรับการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่มีพลังงานในช่วง 1 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ หรือ หัววัดชนิดเจอร์มาเนียมความบริสุทธิ์สูง (High Purity Germanium, HPGe) ซึ่งสามารถรังสีเฉพาะตัวในช่วงกว้าง คือ 3 ถึง 200 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ทั้งนี้ หัววัดรังสีเอกซ์ทั้งสองแบบ จะเปลี่ยนแปลงพลังงานของรังสีให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าในภาพของศักย์ไฟฟ้า โดยขนาดของสัญญาณไฟฟ้าที่ทางออกของหัววัดจะแปรผันตรงกับพลังงานของรังสีที่ตกกระทบบนหัววัด จากนั้นวงจรขยายแบบช่องเดียวหรือหลายช่องจะเก็บสัญญาณไฟฟ้าจากหัววัดในหน่วยความจำที่อยู่ภายในเครื่อง และแสดงผลการวิเคราะห์บนจอภาพในภาพของสเปกตรัม พร้อมทั้งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพโดยโปรแกรมสำเร็จภาพ [27,28]



ภาพที่ 2.8 การกระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวโดยใช้ลำอิเล็กตรอน

2.13.3 เครื่องไพโรไลซิส แก๊สโครมาโตกราฟี/แมสสเปกโตรสโคปี

(Pyrolysis – Gass chromatography/Mass spectroscopy)

แก๊สโครมาโตกราฟี (GC) เป็นเทคนิคหนึ่งของการวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโตกราฟี มีความสามารถในการแยกและวิเคราะห์องค์ประกอบของตัวอย่างที่ซับซ้อนได้ แก๊สโครมาโตกราฟีมีเทคนิคในการวิเคราะห์ 2 วิธี คือ การใช้เฟสอยู่กับที่เป็นของแข็ง เรียกว่า “Gas solid chromatography” (GSC) และ การใช้เฟสอยู่กับที่เป็นของเหลว เรียกว่า “Gas liquid chromatography” (GLC) ซึ่งทั้งสองวิธีนี้มีเฟสเคลื่อนที่ได้เป็นแก๊ส แก๊สโครมาโตกราฟีใช้ได้กับสารที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้ ณ อุณหภูมิของคอลัมน์เท่านั้น ดังนั้นวิธีการของแก๊สโครมาโตกราฟีการคำนวณค่าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จึงเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารประกอบอินทรีย์เท่านั้นเพราะสารประกอบอินทรีย์สามารถกลายเป็นไอได้ง่ายและจะไม่ใช่เทคนิคนี้กับสารอนินทรีย์เพราะสารประกอบอนินทรีย์ไม่สามารถกลายเป็นไอได้ในอุณหภูมิปกติของคอลัมน์ วิธีการแก๊สโครมาโตกราฟีสามารถใช้ในการวิเคราะห์ได้ทั้งทางคุณภาพและทางปริมาณ [30,31]

2.13.3.1 หลักการของแก๊สโครมาโตกราฟี

หลักการของแก๊สโครมาโตกราฟีอาศัยการแยกองค์ประกอบของสารผสม โดยอาศัยความแตกต่างของอัตราการเคลื่อนที่ของแต่ละองค์ประกอบของสารผสมบนเฟสคงที่ (Stationary phase) ภายใต้การพาของเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) เฟสเคลื่อนที่ต้องเป็นแก๊ส เฟสคงที่คือสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ส่วนเฟสเคลื่อนที่คือแก๊สฮีเลียม เมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าสู่เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี สารดังกล่าวจะถูกเปลี่ยนจากสถานะของเหลวเป็นแก๊ส และส่วนของแก๊สจะถูกพาเข้าสู่คอลัมน์โดยแก๊สฮีเลียม ซึ่งภายในคอลัมน์จะเกิดการแยกสารผสมโดยอาศัยการทำปฏิกิริยาระหว่างสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ (Stationary phase) และสารผสม จากนั้นโมเลกุลเชิงเดี่ยวของสารผสมจะถูกพาเข้าสู่เครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass spectrometer)

2.13.3.2 คอลัมน์

คอลัมน์ที่ใช้ในแก๊สโครมาโตกราฟีมี 2 ชนิด

- 1.) Packed column มีทั้งแบบที่ทำด้วยแก้วและโลหะ เป็นหลอดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1-8 มิลลิเมตร มีความยาวตั้งแต่ 2-20 เมตร ถ้ามีความยาวมากๆ หลอดคอลัมน์จะถูกขดเป็นวงกลม (coil)
- 2.) Capillary column ใช้ในการวิเคราะห์แบบ GLC เท่านั้น ความยาวของคอลัมน์มีตั้งแต่ 10 ถึง 100 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 0.2 ถึง 0.5 มิลลิเมตร ส่วนใหญ่ทำด้วยหลอดแก้ว เหตุผลที่ไม่ใช้โลหะเพราะโลหะสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีได้หลายชนิดและเมื่อภายในคอลัมน์ต้องใช้อุณหภูมิสูงอาจทำให้โลหะเกิดปฏิกิริยาบางอย่างในคอลัมน์ได้

2.13.3.3 ไพโรไลซิส แก๊สโครมาโตกราฟี/แมสสเปกโตรสโคปี

เป็นการเติมส่วนของเครื่องมือไพโรไลซิส (Pyrolysis equipment) เข้ากับเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี สารตัวอย่างจะถูกใส่เข้าไปในเครื่องไพโรไลซิส เมื่อให้ความร้อนสูงพอจะสามารถกลายเป็นไอได้ ไอของสารตัวอย่างจะถูกพาเข้าไปในเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีด้วยแก๊สตัวพา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันคาร์บอนไซซันกากขานอ้อยเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุคาร์บอนตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ โดยดูผลของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นบนตัวอย่างกากขานอ้อยหลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันคาร์บอนในเซชันต่อการเกาะติดและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ซึ่งทำการเคลือบฝัง (Impregnation) บนวัสดุกากขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันคาร์บอนในเซชันแล้ว หลังจากนั้นนำตัวอย่างไปศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในการปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันชีวภาพจากกากสบูดำ ซึ่งมีรายละเอียดของสารตั้งต้น, สารเคมีที่และขั้นตอนการดำเนินงานดังนี้

3.1 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

3.1.1 กากขานอ้อย

เป็นกากขานอ้อยจากบริษัทการปิโตรเลียมแห่งประเทศไทย (ปตท.) กากขานอ้อยที่ได้มามีขนาดประมาณ 0.85 ไมโครเมตร หลังจากนั้นนำไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 °C



ภาพที่ 3.1 กากขานอ้อย

3.1.2 กากสบูดำ

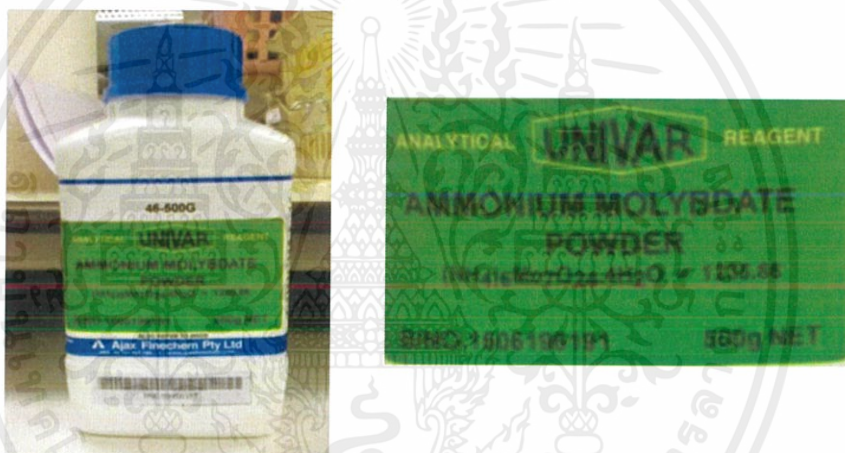
กากสบูดำได้มาจากหลังการสกัดน้ำมันออกจากเมล็ดสบูดำ หลังจากนั้นนำกากสบูดำมาทำการบดคัดเลือกรขนาดให้มีขนาดอยู่ในช่วง 75 – 150 ไมโครเมตร หลังจากนั้นนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง เพื่อทำการไล่ความชื้นออก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.2 กากสบูดำ

3.1.3 สารแอมโมเนียมโมลิบเดตเตตระไฮเดรต (Ammonium molybdate tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)



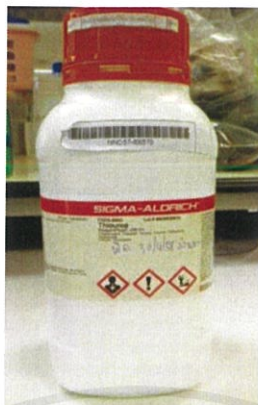
ภาพที่ 3.3 สารแอมโมเนียมโมลิบเดตเตตระไฮเดรต (Ammonium molybdate tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

สารแอมโมเนียมโมลิบเดตเตตระไฮเดรต จากบริษัท UNIVAR รหัส 46-500G มีลักษณะดังต่อไปนี้

1. เป็นของแข็งเป็นผง มีสีขาว
2. มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 1235.86 g/mol
3. สูตรโมเลกุลคือ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.4 สารไทโอยูเรีย (Thiourea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)



ภาพที่ 3.4 สารไทโอยูเรีย (Thiourea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)

ไทโอยูเรียใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ มีลักษณะดังต่อไปนี้

1. เป็นของแข็งมีลักษณะเป็นผงสีขาวใส
2. มีค่าน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 76.12 g/mol
3. สูตรโมเลกุลคือ $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$
4. จากบริษัท Sigma Aldrich

3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์จากกากขานอ้อย

3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์

การสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่เป็นคาร์บอนมีวัสดุอุปกรณ์ที่จำเป็นดังต่อไปนี้

- 1.) ถังปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชัน



ภาพที่ 3.5 ถังปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.) ภาพขณะที่เป็นควอทซ์สำหรับใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไอเซชันคาร์บอน
เซชัน



ภาพที่ 3.6 ภาพขณะควอทซ์สำหรับใส่ในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไอเซชันคาร์บอนไอเซชัน

3.) ภาพขณะใส่สารสำหรับทำปฏิกิริยาคาร์บอนไอเซชันที่ทำจากควอทซ์ (Quartz Boat)



ภาพที่ 3.7 ภาพขณะใส่สารสำหรับทำปฏิกิริยาคาร์บอนไอเซชันที่ทำจากควอทซ์ (Quartz Boat)

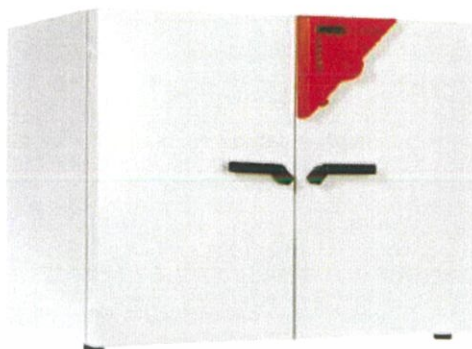
4.) ท่อควอทซ์สำหรับเผาสาร (Quartz Tube)



ภาพที่ 3.8 ท่อควอทซ์สำหรับเผาสาร (Quartz Tube)

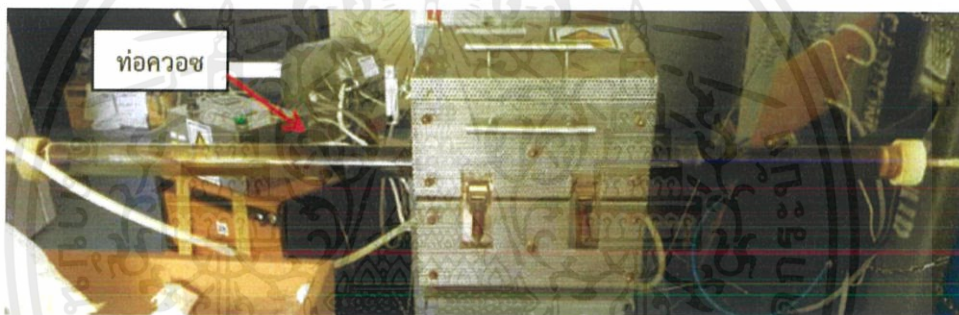
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.) ตู้อบ (Oven)



ภาพที่ 3.9 ตู้อบ (Oven)

6.) เตาเผาสารแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace)



ภาพที่ 3.10 เตาเผาสารแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace)

3.2.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่เป็นคาร์บอน โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันคาร์บอนไนเซชัน

1.) ชั่งกากขานอ้อยปริมาณ 30 กรัม ใส่ลงในภาชนะที่เป็นแก้วควอทซ์สำหรับถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันคาร์บอนไนเซชัน ผสมน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 180 มิลลิลิตร แล้วคลุกให้เข้ากัน หลังจากนั้นนำไปใส่ถังปฏิกรณ์แล้วปิดฝา ขึ้นน็อตให้แน่น



ภาพที่ 3.11 กากขานอ้อยผสมน้ำปราศจากไอออนในภาชนะควอทซ์

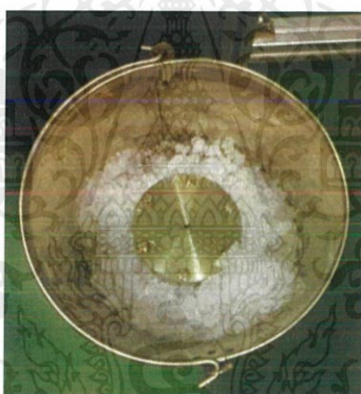
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2.) นำถึงปฏิกิริยาไปใส่ในตู้อบในเงื่อนไขของอุณหภูมิและเวลาต่างๆ ดังนี้ 140°C, 160°C, 180°C และ 200°C เป็นเวลา 2, 4, 8 และ 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 3.12 เตาปฏิกิริยาในตู้อบ

- 3.) เมื่อครบเวลาตามที่กำหนดแล้วนำถึงปฏิกิริยาออกมาแล้วทำให้เย็นโดยเฉียบพลันหลังจากนั้นทิ้งไว้ประมาณ 1 ชั่วโมงเพื่อหยุดการทำปฏิกิริยาในถึงปฏิกิริยา



ภาพที่ 3.13 นำเตาปฏิกิริยามาทำให้เย็นโดยเฉียบพลันในถึงน้ำแข็ง เพื่อหยุดการทำปฏิกิริยาในเตาปฏิกิริยา

- 4.) นำไปไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 1 วันเพื่อไล่ความชื้น



ภาพที่ 3.14 อปไล่ความชื้นกากขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันแล้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

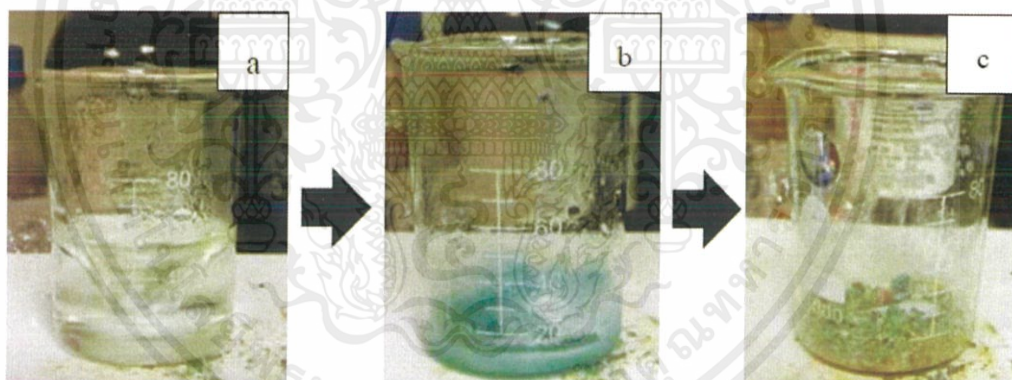
3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์

3.3.1 วัสดุและอุปกรณ์

- 1.) สารแอมโมเนียมโมลิบเดต เตตระไฮเดรต ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- 2.) สารไฮโอยูเรีย ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)
- 3.) แท่นแม่เหล็กให้ความร้อน
- 4.) แท่งแม่เหล็กสำหรับการปั่นกวน
- 5.) ปีกเกอร์สำหรับผสมสาร

3.3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์

- 1.) ผสมไฮโอยูเรียปริมาณ 40 มิลลิโมลกับแอมโมเนียมโมลิบเดต เตตระไฮเดรต 1 มิลลิโมลในน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 50 มิลลิลิตร
- 2.) นำไปตั้งบนแท่นแม่เหล็กให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมงจนน้ำระเหยออกหมด จะได้สารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์



ภาพที่ 3.15 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ a.) ผสมไฮโอยูเรียกับแอมโมเนียมโมลิบเดต เตตระไฮเดรตในน้ำปราศจากไอออน, b.) น้ำเริ่มระเหยออกจนเห็นเป็นของเหลวหนืดคล้ายเจลสีฟ้า, c.) เมื่อน้ำระเหยออกหมดจะได้เป็นของแข็งสีฟ้า

3.4 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันคาร์บอนในเซชัน

- 1.) เตรียมตัวอย่างกากขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันคาร์บอนในเซชันแล้วปริมาณ 2 กรัมลงใน ปีกเกอร์
- 2.) เตรียมสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 20% เทียบกับน้ำหนักของตัวรองรับ (กากขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันคาร์บอนในเซชันแล้ว) ใส่ น้ำปราศจากไอออนปริมาณ 10 มิลลิลิตรแล้วปั่นกวนเป็นเวลา 15 นาที
- 3.) นำสารที่เตรียมในข้อ 2 เทใส่บิวเรต แล้วปล่อยให้สารละลายค่อยๆไหลลงบนตัวอย่างกากขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันคาร์บอนในเซชันที่เงื่อนไข 140 °C, 160 °C, 180 °C และ 200 °C เป็นเวลา 2, 4, 8 และ 24 ชั่วโมงจนชุ่มน้ำ (เรียกวิธีการเตรียมนี้ว่าการเคลือบฝัง (Impregnation))
- 4.) นำตัวอย่างไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- 5.) นำตัวอย่างไปผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศ ไนโตรเจนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 8 °C / นาที และความเร็วแก๊ส 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที โดยใช้เตาเผาแบบแนวอนในท่อควอทซ์

3.5 การตรวจวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ

นำตัวอย่างกากขานอ้อยทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันคาร์บอนในเซชันและคาร์บอนในเซชันเพื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะและสมบัติในด้านต่างๆ ดังนี้

3.5.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

ศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยดูลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง โดยต้องนำตัวอย่างไปทำการเคลือบทองคำก่อนด้วยเทคนิค Sputtering เพื่อให้พื้นที่ผิวของตัวอย่างสามารถนำไฟฟ้าได้ โดยมีเงื่อนไขการตรวจวัดดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

Model	:Merlin
Magnification	:50X, 1000X, 2000X

มีลำดับการตรวจวัดชิ้นงานดังนี้

1.) ก่อนการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์

ดูการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางสัณฐานวิทยา ก่อนและหลังกระบวนการเคลือบฝังด้วยสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Tu ทั้งก่อนและหลังการเคลือบฝัง เพื่อดูลักษณะของพื้นผิวที่เปลี่ยนแปลงไป

2.) หลังการเคลือบฝังตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์แล้ว

ดูลักษณะการกระจายตัว, รูปแบบของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น บนพื้นผิวของตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันชั้นกักขังอ้อยที่เงื่อนไขต่างๆ



ภาพที่ 3.16 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

เครื่อง SEM จะมีการเชื่อมต่อกับเครื่อง Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ทางด้านรังสีเอ็กซ์ ใช้สำหรับการวิเคราะห์ดูสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับที่เป็นคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปคโทรสโกปี Fourier transforms infrared spectroscopy (FT-IR)

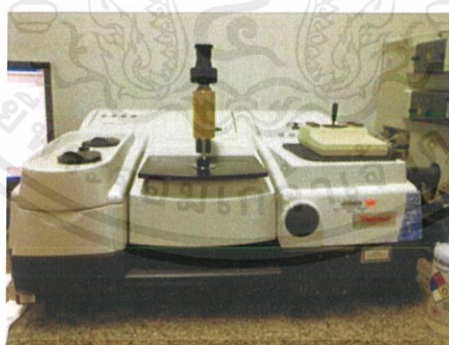
ศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนตัวอย่างกากขานอ้อยทั้งก่อนและหลังกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันด้วยเครื่อง Fourier transforms infrared spectroscopy (FT-IR) โดยมีเงื่อนไขในการวิเคราะห์ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR

FTIR Spectrometer	:Nicolet 6700
Measurement mode	:Absorbance mode
Wavenumber range	:400-1000 cm^{-1}

มีวิธีการเตรียมตัวอย่างดังนี้

- 1.) นำผงตัวอย่างมาบดและผสมกับสาร Potassium bromide (KBr)
- 2.) นำผงจากข้อ 1 ไปอัดขึ้นภาพให้เป็นเม็ดด้วยเครื่องไฮดรอลิกแล้วจึงทำการวัด



ภาพที่ 3.17 เครื่อง Fourier transforms infrared spectroscopy (FT-IR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.3 การตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray analysis)

ศึกษา วัดหาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่เกาะติดอยู่บนตัวรองรับคาร์บอน จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันคาร์บอนเซชันกากขานอ้อย (ยี่ห้อ Bruker) โดยมีเงื่อนไขในการวิเคราะห์ดังตารางที่ 3.2

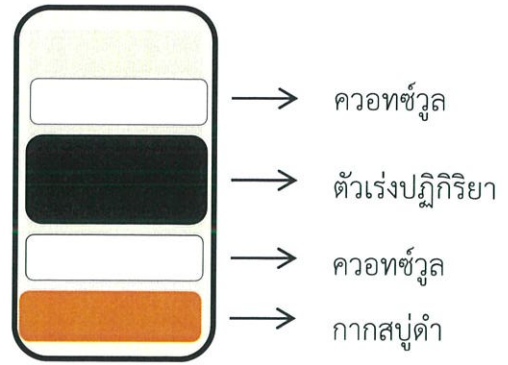
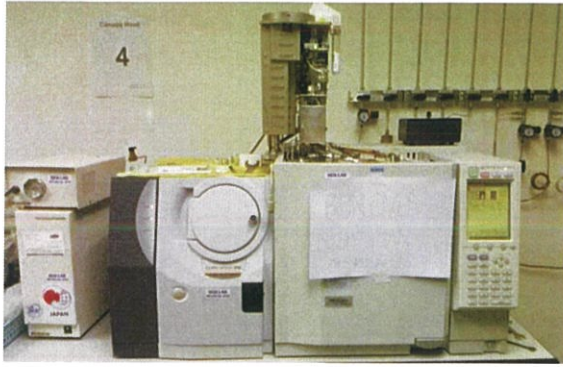
ตารางที่ 3.3 เงื่อนไขในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

X-ray Diffractometer	:Bruker
2 θ	:10-80 degree
Increment (Step size)	:0.033 degree
Scan speed	:2°/minute

3.5.4 การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนต่อปฏิกิริยาไพโรไลซิสของกากสับดำ

การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันกากขานอ้อยโดยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี/แมสสเปคโตรสโกปีที่มีหัวสำหรับการไพโรไลซิส (ยี่ห้อ GCMS-QP 2020, SHIMADZU) ใช้แก๊สฮีเลียมเป็นตัวพา ทำการใส่ตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 0.4 \pm 0.01 มิลลิกรัมลงในถ้วยสำหรับการไพโรไลซิส (Eco-cup LF, Frontier Laboratories, Japan) แล้วปิดด้วยคอกวูล (Qwool) จากนั้นใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับไปด้านบนในอัตราส่วนกากสับดำต่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1:5 เท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.2 กรัม แล้วปิดด้านบนด้วยคอกวูลอีกครั้งในปริมาณ 1-2 กรัมเพื่อป้องกันการสูญเสียอนุภาคของตัวอย่างขณะทำการทดลอง ดังภาพที่ 3.18 หลังจากนั้นจึงนำถ้วยไปใส่ที่หัวไพโรไลเซอร์ ตั้งค่าอุณหภูมิการไพโรไลซิสที่ 500°C เวลา 0.5 นาที ในส่วนของแก๊สโครมาโตกราฟีใช้คอลัมน์แบบคาปิลลารี (Ultra Alloy-5; 30 m x 0.25 mm; 0.25 μ m film thickness, Frontier Laboratories, Japan) ตั้งค่าอุณหภูมิของแก๊สโครมาโตกราฟีคงที่ที่ 50°C เป็นเวลา 3 นาที หลังจากนั้นเพิ่มเป็นอุณหภูมิ 200°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5°C/นาที และเพิ่มเป็น 350°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/นาที และคงที่อุณหภูมิ 350°C ต่อไปอีก 10 นาที หลังจากนั้นโมเลกุลจะเคลื่อนที่ผ่านไปตามคอลัมน์เข้าสู่แมสสเปคโตรสโกปี ซึ่งข้อมูลกราฟที่ได้มาแต่ละพีคจะเทียบข้อมูลกับ NIST Mass Spectral database และ WILEY database

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.18 เครื่องไฟโรไลซิส-แก๊สโครมาโตกราฟี/แมสสเป็คโตรสโคปี และลำดับการใส่กากสบูดำ, ควอทซ์วูล และตัวเร่งปฏิกิริยา ลงในถาดสำหรับการไฟโรไลซิส



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

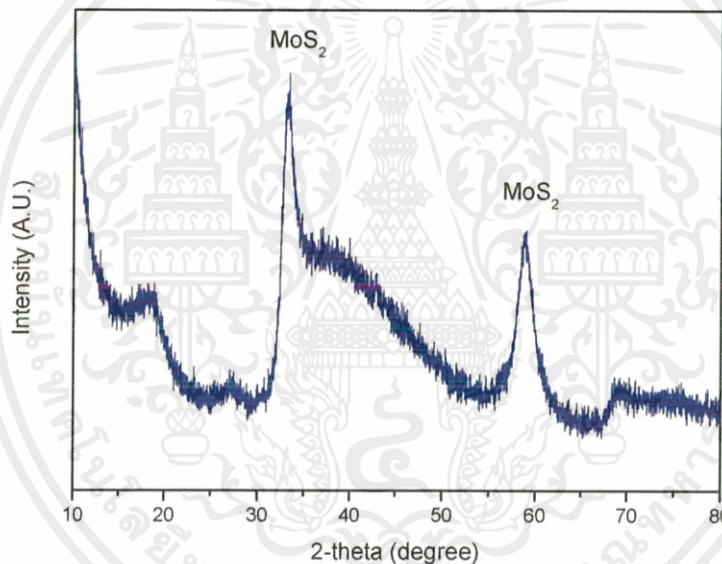
บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1 ผลของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์และผลการเคลือบฝังสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Tu บนตัวรองรับ

4.1.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นมาด้วยเทคนิค xrd

ทำการตรวจวัดตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นมาโดยการเตรียมสารตั้งต้น Mo-Tu และนำไปผ่านกระบวนการแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน ด้วยเทคนิคการวัด XRD ได้ผลการทดลองแสดงตามภาพที่ 4.1

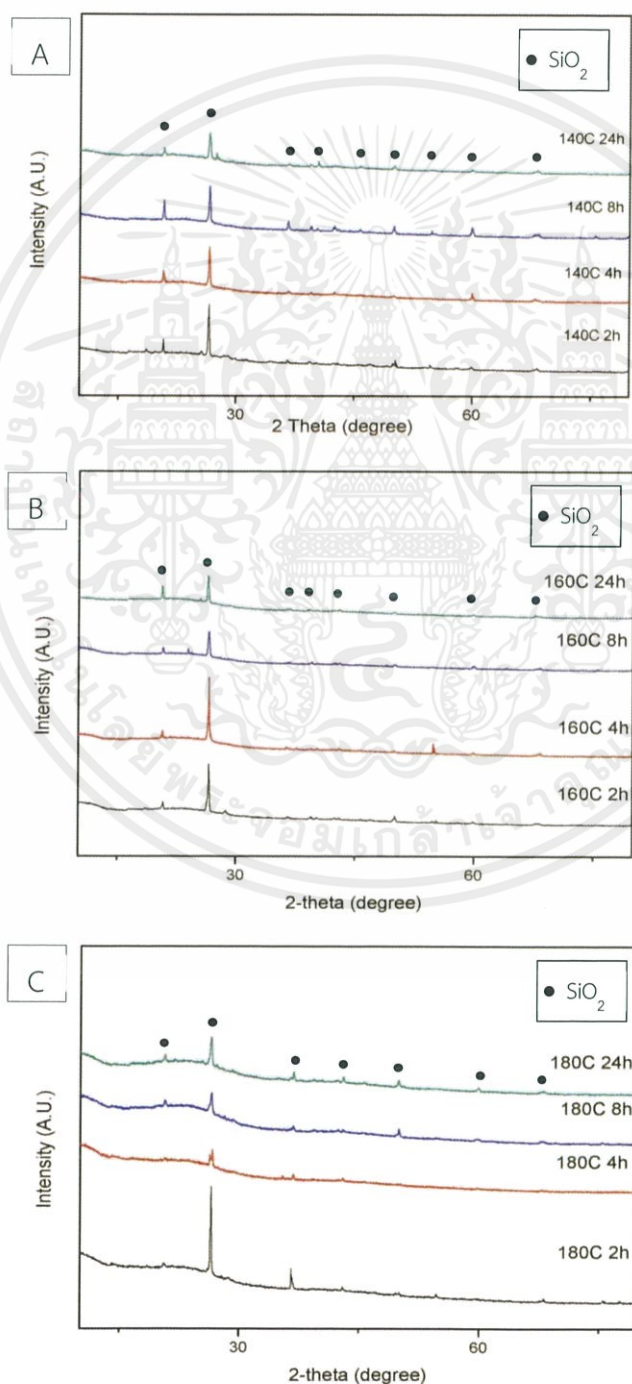


ภาพที่ 4.1 XRD spectrum ของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นมาแล้วนำไปแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน

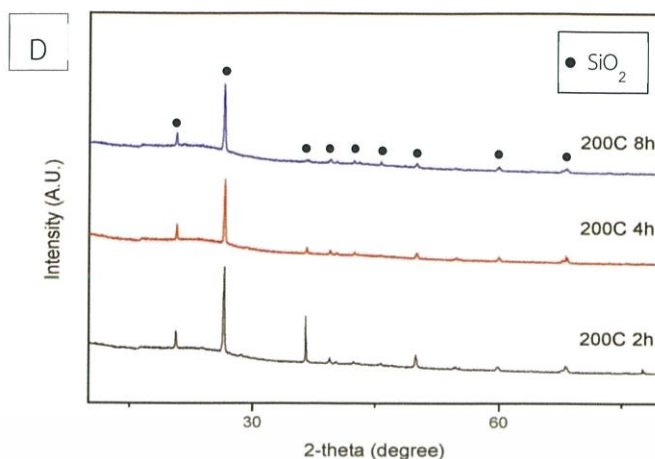
จากภาพที่ 4.1 พบว่าเกิดพีคที่บ่งบอกถึงความเป็นโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ในช่วง $2\theta=33.30^\circ$ และ $\theta=58.67^\circ$ แสดงให้เห็นว่าสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา, วิธีที่ทำการเตรียมและอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลซิเนชันสามารถทำให้เกิดการฟอร์มตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ขึ้นมาได้

4.1.2 ผลการวิเคราะห์ การเคลือบฝังสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ลงบนตัวรองรับกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่ด้วยเทคนิค XRD

นำสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์มาทำการเคลือบฝังลงบนตัวรองรับที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 140 °C, 160°C, 180°C และ 200°C และเวลา 2, 4, 8 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ หลังจากนั้นนำไปผ่านกระบวนการแคลซิเนชันเพื่อเปลี่ยนตัวรองรับให้อยู่ในรูปแบบของตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนพร้อมกับเกิดการฟอร์มตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์เกาะติดกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวและตามรูพรุนของตัวรองรับ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.2 XRD spectrum ของตัวรองรับที่ผ่านการเคลือบฝังและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยตัวรองรับผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันก่อนนำมาเคลือบฝังและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (A) 140 °C, (B) 160 °C, (C) 180 °C และ (D) °C

จากภาพที่ 4.2 (A) พบพีคที่สามารถเห็นได้ชัดที่ $2\theta = 20.80^\circ$, 26.56° , 36.45° และ 69.09° , ภาพ (B) พบพีคที่สามารถเห็นได้ชัดที่ $2\theta = 20.90^\circ$ และ 26.63° , ภาพ (C) พบพีคที่สามารถเห็นได้ชัดที่ $2\theta = 26.56^\circ$ และ 36.51° , ภาพ (D) พบพีคที่สามารถเห็นได้ชัดที่ $2\theta = 20.73^\circ$, 26.59° , 36.42° , 50.00° และ 68.04° ซึ่งทั้งหมดเป็นพีคของ SiO_2 หรือที่เรียกว่าควอตซ์ ซึ่ง Si เป็นองค์ประกอบหลักที่สามารถพบได้ในกากขานอ้อยทั่วไปอยู่แล้ว และเมื่อทำปฏิกิริยากับอากาศจึงสามารถเกิดเป็นรูปแบบ SiO_2 ที่มีความเป็นผลึกสูง แต่ในทุกๆเงื่อนไขไม่พบพีคของกราฟที่บ่งบอกองค์ประกอบที่เป็น MoS_2 เนื่องจาก Si และ SiO_2 มีความเป็นผลึกที่สูงและมีปริมาณความเข้มข้นมาก จึงอาจจะบดบังพีคที่บ่งบอกถึงธาตุ MoS_2 ทำให้ไม่สามารถเห็นพีคที่แสดงถึง MoS_2 ที่เกาะติดและกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับได้ ดังนั้นเพื่อทำการศึกษาเพิ่มเติมในการตรวจวัด MoS_2 ว่ามีการดำรงอยู่หรือไม่ จึงนำตัวอย่างมาทำการตรวจหาองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDX เพื่อตรวจหาองค์ประกอบและปริมาณของสารโมลิบดีนัมและซัลเฟอร์ ซึ่งได้ผลการตรวจวัด ดังแสดงในตารางที่ 4.1

4.1.3 ผลการวิเคราะห์ การเคลือบฝังสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ลงบนตัวรองรับกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันด้วยเทคนิค EDX

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1.1 แสดงปริมาณองค์ประกอบของออกซิเจนและซัลเฟอร์หลังการเคลือบฝังสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Tu และนำไปแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 450 °C ของตัวรองรับในแต่ละเงื่อนไขการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน

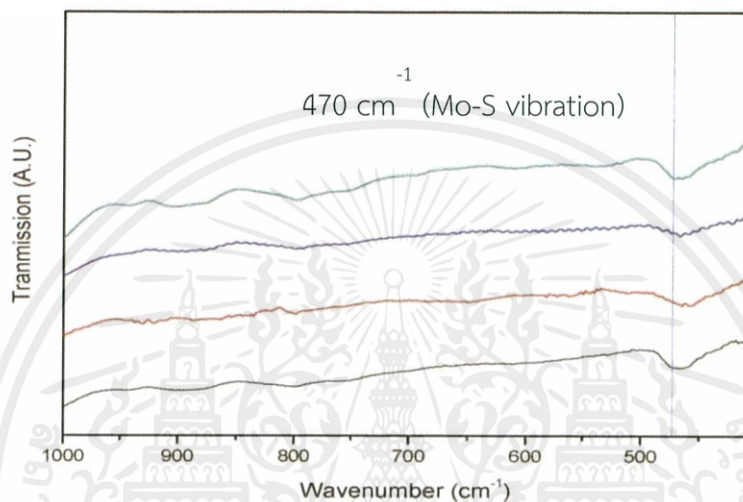
Hydrothermal Conditions	Mo (wt %)	S (wt %)
140°C 2 h	5.21	1.68
140°C 4 h	5.49	2.13
140°C 8 h	5.65	2.78
140°C 24 h	5.13	2.56
160°C 2 h	5.31	2.75
160°C 4 h	5.12	1.77
160°C 8 h	5.68	0.76
160°C 24 h	5.78	3.72
180°C 2 h	6.02	3.13
180°C 4 h	5.3	2.36
180°C 8 h	5.55	2.75
180°C 24 h	5.2	2.32
200°C 2 h	5.56	2.16
200°C 4 h	5.74	1.89
200°C 8 h	5.33	3.56

จากตารางที่ 4.1 พบว่า ตัวรองรับที่แต่ละเงื่อนไขหลังจากการเคลือบฝังด้วยสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Tu และนำไปแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศไนโตรเจน แล้วนำตัวอย่างแต่ละเงื่อนไขไปวัดวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณพบว่า มีปริมาณของโมลิบดีนัมอยู่ประมาณ 5-6 % และมีปริมาณซัลเฟอร์อยู่ประมาณ 1.5-3.5 % การที่พบปริมาณของโมลิบดีนัมและซัลเฟอร์ในช่วงปริมาณใกล้เคียงกันในแต่ละเงื่อนไข เนื่องมาจากปริมาณของสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Tu ที่นำมาใช้ในการเคลือบฝังนั้นใช้ในปริมาณและอัตราส่วนที่เท่ากันในทุกเงื่อนไข และปริมาณของโมลิบดีนัมและซัลเฟอร์ที่แตกต่างกันเล็กน้อยนั้น เนื่องมาจากอาจจะมือนุภาคของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ หรือสารประกอบของโมลิบดีนัมหรือสารประกอบของซัลเฟอร์เกิดขึ้นแทรกตัวอยู่ในบริเวณรูพรุนของตัวรองรับ ทำให้การวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค EDX ไม่สามารถตรวจวัดได้ จึงได้ค่าปริมาณของธาตุที่ออกมามีความแตกต่างกันเล็กน้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.4 ผลการวิเคราะห์การเคลือบฝังสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ลงบนตัวรองรับกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันแล้วนำไปแคลซิเนชัน FT-IR

เพื่อทำการยืนยันว่าตัวรองรับที่ผ่านการเคลือบฝังและผ่านกระบวนการแคลซิเนชันแล้วมีการเกิดขึ้นของสารโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ จึงนำตัวอย่างมาทำการวัดหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนด้วยเทคนิค FTIR ซึ่งได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.4



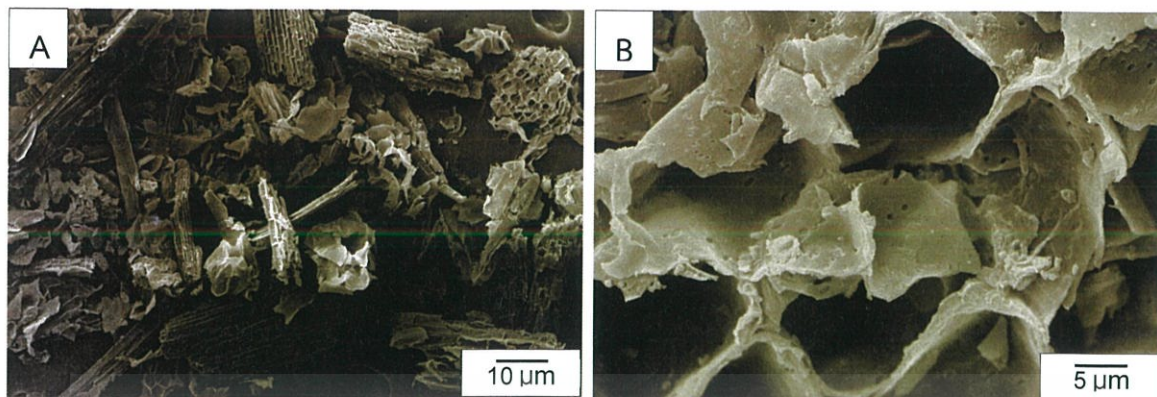
ภาพที่ 4.3 FT-IR spectrum ของตัวรองรับที่ผ่านการเคลือบฝังและแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศไนโตรเจน โดยตัวรองรับผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันก่อนนำมาเคลือบฝังด้วยสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Tu และแคลซิที่อุณหภูมิ 180 °C

จากกราฟ FTIR spectrum ในภาพที่ 4.4 พบว่าเกิดพีคหลักเล็กๆที่ตำแหน่ง 470 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะระหว่าง Mo-S จึงสามารถยืนยันได้ว่าการเกิดขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอน

4.1.5 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 บนตัวรองรับคาร์บอนบนตัวรองรับกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันแล้วนำไปแคลซิเนชันด้วยเทคนิค SEM

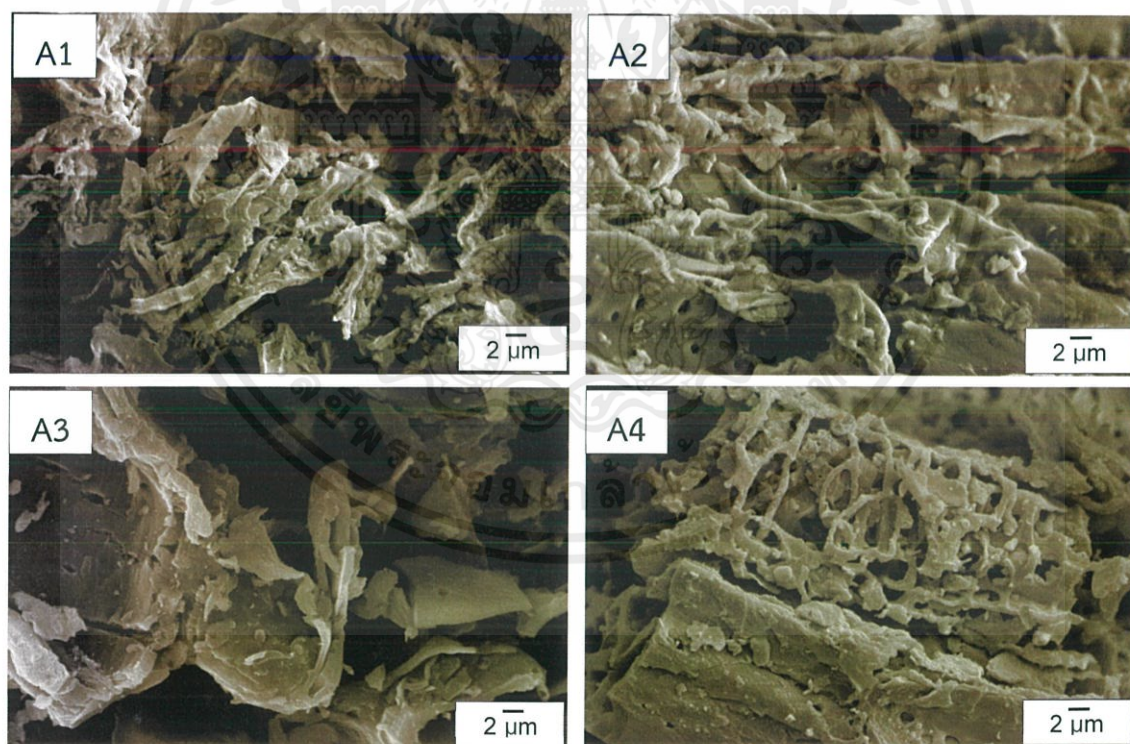
ทำการตรวจวัดลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่างชิ้นงานที่ทำการเคลือบฝังด้วยสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับจากกากขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันแล้ว และตัวอย่างชิ้นงานตัวรองรับที่ยังไม่ได้ผ่านการเคลือบฝังด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ได้ผลดังภาพที่ 4.3 และ 4.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



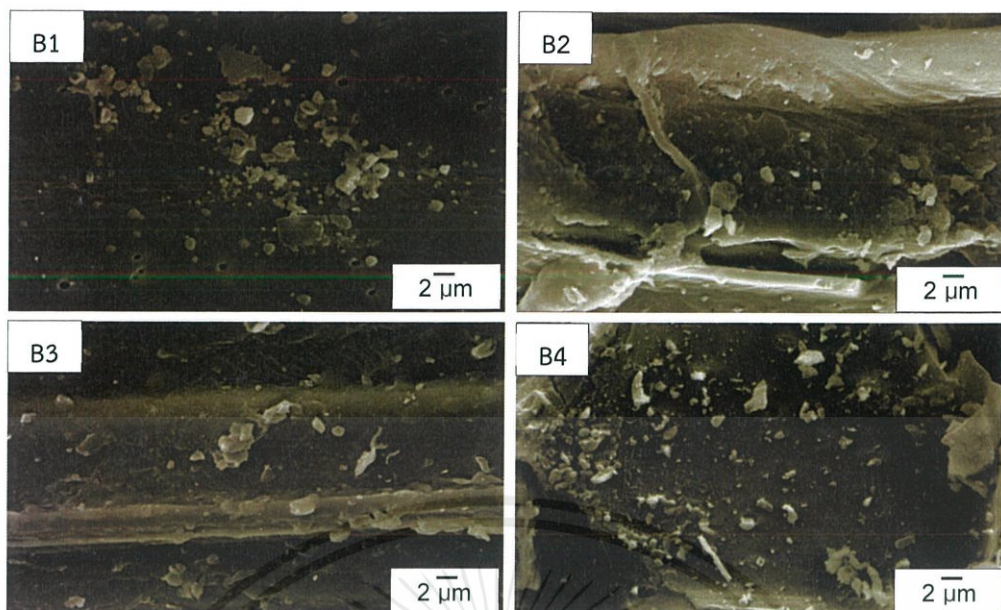
ภาพที่ 4.4 ภาพ SEM ของกากขานอ้อยก่อนการเคลือบฝังด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและการแคลซิเนชันที่ กำลังขยาย (A) 50X และ (B) 1,000X

จากภาพที่ 4.4 (B) จะเห็นได้ว่าพื้นผิวของตัวรองรับที่ยังไม่ได้จุ่มเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยามี พื้นผิวที่มีความเรียบสม่ำเสมอทั่วทั้งบริเวณ

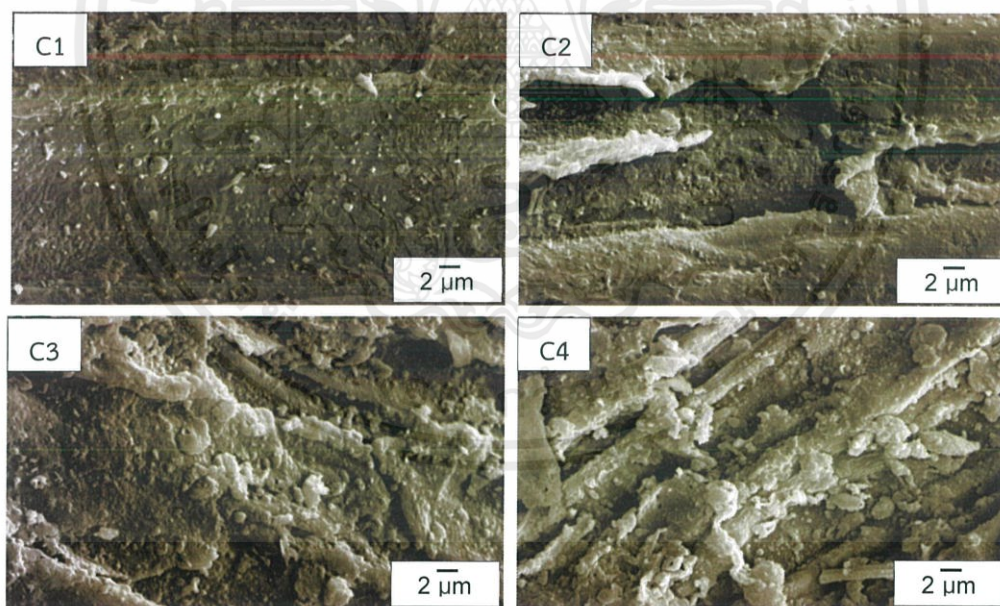


ภาพที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS₂ ที่เกาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จาก การ ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 140 °C เวลา (A1) 2 ชั่วโมง, (A2) 4 ชั่วโมง, (A3) 8 ชั่วโมง และ (A4) 24 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



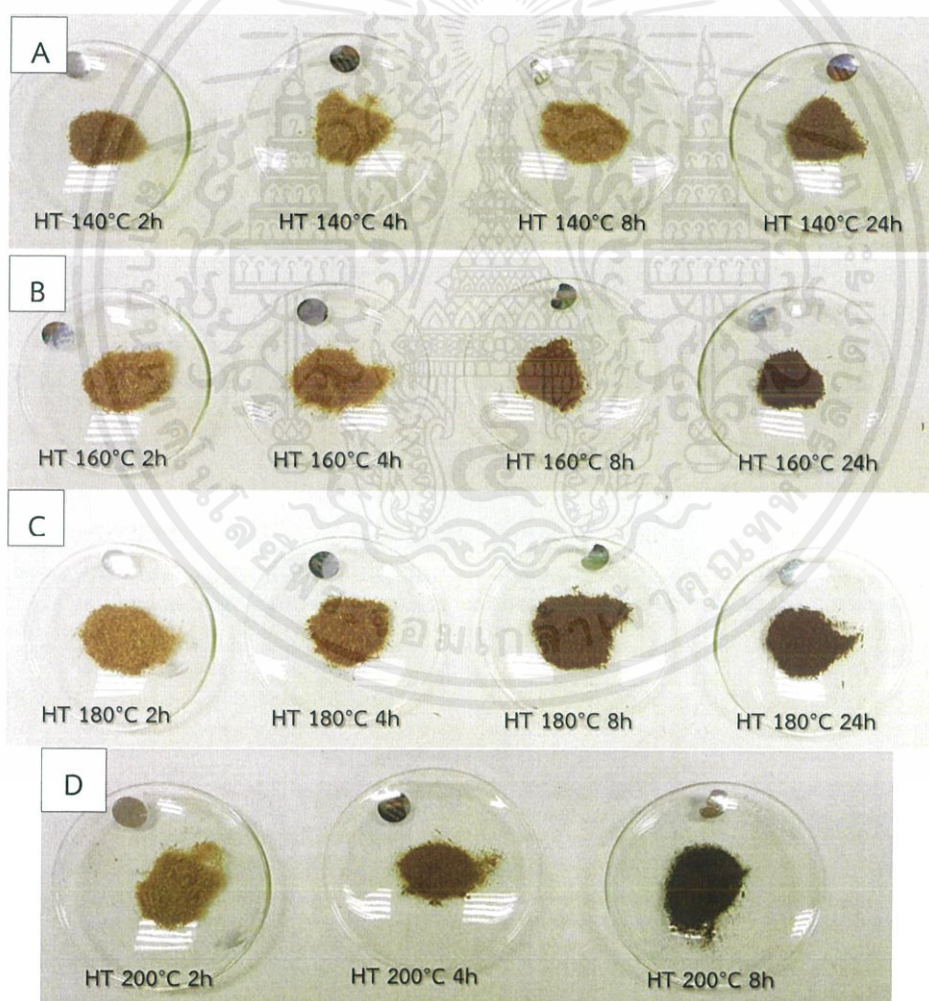
ภาพที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เกาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ $160\text{ }^\circ\text{C}$ เวลา (B1) 2 ชั่วโมง, (B2) 4 ชั่วโมง, (B3) 8 ชั่วโมง และ (B4) 24 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 เกาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิและ $180\text{ }^\circ\text{C}$ เวลา (C1) 2 ชั่วโมง, (C2) 4 ชั่วโมง, (C3) 8 ชั่วโมง และ (C4) 24 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

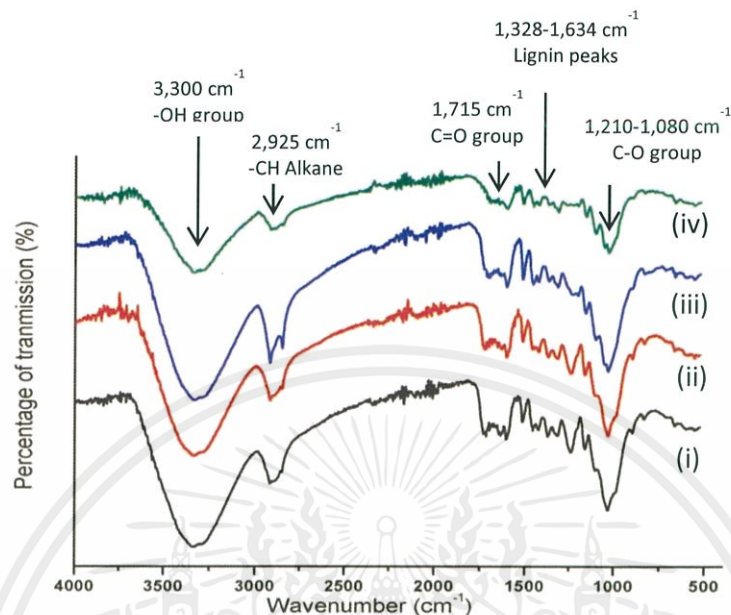
เพื่อกระบวนการชุบเคลือบนี้ แต่เมื่ออุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันเพิ่มมากขึ้นเป็น 8-24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 180°C และ 200°C พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมามีความเป็นผง (powder) มากขึ้น เมื่อเอามาชุบเคลือบฝิ่งด้วยสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Tu จึงมีความชุ่มมากกว่าที่อุณหภูมิ ต่ำ สารละลายสารตั้งต้นสามารถเข้าได้อย่างทั่วถึงของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมมาสำหรับการชุบเคลือบฝิ่ง ทำให้พบตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบและกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับได้มากและหนาแน่นกว่าดังที่แสดงใน ภาพที่ 4.7 และ 4.8 จากการทดลองยังพบอีกว่า ที่การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 140 °C และ 160 °C นั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมานั้นส่วนใหญ่ยังอยู่ในรูป bulk แม้ในอุณหภูมิสูง สันฐาน จากภาพ SEM ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมมาก ภาพ SEM ของทั้งสองเงื่อนไข ภาพที่ 4.5 และ 4.6 จึงเห็นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากระจายอยู่ ไม่ได้เคลือบลงบนพื้นผิว



ภาพที่ 4.9 ลักษณะของกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่เวลาและอุณหภูมิแตกต่างกัน (A) 140°C, (B) 160°C, (C) 180°C และ (D) 200°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การศึกษาองค์ประกอบของวัสดุตัวรองรับที่ได้จากการนำกากชานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันด้วยเทคนิค FTIR



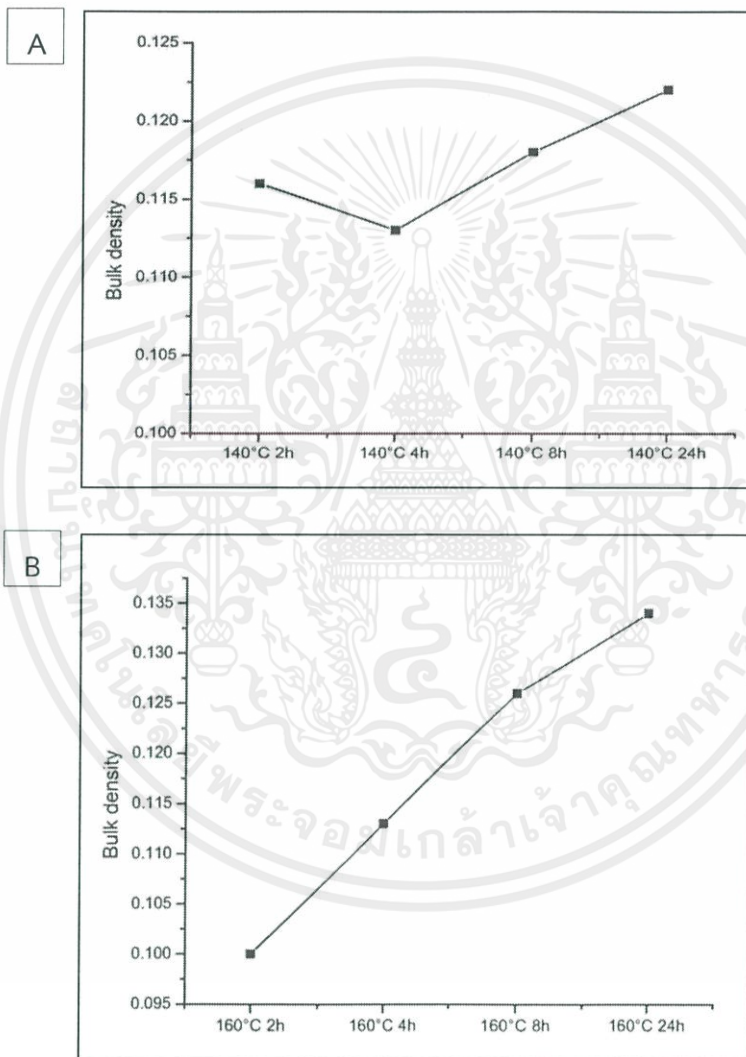
ภาพที่ 4.10 กราฟ FTIR ของตัวรองรับที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันกากชานอ้อยที่อุณหภูมิ 180 °C (i) 2 ชั่วโมง, (ii) 4 ชั่วโมง, (iii) 8 ชั่วโมง และ (iv) 24 ชั่วโมง

นำตัวอย่างกากชานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 180 °C มาทำการตรวจวัดด้วยเทคนิค FTIR เพื่อศึกษาการย่อยสลายแตกโครงสร้างขององค์ประกอบที่เป็นลิกนิน เซลลูโลส และ เฮมิเซลลูโลสในกากชานอ้อยที่นำมาทำเป็นวัสดุตัวรองรับดังแสดงในภาพที่ 4.10 พบว่าพบพีคการสั่นที่บริเวณ 1,210-1,080 cm⁻¹ และบริเวณ 1,715 cm⁻¹ เป็นพีคของพันธะที่พบเฮมิเซลลูโลส ซึ่งจากภาพพบว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเพิ่มมากขึ้น พีคมีความถี่ลดลง แสดงให้เห็นว่าปริมาณของเฮมิเซลลูโลสลดลง พีคที่พบบริเวณ 1,328-1,634 cm⁻¹ เป็นพีคของพันธะที่พบในลิกนิน จากภาพพบว่าพีคมีความถี่ลดลงแสดงให้เห็นถึงการลดลงของลิกนินเนื่องจากลิกนินสลาย พีคที่พบบริเวณ 2,925 cm⁻¹ เป็นพีคของพันธะในเซลลูโลส ซึ่งจากภาพพบว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเพิ่มมากขึ้นพีคมีความถี่ลดลงเช่นเดียวกับเฮมิเซลลูโลส แสดงให้เห็นว่าปริมาณเซลลูโลสลดน้อยลงเช่นเดียวกับเฮมิเซลลูโลส พีคที่พบบริเวณ 3,300 cm⁻¹ แสดงให้เห็นถึงการสั่นของพันธะ OH ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินซึ่ง ซึ่งเมื่อเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ปริมาณของเซลลูโลส เฮมิ

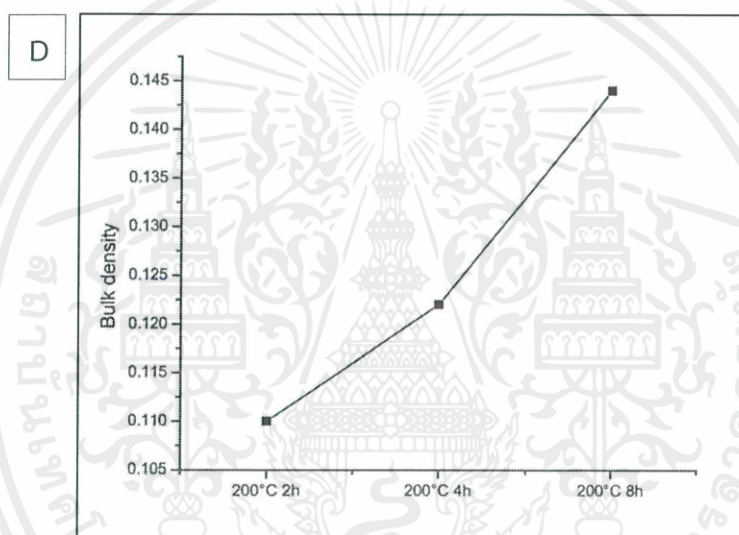
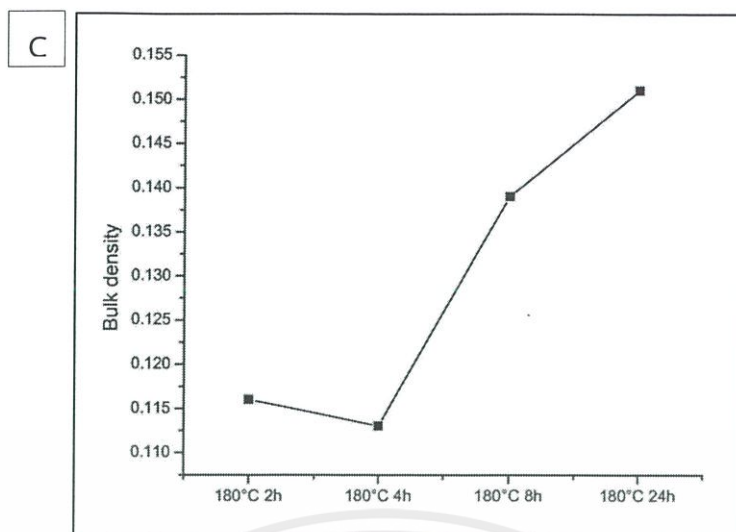
เซลลูโลสและลิกนินลดน้อยลง จากการสลายตัว เพิ่มความเป็นอสัณฐานให้กับตัวรองรับเพิ่มมากขึ้น และส่งผลให้ตัวรองรับมีพื้นที่ที่สามารถให้ตัวรองรับเข้ามาเกาะติดและกระจายตัวได้เพิ่มมากขึ้น

4.3 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันต่อความหนาแน่นต่อวัสดุตัวรองรับจากกากชานอ้อย

นำตัวอย่างวัสดุตัวรองรับจากกากชานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันแล้วมาทำการวัดค่าความหนาแน่น ได้ผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 4.11



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.11 ความหนาแน่นของวัสดุตัวรองรับที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ (A) 140°C, (B) 160°C, (C) 180°C, (D) 200°C เป็นเวลา 2, 4, 8 และ 24 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.11 พบว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันเพิ่มมากขึ้นเป็น 8 และ 24 ชั่วโมง จะส่งผลให้ความหนาแน่นของวัสดุตัวรองรับจากกากขาน้อยเพิ่มมากขึ้นด้วยการที่ความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้นนั้นจะทำให้การชุบเคลือบตัวรองรับด้วยสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์นั้นชุ่มและทั่วถึงมากกว่าตัวรองรับที่ทำการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่เวลาน้อยกว่า (2 และ 4 ชั่วโมง)

ความหนาแน่นคำนวณได้จากสมการ

$$D = \frac{M}{V} \quad (4.1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 ผลของประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนในการกำจัดออกซิเจนในกากสบูดำที่ผ่านการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 °C

ในการตรวจสอบโดยใช้อุปกรณ์ Py-GC/MS จะทำการไพโรไลซิสกากสบูดำที่อุณหภูมิ 500 °C จะเกิดไอระเหยของชีวมวลทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันตามตารางที่ 4.2

จากภาพที่ 4.10 ซึ่งแสดงถึงปริมาณสารประกอบออกซิเจนที่พบในกากสบูดำทั้งที่ยังไม่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา และที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วพบว่า กากสบูดำเมื่อผ่านการไพโรไลซิสโดยที่ยังไม่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา พบสารประกอบออกซิเจนมากถึง 61.88% เมื่อนำกากสบูดำมาผ่านกระบวนการไพโรไลซิสโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณของสารประกอบออกซิเจนที่เจือปนของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่เวลา 2 ชั่วโมง ปริมาณสารประกอบออกซิเจนที่อุณหภูมิ 140°C = 57.34%, 160°C = 55.39%, 180°C = 59.32% และ 200°C = 53.51%, ซึ่งไม่เป็นไปตามแนวโน้มและยังมีปริมาณของสารประกอบออกซิเจนที่สูงอยู่เนื่องจากที่เวลา 2 ชั่วโมงนั้น อุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ที่ใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันนั้นไม่สามารถขึ้นไปถึงตามที่ตั้งไว้ได้

ที่เวลา 4 ชั่วโมง ปริมาณสารประกอบออกซิเจนที่อุณหภูมิ 140°C = 50.53%, 160°C = 49.33%, 180°C = 51.30% และ 200°C = 47.34% พบว่าที่เวลา 4 ชั่วโมงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น แนวโน้มของปริมาณสารประกอบออกซิเจนลดลงมากกว่าเมื่อเทียบกับที่เวลา 2 ชั่วโมง เว้นแต่ที่อุณหภูมิ 180°C ซึ่งมีค่าเพิ่มมากขึ้นเล็กน้อย

ที่เวลา 8 ชั่วโมง ปริมาณสารประกอบออกซิเจนที่อุณหภูมิ 140°C = 48.47%, 160°C = 45.02%, 180°C = 42.61% และ 200°C = 41.72% พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น แนวโน้มของปริมาณสารประกอบออกซิเจนลดลงเมื่ออุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันกากขานอ้อยก่อนมาเป็นตัวรองรับเพิ่มมากขึ้น และมีค่าน้อยกว่าที่เวลา 2 และ 4 ชั่วโมง

ที่เวลา 24 ชั่วโมง ปริมาณสารประกอบออกซิเจนที่อุณหภูมิ 140°C = 43.97%, 160°C = 40.80% และ 180°C = 38.43% เมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น แนวโน้มของปริมาณสารประกอบออกซิเจนลดลงเมื่ออุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันกากขานอ้อยก่อนมาเป็นตัวรองรับเพิ่มมากขึ้น และมีค่าน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับทุกเวลาที่ทำการทดลอง

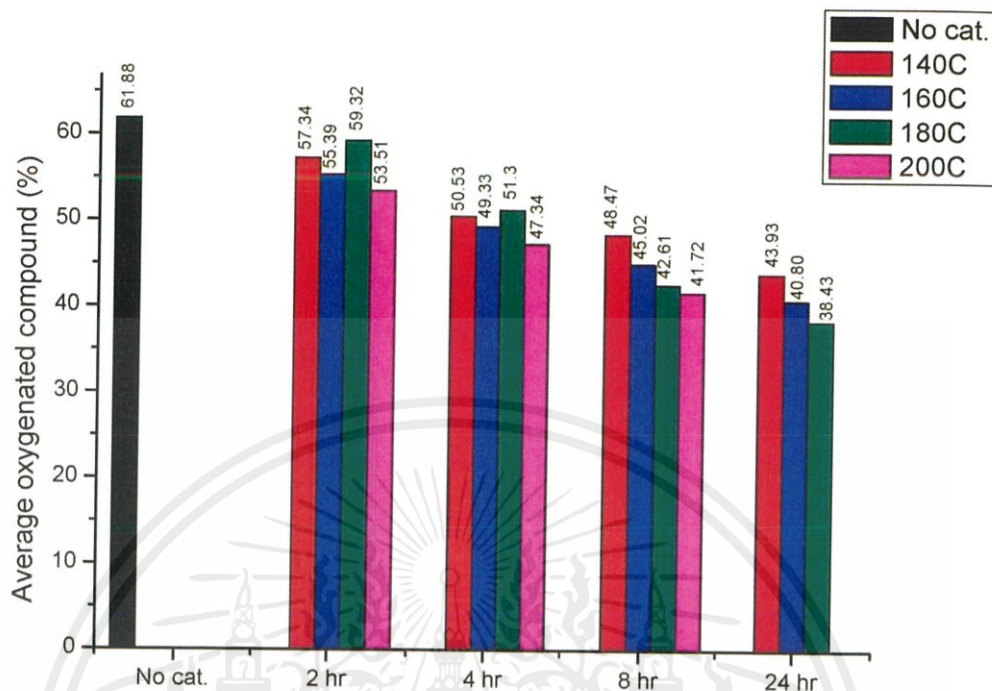
เมื่อเปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน ในทุกๆเงื่อนไขการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันพบว่าเมื่อเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ปริมาณสารประกอบออกซิเจนลดน้อยลงเนื่องจากระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน

อาจจะส่งผลให้ความเป็นรูพรุนเพิ่มมากขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 มีพื้นที่ในการเกาะติดเพิ่มมากขึ้น การเร่งปฏิกิริยาจึงดีขึ้นด้วย

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการไพโรไลซิสจากสบูดำที่อุณหภูมิ 500°C โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่เตรียมจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

Conditions	Hydrocarbons			Oxygenated compounds					
	Aliphatics (%)	Aromatics (%)	Olefins (%)	Total hydrocarbons (%)	Oxygenated com. (%)	Fatty acids (%)	Nitrogen-oxygenated com. (%)	N com. (%)	Total oxygenated com. (%)
Jatropha	4.47	-	4.11	8.58	37.69	17.6	8.27	1.18	63.56
140°C 2h	3.81	1.84	3.21	8.86	43.75	12.38	1.21	2.50	57.34
140°C 4h	3.29	2.69	2.44	8.42	38.3	11.02	1.21	15.10	50.53
140°C 8h	8.58	3.00	1.67	13.25	33.91	10.79	3.77	2.83	48.47
140°C 24h	7.57	3.04	2.23	12.84	33.00	9.25	6.21	6.01	48.46
160°C 2h	3.01	1.91	2.39	7.31	35.11	18.69	1.59	18.60	55.39
160°C 4h	9.68	-	3.34	13.02	20.49	17.75	11.09	14.00	49.33
160°C 8h	10.00	2.23	3.21	15.44	18.93	17.66	8.42	11.40	48.8
160°C 24h	7.26	2.24	1.52	11.02	37.74	12.58	1.15	3.22	51.47
180°C 2h	1.84	-	3.66	5.50	32.38	16.31	8.96	1.67	59.32
180°C 4h	5.75	2.11	4.01	11.87	33.75	13.3	8.68	3.40	59.13
180°C 8h	8.52	2.26	1.92	12.70	29.55	11.00	2.06	3.64	42.61
180°C 24h	10.5	3.79	1.52	15.83	29.14	9.75	1.90	9.43	40.79
200°C 2h	5.49	2.40	1.20	9.09	38.61	11.78	3.12	2.53	53.51
200°C 4h	9.84	2.54	5.30	17.68	27.68	11.47	8.19	2.34	47.34
200°C 8h	16.5	2.84	3.95	23.29	23.07	10.58	8.06	1.02	41.72

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

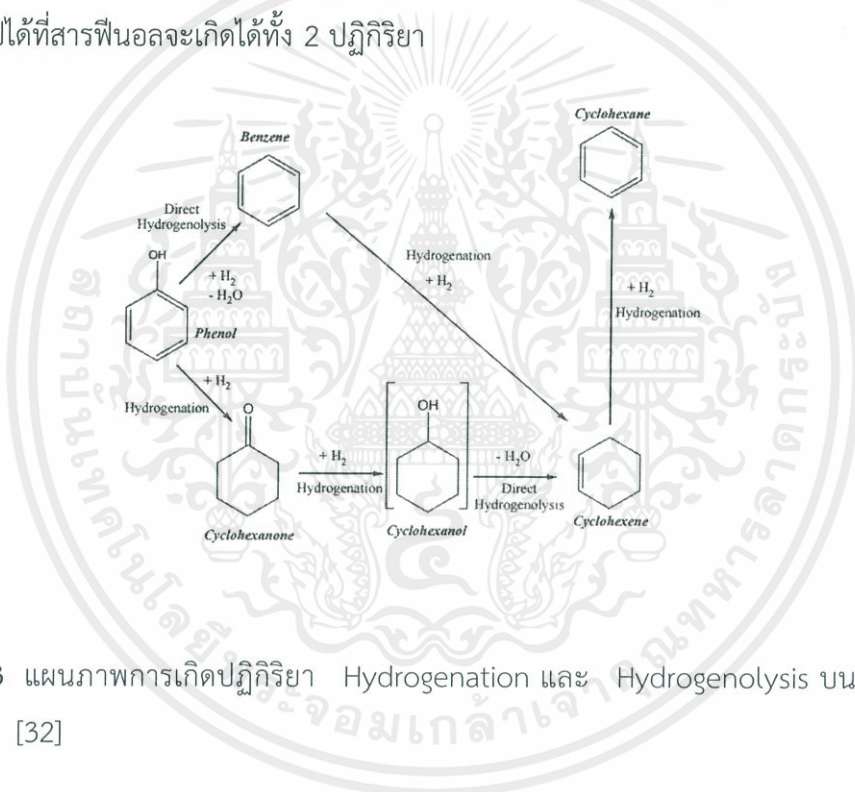


ภาพที่ 4.12 ปริมาณสารประกอบออกซิเจนที่พบในกากสบู่อ่างที่ยังไม่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา และที่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาในเงื่อนไขของการเตรียมตัวรองรับต่างๆ

จากตารางที่ 4.2 พบว่านอกจากปริมาณของสารประกอบออกซิเจนจะลดลงแล้ว ยังมีการเพิ่มขึ้นของปริมาณไฮโดรคาร์บอนด้วย ปริมาณไฮโดรคาร์บอนทั้งหมดนับจากการนำไฮโดรคาร์บอนแบบสายโซ่ตรง (Aliphatic), แบบไม่อิ่มตัว (Olefin) และแบบวงแหวน (Aromatic) พบว่าปริมาณไฮโดรคาร์บอนของกากสบู่อ่างที่ผ่านการไพโรไลซิสโดยไม่ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่ามีปริมาณไฮโดรคาร์บอนเท่ากับ 8.58 % ที่การไพโรไลซิสกากสบู่อ่างโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีตัวรองรับจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 140 °C เวลา 2, 4, 8 และ 24 ชั่วโมงมีปริมาณไฮโดรคาร์บอนเท่ากับ 8.86 %, 8.42 %, 13.25 % และ 12.84 % ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 160°C เวลา 2, 4, 8 และ 24 ชั่วโมงมีปริมาณไฮโดรคาร์บอนเท่ากับ 7.31 %, 13.02 %, 15.44 %, และ 11.02 % ที่อุณหภูมิ 180 °C เวลา 2, 4, 8 และ 24 ชั่วโมงมีปริมาณไฮโดรคาร์บอนเท่ากับ 5.50%, 11.87 %, 12.70 % และ 15.83 % ที่อุณหภูมิ 200°C เวลา 2, 4 และ 8 โมงมีปริมาณไฮโดรคาร์บอนเท่ากับ 9.09 %, 17.68 % และ 23.29 % ปริมาณของไฮโดรคาร์บอนที่ได้นี้มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่ออุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันกากขาน้อยเพื่อเตรียมทำเป็นตัวรองรับเพิ่มมากขึ้น และที่อุณหภูมิ 200 °C เวลา 8 ชั่วโมงพบว่า เป็นเงื่อนไขที่สามารถลดปริมาณสารประกอบออกซิเจนได้มากที่สุด และเพิ่มปริมาณไฮโดรคาร์บอนได้สูงที่สุด ซึ่งคาดว่าที่อุณหภูมิ 200 °C นั้นเป็นช่วงอุณหภูมิที่ทำให้เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ซึ่งเป็นองค์ประกอบของกากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สลายตัวสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซานอ้อยสลายตัว จึงเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิว และเมื่อเวลานานขึ้น ก็จะทำให้ลิกนินสลายตัวเพิ่มมากขึ้น ด้วย เนื่องจากลิกนินมีความเสถียรมากกว่า จึงต้องใช้เวลานานขึ้นเพื่อให้เกิดการ

การเพิ่มขึ้นของปริมาณไฮโดรคาร์บอนนั้นเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยา Hydrodeoxygenation (HDO) ซึ่งนอกเหนือจากการกำจัดออกซิเจนออกแล้ว ยังสามารถช่วยเพิ่มปริมาณไฮโดรคาร์บอนได้ ซึ่งกระบวนการนี้ประกอบไปด้วย 2 ปฏิกิริยาคือปฏิกิริยา Hydrogenolysis และ ปฏิกิริยา Hydrogenation ในส่วนของปฏิกิริยา Hydrogenolysis จะเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการแยกตัวของอะตอม เช่น น้ำ (H_2O) เมื่อสารได้รับ H_2 เข้าไป ซึ่งวิธีการนี้เป็นการกำจัดออกซิเจนออกในรูปของน้ำ ส่วนกระบวนการ Hydrogenation เป็นการเพิ่มไฮโดรเจนให้กับโมเลกุล เกิดขึ้นในโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัว ในสารอินทรีย์ แผนภาพการเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation และ Hydrogenolysis แสดงดังภาพที่ 4.11 ซึ่งเป็นแผนภาพการเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation และ Hydrogenolysis บนสารฟีนอล ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่สารฟีนอลจะเกิดได้ทั้ง 2 ปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.13 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยา Hydrogenation และ Hydrogenolysis บนสารฟีนอล [32]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

จากการดำเนินงานที่ผ่านมาพบว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันสามารถเข้าไปทำการเพิ่มพื้นที่ผิวและรูพรุนของกากชานอ้อยที่เตรียมไว้เพื่อเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารตั้งต้น Mo-Tu แล้วจุ่มเคลือบลงบนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนแล้วนำไปผ่านกระบวนการแคลซิเนชันเพื่อเปลี่ยนตัวรองรับให้อยู่ในรูปคาร์บอนและเกิดการฟอร์มตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเกิดการฟอร์มตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับได้ โดยดูได้จากพันธะการสั่นจากผล FTIR ที่ช่วง 470 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะระหว่างโมลิบดีนัมและซัลเฟอร์ และภาพ SEM ให้ภาพที่บ่งบอกถึงลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ ซึ่งมีลักษณะเป็นเกล็ดกระจายตัวอยู่

ผลจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับไปศึกษาประสิทธิภาพปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันโดยศึกษาจากการไพโรไลซิสกากสับุดำที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยเปรียบเทียบกับระหว่างไพโรไลซิสแบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและมีตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ากากสับุดำที่ผ่านการไพโรไลซิสโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยานั้นให้ผลปริมาณสารประกอบออกซิเจนน้อยกว่าแบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันอุณหภูมิ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ให้ผลในการลดลงของปริมาณสารประกอบออกซิเจนมากที่สุด แสดงให้เห็นว่าที่เงื่อนไขสามารถกำจัดสารประกอบออกซิเจนออกไปได้ในปริมาณมาก จึงสามารถลดความเป็นกรดลงได้ จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิและเวลาเป็นนี้อุณหภูมิที่สูงและนาน ทำให้เกิดการทำลายพันธะในชีวมวลกากชานอ้อยเพิ่มขึ้น จึงเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแทรกตัวและกระจายตัวอยู่ได้มาก การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจีเนชันจึงสามารถเกิดได้มากขึ้นด้วย

ที่เงื่อนไขการไฮโดรเทอร์มัลเวลา 2 ชั่วโมงนั้น อุณหภูมิภายในเตาปฏิกรณ์ไม่สามารถขึ้นไปถึงตามอุณหภูมิที่กำหนดไว้ได้ ดังนั้นที่เวลา 2 ชั่วโมงจึงเป็นเวลาที่น้อยเกินไปสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1.) อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่ 2 ชั่วโมงเป็นเวลาที่น้อยเกินไป อุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ไม่สามารถไปถึงตามอุณหภูมิที่กำหนดได้ทันเวลา ส่งผลให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสไปทำลายพันธะของลิกนิน, เซลลูโลส และ เฮมิเซลลูโลส ได้มาก รุพรุนจึงเพิ่มขึ้นมาเล็กน้อย หรือไม่เพิ่มเลย ดังนั้นการทดลองควรใช้อุณหภูมิที่มากกว่า 2 ชั่วโมงขึ้นไป
- 2.) สามารถเปลี่ยนชนิดของชีวมวลไปเป็นชีวมวลประเภทอื่น หรือเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบที่เปลี่ยนแปลงไปอย่างไร
- 3.) ทำการศึกษาถึงอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารชีวมวลว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการเปลี่ยนไปขององค์ประกอบของน้ำมันชีวภาพอย่างไร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

- [1] A. Ossama, D. Meier, "Fast Pyrolysis of Biomass" A Handbook, Vol.2: 41-58
- [2] A. V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading" Biomass and bioenergy. 2012; 28: 68-94
- [3] W. Chen, Z. Luo, C. Yu et al, "Upgrading of bio-oil in supercritical ethanol: Catalyst screening, solvent recovery and catalyst stability study" The journal of supercritical fluids. 2014; 95: 387-393
- [4] S. Irmak, M. Kurtuluş, A. Hasanoğlu (Hesenov), O. Erbatur, "Gassification efficiencies of cellulose, hemicellulose and lignin fractions of biomass in aqueous media by using Pt on activated carbon catalyst " Biomass and Bioenergy. 2013; 49: 102-108
- [5] V. R. Surisetty. Synthesis of higher alcohols from syngas over alkali promoted MoS₂ catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes. Applied catalyst. 2009; 365: 243-251
- [6] สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชนฯ. เล่ม 5. เรื่องที่ 3 อ้อย. "ลักษณะทั่วไปทางพฤกษศาสตร์" แหล่งที่มา:<http://kanchanapisek.or.th/kp6/sub/book/book.php?book=5&chap=3&page=t5-3-infodetail05.html>
- [7] Wikipedia, the free encyclopedia. "Bagasse" แหล่งที่มา: <https://en.wikipedia.org/wiki/Bagasse>
- [8] กากชานอ้อยใช้ทำประโยชน์อะไรได้บ้าง. มกราคม. 2013. แหล่งที่มา: <http://www.mygreengardens.com>
- [9] ฟรินน์.com. "สบูดำ" แหล่งที่มา: <http://frynn.com/%E0%B8%AA%E0%B8%9A%E0%B8%B9%E0%B9%88%E0%B8%94%E0%B8%B3/>
- [10] คู่มือสารชีวมวลเอเชีย. แนวทางสำหรับการผลิตและการใช้ชีวมวล. 2008. "บทที่ 2 ทรัพยากรชีวมวล" แหล่งที่มา: http://www.jie.or.jp/biomass/AsiaBiomassHandbook/Thai/Part-2_T.pdf

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] A .Jain, R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan, “Hydrothermal Conversion of Biomass Waste to Activated Carbon with High Porosity: A Review” Chemical Engineering Journal; 2015
- [12] เอกสารประกอบการสอน RE311 Biomass Energy Technology. มหาวิทยาลัยแม่โจ้. แหล่งที่มา:
<http://www.energy.mju.ac.th/download/Chapter6%20Carbonization.pdf>
- [13] ชัยวิทย์ วงศ์หิรัญวัฒน์. 2554. “การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันชีวภาพจากกากเมล็ดกาแฟ ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันและอัลคิเลชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CoMo/MCM-41 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยากรด” วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี. บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- [14] K. Morris, et al. “Fuelling the future” Canada.
 แหล่งที่มา <http://www.eppo.go.th/vrs/VRS50-03-FutureFuel.html>
- [15] ศรายุทธ ซาเสน, นุชิตา สุวแพทย์, อติศักดิ์ ปัตติยะ. 2555 “ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณผลได้และสมบัติของไบโอดีเซลจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วโดยใช้กากสบู่ดำในเตาปฏิกรณ์แบบตกอิสระ” วารสารมหาวิทยาลัยมหาสารคาม
- [16] V. Itthibenchapong, C. Ratanatawanate, M. Oura, K. Faungnawakij. “A facile and low-cost synthesis of MoS₂ for hydrodeoxygenation of phenol.” Catalysis communication. 2015; 68: 31-35
- [17] P. E. Ruiz et al. “Guaiacol hydrodeoxygenation on MoS₂ catalysts: Influence of activated carbon supports” Catalyst communication, 2012; 27: 44-48
- [18] W. N. R. W. Isahak et al. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. Renewable and Sustainable energy Reviews. 2012; 16: 5910-5923
- [19] B. Yoosuk, D. Tumnantong and P. Prasassarakich. “Unsupported MoS₂ and CoMoS₂ catalysts for hydrodeoxygenation of phenol” Chemical Engineering Science. 2012; 79: 1-7
- [20] S. Vichaphund, D. Ath-ong and V. Sricharoenchaikul. “Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5 prepared by ion-exchange and impregnation methods” Renewable energy. 2015; 79: 28-37

[21] M. A. Petal et al. “In situ catalytic upgrading of bio-oil using supported molybdenum carbide” Applied Catalysis A: General, 2013; 458: 48-54

[22] Y. Elkasabi et al. “Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts” Fuel Processing Technology, 2014; 123: 11-18

[23] T. Mochizuki et al. “Effect of SiO₂ pore size on catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues by using pyrolyzer-GC/MS” Catalyst Communications, 2013; 36: 1-4

[24] รศ.ดร.จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ. มจร. เอกสารประกอบการสอน วิชา MTT656 Polymer Characterization and Analysis. “บทที่ 2 การวิเคราะห์โพลีเมอร์ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปี” แหล่งที่มา:
<http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/MTT656-Chapter%20%20Polymer%20Spectroscopy.pdf>

[25] นูรฮายัน ศรีสวัสดิ์. “FTIR เครื่องมือวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด” มหาวิทยาลัยราชภัฏยะลา, โปรแกรม วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการอาหาร

[26] สริญญา ชวพันธ์. “กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการประยุกต์ใช้ในงานวัสดุศาสตร์” วารสารวิทยาศาสตร์ประยุกต์” 2012; 11: 51-58

[27] Department of chemical technology. Faculty of science, Chulalongkorn university. “Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX)” แหล่งที่มา:
http://www.chemtech.sc.chula.ac.th/facilities_detail.php?categoryid=17&category_subid=31&detailid=255

[28] แหล่งที่มา http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2552/mat0452ar_ch3.pdf

[29] สุพะไชย์ จินดาวุฒิกุล. “การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ” สำนักพิมพ์วารสาร กรมวิทยาศาสตร์บริการ.

[30] “บทที่ 6 แก๊สโครมาโตกราฟี” แหล่งที่มา

<http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM334/CM334-6.pdf>

[31] แหล่งที่มา <http://www.env.eng.chula.ac.th/?q=content/gas-chromatograph-mass-spectrometer-gcms>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

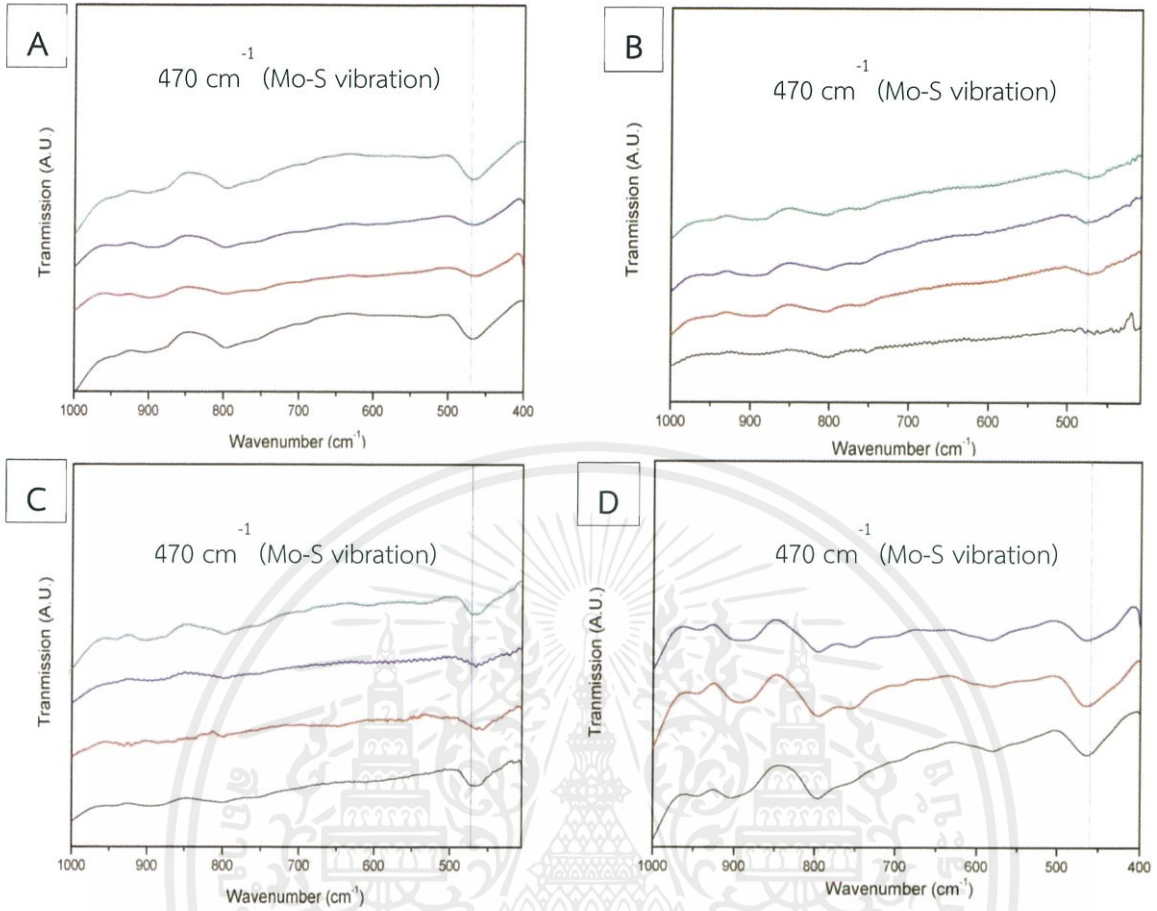
[32] Satterfield CN. Heterogeneous catalysis in industrial practice. McGraw-Hill; 1991



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

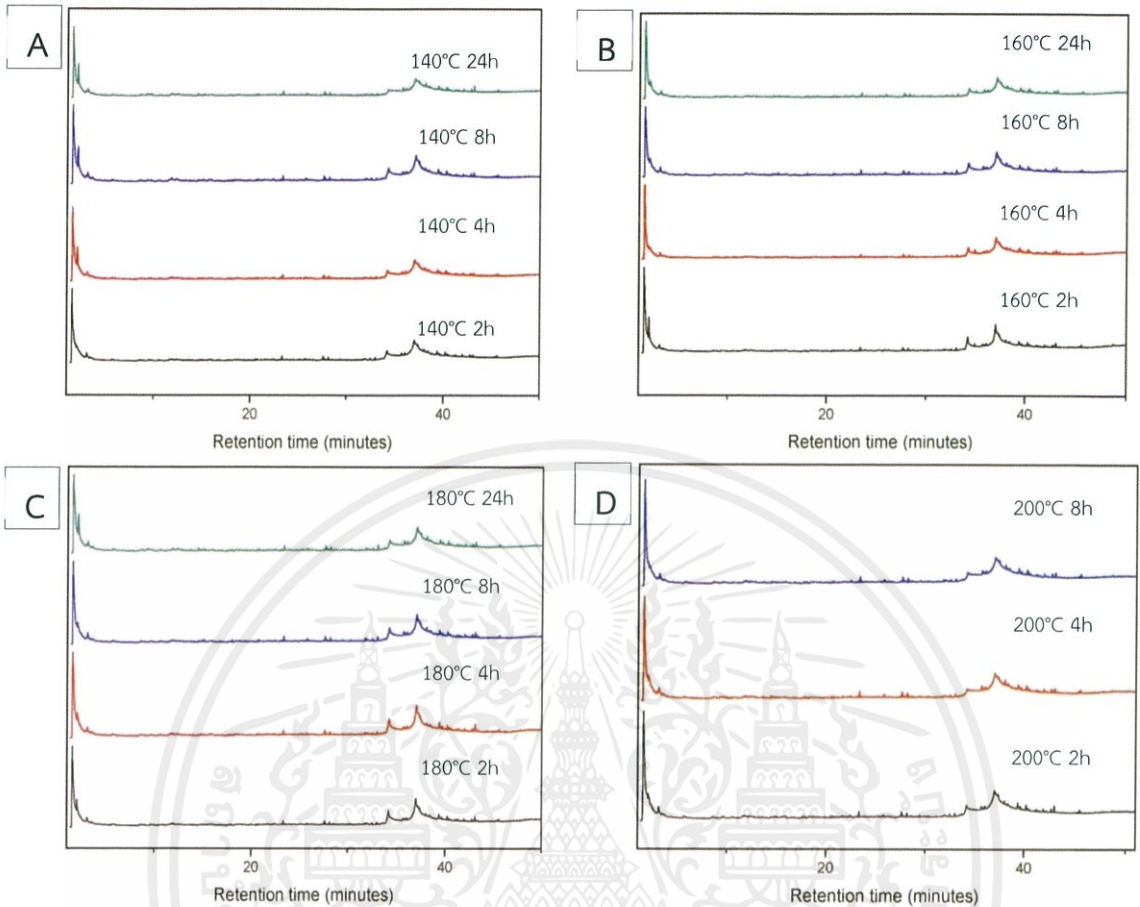


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

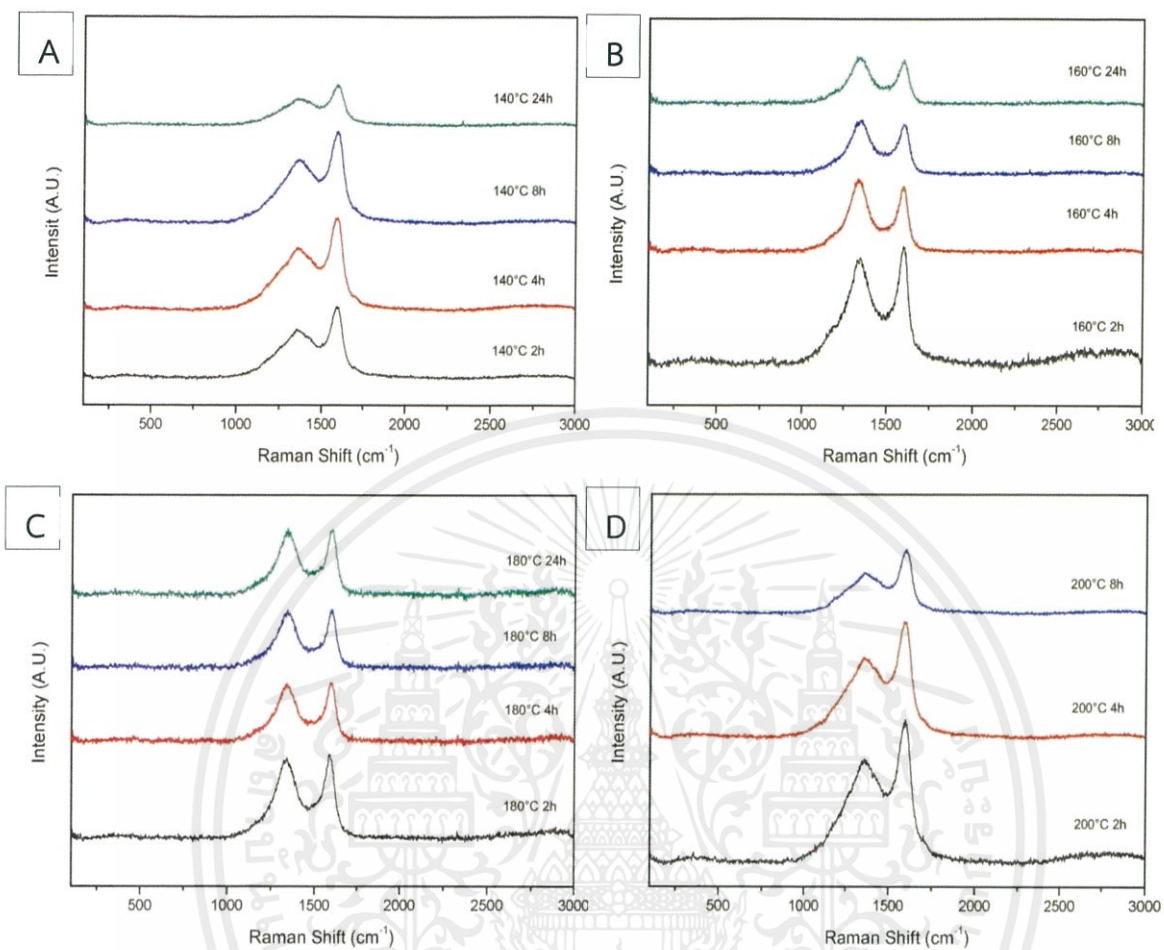


ภาพที่ 1(ก) FT-IR spectrum ของตัวรองรับที่ผ่านการเคลือบฝังและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศไนโตรเจน โดยตัวรองรับผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันก่อนนำมาเคลือบฝังด้วยสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Tu และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ A) 140 °C, B) 180°C และ C) 200 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2(ก) GC/MS spectrum การไพโรไลซิสกากสบูดำที่อุณหภูมิ 500°C ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่ผ่านการเคลือบฝังและแคลไซน์แล้ว โดยตัวรองรับผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันก่อนนำมาเคลือบฝังด้วยสารตั้งต้นตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Tu และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ A) 140 °C, B) 160°C, C) 180 °C และ D) 200°C



ภาพที่ 3(ก) รามานสเปกตรัมของตัวรองรับจากการชานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ A) 140 °C, B) 160°C, C) 180 °C และ D) 200°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1(ก) รามานสเปกตรัมของตัวรองรับจากการขานอ้อยที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 140 °C, 160°C, 180 °C และ 200°C

Hydrothermal Conditions	I _c /I _D
140°C 2 h	1.47
140°C 4 h	1.49
140°C 8 h	1.45
140°C 24 h	1.52
160°C 2 h	1.09
160°C 4 h	0.91
160°C 8 h	0.92
160°C 24 h	0.93
180°C 2 h	1.04
180°C 4 h	1.00
180°C 8 h	1.01
180°C 24 h	0.97
200°C 2 h	1.38
200°C 4 h	1.45
200°C 8 h	1.72

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Porous carbon xerogel beads by simple method

Kantapat Nakaphan, Pacharapan Nantanapirom, Sutee Chutipajit and Apiluck Eiad-ua*

College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
1 Chalongkrung 1, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*Corresponding Author, E-mail address: keapiluc@kmitl.ac.th

Abstract

The production carbon aerogel and cryogel as an porous carbon with various applications in different field of study, are considerably high due to the extremely expensive critical drying and freeze drying method employed and the high cost starting material. Carbon xerogel has been introduced by replacing supercritical drying and freeze drying with hot drying technique. In this study, carbon xerogel beads were successfully prepared by sol-gel polymerization in silicone oil by simple method. Silicone oil was used in this experiment because it's a simple and inexpensive. Various resorcinol-formaldehyde beads were synthesized by changing rotation time, which related to the particles size and the porous properties of the porous carbon xerogel beads. From the experiment, the particle size increase with the increase in rotation time.

Keyword: Porous carbon; Xerogel; Silicone oil; Simple method

1. Introduction

Nanoporous carbon beads are widely used in various applications such as adsorbent material, material for catalyst, electric double capacitors and there still many space to explore. The synthesized carbon beads can obtained by supercritical drying with CO₂, freeze drying and hot drying which called aerogel, cryogel and xerogel, respectively. Supercritical drying and freeze drying are effective method but the cost of processing very expensive comparing with hot air drying. The cost of carbon processing is attempt to select the suitable method. Furthermore, hot drying was the interested method to produce RF beads because of short drying time and much easier.

The purpose of this research was to prepare the RF xerogel beads with various particle size distributions by varying rotation times which related to the particle size by simple method via overhead stirrer. Particle size increase with the increase in rotation time but decrease with the increase in rotation speed. The overhead stirrer stirs RF solution in silicon oil. RF solution was the dispersed phase; silicon oil was used as a continuous phase. RF solution was separated from silicon oil. Silicon oil was used in this method because silicon oil has non-polar non-toxic and low cost but RF solution has polar. Due to the different polar, RF solution and silicon oil does not mix together. When started to stir, the hydro gel beads occurred, then followed by washing, hot air drying and carbonization.

2. Experimental

In this work, carbon xerogel beads CXBs were synthesized from the sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde followed by inverse emulsion polymerization, hot drying and carbonize in air in **Fig.1** [] At first, resorcinol-formaldehyde (RF) solution was prepared from resorcinol with formaldehyde in distilled water. Sodium carbonate (Na_2CO_3) was used as the basic catalyst. The prepared RF solution was kept at gelation temperature (303 K). Before RF solution lost their fluidity, it was dispersed into silicone oil solution. After that the emulsion (RF solution + silicone oil) was agitated at 200 rev/min and 343 K for 1, 3 and 5 hr, respectively in **Fig.2**. Before hot drying, cyclohexane, ethanol and propanol were used for solvent exchange. After that, RF beads were hot dried at 333 K for 24 hr to obtain RF xerogel beads. Finally, carbon xerogel beads were obtained by carbonization RF xerogel beads at 773 K for 2 hr

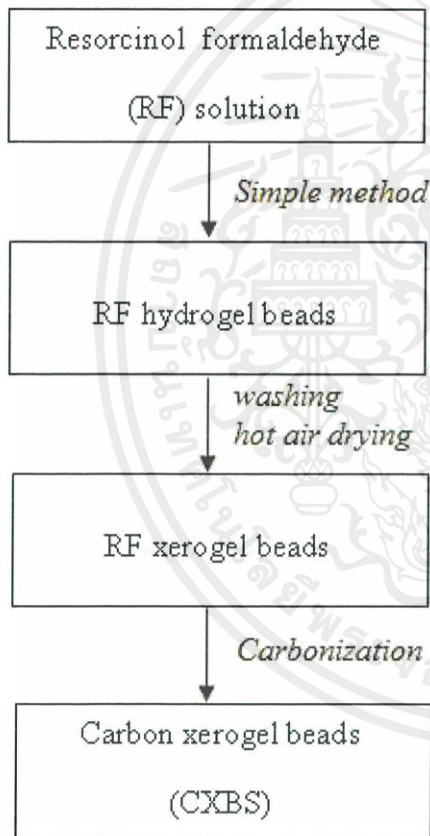


Fig. 1 The overhead stirrer in simple method



Fig. 2 The overhead stirrer in simple method

3. Result and discussion

The surface and morphology of carbon xerogel beads were observed by light microscope (Olympus) in **Fig. 3**. For a stirring time of 2 h, 3 h and 5 h, the average of

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้เพื่อการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

diameter of particles was 102, 134 and 153 μm respectively. The size of RF xerogel beads was increased by increasing time of stirring.

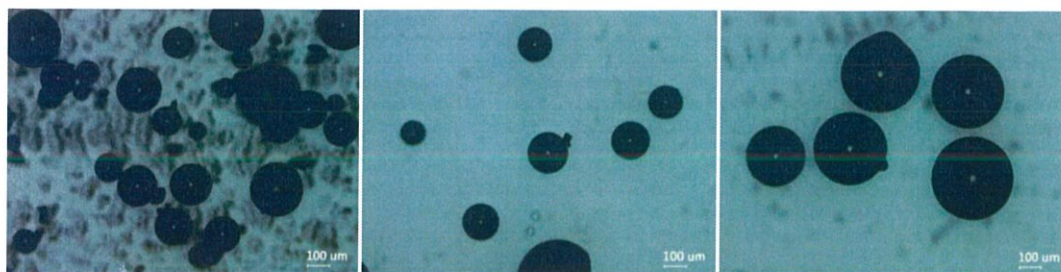


Fig. 3 Optical micrographs of the RF xerogel beads with different stirring times 2 h, 3 h and 5 h

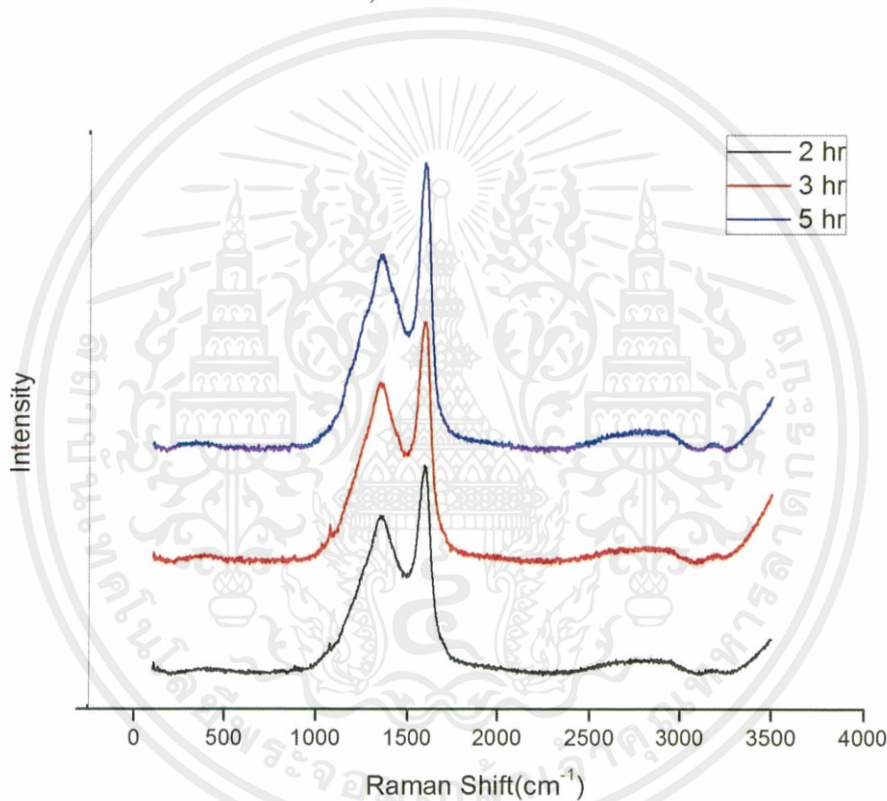


Fig. 4 Raman spectrum of carbon xerogel beads

Raman spectroscopy (Thermo Scientific™, DXR SmartRaman) with an excited laser wavelength of 532 nm (2.33 eV) with respect to three different points in the Raman shift range of 100 - 3500 cm^{-1} was used to ensure that the carbon xerogel beads after carbonization have completely carbon. In Fig. 4 have shown the Raman spectrum of RF xerogel beads in different time of stirring. The centered of peak D and peak G at about 1345 and 1590 cm^{-1} . The intensity of D band and G band of 2 h, 3h and 5 h was 420.58 and 555.21, 676.72 and 839.35, 1220.91 and 1465.48, respectively. I_G/I_D ratio of following time was 1.32, 1.24 and 1.20, respectively. Which indicated an amorphous structure [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. Conclusion

Carbon xerogel beads were successfully prepared by simple method via polycondensation of resorcinol-formaldehyde (RF) solution. The particle size increased with the increase in rotation time. The results offer a more effective method for preparing carbon beads that may be suitable for some applications, when compared with conventional method. It is possible to scale up the apparatus for the mass production of carbon beads in the near future.

Acknowledgements

The authors are grateful to the financial support from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research Fund and also sincerely thank you to College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology for their supporting.

References

- [1] S. Kim, T. Yamamoto, A. Endo, T. Ohmori, M. Nakaiwa, Adsorption of phenol and reactive dyes from aqueous solution on carbon xerogel microspheres with controlled porous structure, *Micro. Mes. Mat.*, 96 (2006) 191-196.
- [2] C. S. Sharma, M. M. Kulkarni, A. Sharma, M. Madou, Synthesized of carbon xerogel particles and fractal-like structures, *Chem. Eng.*, 64 (2009) 1536-1543.
- [3] T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, H. Tamon, Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze-drying, *Non. Cryst. Sol.*, 288 (2001) 46-55
- [4] S.I. Kim, T. Yamamoto, A. Endo, T. Ohmori, M. Nakaiwa. Influence of nonionic surfactant concentration on physical characteristics of resorcinol-formaldehyde carbon xerogel microspheres, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2006; 12 (3):484-488
- [5] T. Yamamoto, T. Sugimoto, T. Suzuki, S.r. Mukai, H. Tamon, Preparation and characterization of carbon xerogel microspheres, *Carbon.*, 40 (2002) 1345-1351
- [6] A. Eiad-ua, P. Sengsiri, W. Pecharpa, Facile preparation of monodisperse carbon beads, *Proceeding of PACCON2014.*, (2014) 449-452.
- [7] V. G. Pol et al, Carbon spherules: synthesis, properties and mechanistic elucidation, *Carbon.*, 42 (2004) 111-116.
- [8] S. Chandra, M. Manish, S. Ashutosh, M. Marc, Synthesis of carbon xerogel particle and fractal-like structures, *Chem. Eng. Sci.*, 64 (2009) 1536-1543.
- [9] A. Eiad-ua, P. Sangsiri, N. Kaewtrakulchai, Saruny Saksakunkrai, W. Pecharpa, Synthesis and characterization of metal supported on carbon xerogel beads with uniform particle size for application methylene blue adsorption, *Proceeding of GTSNN2014.*, (2014).



STEMa2016

SYNTHESIS OF MOLYBDENUM DISULFIDE SUPPORT ON CARBON FOR UPGRADING BIO-OIL FROM JATROPHA RESIDUE

Kantapat Nakapan^{1, a}, Nuwong Chollakup², Nawin Viriya-empikul³ and Apiluck Eiad-ua¹

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²National Metal and Materials Technology Center (MTEC) 114 Thailand Science Park (TSP), Phahonyothin Road, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120, Thailand

³The Thailand Research Fund (TRF), Phaholyothin Road, Samsan Nai, Phayathai, Bangkok 10400, Thailand
*corresponding author, E-mail: tknakaphan@gmail.com

Abstract

Bio-oil or pyrolysis oil can be obtained from fast pyrolysis biomass has several unusual characteristic such as high acid and high oxygen content which cause bio oil not proper to use as a fuel. In this research MoS₂ support on carbon material was prepared for the upgrading bio oil via impregnation method on carbon support from biomass. Hydrothermal process which aims to convert biomass into value products. This process usually performed in water and produces the product, namely hydrochar. In this research, bagasse were executed by hydrothermal at 160 °C, 180 °C and 200 °C for 2, 4, 8 and 24 hours each to enhance the porosity of their products. High porosity is well-known desirably for enhancing efficiency of supporting agents since it can load more catalyst quantity. After finishing hydrothermal process, the reactor which carried bagasse was quenching in order to inhibit the reaction inside. Then, the hydrochar was impregnated by MoS₂ precursor and carbonized at 450 °C for 2 hours under nitrogen atmosphere to stabilize the metal phase and turned hydrochar into carbon support. MoS₂/carbon was characterized by scanning electron microscopy, EDX, FTIR and pyrolyzer gas chromatography/mass spectroscopy.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and Peer-review under responsibility of International Conference on Science and Technology of the Emerging Materials.

Keyword: Bagasse, Hydrothermal, Impregnation, Carbonization, Activated carbon, MoS₂;

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. Introduction

Fossil fuel consumption rate has been increased dramatically, nowadays. Many countries are looking forward to create renewable energy sources such as bio oil which is obtained from pyrolysis process of biomass. However, bio oil normally contains a high acidic and high oxygen contents. This causes bio oil inappropriate to be used as a fuel source. To solve this problem bio oil can be ameliorated by catalytic hydrodeoxygenation (HDO) method. Molybdenum disulfide (MoS_2) is a conventional catalyst used in the hydrodeoxygenation process due to their activity and cost effectiveness, most often supported on $\text{g-Al}_2\text{O}_3$. In contrast, $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ is high cost and can occur a coke deposition during the hydrodeoxygenation process [1]. Therefore, this research provides the studied regarding produced carbon supporter which is obtained from natural material, bagasse. Because of its diverse porous structure, resistance to acid, basic environments and low cost, carbon is an appropriate catalyst support material in this research. [2-3].

Hydrothermal is a thermo-chemical conversion technique which converts biomass to valuable product. Hydrothermal process results in hydrolysis and dehydration of biomass. During hydrothermal process, water acts as a solvent and also a catalyst that facilitates hydrolysis which leads to a disruption of the lignin-carbohydrate linkages, to lignin and hemicellulose removal and raise the porosity of the material [4-5].

Impregnation is a common method for insertion of metals into pore of carbon support with a solution of molybdenum precursors, e.g. ammonium molybdate tetrahydrate. The precursor metal solution is mixed together with the support material to enrich the surface and pores with metal. Then, the material is dried and heat treated under inert gas to stabilize the metal catalyst [2].

2. Experiment.

2.1 Bagasse Pretreatment

Hydrothermal was performed in reactor. Bagasse was dried and sieved to choose the size less than $80\ \mu\text{m}$. Mixing 30 gram of bagasse with 180 ml of deionized water (water to biomass ratios of 6:1) then load into the reactor for hydrothermal process. Residence times of 4, 8 and 24 hours at temperature $160\ ^\circ\text{C}$ and $180\ ^\circ\text{C}$. At the end of hydrothermal process, reactor was quenching for 1 hour to stop the reaction immediately then the products were dried overnight in the oven at a temperature of $80\ ^\circ\text{C}$.

2.2 Jatropha residue

Jatropha residue obtained from local plant in Thailand was used as a biomass feedstock. It was dried at $60\ ^\circ\text{C}$ for 24 h, grinder and sieve to powder with the particle size less than $125\ \mu\text{m}$ before test by Py-(GC/MS).

2.3 Impregnation of catalyst on hydrochar

MoS_2 /Carbon was prepared by impregnating hydrochar with 20 %wt of Mo-Tu precursor (followed Vorranutth Itthibenchapong research [6]) followed by drying in air overnight at $80\ ^\circ\text{C}$. Next, the samples were carbonized at $450\ ^\circ\text{C}$ under N_2 flow rate was $100\ \text{mL min}^{-1}$ and maintained at this temperature for 2 hours in order to turn hydrochar to carbon support agent and turned Mo-Tu precursor to MoS_2 phase.

2.4 Catalytic test

Pyrolysis was performed by (Py-GC/MS) with an auto-shot sampler AS-1020E interfaced to GC/MS (GCMS-QP2010, Shimadzu). The column of GC was $30\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm}$ Ultra alloy. The carrier gas was Helium (99.999%). The mass spectra obtained from m/z 20 to 800 with scan speed $625\ \text{amu/s}$. The chromatogram peaks were achieved according to the NIST and Wiley mass spectrum library. The catalysts were placed in a cup above 0.4 mg of biomass with the biomass to catalyst ratios of 1:5. Then the sample was pyrolyzed at $500\ ^\circ\text{C}$ for 30 second. Then the pyrolyzed vapors were flushed into the detector.

เอกสารนี้เป็นเอกสารทศวงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

GC/MS. The product quantification based on percentages of relative peak area compound to the total peak area from chromatogram.

3. Result and Discussion

3.1 Hydrothermal carbonization

Bagasse after hydrothermal carbonization are shown in Fig. 1

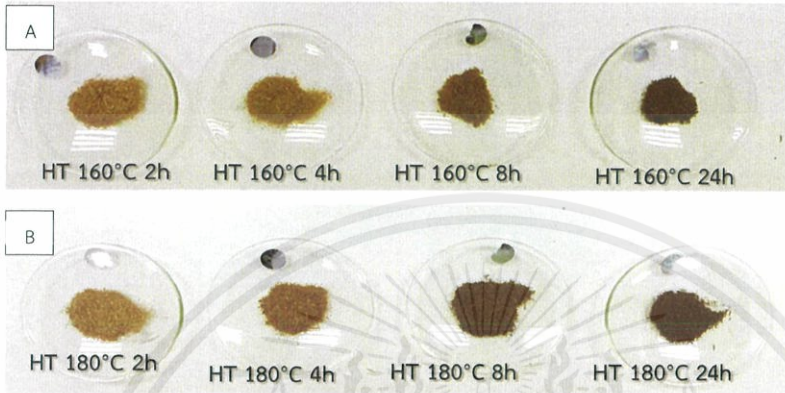


Fig. 1 Bagasse after hydrothermal carbonization process at (A) 160°C and (B) 180°C

From Fig 1. Hydrothermal carbonization of bagasse at 2 and 4 hours provide larger size of bagasse compared with 8 and 24 hours because at longer hydrothermal process, cellulose, hemicellulose and lignin were decomposed through the hydrothermal process and turned bagasse into powder liked. The powder liked of bagasse can lead to insert of MoS₂ precursor into the pore and throughout the surface are of bagasse

Bagasse after hydrothermal carbonization was studied the functional group by FTIR technique result in Fig. 2. At 1,210 – 1,080 cm⁻¹ was indicated to bending of C-O in hemicellulose. At 1600 – 1515 cm⁻¹ was indicated to OH bending in lignin. At 1,715 cm⁻¹ was indicated to bending of C=O in hemicellulose. At 2,925 cm⁻¹ indicated the vibration of –CH alkane in cellulose. All of these peaks were increased with higher time of hydrothermal process due to the disruption of hemicellulose, cellulose and lignin lead to increasing of surface area and density of bagasse.

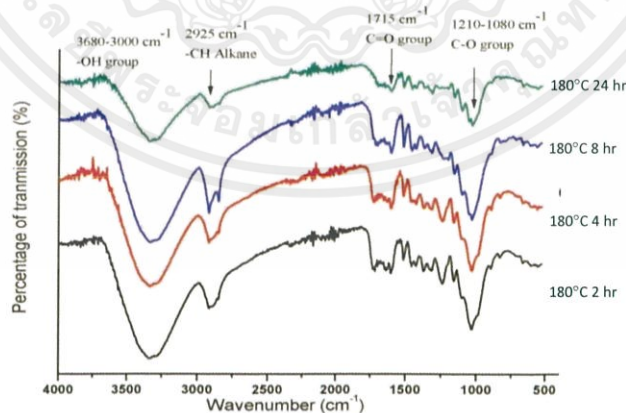


Fig. 2 FTIR spectrum of bagasse after hydrothermal carbonization process at 180°C

3.2 Characterization of catalyst

After impregnation the MoS₂ precursor on the bagasse obtained after hydrothermal process and calcination, SEM technique was operated to examination the formation of MoS₂ on carbon support, shown in Fig.3. MoS₂ which appeared on the surface tend to growth into flake shape dispersed on carbon support with the size around 2-5 μm. At hydrothermal process temperature 180°C, the carbon

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

supports were covered with flake shape of MoS₂ more than at 160°C. At higher residence times in each temperature, the porosity and surface area of the bagasse tend to increase due to the reaction of hydrothermal process such as hydrolysis and dehydration leads to a disruption of the lignin-carbohydrate linkages, to lignin and hemicellulose removal and raise the porosity of the material

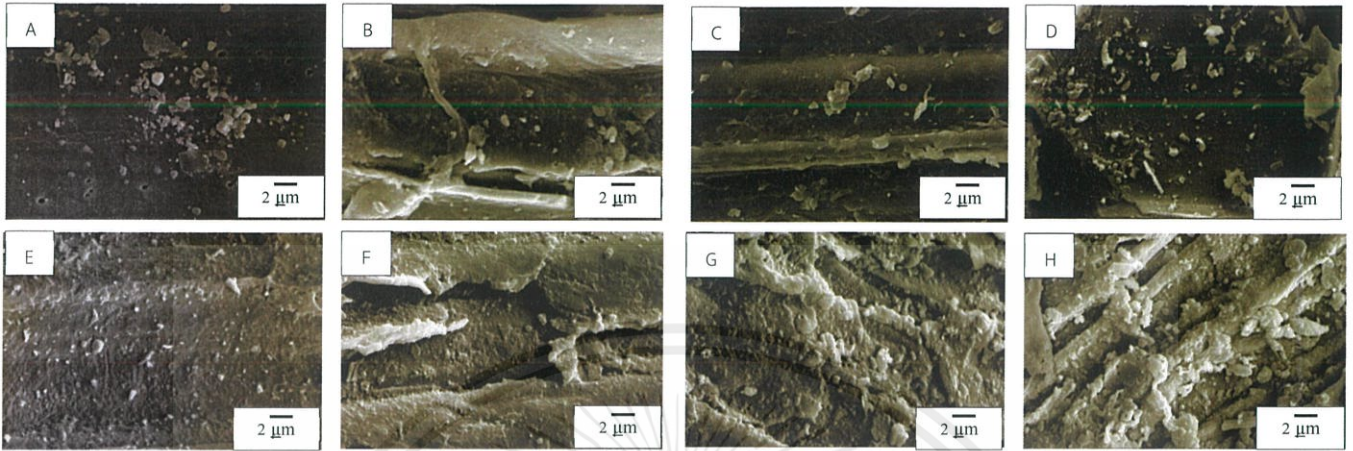


Fig. 3 SEM images (1000x) of hydrochar after hydrothermal process in different time (A-D was at 160°C) (A) 2 h, (B) 4 h, (C) 8 h, (D) 24 h (E-G was at 180 °C) (E) 2 h, (F) 4 h, (G) 8 h and (H) 24 h

The element of Mo and S were determined by Energy Dispersive X-ray (EDX) was shown in Table 1. To be considered, all conditions demonstrated almost identical proportions' due to the same concentration of Mo-Tu precursor. The quantity of Mo and S are approximately 5-6 wt % for Mo and 0.7-2.75 wt % for S respectively.

FTIR spectrums of the catalyst on supported material are shown in Fig.4. The results indicate appearance of the transmission peak at 470 cm⁻¹ which is characteristic of Mo-S stretching vibration mode of MoS₂ [8]

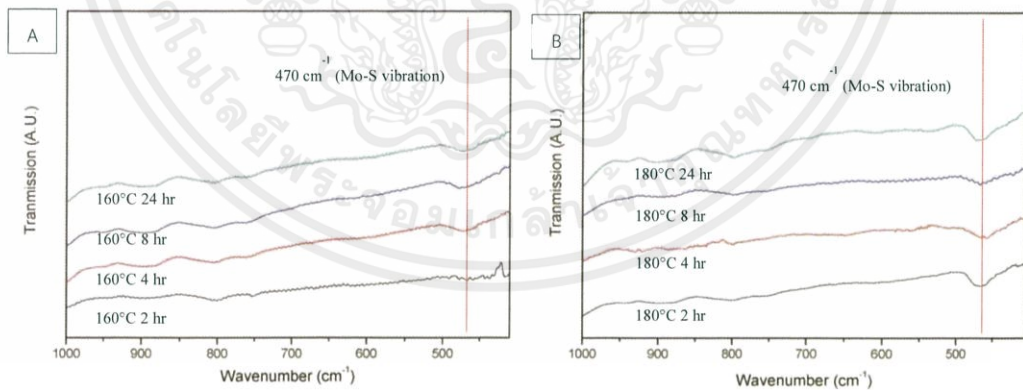


Fig. 4 FTIR spectrum of catalyst on supported material obtained from hydrothermal process at temperature (A) 160°C and (B) 160°C 8

3.2 Catalytic performance

The experiment studied the effect on the pyrolytic products of the jatropha residue in the presence of MoS₂/Carbon to investigate the hydrodeoxygenation reaction. The process involved pyrolysis of jatropha residue into volatiles organic. The volatile organics undertakes reaction HDO in เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

the presence of MoS₂. The average percentage of oxygenated compound with and without catalyst are shown in Fig.5

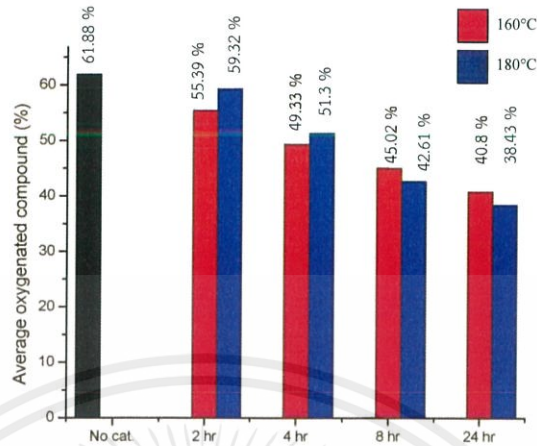


Fig. 5 Average oxygenated compound of jatropha residue after pyrolyzed with MoS₂ on supported materials obtained from hydrothermal

With no catalyst, oxygenated compound of bio-oil from jatropha residue was up to 61.88 %. After pyrolyzed with MoS₂/Carbon hydrothermal at 160°C 2 h, 160°C 4 h, 160°C 8 h and 160°C 24 h the average oxygenated compound was decreased to 55.39%, 49.33%, 45.02% and 40.8% respectively. The MoS₂/Carbon obtained from hydrothermal process at 180°C 2 h, 180°C 4 h, 180°C 8 h and 180°C 24 h before carbonization, the average oxygenated compound was decreased to 59.32%, 51.30%, 42.61% and 38.43% respectively. From the result, at higher time of hydrothermal process, the average oxygenated compound was decreased to minimum. The longer time of hydrothermal process can leads to a disruption of the structure such as cellulose, hemicellulose and lignin in bagasse and enhance the surface area and porosity of supported material from bagasse. With high surface area, MoS₂ can disperse and attached on the surface and in the pore more. Because of high MoS₂ result in more HDO reaction and can reduced the oxygenated compound in bio-oil from jatropha residue.

4. Summary

The hydrothermal process, temperature and time were mainly effects on the porosity and surface area. Bagasse after hydrothermal process was called “hydrochar”. Then hydrochars were impregnated with 20 wt% of Mo-Tu precursor and carbonized at 450°C for 2h to turned hydrochar into carbon support and turned Mo-Tu precursor to MoS₂ phase attached on the surface of carbon support. The catalytic test showed that at a presence of MoS₂/Carbon, the average percentages of oxygenated compounds were decreased through HDO reaction. At longer time of hydrothermal process results in decreased of the average percentages of oxygenated compounds

5. Acknowledgments

This work was supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Metal Technology Center (MTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA) and College of Nanotechnology, King Mongkut’s Institute of Technology Ladkrabang.

References

- [1] B. Yoosuk et al, "Unsupported MoS₂ and CoMoS₂ catalysts for hydrodeoxygenation of phenol" *Chemical Engineering Science*. 2012; 79: 1-7
- [2] Y. Yang, K. Chiang, N. Burke. "Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review" *Catalysis Today*. 2011; 178: 197-205
- [3] Y. Yanquan. Et al. "Hydrodeoxygenation of Phenolic Model Compounds over MoS₂ Catalysts with Different Structures" *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008; 16(5): 733-739
- [4] Li. H. Deng et al. "Catalytic hydrothermal pretreatment of corncob into xylose and furfural via solid acid catalyst" *Bioresource Technology*. 2014; 158: 313-320
- [5] Ma. X. Cao. et al. "Hydrothermal pretreatment of bamboo and cellulose degradation, *Bioresource Technology*" 2013; 148: 408-413.
- [6] V. Itthibenchapong, C. Ratanatawanate, M. Oura, K. Faungnawakij. "A facile and low-cost synthesis of MoS₂ for hydrodeoxygenation of phenol." *Catalysis communication*. 2015; 68: 31-35
- [7] S. lui et al. "Preparation of MoS₂ nanofibers by electrospinning" *Material letters*, 2012; 73: 223-225
- [8] D. gao, et al. "Ferromagnetism in freestanding MoS₂ nanosheets" *Nanoscale Research letter* , 2013; 8: 129



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Introduction

The synthesized carbon beads can be obtained by supercritical drying with CO_2 , freeze drying and hot drying which called aerogel, cyrogel and xerogel, respectively. Supercritical drying and freeze drying are effective methods but the cost of processing is very expensive comparing with hot air drying. The cost of carbon processing is attempted to select the suitable method. Furthermore, hot drying was the interested method to produce RF beads because of short drying time and much easier. The purpose of this research was to prepare the RF xerogel beads with various particle size distributions by varying rotation times which related to the particle size by simple method via overhead stirrer. Particle size increases with the increase in rotation time but decreases with the increase in rotation speed. The overhead stirrer stirs RF solution in silicon oil. RF solution was the dispersed phase; silicon oil was used as a continuous phase. RF solution was separated from silicon oil. Silicon oil was used in this method because silicon oil has non-polar non-toxic and low cost but RF solution is polar. Due to the different polarity, RF solution and silicon oil do not mix together. When started to stir, the hydrogel beads occurred, then followed by washing, hot air drying and carbonization.

Result and discussion

The surface and morphology of carbon xerogel beads were observed by light microscope (Olympus) in Fig. 3. For a stirring time of 2 h, 3 h and 5 h, the average diameter of particles was 102, 134 and 153 μm respectively. The size of RF xerogel beads was increased by increasing time of stirring.



Fig. 3 Optical micrographs of the RF xerogel beads with different stirring times 2 h, 3 h and 5 h

Raman spectroscopy has shown the Raman spectrum of RF xerogel beads in different times of stirring. The centered of peak D and peak G at about 1345 and 1590 cm^{-1} . The intensity of D band and G band of 2 h, 3 h and 5 h was 420.58 and 555.21, 676.72 and 839.35, 1220.91 and 1465.48, respectively. I_G/I_D ratio of following time was 1.32, 1.24 and 1.20, respectively. Which indicated an amorphous structure.

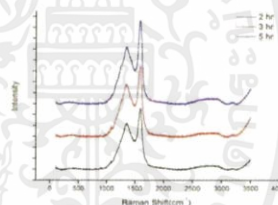
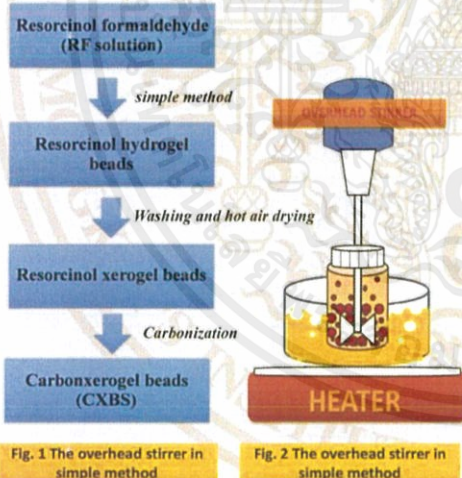


Fig. 4 Raman spectrum of carbon xerogel beads

Experimental

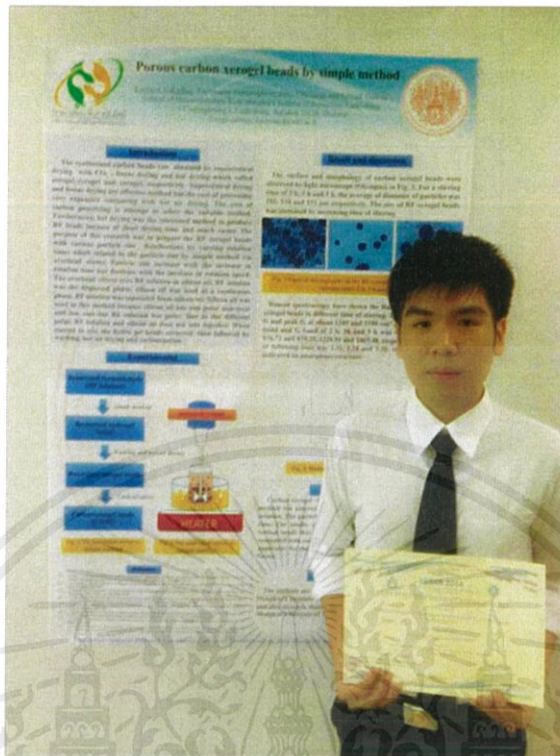


Conclusions

Carbon xerogel beads were successfully prepared by simple method via polycondensation of resorcinol-formaldehyde (RF) solution. The particle size increased with the increase in rotation time. The results offer a more effective method for preparing carbon beads that may be suitable for some applications, when compared with conventional method. It is possible to scale up the apparatus for the mass production of carbon beads in the near future.

Acknowledgment

The authors are grateful to the financial support from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research Fund and also sincerely thank you to College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology for their supporting.



ภาพที่ 2(ข) ผู้วิจัยถ่ายภาพพร้อมกับโปสเตอร์นำเสนอผลงาน



ภาพที่ 3(ข) ภาพรางวัล Best poster presentation award จากงาน Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2014)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน



ชื่อ-นามสกุล นายกันตพัฒน์ นากะพันธ์
วัน เดือน ปีเกิด 14 มิถุนายน 2536
ที่อยู่ 343 ถ.สายลวด ต.ปากน้ำ อ.เมืองฯ
จ.สมุทรปราการ 10270
ประวัติการศึกษา ระดับมัธยม โรงเรียนเตรียมอุดมศึกษา พัฒนาการ
ประวัติการฝึกงาน ห้องปฏิบัติการพลังงานชีวภาพ หน่วยปฏิบัติการวิจัย
วัสดุสำหรับพลังงาน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุ
แห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
แห่งชาติ (สวทช.)

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

- [1] K. Nakapan, P. Nantanapirom, S. Chutipajit and A. Eiad-ua, "Porous carbon xerogel beads by simple method", Proceeding of Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2014), December 21-23, 2014, Kanchanaburi, Thailand (Presenter-Poster)
- [2] K. Nakapan, N. Chollakup, N. Viriya-empikul, A. Eiad-ua, "Synthesis of molybdenum disulfide support on carbon for upgrading bio-oil from jatropha residue" Proceeding of International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016).

ผลงานที่ได้นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

- [1] K. Nakapan, P. Nantanapirom, S. Chutipajit and A. Eiad-ua, "Porous carbon xerogel beads by simple method", Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2014), December 21-23, 2014, Kanchanaburi, Thailand (Presenter-Poster)
- [2] K. Nakapan, N. Chollakup, N. Viriya-empikul, A. Eiad-ua, "Synthesis of molybdenum disulfide support on carbon for upgrading bio-oil from jatropha residue" International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016), July 27-29, 2016, Chonburi, Thailand (Presenter-Poster)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้