

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MONOMETALLIC AND
BIMETALLIC CATALYSTS SUPPORTED NANOPOROUS CARBON
AND INVESTIGATION OF ITS CATALYTIC PERFORMANCE IN
BIODIESEL SYNTHESIS



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

2018



COPYRIGHT 2018

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

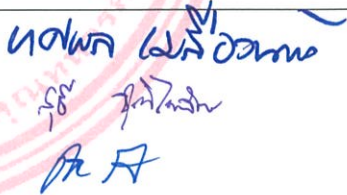
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์และตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิกบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนและตรวจสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล

Special Project Title Synthesis and characterization of monometallic and bimetallic catalysts supported nanoporous carbon and investigation of its catalytic performance in biodiesel synthesis

นักศึกษา นาย ไตรภพ หลงปรางค์
รหัสประจำตัว 58110022
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน
ปีการศึกษา 2561
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. นวรงค์ ชลคุป

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร. ทศพล เมลืองนนท์ ผศ.ดร. สุธี ชูดีไพจิตร ผศ.ดร. อภิลักษณ์ เอียดเอื้อ	

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG



(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดารินี พรหมโยธิน)

หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วันที่ 20 เดือน ๗/๖ พ.ศ. 2562

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานี้ ไม่อนุญาตให้ทำซ้ำหรือเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	การสังเคราะห์และตรวจสอบคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิกบนตัวรองรับคาร์บอนที่มีรูพรุนระดับนาโนและตรวจสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล
นักศึกษา	ไตรภพ หลงปรางค์
รหัสประจำตัว	58110022
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุนาโน
ปีการศึกษา	2561
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เอียดเอื้อ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.นงนุช ชลคุป

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิกลงบนตัวรองรับคาร์บอนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันจากไบธูภาซีเพื่อสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล โดยศึกษาประสิทธิภาพของชนิดที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบโมโนเมทัลลิก (Fe, Co, Ni, Cu, Pb และ Bi) และไบเมทัลลิก (NiFe, NiCo, NiCu, NiPb และ NiBi) โดยทำการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และทำการกระตุ้นการเกิดรูพรุนด้วยเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 M แล้วทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการอิมเพกเนชันตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนพื้นผิวของตัวรองรับที่อัตราส่วน 5 wt% ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์สัณฐานและองค์ประกอบธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) และเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-ray : EDX) ศึกษาพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนด้วยการตรวจวัดการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนด้วยเครื่องบีอีที (Brunauer-Emmett-Teller: BET) ศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี X-Ray Diffraction (XRD) จากนั้นนำมาเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันในการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล โดยน้ำมันที่ได้ถูกนำมาตรวจสอบการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation stability) และองค์ประกอบน้ำมันด้วยเครื่อง Gas Chromatography with Flame Ionization Detector (GC-FID) โดยได้ผลการทดลองว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบไบเมทัลลิก NiCo มีการกระจายตัวและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด

คำสำคัญ: ซิวมวล, ตัวเร่งปฏิกิริยา, ตัวรองรับคาร์บอน, ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน

Special Project	Synthesis and characterization of monometallic and bimetallic catalysts supported nanoporous carbon and investigation of its catalytic performance in biodiesel synthesis
Student	Tripob Longprang
Student ID	58110022
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nanomaterial Engineering
Year	2018
Advisor	Asst. Prof. Dr. Apiluck Eiad-Ua
Co-Advisor	Dr. Nuwong Chollacoop

ABSTRACT

This research to preparation of monometallic and bimetallic catalysts on carbon support via hydrothermal carbonization process from Cattail leaves for synthesis of biodiesel fuel. This research studied the effect of different kinds of monometallic (Fe, Co, Ni, Cu, Pb, and Bi) and bimetallic (NiFe, NiCo, NiCu, NiPb, and NiBi). Metal catalysts prepared by used hydrothermal temperature at 200 °C for 12 h. The 4 M of KOH was used for activated porosity of carbon support then carbonization at 900 °C for 2 h. Metal catalysts were loaded on to the surface of carbon support by wet impregnation process in 5 wt% ratio of metal/support. The samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray (EDX), Nitrogen sorption, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD) were employed to characterize morphology, specific area (S_{BET}), surface functional groups and crystallinity respectively. Biodiesel upgrading by used metal catalysts were characterized in cold flow property by cloud point analyzer, oxidation stability by Oxidation apparatus and composition of biodiesel by Gas Chromatography - Flame Ionization Detector (GC-FID). The results indicated that the catalysts composed with nickel have a good distribution property. The NiCo catalyst has strongest catalyst activity to the partial hydrogenation in synthesis of biodiesel.

กิตติกรรมประกาศ

สำหรับความสำเร็จของวิทยานิพนธ์ในวิชาโครงการพิเศษฉบับนี้ ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ผศ.ดร.อภิสิทธิ์ เอียดเอื้อ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร.นวงศ์ ชลคุป ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่กรุณาให้ความดูแล มอบความรู้และชี้แนวทาง ตลอดจนสนับสนุนในทุกๆด้าน ในการทำวิจัยและวิทยานิพนธ์ และขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.ทศพล เมลืองนนท์ ประธานกรรมการสอบ และ ผศ.ดร.สุธี ชูดีไพจิตร กรรมการสอบโครงการพิเศษ ที่ให้ความกรุณาตรวจสอบความบกพร่อง และประเมินผลสำเร็จของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ นางสาวปานชีวา อุดมทรัพย์ และนายปฐมพงษ์ เจนไธสง ที่คอยดูแลให้คำปรึกษาเกี่ยวกับการดำเนินงานวิจัยการใช้เครื่องมือ รวมถึงระเบียบวิธีและเครื่องมือในการวิเคราะห์ผลวิจัยตลอดการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณโครงการสร้างปัญญาวิทย์ ผลิตนักเทคโนโลยี (Young Scientist and Technologist Programme, YSTP) ที่สนับสนุนทุนวิจัยสำหรับวิทยานิพนธ์ วิทยานิพนธ์ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง ห้องปฏิบัติการนาโนพอร์รัสคาร์บอน และศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติที่เอื้อเพื่อเครื่องมือ อุปกรณ์ และสถานที่ในการทำวิจัยในครั้งนี้

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณมารดา และครอบครัว ที่คอยให้กำลังใจและส่งเสริมผลักดันในด้านการศึกษาจนทำให้ผู้วิจัยทำเป้าหมายในการจัดทำวิทยานิพนธ์และการศึกษาได้สำเร็จ ลุล่วง และขอกราบขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่คอยอบรมสั่งสอนและมอบแนวคิดที่ทำให้เกิดการพัฒนาดตนเองในหลากหลายด้านจนสามารถนำความรู้ที่ได้มาประยุกต์ต่อยอดกับงานวิจัยนี้ได้ และหวังเป็นอย่างยิ่งว่าเนื้อความในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่สนใจเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ต่อไปในอนาคต

ไทรภพ หลงปรางค์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	X
สารบัญรูป.....	XI
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	3
1.3 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	4
1.4 สมมุติฐานงานวิจัย.....	5
1.5 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย.....	5
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	6
2.1 รูปถ่าย.....	6
2.1.1 แหล่งที่พบ	6
2.1.2 ลักษณะทั่วไปของรูปถ่าย.....	6
2.1.3 การขยายพันธุ์.....	7
2.1.4 ประโยชน์	7
2.2 ชีวมวล.....	8
2.2.1 องค์ประกอบทั่วไปของสารชีวมวล.....	9
2.2.2 องค์ประกอบเชิงปริมาณ (Proximate analysis).....	12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	13
2.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยา	14
2.3.2 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล	15
2.4 กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization)	17
2.4.1 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน	18
2.5 การกระตุ้น	19
2.5.1 การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation)	19
2.5.2 การกระตุ้นด้วยสารเคมี (Chemical activation)	20
2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับ	20
2.6.1 การตกตะกอน	20
2.6.2 การดูดซับ	21
2.6.3 การแลกเปลี่ยนไอออน	21
2.6.4 การเคลือบโลหะโดยวิธีฝังตัว	21
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา	23
2.7.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	24
2.8 การดูดซับ	26
2.8.1 การดูดซับทางกายภาพ	26
2.8.2 การดูดซับทางเคมี	27
2.9 การจำแนกรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC	27
2.9.1 ประเภทรูพรุน	27
2.9.2 ไอโซเทอมการดูดซับ	28
2.10 เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)	31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.10.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ	31
2.10.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง	32
2.11 น้ำมันไบโอดีเซล.....	35
2.11.1 กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล	36
2.11.2 เปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่างน้ำมันไบโอดีเซลกับดีเซล	36
2.11.3 คุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซล	37
2.11.4 คุณภาพไบโอดีเซลที่มีผลต่อเครื่องยนต์	38
2.12 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซล.....	41
2.12.1 ปฏิริยาไฮโดรจีเนชัน.....	41
2.12.2 ปฏิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน.....	42
2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	43
2.14 เทคนิคและเครื่องมือวัด	46
2.14.1 ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....	46
2.14.2 ศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์ (X-ray Diffraction, XRD).....	50
2.14.3 การวัดพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุนโดยวิธีบีอีที (BET).....	52
2.14.4 ศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปก โทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR).....	56
2.14.5 ศึกษาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันทั้งหมด (Fatty acids methylester) ด้วย เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนซ์ดีเทคเตอร์ (Gas Chromatograph-Flame Ionization Detector, GC-FID).....	58

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.14.6 ศึกษาคุณสมบัติความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันไบโอดีเซล (Oxidation stability) ด้วย Rancimat.....	63
2.14.7 ศึกษาคุณสมบัติการต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำของน้ำมันไบโอดีเซล (Cold flow property).....	73
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	66
3.1 การศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนจากไบรูปถาชี.....	66
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	67
3.2.1 อุปกรณ์.....	67
3.2.2 วัสดุและสารเคมี.....	67
3.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์.....	68
3.3 การเตรียมไบรูปถาชี.....	70
3.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	70
3.5 การตรวจวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ.....	71
3.5.1 สัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....	71
3.5.2 ศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD).....	71
3.5.3 ศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR).....	72
3.5.4 ศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	72
3.5.5 ศึกษาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty Acid Methyl Ester, FAME) ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography with Flame Ionize Detector, GC-FID).....	72

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.5.6 เพื่อศึกษาสมบัติความเสถียรต่อการออกซิเดชัน (Oxidation stability) ด้วยเครื่อง Rancimat.....	73
3.5.7 เพื่อศึกษาสมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ด้วยเครื่อง Automatic cloud point.....	73
3.6 ทดสอบการเร่งปฏิกิริยา	73
3.6.1 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนต่อการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียล-ไฮโดรจีเนชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล.....	74
3.6.2 การวิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำปฏิกิริยาพาร์เซียล-ไฮโดรจีเนชันโดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์.....	74
3.6.3 การวิเคราะห์สมบัติความเสถียรต่อการออกซิเดชัน (Oxidation stability) ของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำพาร์เซียล-ไฮโดรจีเนชัน.....	74
3.6.4 การวิเคราะห์สมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำพาร์เซียล-ไฮโดรจีเนชัน.....	75
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	76
4.1 การศึกษาการมวลของตัวรองรับเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยา.....	76
4.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Functional group)	77
4.3 การศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (Crystallinity).....	79
4.4 การศึกษาสัณฐานบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface morphology).....	80
4.5 การศึกษาความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Porosity).....	84
4.6 การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียล-ไฮโดรจีเนชันน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิกบนตัวรองรับ.....	85
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ	89

5.1 สรุปผลการดำเนินงาน	89
------------------------------	----

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่น การค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและข้อมูลอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	90
บรรณานุกรม.....	91
ภาคผนวก.....	97
ประวัติผู้เขียน.....	120



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	4
2.1 การดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ	27
2.2 ไอโซเทอมการดูดซับ.....	29
2.3 คุณภาพไบโอดีเซลที่มีผลต่อเครื่องยนต์	38
2.4 องค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์กรดไขมัน.....	63
4.1 ตารางแสดงหมู่ฟังก์ชันของตัวรองรับคาร์บอน.....	79
4.2 พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยเบส โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์.....	85
4.3 องค์ประกอบและคุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลก่อนและหลังทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดร จีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิกบนตัวรองรับคาร์บอน.....	88

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ลักษณะของรูปถ่าย.....	6
2.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส.....	10
2.3 โครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลส.....	10
2.4 โครงสร้างทางเคมีของลิกนิน.....	11
2.5 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ.....	32
2.6 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	32
2.7 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ.....	33
2.8 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์เบดคงที่.....	34
2.9 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด.....	34
2.10 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง.....	35
2.11 ปฏิกริยารวมของการเกิดเมทิลเอสเทอร์.....	36
2.12 ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชัน.....	41
2.13 ปฏิกริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน.....	43
2.14 ประเภทของอิเล็กทรอนิกส์.....	48
2.15 องค์ประกอบของกล่องจุลทรรศน์อิเล็กทรอนิกส์แบบส่องกราด.....	49
2.16 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก.....	51
2.17 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ.....	53
2.18 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ.....	53
2.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์.....	54
2.20 องค์ประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	57
2.21 ส่วนประกอบเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนซ์ดีเทคเตอร์.....	59
2.22 ส่วนประกอบเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.23 ส่วนประกอบเฟลมไอออนไนซ์ดีเทคเตอร์	62
2.24 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบเมทิลเอสเทอร์กรดไขมัน	62
3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการวิจัย	69
4.1 ผลได้ร้อยละของไบรูปถาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน	76
4.2 กราฟ FTIR ของตัวรองรับคาร์บอนจากไบรูปถาษีที่สังเคราะห์จากกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน	77
4.3 กราฟ FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับที่สังเคราะห์จากกระบวนการ ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน	77
4.4 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมโนเมทัลลิกและ ไบเมทัลลิกในอัตราส่วน 5% บนตัวรองรับคาร์บอน	79
4.5 ภาพ SEM (กำลังขยาย 2500x) ลักษณะพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน	80
4.6 ภาพ SEM และ EDX (กำลังขยาย 2500x) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมโนเมทัลลิกบนพื้นผิว ตัวรองรับคาร์บอน	81
4.7 ภาพ SEM และ EDX (กำลังขยาย 2500x) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกบนพื้นผิว ตัวรองรับคาร์บอน	83
4.8 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของไบรูปถาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน และกระตุ้นการเกิดรูพรุนด้วยเบส KOH	84

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัญหาน้ำมันเชื้อเพลิงเป็นปัญหาหลักที่มีความสำคัญอย่างมากของประเทศไทย ซึ่งปัจจุบันประเทศไทยใช้แหล่งพลังงานจากธรรมชาติหรือปิโตรเลียมเป็นหลักและเป็นแหล่งพลังงานที่มีจำกัด ปริมาณของแหล่งปิโตรเลียมที่ลดน้อยลงสวนทางกับความต้องการในการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มากขึ้น จึงเกิดวิกฤตการณ์ทางด้านพลังงานที่เกิดความขาดแคลน ทำให้ต้องอาศัยการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงจากต่างประเทศหรือแหล่งพลังงานจากแหล่งอื่น ทำให้เชื้อเพลิงทดแทนเริ่มเป็นที่ยอมรับและมีบทบาทสำคัญต่อระบบพลังงานของประเทศ ประเทศไทยนับว่าเป็นศูนย์กลางขนาดใหญ่ทางด้านเกษตรในแถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ทำให้มีกากของเสียในการเกษตรในปริมาณมาก จึงมีการนำของเสียทางการเกษตรเหล่านี้มาทำให้เกิดประโยชน์โดยสามารถนำมาสังเคราะห์เป็นแหล่งพลังงานทดแทนชนิดหนึ่งหรือน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งน้ำมันไบโอดีเซลนี้สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบซึ่งหาได้ง่ายตามท้องถิ่นเช่น กากถั่วเหลือง ปาล์ม และสบู่ดำ เป็นต้น เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในเครื่องยนต์ดีเซล ซึ่งนับเป็นทางเลือกอย่างหนึ่งที่ทำให้เกิดเสถียรภาพทางด้านพลังงานของประเทศ อีกทั้งยังเป็นการลดการนำเข้าน้ำมัน และเป็นการส่งเสริมเศรษฐกิจทางด้านเกษตรให้แก่ประเทศ

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นการนำน้ำมันพืชกับน้ำมันดีเซลมาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันพืชที่มีขนาดใหญ่ให้เป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester, FAME) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลและสามารถนำไปใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลทั่วไปได้ อย่างไรก็ตามไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Poly unsaturated FAME) ที่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ส่งผลให้มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้น้ำมันดีเซลมีความหนืดและความเป็นกรดเมื่อสัมผัสกับบรรยากาศ ส่งผลให้ไบโอดีเซลมีคุณภาพลดลงเมื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์ทำให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนเครื่องยนต์ ต่อมามีการแก้ไขปัญหาดังกล่าวโดยการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) เพื่อลดปริมาณของกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Poly unsaturated FAME) ของน้ำมันไบโอดีเซล โดยปฏิกิริยานี้เป็นการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในโครงสร้างเพื่อเปลี่ยนกรดไขมันไม่อิ่มตัวให้กลายเป็นกรดไขมันอิ่มตัวเพื่อลดปัญหาการหนืดเมื่อสัมผัสกับอากาศ อย่างไรก็ตาม ไบโอดีเซลที่มีกรดไขมันอิ่มตัวมากเกินไปจะส่งผลต่อความสามารถในการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ของไบโอดีเซล ทำให้เมื่อนำไปใช้อาจเกิดปัญหาการอุดตันในชิ้นส่วนต่างๆ ของเครื่องยนต์ งานวิจัยนี้จึงมีการแก้ปัญหาเพื่อเพิ่มอายุการใช้งานของไบโอดีเซลให้มากขึ้น โดยการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำพาร์เซียมไฮโดรจีเนชันเพื่อควบคุมไม่ให้ปริมาณการเติมไฮโดรเจนในกรดไขมันไม่อิ่มตัวให้อยู่ในช่วงที่เหมาะสม ทำให้เกิดความสมดุลระหว่างความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและสมบัติต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ แต่ปฏิกิริยาพาร์เซียมไฮโดรจีเนชันจะต้องทำในสภาวะที่อุณหภูมิสูง ดังนั้น ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากเพื่อให้สามารถผลิตไปโอดีเซลได้อย่างมีประสิทธิภาพ [1]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันโดยทั่วไปคือตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) จะมีลักษณะเป็นของเหลวโดยเป็นเฟสเดียวกันกับสารที่เราต้องการเร่งปฏิกิริยา จึงมีข้อเสียคือแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ยากทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำ ทำให้ต้องอาศัยกระบวนการทำความสะอาดผลิตภัณฑ์ซึ่งก่อให้เกิดน้ำเสียในปริมาณมาก จึงนิยมใช้แล้วทิ้งเกิดการสิ้นเปลืองตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยปัญหาดังกล่าว เราจึงได้ทำการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะของแข็งหรือตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) โดยสังเคราะห์ลงบนวัสดุรองรับเพื่อให้สะดวกในการใช้งานและยังสามารถแยกออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำได้ อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาขึ้นต้องมีราคาที่ไม่สูงนัก เพื่อเป็นการลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลเพื่อที่จะสามารถแข่งขันกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมได้ และมีประสิทธิภาพสูงในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล [2] นอกจากนี้ ตัวของวัสดุรองรับก็มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาอย่างมากเนื่องจากผลของขนาดและความเป็นรูพรุนของตัววัสดุรองรับ ตัวรองรับที่ได้รับความนิยมในการศึกษาและการใช้งานในปัจจุบัน ได้แก่ ซิลิกา และอลูมินา โดยมีคุณสมบัติของตัวรองรับและอันตรกิริยาต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะค่อนข้างต่ำ ส่งผลให้มีการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ลดลงตามไปด้วย ทำให้จำนวนบริเวณพื้นที่ที่ทำปฏิกิริยา (Active site) ลดลง นอกจากนี้ตัวรองรับประเภทนี้มีราคาที่สูงและการสังเคราะห์ตัวรองรับที่เป็นสารจำพวกสารอนินทรีย์มีขั้นตอนในการสังเคราะห์ที่ยุ่งยากและไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [3] เพื่อเป็นการแก้ไขปัญหาดังกล่าว ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับที่เป็นคาร์บอนที่ได้จากสารชีวมวล ที่มีคุณสมบัติที่ยึดหยุ่นในการทำปฏิกิริยาและง่ายต่อกระบวนการสังเคราะห์ อีกทั้งยังมีพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ที่สูง

งานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกและโมโนเมทัลลิกบนวัสดุรองรับคาร์บอน โดยชีวมวลที่สนใจสังเคราะห์เป็นวัสดุรองรับคือไบโอรูตาชี เนื่องจากต้นรูตาชีเป็นวัชพืชในแหล่งน้ำที่สามารถขยายพันธุ์และเจริญเติบโตได้รวดเร็วและเป็นอุปสรรคต่อการไหลของน้ำ เมื่อตายลงก่อให้เกิดการเน่าเสียของแหล่งน้ำ การกำจัดวัชพืชนิคมนี้ทำได้ค่อนข้างยาก ทำให้เกิดเป็นอุปสรรคต่อระบบชลประทาน อีกทั้งยังมีผลกระทบต่อเกษตรกรรม ซึ่งโดยปกติต้นรูตาชีจะพบได้ตาม หนอง คลอง บึง และอ่างเก็บน้ำ [4] ผู้วิจัยจึงคิดหาวิธีในการนำคุณสมบัติทางธรรมชาติของไบโอรูตาชีมาใช้ให้เกิดประโยชน์ อีกทั้งยังเป็นหนทางในการกำจัดวัชพืชโดยไม่ทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม และยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่ทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่เป็นจำนวนมาก โดยการนำไบโอรูตาชีมาสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอน เนื่องจากไบโอรูตาชีมีองค์ประกอบทางชีวภาพที่เอกลักษณะเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า เมื่อนุญตให้หายไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประกอบด้วยเอมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินซึ่งเป็นแหล่งของคาร์บอน สังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน และกระตุ้นด้วยวิธีทางเคมีเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนมากขึ้น เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการกระจายตัวบนตัวรองรับได้สูงขึ้น [5] นอกจากนี้ ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูล เช่น พาลาเดียม หรือโมลิบดีนัม ที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่สูงมาก แต่มีข้อเสียคือราคาแพง ในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาโลหะชนิดอื่นๆ เพื่อสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล เช่น นิกเกิล คอปเปอร์ โคบอลต์ เนื่องจากมีราคาที่ถูก เช่นเดียวกับประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับกลุ่มโลหะมีตระกูล ในงานวิจัยนี้จึงมีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดอื่นๆ ทั้งแบบโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิกของ นิกเกิล คอปเปอร์ โคบอลต์ เหล็ก ตะกั่ว ดีบุก และแมงกานีส เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับโลหะมีตระกูลในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลที่มีคุณภาพตามมาตรฐาน

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์วัสดุรองรับคาร์บอนจากไบรูปถาษี ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล คาร์บอนไนเซชัน และการกระตุ้นการเกิดรูพรุนด้วยวิธีการทางเคมี

1.2.2 เพื่อศึกษากระบวนการอิมเพร็กรเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมโนเมทัลลิกและ ไบเมทัลลิกลงบนวัสดุรองรับคาร์บอนจากไบรูปถาษี

1.2.3 เพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแต่ละชนิดในการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซิล-ไฮโดรจีเนชัน ในการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล

1.3 แผนการดำเนินงานวิจัย

ตารางที่ 1.1 แผนการดำเนินงานวิจัย

กิจกรรม	เดือน (2561)					เดือน (2562)				
	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.
1. ศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะด้วยวิธีการไฮโดเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ										
2. วางแผนการดำเนินงานวิจัยและศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล										
3. สังเคราะห์วัสดุรองรับคาร์บอน และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิก										
4. ศึกษาคุณลักษณะ/สมบัติทางกายภาพและเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงการวิเคราะห์สมบัติดังกล่าว										
5. ทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลโดยผ่านกระบวนการพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน และวิเคราะห์คุณสมบัติผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้										
6. สรุปผลการวิจัยพร้อมทั้งจัดทำเล่มปริญญานิพนธ์										

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ผ่านการยินยอมจากเจ้าของเอกสารอาจถือเป็นการละเมิดลิขสิทธิ์

1.4 สมมุติฐานงานวิจัย

1.4.1 ตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยเบส KOH จะทำให้มีรูพรุนเปิดกว้างขึ้นส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวได้เพิ่มขึ้นและมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้สูงขึ้น

1.4.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

1.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมนิเมทัลลิก

1.5 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้จำกัดขอบเขตของงานในส่วนของการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนจากไบธูปลาซีโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน และการอิมเพกเนชันตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนด้วยเครื่อง Rotary Evaporator เพื่อศึกษาการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน จากนั้นทำการศึกษานิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบไบเมทัลลิกและโมนิเมทัลลิกที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.6.1 สามารถนำไบธูปลาซีมาเป็นแหล่งคาร์บอนในการสังเคราะห์เป็นวัสดุรองรับจากชีวมวลได้

1.6.2 สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนจากชีวมวลได้

1.6.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีความยืดหยุ่นในการทำปฏิกิริยาและมีความจำเพาะกับกรดไขมันที่ต้องทำปฏิกิริยาทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น

1.6.4 สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น

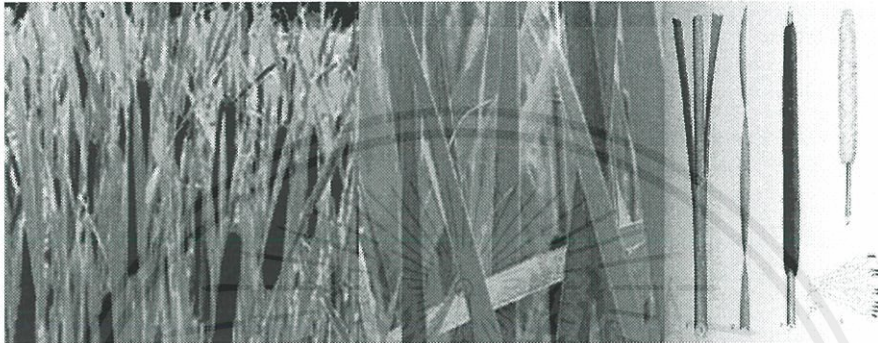
1.6.5 เป็นการเพิ่มมูลค่าให้แก่ทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่และยังสามารถลดจำนวนวัชพืชที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 ฐปถาษี



รูปที่ 2.1 ลักษณะของฐปถาษี [6]

ชื่อวิทยาศาสตร์ : *Typha angustifolia* L.

ชื่อท้องถิ่น : กกฐป กกข้าง เพื่อ ปรีอ หญ้าสลาบหลวง

ชื่อสามัญ : ฐปถาษี

วงศ์ : Typhaceae

สกุล : Typha

ชนิด : Angustifolia

2.1.1 แหล่งที่พบ

มีการกระจายพันธุ์ในประเทศไทยทั่วภูมิภาคทั้งบริเวณลุ่มน้ำจืดและลุ่มน้ำเค็ม มีแหล่งกำเนิดมาจากทวีปยุโรปและอเมริกา ปัจจุบันมีการขยายพันธุ์แพร่ไปทั่วโลก

2.1.2 ลักษณะทั่วไปของฐปถาษี

1. ใบฐปถาษี เป็นไม้เนื้ออ่อนใบแตกออกเป็นแผงสองแนวด้านข้าง เป็นพืชใบเดี่ยว โคนใบแผ่ออกเป็นกาบใบหนาหุ้มประกบกันไว้โดยใบแก่อยู่ด้านนอกหุ้มใบอ่อนไว้ด้านใน กาบใบด้านในมีลักษณะเป็นเมือกเหนียวใบบาวและเหนียว ใบมีลักษณะเป็นแถบแบนกว้าง 1.2-1.8 เซนติเมตร ยาว 1-2 เมตร จากภาพตัดขวางแผ่นใบด้านบนโค้งเล็กน้อยเพราะมีเซลล์หุ้มตัวคล้ายฟองน้ำหุ้มอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลางใบ ส่วนใบด้านล่างมีลักษณะแบน โครงสร้างของใบรูปไข่ประกอบด้วยเส้นใย เซลลูโลส 38.5% เฮมิเซลลูโลส 37.6% ลิกนิน 12.8% เถ้า 11.1% มีความชื้นประมาณ 70-80% [7]

2. ดอกรูปไข่ เป็นช่อแบบเชิงลด ลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกสีน้ำตาล ดอกมีจำนวนมากติดกันคล้ายรูปดอกใหญ่ ก้านช่อดอกกลม แข็ง มีแยกเพศก้านเดียวกัน ก้านช่อดอกเรียวยาวแข็งมีความสูงเกือบเท่าใบ แน่น สีน้ำตาล ดอกรูปประกอบด้วยเส้นใย 40% เซลลูโลส 63% เฮมิเซลลูโลส 8.7% ลิกนิน 9.6% เถ้า 2% ไซ 1.4% มีความชื้นประมาณ 8.9% [7]

ดอกเพศผู้ เป็นกลุ่มหลวมๆที่ปลายช่อ ยาว 15-30 เซนติเมตร มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางช่อประมาณ 0.2-0.7 เซนติเมตร และมีใบประดับประมาณ 1-3 ใบ ดอกย่อยมีเกสรเพศผู้ 2-3 อัน และมีขนรูปช้อน 3 เส้น

ดอกเพศเมีย อยู่ด้านล่าง ดอกย่อยอัดแน่น เป็นรูปทรงกระบอกมีความยาวประมาณ 5-30 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 เซนติเมตร รังไข่มีก้านยาวและขนสีขาวจำนวนมาก มักแยกออกจากดอกเพศผู้ด้วยส่วนของก้าน

3. ผล ผลมีขนาดเล็ก หลุดร่วงพร้อมก้านผล เมล็ดห้อยลงเป็นร้ว [7]

2.1.3 การขยายพันธุ์

ขยายพันธุ์โดยเมล็ดจะหลุดปลิวไปตามลม เมล็ดมีขนอ่อนนุ่ม มีการกระจายพันธุ์อยู่ทั่วโลกในเขตร้อนและเขตอบอุ่น สำหรับประเทศไทยสามารถพบได้ในทุกภูมิภาค ขึ้นตามบริเวณพื้นที่ชุ่มน้ำ

2.1.4 ประโยชน์

1. ยอดอ่อนใช้รับประทานได้ทั้งสดและทำให้สุก [6]
2. แบ่งที่ได้จากลำต้นใต้ดินและรากสามารถใช้บริโภคได้เช่นกัน [6]
3. ต้นรูปไข่ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติอาจนำมาใช้เป็นอาหารสำหรับสัตว์เลี้ยงหรือสัตว์เคี้ยวเอื้องได้ [6]
4. ใบรูปไข่มีความยาวและเหนียวจึงนิยมนำมาใช้มุงหลังคา และสามารถนำมาใช้สานตะกร้า ทำเสื่อ ทำเชือกได้ [6]
5. เส้นใยที่ได้จะมีสีขาวหรือสีน้ำตาลอ่อน สามารถนำมาใช้ทอเป็นผ้าเพื่อใช้สำหรับแทนฝ้ายหรือขนสัตว์ได้ [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. ดอกของต้นรูปฤาษีสามารถใช้กำจัดคราบน้ำมันได้เป็นอย่างดี โดยน้ำหนักของดอกต้นรูปฤาษี 100 กรัม สามารถช่วยกำจัดคราบน้ำมันได้มากกว่า 1 ลิตร [6]

7. ต้นรูปฤาษีสามารถช่วยบำบัดน้ำเสียตามแหล่งต่างๆ และสามารถเจริญเติบโตได้ดีแม้จะอาศัยอยู่ในแหล่งน้ำเสียตามชุมชนหรือตามแหล่งน้ำจากโรงงานต่างๆ และยังทำให้น้ำเสียในบริเวณนั้นมีคุณภาพที่ดีขึ้น มีศักยภาพในการลดค่าความเป็นกรดต่างของน้ำ ช่วยปรับเปลี่ยนสีของน้ำที่ไม่พึงประสงค์ให้จางลง และช่วยลดความเป็นพิษในน้ำได้ [6]

8. ต้นรูปฤาษีมีระบบรากที่ดี จึงช่วยป้องกันการพังทลายของดินตามชายน้ำได้ [6]

9. ชากของรูปฤาษีสามารถนำมาใช้เป็นวัสดุคลุมดินสำหรับไม้ยืนต้นตามสวนผลไม้ต่างๆ เพื่อช่วยลดการสูญเสียน้ำที่ระเหยออกจากผิวดิน และช่วยลดการชะล้างหน้าดินจากน้ำฝนได้ [6]

10. ต้นรูปฤาษีสามารถช่วยกำจัดไนโตรเจนจากน้ำเสียในที่ลุ่มต่อไร่ได้สูงถึง 400 กิโลกรัมต่อปี และยังช่วยลดเก็บกักธาตุโพแทสเซียมต่อไร่ได้สูงถึง 690 กิโลกรัมต่อปี จึงจัดเป็นพืชอีกชนิดหนึ่งที่อาจมีบทบาทเป็นพืชเศรษฐกิจได้ในอนาคต [6]

11. รูปฤาษีสามารถช่วยเพิ่มอินทรีย์วัตถุในดินได้ เพราะมีแร่ธาตุอาหารหลากหลายชนิด การไถกลบเศษซากของต้นรูปฤาษีก็เท่ากับเป็นการเพิ่มอินทรีย์วัตถุลงในดิน และจะเป็นประโยชน์แก่พืชที่ปลูกโดยตรง จึงเหมือนกับการทำปุ๋ยพืชสดโดยการไถกลบดิน [6]

12. ใช้สำหรับเป็นเชื้อเพลิง โดยต้นรูปฤาษีมีปริมาณของโปรตีนและคาร์โบไฮเดรตค่อนข้างสูง กากที่เหลือจากการสกัดเอาโปรตีนและคาร์โบไฮเดรตออกแล้วใช้แบคทีเรียที่ไม่ใช้ออกซิเจนย่อย จะให้แก๊สมีเทนซึ่งใช้สำหรับเป็นเชื้อเพลิงได้ [6]

2.2 ชีวมวล

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีผลผลิตทางการเกษตรหลายชนิด เช่น ข้าว น้ำตาล มันสำปะหลัง ยางพารา และน้ำมันปาล์ม เป็นต้น ชีวมวล เป็นสารอินทรีย์ทั่วไปจากธรรมชาติ ที่จะสะสมพลังงานเก็บเอาไว้ภายในตัวของมันเอง เนื่องจากพืชต้องอาศัยแสงอาทิตย์และคาร์บอนไดออกไซด์ในการสังเคราะห์แสงและเจริญเติบโต โดยพลังงานแสงอาทิตย์จะถูกนำมาเป็นแหล่งพลังงานให้แก่พืชในการสังเคราะห์แป้งและน้ำตาลแล้วกักเก็บไว้ตามส่วนต่างๆ ของพืช ดังนั้นเมื่อนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงจะได้พลังงานออกมาจากนั้นเปลี่ยนแปลงสภาพเป็นของแข็งในรูปแบบของถ่านและสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ตัวอย่างของสารอินทรีย์เหล่านี้ เช่น เศษหญ้า เศษไม้ เศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรหรือจากอุตสาหกรรม เช่น ชีลื้อย ฟาง แกลบ ชานอ้อย เป็นต้น [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.1 องค์ประกอบทั่วไปของสารชีวมวล

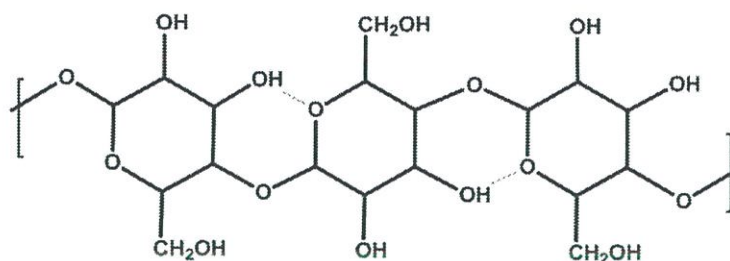
ชีวมวลเป็นสารผสมของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ซึ่งพบในปริมาณน้อย ชีวมวลมีองค์ประกอบหลักคือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และสารสกัด ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของวัสดุ ลิกโนเซลลูโลส โดยโครงสร้างส่วนใหญ่จะประกอบด้วยน้ำตาลและโพลิเมอร์ของน้ำตาลซึ่งเรียกว่า พอลิแซคคาไรด์ (Polysaccharide) ปริมาณขององค์ประกอบในชีวมวลแต่ละชนิดจะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล ชนิดของเนื้อเยื่อ และสภาวะการเจริญเติบโตของพืช ซึ่งชีวมวลมีปริมาณ ออกซิเจนสูงเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงฟอสซิล โดยปกติน้ำหนักชีวมวลแห้งประกอบด้วย 30-40% ของ ออกซิเจน 30-60% ของคาร์บอน และ 5-6% ของไฮโดรเจนขึ้นอยู่กับปริมาณเถ้า ส่วนไนโตรเจน กำมะถัน และคลอรีนมีปริมาณน้อยกว่า 1% ของชีวมวลและสามารถพบได้ในโครงสร้างของชีวมวล บางชนิด องค์ประกอบของชีวมวลมีการลดลงตามลำดับดังนี้คือ คาร์บอน ออกซิเจน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน แคลเซียม โพแทสเซียม ซิลิกอน แมกนีเซียม และอลูมิเนียม ซึ่งสารประกอบอนินทรีย์ของชีวมวลจะพบในเถ้า ส่วนชีวมวลที่เป็นคาร์โบไฮเดรตประกอบด้วยเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส ในขณะที่ส่วนที่ไม่ใช่คาร์โบไฮเดรตประกอบด้วยลิกนิน โดยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสให้ความแข็งแรงเชิงโครงสร้างและเชิงกลของพืช ส่วนลิกนินซึ่งไม่ใช่คาร์โบไฮเดรตจะรักษาเสถียรภาพของโครงสร้างเหล่านี้ [9]

2.2.1.1 เซลลูโลส (Cellulose)

เซลลูโลส (Cellulose) เป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีมากที่สุดในเซลล์พืช และเป็นส่วนที่สำคัญของผนังเซลล์ มีหน้าที่ช่วยเสริมโครงสร้างความแข็งแรงให้แก่พืช โดยปกติเซลลูโลสมักไม่อยู่ในรูปอิสระแต่จะรวมอยู่กับลิกนิน (Lignin) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) เพนโตแซน (Pentosan) กัม (Gum) แทนนิน (Tannin) ไขมัน (Lipid) และสารเกิดสี (Coloring matter) เป็นต้น มีโครงสร้างเป็นผลึกและด้านทานต่อกรดและด่าง เซลลูโลสมีสูตรโมเลกุลทั่วไป คือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ และเป็น โพลีแซคคาไรด์สายโซ่ยาวที่มีดีกรีโพลิเมอร์ไรซ์สูงประมาณ 10,000 มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (ประมาณ 500,000) และถูกสร้างขึ้นโดยการเชื่อมต่อกัน β -1,4 glycosidic ของหน่วย D-glucopyranose เซลลูโลสเป็นสารที่ไม่ละลายในน้ำที่อุณหภูมิห้อง แต่สามารถละลายได้บางส่วนที่อุณหภูมิ 302 องศาเซลเซียส และสามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียสภายใต้สภาวะวิกฤติของน้ำ เนื่องจากโครงสร้างของเส้นใยเกิดขึ้นจากพันธะไฮโดรเจน เซลลูโลสมีคุณสมบัติไม่ละลายในน้ำ สารอินทรีย์ และสารละลายเบสอ่อนหรือกรดอ่อน แต่สามารถละลายได้ดีในกรดแก่หรือด่างแก่

รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างเซลลูโลส [9]

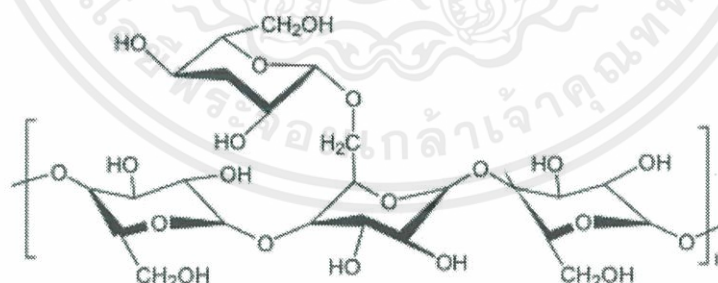
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส [10]

2.2.1.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) เกิดขึ้นในชีวมวลประมาณ 20–30% ซึ่งเป็นเฮเทอโรพอลิแซ็กคาไรด์แบบอสัณฐานและมีดีกรีต่ำกว่าเซลลูโลส ซึ่งเกิดจากโซ่กิ่งที่มีดีกรีสูงโซ่ตรงประกอบด้วยส่วนประกอบส่วนใหญ่ของไซแลนและกลูโคแมนแนนจัดเป็นเฮมิเซลลูโลส โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสจะมีความแตกต่างกันขึ้นอยู่กับแหล่งชีวมวลโดยส่วนใหญ่ประกอบด้วย D-glucopyranose, D-galactopyranose, D-mannopyranose monomers, L-arabinofuranose และ D-xylopyranose monomers เฮมิเซลลูโลสมีดีกรีโพลิเมอร์ไรซ์ประมาณ 100-200 น้ำตาลต่อโมเลกุลเฮมิเซลลูโลส โดยปกติปริมาณเฮมิเซลลูโลสในเนื้อไม้จะมากกว่าชีวมวลจากเกษตรกรรม เฮมิเซลลูโลสซึ่งเป็นพันธะไฮโดรเจนกับเซลลูโลส จากพันธะโคเวเลนต์กับลิกนิน และพันธะเอสเทอร์ที่มีหน่วยอะเซทิลและกรดไฮดรอกซีซินนามิก เฮมิเซลลูโลสมีความเสถียรน้อยกว่าเซลลูโลสและสลายได้ง่ายเมื่อผ่านการบำบัดด้วยความร้อน [9]

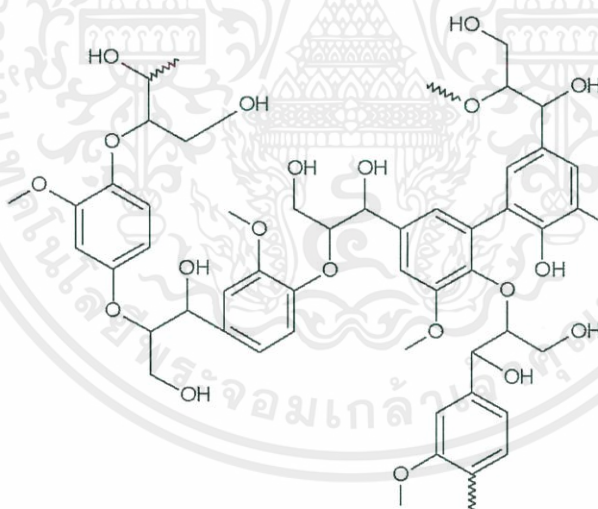


รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลส [10]

2.2.1.3 ลิกนิน

ลิกนิน (Lignin) เป็นส่วนประกอบที่สำคัญของเนื้อเยื่อพืชโดยพบในส่วนของผนังเซลล์ทำให้ผนังเซลล์พืชแข็งแรง เป็นสารประกอบโพลิเมอร์ที่พบในธรรมชาติที่มีความซับซ้อน และเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่ ลิกนินให้ความแข็งแรงเชิงกลแก่โครงสร้างพืชโดยการเชื่อมต่อกัน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างเส้นใย (สารเสริมแรง) กับผนังเซลล์ มักอยู่ร่วมกับกับเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเพื่อก่อให้เกิดชีวมวลลิกโนเซลลูโลส ลิกนินจากไม้เนื้ออ่อนสังเคราะห์จากอนุพันธ์ของโคนิเฟอร์ิลแอลกอฮอล์ ลิกนินจากไม้เนื้อแข็งสังเคราะห์จากอนุพันธ์ของแอลกอฮอล์ มีโคนิเฟอร์ิลแอลกอฮอล์และไซนาพิลแอลกอฮอล์เป็นหน่วยโมโนเมอร์ ลิกนินเป็นสารประกอบอะโรมาติกในหน่วยของฟีนิลโพรเพนที่มีหมู่ไฮดรอกซีและหมู่เมทิลส่วนใหญ่เชื่อมโยงกันโดยพันธะอีเทอร์ ลิกนินเกิดขึ้นในไม้เนื้อแข็ง 18-25% และไม้เนื้ออ่อน 25-35% ลิกนินเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างออสัญฐานและมีสมบัติไม่ชอบน้ำ มีความสามารถในการละลายน้ำต่ำมาก ลิกนินมีหน้าที่เสริมโครงสร้างของพืช ปกป้องโครงสร้างและเก็บพลังงาน ลิกนินเป็นเป็นตัวประสานพื้นฐานของเส้นใยพืชในไม้เนื้อแข็งประกอบด้วยเส้นใยที่ยึดกันแน่นดังนั้นจึงมีปริมาณของลิกนินสูงกว่าพืชที่มีเส้นใยยึดกันแบบหลวมๆ ลิกนินไม่สลายตัวทั้งในกรดและด่างแก่ สามารถทนต่อการสลายตัวทางธรรมชาติและการสลายตัวทางชีวภาพได้มากกว่าเมื่อเทียบกับองค์ประกอบอื่นในโครงสร้างพืช เนื่องจากพลังงานของลิกนินสูงกว่าเซลลูโลสและ เฮมิเซลลูโลส ดังนั้นลิกนินทำให้ชีวมวลมีค่าความร้อนที่สูงขึ้น โครงสร้างของลิกนินมีความสำคัญอย่างมากต่อผลผลิตในระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล สารประกอบฟีนอลกับหมู่เอทิลและเมทิลเป็นสารประกอบหลักที่เกิดจากการย่อยสลายลิกนิน [9]



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของลิกนิน [10]

2.2.1.4 สารสกัด

สารสกัดเป็นกลุ่มของสารเนื้อผสมซึ่งสามารถสกัดจากชีวมวลโดยใช้ตัวทำละลายมีขั้วและไม่มีขั้ว ซึ่งประกอบด้วยสารอินทรีย์ สารประกอบอนินทรีย์ รวมทั้งโปรตีน ไขมัน กรดไขมัน น้ำตาล ฟีนอล เทอร์พีน กรดเรซิน และเรซิน ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบเหล่านี้ ขึ้นกับชนิดของพืช ถึงแม้ว่าสารสกัดเป็นส่วนประกอบที่มีขนาดเล็กซึ่งโดยปกติจะมีน้ำหนักน้อยกว่า 2% ของน้ำหนักของชีวมวล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารสกัดเหล่านี้เป็นส่วนสำคัญในการสร้างลักษณะเฉพาะของพืช เช่น สี กลิ่น รส และความทนทาน สารสกัดสามารถจำแนกเป็นของเหลวที่ละลายได้ในน้ำ ตัวทำละลายโพลีอิน อีเทอร์หรือตัวทำละลาย อีเทอร์ ตามตัวทำละลายที่ใช้ในการแยกสารออก ไม้ล้มลุกมีปริมาณสารสกัดมากกว่าพืช ถั่วเหลือง ต้นข้าวโพดและอ้อยมีส่วนประกอบของสารสกัดสูง [9]

2.2.2 องค์ประกอบเชิงปริมาณ (Proximate analysis)

องค์ประกอบเชิงปริมาณ (Proximate analysis) ของชีวมวลประกอบไปด้วยความชื้น (Moisture) เถ้า (Ash) ไอรอะเหย (Volatile matter) และคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) คำนวณได้จากสมการ 2.1

2.2.2.1 ความชื้น (Moisture)

ปริมาณความชื้นในชีวมวลเป็นคุณสมบัติที่สำคัญมากในการนำชีวมวลไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ถ้าชีวมวลมีปริมาณความชื้นมากจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ลดลงเป็นอย่างมาก ปริมาณความชื้นในชีวมวลวิเคราะห์ได้จากน้ำหนักที่หายไปหลังการอบชีวมวลให้แห้งที่อุณหภูมิ 105–110 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปจะทำการอบชีวมวลในเตาอบไฟฟ้าจนกว่าชีวมวลจะแห้งหรือน้ำหนักของชีวมวลคงที่ โดยน้ำหรือความชื้นจะระเหยออกจากชีวมวลระหว่างที่ทำการอบแห้ง โดยปริมาณความชื้นในชีวมวลจะขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล ปริมาณความชื้นในชีวมวลประเภทไม้มีตั้งแต่ร้อยละ 25–65 ในขณะที่ถ้าเป็นชีวมวลประเภทกากตะกอนจากการบำบัดน้ำเสีย (Sludge) จะมีปริมาณความชื้นมากกว่าร้อยละ 90 [11]

2.2.2.2 ปริมาณเถ้า (Ash)

ปริมาณเถ้าในชีวมวลเป็นคุณสมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งในการนำชีวมวลไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ถ้าชีวมวลมีปริมาณเถ้ามากจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ลดลง ปริมาณเถ้าในชีวมวลวิเคราะห์ได้จากน้ำหนักที่เหลืออยู่จากการเผาไหม้ชีวมวลภายใต้บรรยากาศอากาศที่อุณหภูมิ 575 องศาเซลเซียส เป็นเวลาไม่น้อยกว่า 3 ชั่วโมง ส่วนประกอบอินทรีย์ในชีวมวลจะถูกเผาไหม้สมบูรณ์กลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ในขณะที่ส่วนประกอบอินทรีย์ในชีวมวลจะถูกออกซิไดซ์กลายเป็นสารประกอบออกไซด์เรียกว่าเถ้า [11]

2.2.2.3 ปริมาณไอรอะเหย (Volatile Matter)

ปริมาณไอรอะเหยในชีวมวลเป็นน้ำหนักที่หายไปหลังจากการให้ความร้อนแก่ชีวมวลภายใต้สภาวะที่กำหนด คือ อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที หรือจนกว่าน้ำหนักจะคงที่โดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไม่ให้ชีวมวลสัมผัสกับอากาศ ไอระเหยจะเกิดขึ้นจากการกลั่นสลายด้วยความร้อนหรือไพโรไลซิส (Pyrolysis) [11]

2.2.2.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

ปริมาณคาร์บอนคงตัวเป็นส่วนที่เสถียรของโครงสร้างชีวมวลหลังจากการให้ความร้อนแก่ชีวมวลที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยธาตุคาร์บอน ปริมาณคาร์บอนคงตัวคำนวณได้จากผลต่างดังสมการต่อไปนี้ [11]

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

เมื่อ	%FC	หมายถึง ปริมาณคาร์บอนคงตัว
	%M	หมายถึง ความชื้น
	%A	หมายถึง ปริมาณเถ้า
	%VM	หมายถึง ปริมาณไอระเหย

2.3 กระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเป็นกระบวนการแปรรูปทางเคมีที่สำคัญที่ใช้ในการแปลงชีวมวลเป็นผลิตภัณฑ์ของแข็ง หรือ ไฮโดรชาร์ ไฮโดรเทอร์มัลเป็นกระบวนการคายความร้อนที่ช่วยลดปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนของวัตถุดิบชีวมวล โดยใช้น้ำเป็นตัวทำปฏิกิริยาเพื่อสลายตัวสารคาร์โบไฮเดรต(Carbohydrates) เนื่องจากองค์ประกอบของชีวมวลจะมีความเสถียรน้อยลงเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะอึมตัวไปด้วยน้ำ โดยจะทำปฏิกิริยาภายใต้ความร้อนและความดัน อุณหภูมิที่ใช้อยู่ระหว่าง 140-220 °Cmin⁻¹ ในถึงปฏิกิริยาที่ปิดสนิทจะได้วัสดุคล้ายคาร์บอนภายใต้สภาวะการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ไม่รุนแรง โดยเวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นๆไปจนถึงหลายชั่วโมง ที่ความดันประมาณ 10 บาร์ โดยปกติการย่อยสลายชีวมวลจะเริ่มต้นที่อุณหภูมิประมาณ 180 องศาเซลเซียส ซึ่งความรุนแรงของปฏิกิริยามีผลมาจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณคาร์บอนสูงขึ้น [12] ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ได้แก่ ของแข็ง (ไฮโดรชาร์) สารละลายของเหลว และก๊าซ (ประมาณ 10% โดยน้ำหนักของวัตถุดิบ) คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ไฮโดรชาร์ที่เกิดขึ้นจะมีปริมาณคาร์บอนคงที่เพิ่มขึ้น มีความเป็นเนื้อเดียวกัน มีสมบัติไม่ชอบน้ำ และมีความสามารถในการดูดซับความชื้นลดลง [13]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยา

2.3.1.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เป็นการให้โมเลกุลของน้ำ (H_2O) ไปทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างเช่น ชีวมวล เป็นต้น โดยโมเลกุลของน้ำจะเข้าไปทำลายพันธะ (Break bond) ของลิกนิน เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส ซึ่งเป็นส่วนประกอบในชีวมวล จากพันธะที่ต่อกันเป็นสายโซ่ยาว (โมเลกุลขนาดใหญ่) ก็จะเกิดการแยกเป็นสายโซ่สั้นหรือโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง [14]

2.3.1.2 ปฏิกิริยาไฮเดรชัน

ปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) เป็นการกำจัดโมเลกุลของน้ำ (H_2O) ออกระหว่างไฮโดรเทอร์มัล ส่งผลให้มีปริมาณคาร์บอน (Carbon content, %C) มากขึ้น หรืออีกในแง่หนึ่งคือเป็นการกำจัดออกซิเจนในรูปของน้ำ โดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ในช่วงที่เกิดไฮโดรเทอร์มัล อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันจะสูงกว่าดีคาร์บอกซิเลชันมาก [14]

2.3.1.3 ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน

ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) เป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่จะกำจัดกลุ่มคาร์บอกซิลออกจากสารประกอบและปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) โดยปกติดีคาร์บอกซิเลชัน หมายถึงปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิกเอาอะตอมของคาร์บอนออกจากสายโซ่คาร์บอน เป็นปฏิกิริยาเคมีย้อนกลับของครั้งแรกในการสังเคราะห์แสงเรียกว่าคาร์บอกซิเลชัน ซึ่งเป็นการเติมคาร์บอนไดออกไซด์ลงในสารประกอบ [14]

2.3.1.4 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) เป็นการรวมตัวกันของโมเลกุลที่มีขนาดเล็กหรือพันธะสั้นๆ (ซึ่งยังไม่เสถียร) เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีความเสถียรมากขึ้น [14]

2.3.1.5 ปฏิกิริยาการควบแน่น

ปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) ปฏิกิริยาการควบแน่นเป็นปฏิกิริยาทางเคมีที่โมเลกุลสองตัวซึ่งมักทำงานกลุ่มรวมกันเพื่อสร้างโมเลกุลที่ใหญ่กว่า แต่โดยทั่วไปในปฏิกิริยาทางชีววิทยาเป็นการควบแน่นที่เกิดจากการผลิตน้ำเป็นผลพลอยได้ [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.1.6 ปฏิกริยาอะโรมาไทเซชัน

ปฏิกริยาอะโรมาไทเซชัน (Aromatization) เป็นการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โഴ้ตรงเป็นโซ้กิ่ง หรือการเปลี่ยนไฮโดรคาร์บอนแบบวงเป็นสารประกอบอะโรมาติกโดยใช้ความร้อน และตัวเร่งปฏิกริยา [14]

2.3.2 ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล

2.3.2.1 อุณหภูมิ

อัตราการเกิดปฏิกริยาไฮโดรเทอร์มัลขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเป็นปัจจัยหลักและมีอิทธิพลกับปฏิกริยาการย่อยสลายพันธะของชีวมวล เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำให้ประสิทธิภาพของการแปลงชีวมวลเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีพลังงานในการทำลายพันธะของชีวมวล นอกจากนี้อุณหภูมิที่สูงขึ้นระหว่างกระบวนการของไฮโดรเทอร์มัลช่วยเพิ่มอะโรมาติกของโครงสร้างคาร์บอน โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งจะเกิดขึ้นมากที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส และในช่วงอุณหภูมิปานกลาง 250-350 องศาเซลเซียส ทำให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งลดลง และในขณะที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส ทำให้ผลผลิตของแข็งลดลงเป็นอย่างมากเนื่องจากปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนลดลง ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ก๊าซมากขึ้น นอกจากนี้ อุณหภูมิยังส่งผลทางอ้อมต่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เนื่องจากทำให้น้ำมีความหนืดลดลงซึ่งช่วยให้โมเลกุลของน้ำแพร่เข้าไปทำลายโครงสร้างชีวมวลส่งผลให้ชีวมวลมีการสลายตัวเพิ่มขึ้น โดยอิทธิพลของความดันต่อปฏิกริยามีความสำคัญน้อยเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ [15]

2.3.2.2 เวลา

เวลาในการทำปฏิกริยามีบทบาทสำคัญในการกำหนดขอบเขต การทำปฏิกริยาไฮโดรเทอร์มัลเป็นปฏิกริยาช้า โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลจะใช้เวลาแตกต่างกันไปในช่วงหลายนาที่หรือ 2-3 วัน ซึ่งเวลาในการทำปฏิกริยาจะมีผลต่อปฏิกริยาไฮโดรไลซิสเฉพาะช่วงเวลาหนึ่งเท่านั้น ถ้าเกินกว่านี้ จะไม่มีผลกระทบใดๆต่อกระบวนการ โดยทั่วไปปริมาณผลิตภัณฑ์ของแข็งจะมากขึ้นถ้าใช้เวลาในการทำปฏิกริยาเวลาที่เกิดปฏิกริยายาวนานขึ้น โดยระยะเวลาในการทำปฏิกริยาจะเป็นตัวกำหนดองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยรวม ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตการไฮโดรไลซิสและอัตราการย่อยสลายของชีวมวลจะค่อนข้างเร็ว ดังนั้นเวลาในการทำปฏิกริยาจะสั้น และการใช้เวลาสั้นๆในการทำปฏิกริยาไฮโดรเทอร์มัลจะได้ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงที่เป็นของแข็งที่มีค่าความร้อนสูง เนื่องจากออกซิเจนที่มีอยู่ในชีวมวลถูกกำจัดออกไปหรือเป็นการไฮโดรไลซิสเอมิเซลลูโลส ดังนั้นเวลาในการทำปฏิกริยาที่สูงขึ้นจะเพิ่มการก่อตัวของรูพรุน ปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.2.3 ชนิดของชีวมวล

โครงสร้างและองค์ประกอบของชีวมวลมีความแตกต่างกันเนื่องจากมีความแตกต่างของสภาพแวดล้อมในการเจริญเติบโต และเวลาในการเจริญเติบโต ซึ่งส่วนประกอบหลักของชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยทั่วไปชีวมวลที่มีองค์ประกอบเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสสูงจะก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันมาก และชีวมวลที่มีองค์ประกอบลิกนินสูงจะให้ผลผลิตไฮโดรคาร์บอน เนื่องจากลิกนินสามารถย่อยสลายได้ยากและมีโครงสร้างที่ซับซ้อนส่งผลให้ยังคงเหลืออยู่ในโครงสร้างชีวมวล ภายใต้เงื่อนไขกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลของเซลลูโลสจะถูกไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส เฮมิเซลลูโลสที่ประมาณ 180 องศาเซลเซียส และลิกนินจะสลายตัวที่ประมาณ 200 องศาเซลเซียส ดังนั้นส่วนประกอบของลิกนินและเซลลูโลสในชีวมวลมีบทบาทสำคัญที่จะทำให้เกิดความพรุนของไฮโดรคาร์บอน [15]

2.3.2.4 ความดัน

ความดันเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อการย่อยสลายชีวมวลในกระบวนการไฮโดรไลซิสการย่อยสลายชีวมวลและอัตราการไฮโดรไลซิสสามารถควบคุมได้โดยการรักษาความดัน โดยความดันมีผลต่อความหนาแน่นของตัวทำละลาย ถ้าตัวทำละลายที่มีความหนาแน่นสูงการสลายตัวของชีวมวลจะมากขึ้น เนื่องจากตัวทำละลายสามารถแทรกซึมเข้าไปในโครงสร้างชีวมวลได้ทั่วถึง อย่างไรก็ตามในสถานะเหนือวิกฤตความดันจะมีอิทธิพลน้อยมากต่อผลิตภัณฑ์น้ำมันหรือแก๊ส เนื่องจากความดันจะไม่ มีผลกระทบต่อความหนาแน่นของน้ำหรือตัวทำละลายมากนัก ความดันในถังปฏิกรณ์สามารถเพิ่มได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิโดยตรงหรือโดยการเติมของเหลว เช่น ไนโตรเจน ซึ่งความดันที่เกิดขึ้นมีผลต่อการเกิดไฮโดรคาร์บอน เนื่องจากความดันสูงทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้การทำลายองค์ประกอบของชีวมวลเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพสูง ดังนั้นผลกระทบของความดันที่เพิ่มขึ้นทำให้การก่อตัวของไฮโดรคาร์บอนได้มากขึ้น [15]

2.3.2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญต่อการก่อตัวของไฮโดรคาร์บอน การใช้สารลดแรงตึงผิวหรือตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณน้อยจะช่วยเพิ่มปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดยการกระจายตัวของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาในสารชีวมวลจะช่วยในการสลายสารประกอบลิกนินและเซลลูโลสเพื่อสร้างไฮโดรคาร์บอนได้มากขึ้นระหว่างกระบวนการของไฮโดรเทอร์มัล ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อปฏิกิริยา โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยากรดมีประสิทธิภาพมากที่สุดสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะขัดขวางการก่อตัวของไฮโดรคาร์บอนและเพิ่มการสะสมของน้ำมันเหลว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยายังทำให้เกิดการรีดิวซ์ NO_x เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเปลี่ยน NO_x เป็นไนโตรเจนและ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

น้ำได้อย่างรวดเร็ว สำหรับการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่ควรจะมีเสถียรทางความร้อน มีประสิทธิภาพ ราคาคุ้มค่า และมีความสามารถในการเลือกสูงสามารถแปลงชีวมวลเป็นผลผลิตได้มาก ตัวอย่างเช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) โพรพานอล ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) กรดซิตริก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) [15]

2.4 กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization)

คาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการทางไพโรไลซิส (Pyrolysis) ทำโดยการเผาวัตถุดิบในที่ อับอากาศในอุณหภูมิต่ำกว่า 1,000 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ สามประเภท ได้แก่ ถ่านที่มีลักษณะสีดำเรียกว่า ชาร์ (Char) ส่วนที่เป็นของเหลวเรียกว่าทาร์ (Tar) และส่วนที่เป็นแก๊ส ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันจัดว่าเป็นขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญ มากที่สุด เนื่องจากในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันจะมีการเริ่มสร้างของโครงสร้างรูพรุน โดยใน ระหว่างการทำปฏิกิริยาธาตุและองค์ประกอบต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอนรวมถึง สารระเหยต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และน้ำจะถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของวัตถุดิบในรูปของแก๊สและ น้ำมันทาร์จากนั้นจะได้ชาร์ (คุณสมบัติใกล้เคียงกับคาร์บอน) ที่มีการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกที่ ไม่เป็นระเบียบซึ่งจะมีช่องว่างรูพรุนระหว่างผลึก

จากการทำปฏิกิริยาคาร์บอนไนเซชันอะตอมอื่นๆที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจนจะถูกกำจัดออกในรูปของแก๊ส อะตอมคาร์บอนที่เหลือจะเรียงตัวเป็นชั้นๆ แต่ละชั้น ประกอบไปด้วยวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic ring) เชื่อมโยงกันแบบไม่เป็นระเบียบและเกิดเป็นช่องว่าง หรือโพรง ซึ่งเป็นที่อยู่ของพวกทาร์และสารอื่นๆที่ได้จากการเผา ช่องว่างดังกล่าวจะเปลี่ยนเป็นรูพรุน ที่มีสมบัติการดูดซับ เมื่อผ่านกระบวนการการกระตุ้น ซึ่งการชะล้างผลิตภัณฑ์ทาร์และสารอื่นๆที่เกิด จากการเผาออกจากโพรงหรือช่องว่าง และเกิดหมู่ฟังก์ชันขึ้นมาแทนที่ ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการ ดูดซับของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะเป็นผลมาจากโครงสร้างทางเคมี และประสิทธิภาพในการดูดซับ ซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนอิสระนั้นอยู่ในสถานะที่ไม่เสถียร คือ วาเลนซ์ไม่อิ่มตัว มันจึงต้องการที่จะไป เกาะกับโมเลกุลหรืออะตอมอื่น เช่น ออกซิเจนในอากาศหรืออะตอมอื่นๆที่อยู่ใน สารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การจับกันระหว่างอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่นเกิดเป็นพันธะเคมีที่มีความ แข็งแรง มักจะเกิดกับอะตอมของคาร์บอนที่บริเวณขอบของวงแหวนอะโรมาติกทำให้สามารถดูดซับ แบบเคมีกับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนสภาพเป็นออกไซด์เมื่อมี อุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ยังสร้างพันธะเคมีที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจนถึงแม้ว่าจะใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,000 องศาเซลเซียสก็ไม่สามารถทำให้อะตอมหลุดออกจากกันได้ และสามารถดึงอะตอมไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกจากโมเลกุลแอมโมเนียและซัลเฟอร์ออกจากโมเลกุลไฮโดรเจนซัลไฟด์และดิงอะตอมกลุ่มฮาโลเจน (Halogen) ออกจากโมเลกุลฮาโลเจน ทั้งที่อยู่ในสภาพแก๊สหรือของเหลวก็ได้จึงเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนผิวของตัวอย่างแต่ที่สำคัญคือผิวที่เกิดจากอะตอมของคาร์บอนและออกซิเจน หรือที่เรียกว่า ผิวออกไซด์ [16,17]

2.4.1 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการคาร์บอนในเซชัน

2.4.1.1 ธรรมชาติของวัสดุดิบ

ชีวมวลแต่ละชนิดมีภาวะที่เหมาะสมแตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนในเซชัน โดยชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินและไนโตรเจนสูงเมื่อทำปฏิกิริยาคาร์บอนในเซชันแล้วจะให้ผลิตภัณฑ์ซาร์มากกว่าชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินและไนโตรเจนน้อย และชีวมวลที่มีความชื้นต่ำจะให้ผลิตภัณฑ์ซาร์มากกว่าชีวมวลที่มีความชื้นสูง [18]

2.4.1.2 อุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์มากที่สุด เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณซาร์ที่เกิดขึ้นจะลดลง ส่วนน้ำมันทาร์และแก๊สที่ได้เพิ่มมากขึ้น และคุณสมบัติของน้ำมันทาร์จะมีกลุ่มโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไปด้วย เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มพลังงานเพื่อทำลายพันธะภายในโครงสร้างของชีวมวล [18]

2.4.1.3 ความดัน

การทำปฏิกิริยาโดยใช้ความดันสูงเนื่องจากทำให้ไอระเหยของแก๊สมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราปฏิกิริยาการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น [18]

2.4.1.4 อัตราการไหลของแก๊ส

แก๊สที่เป็นตัวกลาง เช่น ไนโตรเจน (เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเผาไหม้ของคาร์บอน) จะมีผลกระทบต่อปฏิกิริยา ถ้าอัตราการไหลของแก๊สต่ำจะช่วยเพิ่มการก่อดตัวของผลิตภัณฑ์ซาร์เนื่องจากชีวมวลสัมผัสกับแก๊สได้เป็นเวลานานและลดปริมาณเถ้าที่เกิดขึ้น [18]

2.4.1.5 อัตราความร้อน

อัตราการเพิ่มอุณหภูมิต่ำทำให้สามารถชะลอการก่อดตัวของไอระเหยอินทรีย์จากอนุภาควัสดุดิบ [18]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 การกระตุ้น

การกระตุ้นเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนวัตถุดิบไปเป็นถ่านกัมมันต์ในสภาพที่มีปริมาณออกซิเจนจำกัดซึ่งเป็นขั้นตอนการเพิ่มคุณภาพและประสิทธิภาพการดูดซับให้กับถ่านกัมมันต์จะมีทั้งกระบวนการที่เปลี่ยนวัตถุดิบไปเป็นถ่านกัมมันต์โดยตรง และกระบวนการที่เปลี่ยนวัตถุดิบไปเป็นถ่านชาร์ จากนั้นจึงเปลี่ยนถ่านชาร์ไปเป็นถ่านกัมมันต์ โดยทั่วไปการกระตุ้นทำได้ 2 วิธี คือ การกระตุ้นทางกายภาพ และการกระตุ้นทางเคมี ดังนี้ [19, 20]

2.5.1 การกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation)

เป็นขั้นตอนการทำให้ถ่านชาร์เกิดการพัฒนารูพรุนได้มากขึ้นโดยการออกซิไดซ์ด้วยแก๊ส เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) หรือไอน้ำ (H₂O) เป็นต้น โดยใช้อุณหภูมิกระตุ้นค่อนข้างสูงในช่วง 800-1,100 องศาเซลเซียสขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบซึ่งในระหว่างการกระตุ้นจะเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ระหว่างแก๊สออกซิไดซ์กับสารระเหยที่ตกค้างอยู่ในถ่านชาร์และอะตอมคาร์บอนทำให้มีการพัฒนารูพรุนเกิดขึ้นในการกระตุ้นด้วยไอน้ำ ไอน้ำที่ใช้ต้องเป็นไอน้ำที่ร้อนยิ่งยวด (Superheated steam) เพื่อให้สารอินทรีย์ต่างๆ สลายตัวไป โดยเมื่อไอน้ำสัมผัสกับถ่านชาร์จะเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันขึ้นระหว่างไอน้ำและอะตอมคาร์บอน ตามสมการปฏิกิริยา ดังนี้



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



จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ได้แก๊สผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งเมื่อแก๊สเชื้อเพลิงที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่นี้หลุดออกไป จะทำให้โครงสร้างภายในของถ่านชาร์เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยมีลักษณะเป็นรูพรุนกระจายอยู่ทั่วไป แต่รูพรุนที่ได้จากการกระตุ้นด้วยวิธีนี้จะมีขนาดเล็กกว่าการกระตุ้นทางเคมีซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์และจากการที่ไอน้ำหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับคาร์บอนพร้อมทั้งดูดความร้อนจากผิวคาร์บอนนี้ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบดูดความร้อน (Endothermic reaction) ข้อดีของการกระตุ้นถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีนี้คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ่านกัมมันต์ที่ได้ไม่มีสารเคมีตกค้างเหมือนการกระตุ้นทางเคมีจึงสามารถนำไปใช้งานได้ทันทีโดยไม่ต้องล้างสารเคมีที่ตกค้างออก

2.5.2 การกระตุ้นด้วยสารเคมี (Chemical activation)

เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยการผสมสารเคมีที่ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นเข้ากับวัตถุดิบ จากนั้นนำวัตถุดิบที่ได้ไปผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกันในช่วงประมาณ 400-700 องศาเซลเซียส ขึ้นกับสารเคมีที่ใช้ในการกระตุ้น โดยสารเคมีที่นิยมใช้กันมากมักมีคุณสมบัติดูดน้ำ ได้ (Dehydrating agent) เช่น แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2), ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH), โพแทสเซียมซัลไฟด์ (K_2S), โพแทสเซียมไทโอไซยาเนต (KSCN), กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เป็นต้น ในการทำให้เกิดรูพรุนนั้นทำได้โดยให้ความร้อนแก่วัตถุดิบร่วมกับสารเคมี โดยสารเคมีนี้มีบทบาทในการทำลายโครงสร้างเดิมของวัตถุดิบเมื่อนำไปผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชันจะเกิดการสลายตัวของสารองค์ประกอบอินทรีย์บางชนิดบนผิวของวัตถุดิบทำให้โครงสร้างเกิดการเชื่อมไขว้กันเกิดเป็นโครงข่ายรูพรุน ในการกระตุ้นด้วยวิธีนี้จะยังคงมีสารองค์ประกอบบางชนิดที่ไม่สามารถสลายตัวออกไปได้ ส่งผลให้ได้เนื้อถ่านเพิ่มขึ้นและเกิดทาร์หรือน้ำมันดินได้น้อยลง และจากการที่สารเคมีที่ใช้แทรกตัวอยู่ภายในโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ทำให้ถ่านเกิดการหดตัวได้น้อย และเมื่อนำมาล้างสารเคมีออกจะทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนเพิ่มขึ้น ซึ่งในการกระตุ้นด้วยวิธีนี้อาจมีปัญหาในเรื่องของสารตกค้างในถ่านกัมมันต์ได้

2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับ

การทำให้ออกไซด์กระจายตัวบนตัวรองรับเป็นวิธีการที่นิยมมาก สามารถทำได้ 4 วิธีคือการตกตะกอน การดูดซับ การแลกเปลี่ยนไอออน และเคลือบโลหะโดยวิธีฝังตัว แต่ละวิธีมีข้อดีข้อเสียซึ่งต้องพิจารณาจากการใช้งาน

2.6.1 การตกตะกอน

การตกตะกอนเป็นการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างผองอนุภาคของตัวรองรับกับเกลือของสารละลายซึ่งอาจเป็นออกซาลेट ไนเตรท ซัลเฟต หรือคลอไรด์ ในตัวกลางที่เป็นเบส เช่น NaOH KOH NH_4OH NaCO_3 หรือ NaHCO_3 ทำให้ได้ไฮดรอกไซด์หรือคาร์บอเนตของโลหะที่ไม่ละลายในน้ำ สารเหล่านี้สามารถเปลี่ยนเป็นออกไซด์ได้โดยให้ความร้อน การเตรียมทำได้โดยการคละเคล้ากันของผองของตัวรองรับกับสารละลายเกลือตามปริมาณที่เหมาะสมกับความต้องการ ก่อนการทำปฏิกิริยา แต่ในบางกรณีตัวรองรับอาจจะต้องดูแลอากาศในตัวรองรับเพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีอากาศในรูพรุน หลังจากนั้นจึงเติมสารละลายเบสเพื่อให้เกิดการตกตะกอน ขั้นตอนต่อมาคือการกรองหรือการแยก แล้วล้างกำจัดสารต่างๆ ได้แก่ สารละลายเบส ซึ่งเป็นไอออนของสารตั้งต้น และสารที่จับอยู่บน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผิวหน้าที่มากเกินไปออก การตกตะกอนเหมาะกับการเตรียมเพื่อให้มีปริมาณโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาขององค์ประกอบถ่านกัมมันต์ประมาณ 10-20% ถ้าต้องการปริมาณที่ต่ำกว่านี้ควรพิจารณาใช้วิธีอื่น

2.6.2 การดูดซับ

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

สมดุลสำหรับไอออนบวก (C^+) โดย S คือหมู่ฟังก์ชัน



สมดุลสำหรับไอออนบวก (C^+) โดย S คือหมู่ฟังก์ชัน



2.6.3 การแลกเปลี่ยนไอออน

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



การแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อไอออนตัวใหม่ที่แทนที่สามารถจับกับตัวรองรับได้แข็งแรงกว่าไอออนเดิม ส่วนใหญ่เมื่อพูดถึงการแลกเปลี่ยนไอออน เรามักจะนึกถึงการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือของโลหะที่ต้องการแลกเปลี่ยน แล้วรอจนได้ปริมาณการแลกเปลี่ยนที่ต้องการ ข้อดีของการแลกเปลี่ยนมีข้อจำกัดเนื่องจากต้องใช้เวลาาน และเมื่อการแลกเปลี่ยนอิมพัลส์แล้วจะไม่สามารถเพิ่มปริมาณไอออนได้อีก

2.6.4 การเคลือบโลหะโดยวิธีฝังตัว

เคลือบโลหะโดยวิธีฝังตัว (Impregnation) เป็นวิธีการที่ง่ายและสะดวกที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ โดยตัวรองรับจะถูกแช่อยู่ในสารละลายเกลือของโลหะเพื่อทำให้วัสดุรองรับที่มีรูพรุนอิมพัลส์ไปด้วยด้วยสารละลายภายใต้สภาวะที่กำหนด (ความเข้มข้น, การผสม, อุณหภูมิ, เวลา) นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับเงื่อนไขการดูดซับบนพื้นผิวตัวรองรับซึ่งส่งผลต่อความสามารถ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง เช่น โลหะมีตระกูลจะไม่ทำปฏิกิริยากับตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวรองรับที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ อะลูมินา ถ่านกัมมันต์ และซิลิกาเจล แต่มีข้อจำกัดในการเตรียมแบบเคลือบโลหะโดยวิธีฝังตัว คือความสามารถในการละลาย (Solubility) ของโลหะตั้งต้นกับน้ำหรือตัวทำละลายอื่นๆ นอกจากนั้นแล้วตัวรองรับต้องมีคุณสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic) ถ้ากรณีที่ตัวรองรับไม่มีคุณสมบัติเปียก ระบบนั้นต้องดำเนินการภายใต้สุญญากาศ หรือทำการเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายเป็นสารที่มีคุณสมบัติเปียกกับตัวรองรับที่นำมาใช้งาน โดยทั่วไป แล้วโลหะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาที่เติมลงบนตัวรองรับจะต้องมีปริมาณอยู่ในช่วง 20-40 % ของตัวรองรับ ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ต้องผ่านการอบแห้ง และเผาเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาออกและยังเป็นการเพิ่มคุณสมบัติเชิงกลศาสตร์ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา ในสารละลายนั้นด้วยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีฝังตัวเป็นการเคลือบโลหะไปบนตัวรองรับมีขั้นตอนดังนี้ [21]

1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ

สำหรับขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีฝังตัวเป็นการเคลือบโลหะไปบนตัวรองรับนั้น เพื่อให้โลหะตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวได้ดีจะต้องมีการให้ความร้อนแก่ตัวรองรับหรือนำไปดูดอากาศออกด้วยสุญญากาศเพื่อกำจัดความชื้นและอากาศออกจากรูพรุนก่อนที่จะแช่ลงในสารละลายเกลือของโลหะซึ่งจะทำให้สารละลายสามารถแพร่เข้าสู่รูพรุนได้ดีขึ้น จากนั้นน้ำสารละลายเกลือของโลหะจะถูกเติมลงในรูพรุนโดยการหยดลงบนตัวรองรับให้เปียกชุ่ม โดยปริมาณสารละลายดังกล่าวสามารถคำนวณได้จากปริมาตรรูพรุนหรือทำการทดสอบก่อนโดยใช้ตัวทำละลายหยดลงบนตัวรองรับที่ทราบปริมาณแน่นอนแล้วทำการวัดปริมาตรที่ทำให้ตัวรองรับเปียกพอดี แล้วจึงนำปริมาตรตัวทำละลายที่ได้มาใช้ในการคำนวณความเข้มข้นของสารละลายเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะตามต้องการ [22] โดยปกติขนาดอนุภาคโลหะบนตัวรองรับขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ หากสารละลายเกลือของโลหะที่ใช้ในกระบวนการฝังตัวมีความเข้มข้นสูง มีแนวโน้มที่จะทำให้อนุภาคของโลหะมีขนาดใหญ่ และใหญ่กว่าการใช้สารละลายเกลือของโลหะที่เจือจาง [23, 24]

2. การทำให้แห้ง (Drying)

การระเหยเพื่อกำจัดน้ำออกจากโครงสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำการอบที่ 100 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมง จะเกิดผลึกขนาดเล็กของเกลือของโลหะจะเกาะติดที่ผิวรูพรุนของตัวรองรับ ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญมากต่อการกระจายตัวของโลหะบนพื้นผิวของตัวรองรับ [3] หากทำให้แห้งอย่างช้าๆเกลือของโลหะส่วนใหญ่จะถูกเคลื่อนย้ายมาบริเวณปากโพรง ทำให้การกระจายตัวของโลหะบนตัวรองรับมีความไม่สม่ำเสมอ แต่ถ้าทำให้แห้งอย่างรวดเร็วจะทำให้โลหะมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนตัวรองรับ เกิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ดังนั้นการระเหยไล่ตัวทำละลายอย่างรวดเร็วในขั้นตอนการทำให้แห้งจึงเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญมาก [23, 24]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. การแคลซิเนชันหรือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา (Calcination)

จากนั้นนำไปเผาเพื่อกำจัดสิ่งแปลกปลอมที่ไม่ต้อง เช่น ไอออนบวก/ไอออนลบที่ไม่เสถียร และสารระเหยได้ง่ายที่เติมลงไปในการผลิตและการสลายตัวและเกลือโลหะกลายเป็นเป็นโลหะออกไซด์หรือโลหะอิสระเกาะบนรูพรุนของตัวรองรับ โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิที่ใช้เผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) อุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและจะมีผลต่อความเป็นรูพรุนและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา คือถ้าใช้อุณหภูมิสูงเกินไปเมื่อลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วมีส่วนทำให้อนุภาคเกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ มีรูพรุนต่ำและอาจทำให้สารประกอบบางตัวสลายตัวได้ ดังนั้น จึงควรใช้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของสารประกอบที่ต้องการ แต่อุณหภูมิที่ใช้ก็ควรสูงพอที่จะทำให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของผลึก (Incipient sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของผลึกอันเกิดจากความร้อนที่มากเกินไป (Excessive sintering) ซึ่งถ้าเกิดการรวมตัว (Sintering) จะทำให้พื้นที่ผิว (Surface area) ลดลง จะมีผลทำให้พื้นที่ผิวที่ว่างไว้ในเกิดปฏิกิริยา (Active site) ลดลง และอาจเป็นสาเหตุของการจำกัดการแพร่ (Diffusional limitation) เพราะขนาดของรูพรุนที่เล็กลง [25]

4. การรีดักชัน (Reduction)

เป็นการทำปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิสูง เพื่อทำการกำจัดออกซิเจนออกจากสารเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ โดยการผ่านแก๊สไฮโดรเจนเพื่อให้เกิดการรีดักชันออกซิเจนออกมาในรูปของสารประกอบออกไซด์ เช่น ออกซีคลอไรด์ (Oxychloride) ที่ได้จากการดของโลหะคลอไรด์เพื่อทำให้โลหะออกไซด์เปลี่ยนรูปอยู่ในสภาพของโลหะอิสระสมบูรณ์ [25]

2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อย แต่ช่วยเร่งอัตราการเกิดของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้น โดยที่ตัวมันเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและไม่ทำให้สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์เปลี่ยนไป ซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานก่อกัมมันต์หรือพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั้นคือ ถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นต่ำปฏิกิริยานั้นเกิดได้ง่ายและเร็วแต่ถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นสูง ปฏิกิริยาเกิดได้ยากและช้าเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบทำให้ระดับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั้นลดลงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยลดพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยา ให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ [24] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาดำเนินไปหรือไม่ก็ได้เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีปริมาณเท่าเดิมและมีคุณสมบัติเหมือนตอนเริ่มต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.7.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (Phase) เดียวกับสารตั้งต้น (Reactant) และผลิตภัณฑ์ (Product) ที่ได้เป็นเนื้อเดียวกันและละลายอยู่ด้วยกัน ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยากรด (Acid catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาเบส (Base catalyst) ในสารละลายน้ำ เช่น กรดซัลฟิวริกโซเดียมไฮดรอกไซด์

ข้อดี คือความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์และมีความจำเพาะต่อเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่าย โดยสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง สามารถศึกษากลไกของปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำและลดปัญหาการสลายตัวของผลผลิตเนื่องจากปฏิกิริยาอยู่ในภาวะปกติ เช่น ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาไม่แพง

ข้อเสีย คือแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลผลิตได้ยากเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน วิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่คือการสกัดหรือการกลั่นด้วยตัวทำละลาย และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยาก อายุการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์สั้นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์และหลังขั้นตอนการแยกอาจต้องเพิ่มวิธีการจัดการกับของเสียและตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มักสลายตัวหรือเสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดัน [24]

2.7.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคแตกต่างจากสารตั้งต้นและสารเขาทำปฏิกิริยาหรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันและผลผลิตมักเป็นของแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ เช่น โลหะและซีโอไลต์ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ใช้กลไกการดูดซับ (Adsorption) และการคายซับ (Desorption) โดยตัวทำปฏิกิริยาจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) และเกิดปฏิกิริยาผลผลิตที่เกิดขึ้นถูกคายออกจากตำแหน่งกัมมันต์เพื่อให้ตัวทำปฏิกิริยาเข้ามาดูดซับบนพื้นผิวแล้วเกิดปฏิกิริยาต่อไป และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีต้องมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นได้ดี แต่ดูดซับผลผลิตได้น้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแยกออกมาจากผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์สามารถใช้ได้ในสภาวะที่อุณหภูมิและความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย แต่มีข้อเสียคือใช้สภาวะของปฏิกิริยาสูงและมีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอยู่ในวัฏภาคที่แตกต่างกัน [24]

2.7.1.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีตัวรองรับ (Supported metal)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดมีตัวรองรับมีองค์ประกอบที่สำคัญ ดังนี้
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. สารเร่งปฏิกิริยา (Active species)

เป็นสารที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบไปด้วยสารเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น แต่กรณีที่สารเร่งปฏิกิริยามีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบสารเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ [26]

2. ตัวรองรับ (Support)

มักจะเป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง หน้าที่หลักของตัวรองรับคือการเพิ่มพื้นที่ผิวแก่สารเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ในบางกรณีจะมียันตรกิริยากันระหว่างตัวรองรับและสารเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวรองรับที่เฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยาใดๆ ตัวรองรับอาจอยู่ในรูปของเม็ด หรือผง โดยที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือ Al_2O_3 (Alumina), SiO_2 (Silica) และ carbon ตัวรองรับเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยา โดยคุณสมบัติที่สำคัญของตัวรองรับคือ มีพื้นที่ผิว (Surface area) และปริมาตรรูพรุน (Pore volume) สูงเพราะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับและการกระจายตัวของโลหะได้ดีและอันตรกิริยาต่อโลหะที่ต่ำ [26]

3. โพรโมเตอร์ (Promoter)

เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง จะเติมเข้าไปในปริมาณเล็กน้อยในขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้สารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ได้ดีขึ้น การจำแนกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา [26]

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะชนิดที่มีตัวรองรับ

1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดการหรือเตรียมขึ้นได้ง่ายและปลอดภัย
2. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้กับเตาปฏิกรณ์ได้หลายชนิดหากเตาปฏิกรณ์ที่ใช้กับตัวกลางที่เป็นของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ สามารถนำมาใช้ใหม่ (Recycle) ได้โดยวิธีการกรอง
3. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถแยกอนุภาคที่เป็นโลหะออกจากกันได้ดี
4. ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยในการกระจายตัวของโลหะไม่ให้เกาะกันเป็นกลุ่มก้อน ส่งผลให้ปฏิกิริยาดียิ่งขึ้น
5. อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่
6. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ได้อีกด้วย ส่วนข้อดีอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์และตัวพุง เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์-เอกพันธ์

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ (Heterogenized homogeneous catalyst) แต่ไม่รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ ได้แก่ เอนไซม์ (Enzyme) ซึ่งเป็นสารประกอบโปรตีนซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่มาก เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ปฏิกิริยาเลือกจำเพาะสูง และมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาสูงมาก เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทางชีวเคมี [24]

2.8 การดูดซับ

การดูดซับ (Adsorption) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของสารถูกดูดซับ (Adsorbate) ที่สัมผัสโดยตรงกับสารดูดซับ (Adsorbent) โดยสารที่มีพลังงานอิสระที่ผิว (Surface free energy) ต่ำจะถูกดูดซับได้ แต่สารที่มีพลังงานอิสระที่ผิวสูงจะไม่ถูกดูดซับ กระบวนการดูดซับเกิดขึ้นเมื่อมีการสัมผัสกันโดยตรงระหว่างสารถูกดูดซับกับสารดูดซับ ปริมาณการดูดซับขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น ธรรมชาติของสารถูกดูดซับกับสารดูดซับ พื้นที่ผิวของตัวดูดซับพลังงานกระตุ้นของตัวดูดซับ และสภาวะการดูดซับ อาทิ อุณหภูมิ ความเข้มข้น ความดัน และพลังงานศักย์ของอันตรกิริยาระหว่างสารที่ถูกดูดซับ (อาจเป็นของแข็งของเหลวหรือแก๊ส) กับสารดูดซับ (ซึ่งอาจเป็นของเหลวหรือของแข็ง) ดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความดันหรือความเข้มข้น และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้ปริมาณการดูดซับเปลี่ยนแปลงการดูดซับเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวสัมผัส (Interface) โดยที่มีวัฏภาคหนึ่งเป็นของแข็งเสมอ และเป็นวัฏภาคคายความร้อน โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเกาะอยู่บนผิวหน้าของของแข็งของสารดูดซับดังนั้นการดูดซับด้วยของแข็งจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของของสารดูดซับ การดูดซับจะเกิดขึ้นเนื่องจากแรงดึงดูดที่พื้นผิวของของแข็งซึ่งเป็นสารดูดซับมีค่ามากกว่าค่าพลังงานจลน์ของโมเลกุลของของเหลวนั้น การดูดซับบนผิวของแข็ง แบ่งออกได้ตามแรงที่ดูดซับระหว่างพื้นผิวโมเลกุลเป็น 2 ชนิดคือ การดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี [27]

2.8.1 การดูดซับทางกายภาพ

การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption หรือ Physisorption) อาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าอย่างอ่อนๆ เรียกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) หรือพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) แรงดึงดูดระหว่างสารที่อยู่ในของเหลวกับสารดูดซับมีมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างสารในของเหลวกับของเหลวทำให้สารที่อยู่ในของเหลวเข้าติดอยู่ที่สารดูดซับแทน การดูดซับทางกายภาพไม่มีแรงกระตุ้น (Activation energy) มาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าน้อยการกำจัดตัวถูกดูดซับออกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชั้นออกจากผิวตัวดูดซับได้ง่ายและการดูดซับเกิดซ้อนกันได้หลายชั้น (Multilayer) โดยแต่ละชั้นจะซ้อนทับกันอยู่เหนือชั้นที่เกิดขึ้นก่อน โดยจำนวนชั้นจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารและเกิดขึ้นได้ไม่ดีที่อุณหภูมิต่ำ [27]

2.8.2 การดูดซับทางทางเคมี

การดูดซับทางเคมีการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกัน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจากตัวถูกดูดซับเดิม คือมีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมและกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมชั้นใหม่โดยมีพันธะเคมีที่แข็งแรงที่ใช้ดูดซับเป็นพันธะโคเวเลนต์ มักเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของสารที่ถูกดูดซับมีพลังงานกระตุ้น (Activation energy) เข้ามาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงการกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับได้ยากและการดูดซับเป็นแบบขั้นเดียว [27]

ตารางที่ 2.1 การดูดซับทางเคมีและทางกายภาพ [27]

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

2.9 การจำแนกรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC

2.9.1 ประเภทรูพรุน

1. กลุ่มไมโครพอร์ (Micropore) เป็นรูพรุนที่มีขนาดความกว้างไม่เกิน 2 นาโนเมตร (มีขนาดน้อยกว่า 20 อังสตรอม) โครงสร้างรูพรุนแบบไมโครพอร์นี้ ถ้ามีอยู่จำนวนมากจะส่งผลให้วัสดุดังกล่าวมีขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก และเนื่องจากความกว้างของรูพรุนแบบไมโครพอร์มีขนาดที่โตกว่าขนาดของโมเลกุลทั่วไปไม่มากนักผลที่ตามมาคือ เมื่อมีโมเลกุลใดๆ เคลื่อนที่เข้ามาอยู่ในรูเอกซาร์นี้เป็นเอกซาร์ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

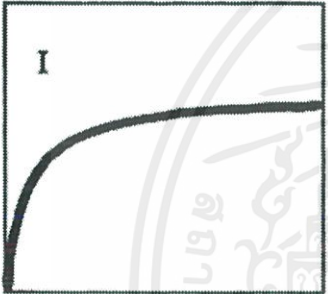
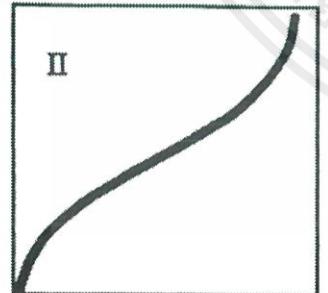
2.9.2 ไอโซเทอมการดูดซับ

ไอโซเทอมการดูดซับ ซึ่งเป็นตัวแทนในการอธิบายการกระจายตัวของตัวถูกดูดซับระหว่างวัฏภาคของเหลวและของแข็ง โดยอัตราการกระจายตัวนี้สามารถวัดได้ที่จุดสมดุลและจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับหรือคุณสมบัติของตัวถูกดูดซับเมื่อเกิดการดูดซับขึ้นโมเลกุลของตัวที่ถูกดูดซับจะเข้าครอบครองทุกตำแหน่งที่สามารถจะเกิดการดูดซับจนเต็มทุกตำแหน่งและจะทำให้แรงดึงดูดของผิวตัวดูดซับอ่อนลงเนื่องจากตำแหน่งพื้นผิวมีน้อยลง แต่อาจยังคงสามารถดูดซับโมเลกุลตัวถูกดูดซับได้โดยทำให้เกิดเป็นการดูดซับขั้นที่สองหรือขั้นที่สามเกิดขึ้นซึ่งอาจเกิดการดูดซับขั้นที่สองก่อนที่ขั้นแรกจะเต็มทุกตำแหน่งและในบางตำแหน่งอาจจะดูดซับต่อหลายชั้นซ้อนสูงขึ้น รูปร่างของ

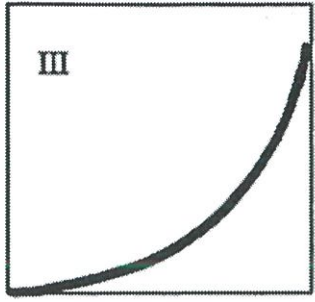
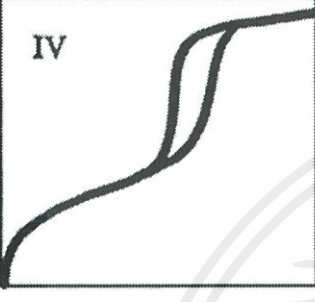
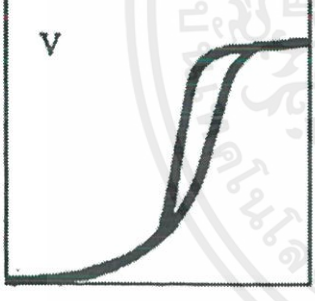
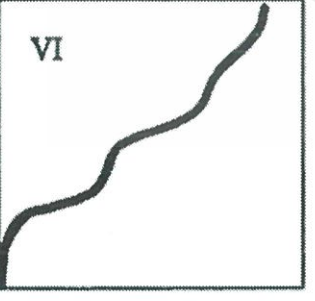
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

ตารางที่ 2.2 ไอโซเทอมการดูดซับ [28]

ไอโซเทอม	คำอธิบาย
 <p data-bbox="295 1095 372 1129">แบบ I</p>	<p>เป็นไอโซเทอมของการดูดซับลักษณะเฉพาะของสารดูดซับที่มีขนาดเล็กกว่า 2 nm (Microporous adsorbent) การดูดซับส่วนใหญ่จะเป็นการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กลักษณะไอโซเทอมจะเป็นโค้งเข้า (Concave) หากแกน P/P_0 สารดูดซับมีขนาดใหญ่กว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่มาก สารดูดซับมีพื้นที่ผิวภายนอกน้อย ดังนั้นการดูดซับจะถูกจำกัดเนื่องจากไม่สามารถเข้าไปยังรูพรุนขนาดเล็กได้ การบรรจุโมเลกุลลงในรูพรุนเล็กของสารดูดซับนี้อย่างสมบูรณ์ และมีการอึดตัวที่แน่นอนโดยเกิดการเรียงเป็นชั้นเดียวไอโซเทอมแบบนี้ บางครั้งเรียกว่า Langmuir หรือ L-shape isotherm [28]</p>
 <p data-bbox="295 1657 372 1692">แบบ II</p>	<p>เป็นรูปแบบปกติของไอโซเทอมที่เกิดในสารดูดซับที่ไม่มีรูพรุน (Nonporous) หรือ ตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (Microporous) โดยในแบบนี้จะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากการเรียงตัวโมเลกุลเพียงชั้นเดียว (Monolayer) อย่างสมบูรณ์ก่อนจึงเกิดเป็นหลายชั้น (Multilayer) ในต่อมาจากไอโซเทอมตรงบริเวณจุดเปลี่ยนโค้ง หรือจุด B (Break through) จะแสดงถึงการดูดซับแบบขั้นเดียวนั้นเสร็จสมบูรณ์จากนั้นที่ความดันสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากชั้นแรกต่อไปและจะเกิดการดูดซับเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันย่อยสูงๆไอโซเทอมแบบนี้ บางครั้งเรียกว่า Sigmoid หรือ S-shape isotherm [28]</p>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

 <p>III</p> <p>แบบ III</p>	<p>เป็นรูปแบบของการดูดซับที่มีแรงดึงดูดที่อ่อนระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับแต่แรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันมีค่อนข้างมากจากกรณีนี้ จะทำให้เกิดการรวมตัวกันของตัวถูกดูดซับก่อนที่การดูดซับชั้นแรกจะเสร็จสมบูรณ์ในแบบที่ III จะมีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวสารดูดซับมากกว่าแบบ II ซึ่งเส้นกราฟจะโค้งออก (Convex) จากแกน P/P_0 จำนวนสารที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างไม่จำกัดซึ่งเป็นแบบพิเศษ [28]</p>
 <p>IV</p> <p>แบบ IV</p>	<p>เป็นไอโซเทอมของการดูดซับที่มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับมากจึงเกิดการเรียงตัวของโมเลกุลที่ผิวของสารดูดซับเป็นสองชั้น (Bilayer) ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าตัวถูกดูดซับเริ่มเข้าเติมในรูพรุนอีกครั้งและการเปลี่ยนระดับของกราฟเมื่อความดันเพิ่มขึ้นอีกเป็นผลมาจากการควบแน่นภายในรูพรุนของของแข็ง (Capillary Condensation in Pores) โดยลักษณะของกราฟในช่วงแรกจะเหมือนกับชนิดที่ 2 ซึ่งจุดเปลี่ยนโค้งจะแสดงถึงการดูดซับชั้นแรกอย่างสมบูรณ์ [28]</p>
 <p>V</p> <p>แบบ V</p>	<p>เป็นไอโซเทอมรูปแบบพิเศษมีความคล้ายกับแบบ III เกิดขึ้นเมื่อแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับมีค่าน้อยซึ่งจะพบในสารดูดซับที่มีขนาดรูพรุนในช่วงเดียวกับไอโซเทอมแบบ IV สำหรับไอโซเทอมแบบ III และแบบ V นี้ จะคำนวณหาพื้นที่ผิวได้ยากเนื่องจากชั้นการดูดซับชั้นที่สองจะถูกสร้างขึ้นก่อนที่ชั้นแรกจะเสร็จสมบูรณ์ [28]</p>
 <p>VI</p> <p>แบบ VI</p>	<p>เป็นการดูดซับแบบ multilayer เป็นชั้นๆ ขึ้นบนผิวของ nonporous โดยความสูงของแต่ละชั้นจะเป็นความสามารถของ monolayer ในชั้นนั้นๆ [28]</p>

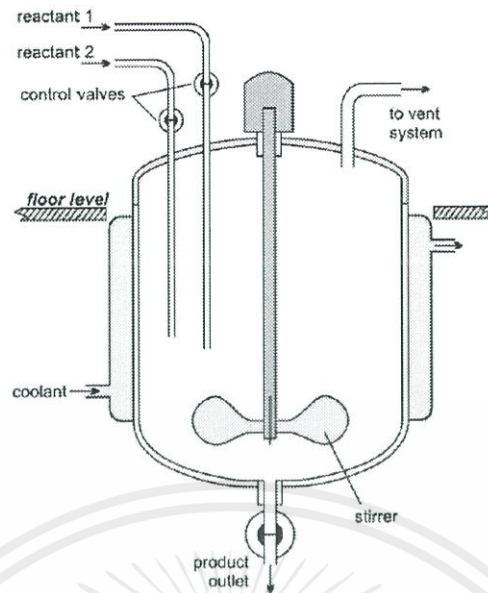
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10 เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) เป็นหน่วยปฏิบัติการที่สำคัญหน่วยหนึ่งในโรงงานอุตสาหกรรมเคมี/ปิโตรเคมี ซึ่งหน้าที่หลักคือการทำปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นให้เป็นผลิตภัณฑ์ ที่ต้องการ การดำเนินงานเครื่องปฏิกรณ์ทั่วไปมักมีข้อจำกัดจากหลายสาเหตุ เช่น ข้อจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) ทำให้ไม่สามารถเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้อย่างสมบูรณ์ ปัญหาจากการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ (Undesired products) ปัญหาด้านการจัดการความร้อน ปัญหาการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ทำให้ในกระบวนการผลิตจริงจำเป็นต้องมีขั้นตอนที่ซับซ้อนขึ้นและส่งผลให้มีประสิทธิภาพลดลง การพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์แบบหลายหน้าที่มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในการลดขนาดของกระบวนการผลิต ทั้งนี้ เนื่องจากรวมหน้าที่อื่นๆ เช่น การแยกสาร การถ่ายเทความร้อน หรือการเกิดปฏิกิริยาอีกปฏิกิริยาหนึ่ง เพื่อทำงานร่วมกับหน้าที่หลักคือการเกิดปฏิกิริยาไว้ในเครื่องปฏิกรณ์เดียวกัน สามารถเสริมสมรรถนะของเครื่องปฏิกรณ์ให้สูงขึ้นได้จากการควบคุมความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรืออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม การใช้ความร้อนจากปฏิกิริยาคายร้อนเพื่อเป็นแหล่งพลังงานให้กับปฏิกิริยาคูดความร้อนทำให้มีการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพ เป็นต้น ซึ่งมักส่งผลให้จำนวนหน่วยปฏิบัติการที่ต้องการลดลง การรวมหน้าที่หรือการรวมหน่วยปฏิบัติการสามารถทำได้หลายระดับซึ่งส่งผลให้ได้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่างๆ ที่เหมาะสมกับการใช้งานจริง [29]

2.10.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

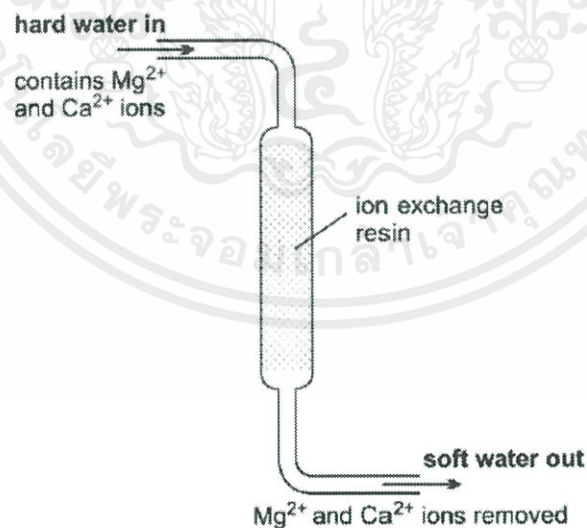
เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) นำสารทำปฏิกิริยาทั้งหมดป้อนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ทิ้งไว้ก่อนแล้วจึงเริ่มปฏิกิริยา เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด จึงนำของผสม (สารทำปฏิกิริยาที่ยังเหลืออยู่ และผลิตภัณฑ์) ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ โดยทั่วไปจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน โดยมีใบกวนช่วยกวนสารทำปฏิกิริยาให้มีอุณหภูมิและความเข้มข้นเท่ากันตลอด การถ่ายเทความร้อนทำโดยการติดตั้งแจ็กเก็ต บริเวณรอบถังหรือใช้คอยล์ติดตั้งภายในถังใช้ได้ ในปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์วัฏภาคของเหลวและปฏิกิริยาวิวิธวัฏภาคก๊าซ-ของเหลว วัฏภาคก๊าซ-ของเหลว-ของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และวัฏภาคของเหลว-ของเหลว โดยเครื่องปฏิกรณ์จะประกอบด้วยใบพัดกวน และ reflux condenser เพื่อให้ผสมกันได้ดีและป้องกันการกลายเป็นไอของสารประกอบโดยอุปกรณ์นี้ออกแบบมาเพื่อใช้ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิไม่เกิน 95 องศาเซลเซียส ดังรูป [30]



รูปที่ 2.5 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ [31]

2.10.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (Continuous reactors) สารทำปฏิกิริยาป้อนเข้าที่ทางเข้า เครื่องปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่อง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไหลออกมาที่ทางออกลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้มี ทั้งรูปแบบถังกวนและแบบท่อไหล ประเภทเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง มีดังนี้

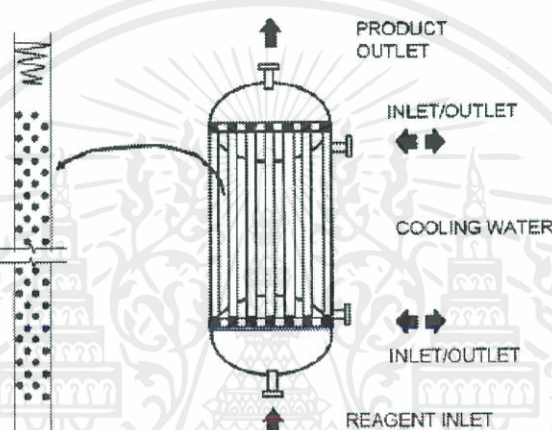


รูปที่ 2.6 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง [31]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10.2.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล

เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Plug flow reactors) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลมีโครงสร้างคล้ายเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนระบบท่อ (Heat Exchanger) ที่มีการไหลในท่อไหลขนานกันหลายท่อ สารทำปฏิกิริยาไหลผ่านท่อที่มีพื้นที่หน้าตัดเท่ากันตลอดในลักษณะลูกสูบที่ถูกดันออกไปความเข้มข้นในแนวตั้งฉากกับการไหลเท่ากันตลอด ความเข้มข้นในแนวทิศทางการไหลไม่เท่ากันเพราะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องทำให้ความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไป นอกจากนี้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้ไม่มีการผสมเกิดขึ้น ลักษณะการไหลของสารทำปฏิกิริยานี้เรียกว่า การไหลแบบลูกสูบ (Piston flow) หรือแบบท่อไหล (Plugflow) [29]

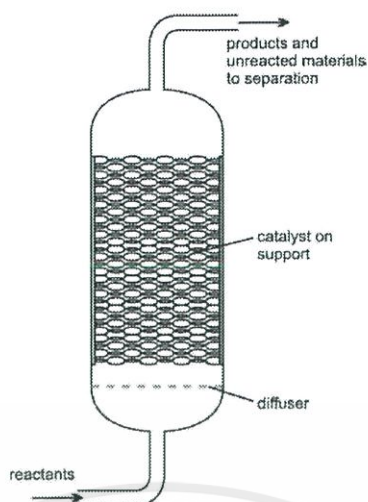


รูปที่ 2.7 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ [31]

2.10.2.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่

เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (Fixed bed reactors) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการออกแบบอย่างง่ายให้มีการบรรจุตัวติดคงที่ภายในเครื่องโดยตัวติดจะไม่มีการเคลื่อนที่เลยขณะที่ถูกให้ความร้อนและจนกระทั่งแตกตัวหมดสิ่งที่เคลื่อนที่ในเครื่องปฏิกรณ์ก็คือผลิตภัณฑ์ที่เป็นของไหลซึ่งไหลออกจากระบบได้โดยการนำพาของก๊าซเฉื่อยด้วยความดันภายในหรือด้วยการดูดออกโดยใช้ปั๊มสุญญากาศ เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้เป็นปฏิกรณ์อย่างง่ายที่สุด จึงนิยมใช้กันมากในระดับการทดลองในห้องปฏิบัติการ การทดสอบการผลิตเบื้องต้นไม่ต้องใช้ตัวติดมากนัก แต่ในระดับการผลิตมีการนำระบบนี้มาใช้เช่นกัน ข้อเสียของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ก็คือ จะต้องมีการเปิดฝาของเครื่องปฏิกรณ์ทุกครั้งหลังจากที่ปฏิบัติการเสร็จไปแล้วครั้งหนึ่งเพื่อนำเอาผลผลิตที่เป็นของแข็งออกจากเครื่องปฏิกรณ์และป้อนวัตถุดิบชุดใหม่ลงไปเป็นครั้งๆ ไป (Batch Systems) ดังนั้นระบบการผลิตจึงเป็นในรูปแบบกึ่งต่อเนื่องหรือไม่ต่อเนื่องเท่านั้น (Batch or Semi Continuous Batch Reactor System) [29]

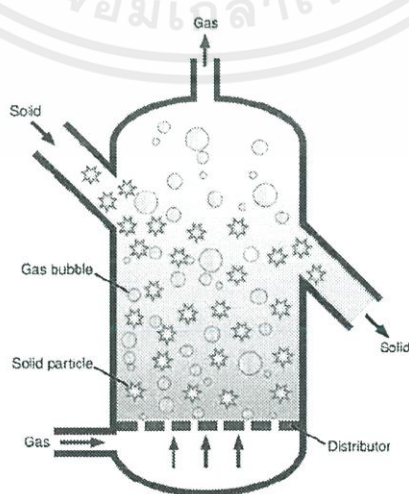
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์เบดคงที่ [31]

2.10.2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด

เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด (Fluidized bed reactors) เครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการออกแบบให้วัสดุเกิดการเคลื่อนตัวในระบบปฏิกรณ์แบบปั่นป่วน (Turbulence) จนกระทั่งแตกตัวหมด วัสดุที่ป้อนเข้าจะถูกลอยให้มีขนาดเล็กเพียงพอที่จะสามารถเคลื่อนที่แบบปั่นป่วนได้อย่างอิสระและใช้พลังงานในการทำให้เกิดความปั่นป่วนน้อยจากนั้นวัสดุจะถูกป้อนเข้าระบบแบบเป็นครั้งๆ ตามปริมาณที่ต้องการเมื่อวัสดุเข้าถึงภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการป้อนก๊าซตัวพาด้วยความเร็วสูงพอที่จะทำให้วัสดุเคลื่อนตัวแบบปั่นป่วน (ระบบนี้เป็นระบบที่มีการผสมของก๊าซ-ของแข็ง) จากนั้นให้ความร้อนแก่ระบบจนกระทั่งวัสดุแตกตัวหมดแล้วจึงจะป้อนวัสดุเข้าอีกครั้งหนึ่งการทำงานของระบบนี้จึงเป็นสามารถเรียกได้ว่าเป็นแบบต่อเนื่อง [29]

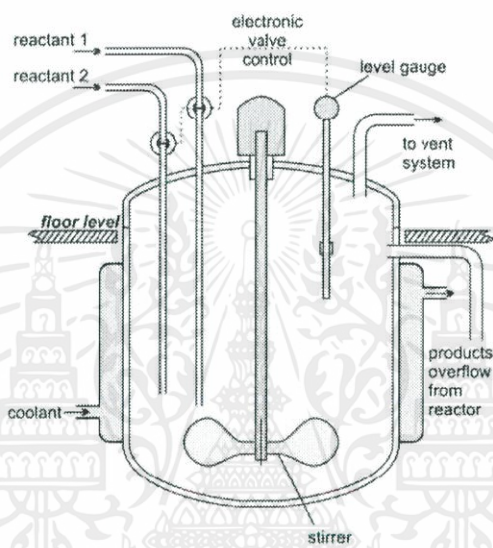


รูปที่ 2.9 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด [31]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10.2.4 เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง

เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง (Continuous stirred tank reactors, CSTR) สารทำปฏิกิริยาทั้งหมดจะถูกป้อนเข้าที่ทางเข้าของเครื่องปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่องโดยมีไบกวนช่วยกวนสารทำปฏิกิริยาให้มีอุณหภูมิและความเข้มข้นเท่ากันตลอด ไบกวนมีหน้าที่นอกจากทำให้สารทำปฏิกิริยามีเนื้อเดียวกันแล้ว ยังช่วยเพิ่มการถ่ายเทมวลและความร้อน เป็นเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่มีการเอาถังกวนผสมแบบสมบูรณ์หลายมาต่ออนุกรมกันซึ่งสามารถกำหนดความเข้มข้นของสารตั้งต้นในแต่ละถังมีค่าสม่ำเสมอ (Uniform) และเท่ากับค่าความเข้มข้นในของไหลที่ไหลออกของแต่ละถัง [32]



รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง [31]

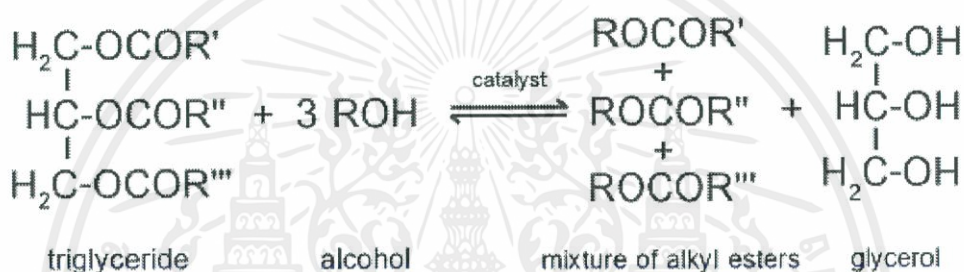
2.11 น้ำมันไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล หมายถึง เชื้อเพลิงเหลวที่ผลิตจากไขมันสัตว์ น้ำมันจากพืช หรือสาหร่ายขนาดเล็ก รวมถึงน้ำมันที่ใช้แล้วจากการปรุงอาหาร นำมาผ่านกระบวนการทรานเอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยการเติมแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล และมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ภายใต้ภาวะอุณหภูมิสูง เพื่อเปลี่ยนไขมันให้เป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester) หรือเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid ethyl ester) ขึ้นอยู่กับประเภทของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในกระบวนการผลิต และมีกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ ซึ่งสามารถนำมาใช้ในอุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอาง [33] น้ำมันไบโอดีเซลสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิง ล้วนๆหรือใช้ผสมกับน้ำมันดีเซล เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้ โดยที่อัตราการผสมสามารถใช้ผสมได้ตั้งแต่อัตราส่วนร้อยละ 5% ขึ้นไป โดยทั่วไปแล้ว ไบโอดีเซลล้วนๆที่ไม่ทำการผสมกับน้ำมันดีเซล มีชื่อเรียกว่า B100 สำหรับไบโอดีเซลที่มีไบโอดีเซลร้อยละ 20 ผสมกับน้ำมันดีเซลร้อยละ 80 โดยปริมาตร เรียกว่า B20 เป็นต้น [33] ไบโอดีเซล ที่ผลิตจากน้ำมันพืชไขมันสัตว์นี้เป็นเชื้อเพลิง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สะอาดปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม สามารถเผาไหม้ได้สมบูรณ์ และไอเสียมีมลพิษต่ำกว่าเมื่อใช้น้ำมันไบโอดีเซลในเครื่องยนต์ดีเซล

2.11.1 กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

โดยปกติแล้ว น้ำมันพืชในปริมาณ 100 ส่วน ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ 10 ส่วน โดยมีสารเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วยจะได้ไบโอดีเซล ในปริมาณ 100 ส่วนและกลีเซอริน 10 ส่วนในกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันนิยมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเร่งปฏิกิริยา ส่วนกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน มักใช้กรดกำมะถันหรือกรดฟอสฟอริก เป็นสารเร่งปฏิกิริยา โดยผสมสารเร่งปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ก่อนส่งเข้าทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืช ปฏิกิริยารวมของการผลิตไบโอดีเซลหรือการเกิดเมทิลเอสเทอร์ [34] แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยารวมของการเกิดเมทิลเอสเทอร์ [35]

ไบโอดีเซลเป็นผลผลิตที่ได้จากน้ำมันพืชที่ผ่านกระบวนการทางเคมีให้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล อย่างไรก็ตามเนื่องจากน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลมีองค์ประกอบและมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ทำให้ไบโอดีเซลยังคงมีคุณสมบัติที่แตกต่างจากน้ำมันดีเซล ซึ่งบางคุณสมบัติเป็นข้อได้เปรียบและบางคุณสมบัติเป็นข้อเสียเปรียบ เมื่อนำไบโอดีเซลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล เช่น ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟมากกว่าน้ำมันดีเซลทำให้มีความปลอดภัยในการขนส่งมากกว่า เป็นต้น

2.11.2 เปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่างน้ำมันไบโอดีเซลกับดีเซล

1. น้ำมันไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนสะอาดปราศจากกำมะถันเป็นองค์ประกอบทำให้เครื่องยนต์ไม่ปลดปล่อยไอเสียออกมาสู่บรรยากาศ ดังนั้นจึงไม่ทำปฏิกิริยากับฝนที่ตกลงมาและไม่ทำให้เกิดฝนกรดขึ้น แต่น้ำมันดีเซลซึ่งมีองค์ประกอบของกำมะถัน เมื่อถูกเผาไหม้ในเครื่องยนต์แล้วกำมะถันจะเปลี่ยนรูปเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์และกรดซัลฟิวริก หรือ กรดกำมะถัน ตามลำดับ ก่อให้มลพิษทางอากาศ เมื่อฝนตกลงมารวมตัวกับมลพิษจะทำให้เกิดเป็นฝนกรดได้ [36]

2. น้ำมันดีเซลไม่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล และมีองค์ประกอบของสารประกอบอะโรมาติกร้อยละ 20-40 ขณะที่ไบโอดีเซลไม่มีสารประกอบอะโรมาติก แต่ภายในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างมีออกซิเจนอยู่ถึงร้อยละ 10-12 ดังนั้นเมื่อนำน้ำมันไบโอดีเซลไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ส่งผลให้เกิดขึ้นไอเสียและปริมาณฝุ่นละอองและควันดำน้อยกว่าน้ำมันดีเซล [36]

3. จุดวาบไฟของน้ำมันไบโอดีเซลมีสูงกว่าน้ำมันดีเซลส่งผลให้เครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลมีการจุดระเบิดช้ากว่าเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันดีเซล [36]

4. โครงสร้างของน้ำมันดีเซลไม่มีพันธะคู่ในโมเลกุล แต่ในโครงสร้างไบโอดีเซลมีพันธะคู่ในน้ำมันพืช ซึ่งมีปริมาณมากน้อยแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันพืช ทำให้ไบโอดีเซลไม่เสถียรตัวเกิดออกซิเดชันได้เร็วกว่าน้ำมันดีเซลและมีระยะเวลาเก็บรักษาหลักการผลิตสั้นกว่าน้ำมันดีเซล [36]

5. ไบโอดีเซลมีคุณสมบัติในการหล่อลื่นเครื่องยนต์ดีกว่าน้ำมันดีเซลทำให้ช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์ได้ดี ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชต่างชนิดกันจะมีคุณสมบัติแตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันพืชเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ถึงร้อยละ 94-96% ของน้ำหนักโมเลกุลทำให้น้ำมันมีคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพเป็นไปตามกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบอยู่ ดังนั้น เมื่อนำน้ำมันพืชชนิดนั้นๆ มาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะมีคุณสมบัติตามกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบนั้นๆ ด้วย [36]

2.11.3 คุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซล

1. จุดหลอมตัวและจุดเดือด (Melting point and boiling point) ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชจะมีสารเมทิลเอสเทอร์หลายชนิดอยู่รวมกัน ตามปริมาณกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันพืชนั้นๆ จุดหลอมตัวและจุดเดือดของไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เป็นองค์ประกอบอยู่สารเมทิลเอสเทอร์ บริสุทธิ์แต่ละตัวมีอุณหภูมิที่ของเหลวกลายเป็นของแข็งแตกต่างกันอุณหภูมิดังกล่าวเรียกว่า จุดหลอมเหลวหรือจุดแข็งตัว (Melting point หรือ Freezing point) นอกจากนั้นแล้วยังมีจุดเดือด (Boiling point) ที่แตกต่างกันด้วย สารเมทิลเอสเทอร์มีกรดไขมันที่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบ และเมื่อมีขนาดโครงสร้างของสายโซ่โมเลกุลยาวขึ้นจะมีจุดหลอมตัวหรือจุดแข็งตัวที่อุณหภูมิสูงขึ้นตามลำดับ และจุดเดือดของสารเมทิลเอสเทอร์ขึ้นกับขนาดของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนโดยที่ไม่ขึ้นกับปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวเลย [36]

2. คุณสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow) คุณสมบัติการไหลได้ที่อุณหภูมิต่ำ คือความสามารถในการใช้งานเชื้อเพลิงที่อุณหภูมิต่ำหรือในภูมิภาคที่มีอากาศหนาวเย็น สำหรับไบโอดีเซลที่มีจุดแข็งตัวสูงจะมีคุณสมบัติจะมีสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำไม่ดีเท่าน้ำมันดีเซล คุณสมบัตินี้วัดได้ด้วยการใช้จุดขุ่นและจุดไหลเท (Cloud point and pour point) เป็นตัวชี้บอก โดยจุดขุ่น คือ อุณหภูมิที่เชื้อเพลิงเริ่มมีไขเกิดขึ้นเมื่อปล่อยให้เชื้อเพลิงเย็นลง ส่วนจุดไหลเท คืออุณหภูมิที่เชื้อเพลิงกลายเป็นวุ้นแข็งจนไม่สามารถสูบขึ้นได้ โคนทั่วไปจุดไหลเทจะมีค่าต่ำกว่าจุดขุ่น โดยไบโอดีเซลที่มีคุณภาพต้องมีสภาพเป็นของเหลว ไม่มีความขุ่นปนอยู่ [36]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ค่าไอโอดีนและเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ค่าไอโอดีนของน้ำมันพืชเป็นตัวบ่งบอกว่ามีปริมาณพันธะคู่ (Double bond) ที่มีอยู่ในโครงสร้างน้ำมันพืชชนิดนั้นๆ น้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนสูงหมายความว่า น้ำมันพืชนั้นมีปริมาณกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบมาก ซึ่งเมื่อนำมาผลิตไบโอดีเซลกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่อยู่ในไบโอดีเซลนั้นจะส่งผลให้เกิดการสะสมในถังระบบส่งน้ำมันเชื้อเพลิงและไส้กรอง นอกจากนี้ ค่าไอโอดีนสูงจะมีผลให้เกิดปัญหาเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ทำให้ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนสูงมีอายุการเก็บรักษาสั้นเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล [36]

4. ค่าความร้อน โดยทั่วไปแล้วทั้งน้ำมันพืชและไบโอดีเซลจะมีค่าความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดีเซล โดยมีค่าระหว่าง 80-85% ของน้ำมันดีเซล [36]

5. ค่าความหนืด ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชทุกชนิดจะมีค่าความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซล ณ อุณหภูมิเดียวกัน และอัตราการสูงขึ้นของความหนืดจะเพิ่มขึ้นเร็วกว่าค่าความหนืดของน้ำมันดีเซล [36]

6. คุณสมบัติเชื้อเพลิงในการหล่อลื่น คุณสมบัติเชื้อเพลิงในการหล่อลื่นเป็นคุณสมบัติที่ช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเครื่องยนต์ดีเซลที่ใช้ไบโอดีเซลเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปัจจุบันมีการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลเพื่อลดมลพิษทางอากาศ ทำให้น้ำมันดีเซลมีคุณสมบัติช่วยในการหล่อลื่นลดลงตามปริมาณกำมะถันที่เป็นองค์ประกอบ โดยทั่วไปแล้วไบโอดีเซลมีคุณสมบัติเชื้อเพลิงในการหล่อลื่นสูงกว่าน้ำมันดีเซล ช่วยเพิ่มคุณสมบัติในการหล่อลื่นได้ดีในน้ำมันดีเซลที่มีกำมะถัน [36]

2.11.4 คุณภาพไบโอดีเซลที่มีผลต่อเครื่องยนต์

ตารางที่ 2.3 คุณภาพไบโอดีเซลที่มีผลต่อเครื่องยนต์ [36]

ข้อกำหนด	คุณภาพไบโอดีเซลที่มีผลต่อเครื่องยนต์
1. ปริมาณเมทิลเอสเทอร์	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ แสดงถึงความบริสุทธิ์ของน้ำมัน ไบโอดีเซลและการเกิดปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลที่สมบูรณ์ มาตรฐานกำหนดให้มีปริมาณมากกว่าร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก เมื่อปริมาณเอสเทอร์น้อยกว่าที่กำหนด บ่งบอกว่ามีปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ หรือไตรกลีเซอไรด์อยู่ในไบโอดีเซลในปริมาณที่สูงกว่าที่กำหนด ส่งผลให้ความหนืดของไบโอดีเซลมีค่าสูงและเกี่ยวกับการอุดตันหัวฉีด หรือกระบอกสูบรถยนต์ [36]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. จุดวาบไฟ	เป็นค่าอุณหภูมิต่ำสุดเมื่อเปลวไฟผ่านเหนือไอของน้ำมันแล้วทำให้น้ำมันติดไฟ มาตรฐานกำหนดให้มีจุดวาบไฟมากกว่า 120 องศาเซลเซียส ปริมาณเมทานอลที่หลงเหลือในไบโอดีเซลทำให้จุดวาบไฟมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานได้ ซึ่งส่งผลต่อการขนส่งเคลื่อนย้าย [36]
3. ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	ความหนืดเกี่ยวข้องกับการไหล การฉีดเป็นฝอยของหัวฉีดในห้องเผาไหม้การฉีดเป็นฝอยขนาดเล็กจะทำให้การเผาไหม้สมบูรณ์ ความหนืดของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้ขึ้นอยู่กับน้ำมันพืชที่เป็นวัตถุดิบ เกณฑ์มาตรฐานกำหนดให้ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส มีค่าในช่วง 3.5-5 เซนติสโตกส์ ความหนืดยังเป็นตัวบ่งชี้ว่าการเสื่อมสภาพของไบโอดีเซลเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน [36]
4. กำมะถัน	ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีปริมาณกำมะถันต่ำ เนื่องจากน้ำมันพืชดิบที่ใช้ในการผลิตมีองค์ประกอบกำมะถันต่ำกว่า 15 ส่วนในล้านส่วนขององค์ประกอบกำมะถันเมื่อถูกเผาไหม้จะเปลี่ยนเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งถูกปล่อยพร้อมไอเสียจากเครื่องยนต์ และส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม [36]
5. น้ำ	ปริมาณน้ำในน้ำมันทำให้การเผาไหม้ไม่ดี นอกจากนั้นน้ำมันไบโอดีเซลยังเป็นสาเหตุให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลติกกระหว่างน้ำกับเอสเทอร์ เกิดเป็นกรดไขมันอิสระซึ่งส่งผลต่อการกัดกร่อนในเครื่องยนต์ และเป็นตัวเร่งให้เกิดการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในถังเก็บน้ำมัน ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้หัวฉีดอุดตัน [36]
6 ค่ากรด	แสดงความเป็นกรดในน้ำมันไบโอดีเซล เป็นผลมาจากปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบและมันเทศและปริมาณกรดที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งมีผลต่อการกัดกร่อนในเครื่องยนต์ ทำให้อายุการใช้งานของปั๊มและไส้กรองน้ำมันลดลง นอกจากนี้ยังแสดงถึงการเสื่อมสภาพของน้ำมันเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลติกจากปริมาณน้ำที่ปนอยู่ในน้ำมันและผลของสภาวะในการจัดเก็บ [36]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<p>7. เสถียรภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส</p>	<p>การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเนื่องจากการเกิดสารประเภทเพอร์รอกไซด์ (Peroxide linkage) ขึ้นระหว่างพันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่อยู่ในโครงสร้างของไบโอดีเซล ปฏิกิริยาดังกล่าวเมื่อน้ำมันสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศโดยที่ความร้อนและแสงแดดมีผลช่วยเร่งปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น ทำให้เกิดสารโพลิเมอร์และเกิดของแข็งที่ไม่ละลายในไบโอดีเซล [36]</p>
<p>8. ค่าไอโอดีน</p>	<p>ค่าไอโอดีนแสดงพันธะคู่ในน้ำมันซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะของน้ำมันพืชที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ถ้าไอโอดีนต่ำแสดงถึงการมีสัดส่วนกรดไขมันอิ่มตัวในโครงสร้างไบโอดีเซลสูง ทำให้ไม่มีแนวโน้มในการเกิดออกซิเดชันนอกจากนี้ค่าไอโอดีนยังสัมพันธ์กับจุดขุ่นซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิที่น้ำมันเริ่มเกิดไขหรือจับตัวเป็นก้อนแข็งไบโอดีเซลที่มีค่าไอโอดีนต่ำจะมีจุดขุ่นสูงซึ่งมีผลต่อการใช้งานในสภาพอากาศเย็น [36]</p>
<p>9. เมทานอล</p>	<p>เมทานอลเป็นสารตั้งต้นที่เหลือจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งจำเป็นต้องกำจัดออกให้หมดก่อนนำไบโอดีเซลออกจำหน่าย เมทานอลจึงต้องมีปริมาณต่ำในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล จุดวาบไฟขั้นต่ำของไบโอดีเซลคือ 130 องศาเซลเซียสเมทานอลมีค่าจุดวาบไฟต่ำถ้ายังมีเมทานอลปะปนอยู่ในไบโอดีเซลจะทำให้ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟต่ำลงด้วยซึ่งมีผลต่อความปลอดภัยในการเก็บรักษาการขนส่งและการนำมาใช้ในเครื่องยนต์เมทานอลมีค่าความเข้มข้นมากกว่า 5% จะมีผลกระทบต่อค่าซีเทนและความหล่อลื่นของน้ำมัน [36]</p>
<p>10. โมโนกลีเซอไรด์ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์</p>	<p>ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ แสดงถึงความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยา ทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่ไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้เกิดการอุดตันบริเวณหัวฉีดกระบอกสูบและวาล์วเครื่องยนต์ [36]</p>

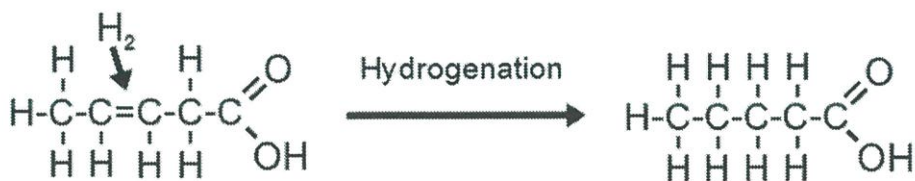
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.12 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซล

2.12.1 ปฏิริยาไฮโดรจีเนชัน

ปฏิริยาไฮโดรจีเนชัน เป็นกระบวนการที่นิยมใช้ในการปรับเปลี่ยนลักษณะทางเคมีและกายภาพของน้ำมันพืชทำให้มีความเสถียรต่อการเกิดปฏิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้นทำให้น้ำมันมีอายุการจับเก็บได้นานขึ้น เนื่องจากโครงสร้างของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากปฏิริยาทรานเอสเทอร์ิเฟเคชันประกอบไปด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวคือกรดไขมันที่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิริยา ดังนั้น เมื่อไบโอดีเซลอยู่ในที่อุณหภูมิสูง มีรังสี หรือสภาวะที่กระตุ้นให้พันธะคู่แตกออกเกิดเป็นอนุมูลอิสระประกอบกับสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศจะทำให้เกิดปฏิริยาออกซิเดชันขึ้น ซึ่งส่งผลให้ไบโอดีเซลมีคุณภาพที่ต่ำลง โดยเห็นได้จากความหนืดที่สูงขึ้น (เกิดพอลิเมอร์ไรซ์เซชัน) ปริมาณเพอรอกไซด์กรดและน้ำที่มากขึ้น และส่งผลเสียต่อการใช้งานในเครื่องยนต์ต่อไป โดยปฏิริยาไฮโดรจีเนชันเป็นการเติมไฮโดรเจนลงในกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว (Mono-unsaturated fatty acid) หรือกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ในโครงสร้างหนึ่งตำแหน่งให้กลายเป็นกรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid) ส่งผลให้คุณภาพน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มี จุดหลอมเหลวสูงขึ้น มีเสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันไบโอดีเซล และลดความเป็นกรดให้แก่ น้ำมันไบโอดีเซลได้มากทำให้สามารถจับเก็บได้ในระยะเวลาานาน โดยปกติการทำปฏิริยาไฮโดรเจนจีเนชันจะทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่มีตัวเร่งปฏิริยานิกเกิลมีรูพรุน โดยใช้ความดัน 1-6 บาร์ และอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 170 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นสภาวะที่ทำให้เกิดปฏิริยารุนแรง โดยตัวเร่งปฏิริยาจะถูกบั่นกวนในอยู่น้ำมันภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่ใส่เข้าไปจะเป็นฟองอากาศและผสมในน้ำมันจะมีปฏิริยาไฮโดรจีเนชันเกิดขึ้น

ข้อเสียของปฏิริยาไฮโดรจีเนชันคือ เนื่องจากปฏิริยานี้เกิดภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันสูงส่งผลให้ปฏิริยาที่เกิดมีความรุนแรงทำให้ได้ปริมาณของกรดไขมันอิ่มตัวมากเกินไป เป็นผลให้จุดหลอมเหลวของน้ำมันไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นอย่างมากส่งผลต่อสมบัติการไหลของน้ำมันที่อุณหภูมิต่ำทำให้เกิดการอุดตันในระบบเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ [37]



รูปที่ 2.12 ปฏิริยาไฮโดรจีเนชัน [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.12.2 ปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน

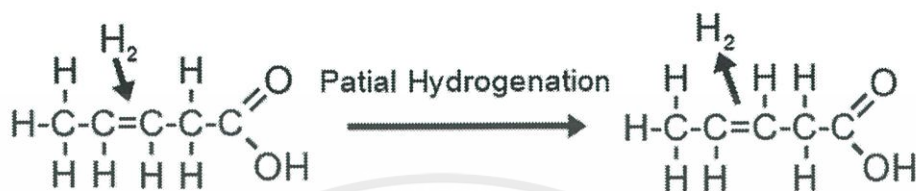
การลดจำนวนพันธะคู่ในกรดไขมันไม่อิ่มตัวด้วยการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) เป็นวิธีการแก้ปัญหาที่ต้นเหตุที่น่าสนใจ อย่างไรก็ตาม การลดจำนวนพันธะคู่ต้องลดในปริมาณที่พอเหมาะ ควรทำเป็นพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน (Partial-Hydrogenation) เพื่อป้องกันไม่ให้ไบโอดีเซลมีกรดไขมันอิ่มตัวมากเกินไปเพราะจะส่งผลเสียต่อความสามารถในการไหล (Cold flow property) ที่อุณหภูมิต่ำของไบโอดีเซล เนื่องจากการทำพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันจะมุ่งเน้นไปที่การเปลี่ยนกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่สองตำแหน่ง (Di-unsaturated fatty acid) และพันธะคู่สามตำแหน่ง (Tri-unsaturated fatty acid) ไปเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวพันธะคู่หนึ่งตำแหน่ง (Mono-unsaturated fatty acid) ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้ เมื่ออยู่ในสภาวะที่เหมาะสมและตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยส่งเสริมความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ในการเกิดผลิตภัณฑ์

ปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันมีข้อเสียคือ ปฏิกิริยานี้จะทำให้ตำแหน่งพันธะคู่ของกรดไขมันที่ถูกเติมไฮโดรเจนลงในโครงสร้างจะทำให้เปลี่ยนจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบซิสไอโซเมอร์ (Cis-monounsaturated FAME) เปลี่ยนไปเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบทรานส์ไอโซเมอร์ (Trans-monounsaturated FAME) ซึ่งการเพิ่มขึ้นของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบทรานส์ไอโซเมอร์ (Trans-monounsaturated FAME) ทำให้ส่งผลกระทบต่อคุณภาพน้ำมัน เช่น ทำให้น้ำมันมีจุดตกตะกอนที่สูงขึ้นส่งผลให้คุณสมบัติการไหลของน้ำมันที่อุณหภูมิต่ำลดลง เนื่องจาก mono-unsaturated FAME ที่อยู่ในรูป trans-isomer มีจุดหลอมเหลว (Melting Point) สูงกว่า และโครงสร้างง่ายต่อการจับตัว (Pack) กันเป็นของแข็ง เมื่อเปรียบเทียบกับ cis-isomer ทำให้น้ำมันไบโอดีเซลที่มี trans-monounsaturated FAME มีความสามารถในการไหล (Cold flow properties) ของน้ำมันลดลง

การลดปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบทรานส์ไอโซเมอร์ (Trans-monounsaturated FAME) ของน้ำมันไบโอดีเซลสามารถทำได้โดยการควบคุมสภาวะในการเกิดปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน โดยสภาวะการทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันจะทำให้สภาวะที่อ่อนโยนหรือที่อุณหภูมิต่ำและความดันต่ำ ถ้าปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงจะเกิดเป็นปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันและทำให้เกิดกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบทรานส์มากขึ้น โดยการทำปฏิกิริยาสามารถทำได้ทั้งเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor) และเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (Fixed Bed Reactor) มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ดึงอิเล็กตรอนอิสระจากพันธะคู่ และควบคุมสภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ ความดัน ปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้ เมื่ออยู่ในสภาวะที่เหมาะสมและตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยส่งเสริมความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ในการเกิดผลิตภัณฑ์ สามารถลดการเกิดกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบทรานส์ได้ ดังนั้น ปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันหรือการเลือกทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันกับกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Polyunsaturated FAME) ให้เกิดเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างแบบซิสไอโซเมอร์ (Cis-monounsaturated FAME) จึงถูกนำมาใช้เพื่อปรับปรุงคุณภาพไบโอดีเซล [39]



รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน [40]

2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Akshay Jain, Rajasekhar Balasubramanian และ Madapusi P. Srinivasan [41] งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเพิ่มพื้นที่รูพรุนของ Activated Carbon โดยผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ผ่านการกระตุ้นด้วยสารละลาย $ZnCl_2$ โดยทำการศึกษผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 200-350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที และอัตราส่วนของ $ZnCl_2$:กะลามะพร้าว ที่ 1:1, 2:1 และ 3:1 และกรณีที่ไม่ได้ถูกกระตุ้นด้วย $ZnCl_2$ จากนั้นนำมาผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้มาวิเคราะห์สมบัติด้วยเทคนิค CHNS analysis, Boehm titration, BET, FETEM โดยทราบว่า Activated carbon ที่ผ่านการทริทเมนต์ด้วยอัตราส่วนของ $ZnCl_2$:กะลามะพร้าว เป็น 2:1 ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส พบว่ามีปริมาณของหมู่ออกซิเจน (OFG) เพิ่มมากที่สุด และพื้นที่รูพรุนแบบเมโซพิมขึ้นถึง 80% เนื่องจากความสามารถในการละลายของ $ZnCl_2$ เพิ่มขึ้น และจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น

Nour T. Abdel-Ghani, Ghadir A. El-Chaghaby, Mohamed H. ElGammal และ El-Shaimaa A. Rawash [42] งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ Activated carbon จาก olive cake waste โดยผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และกระตุ้นด้วย KOH ที่อุณหภูมิ 600 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 และ 3 ชั่วโมง ในอัตราส่วนการ impregnation ที่ 1:2 และ 1:4 จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้มาวิเคราะห์สมบัติด้วยเทคนิค BET, FT-IR spectroscopy และ SEM โดยทราบว่า การทดลองสังเคราะห์ olive cake-based AC โดยผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่ 400 องศาเซลเซียส แล้วทำการกระตุ้นให้เกิดรูพรุนโดยใช้ KOH เป็นตัวกระตุ้น ที่อุณหภูมิ การกระตุ้น 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีอัตราส่วน KOH:char เป็น 2:1 ทำให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์เพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Activated carbon (AC) ที่ได้ มีรูพรุนขนาดไมโคร และเมโซ เกิดขึ้นและมีปริมาณพื้นที่รูพรุนมากที่สุด $672 \text{ m}^2/\text{g}$

Yuchao Shao, Yuyang Long, Hengyi Wang, Dongyun Liu, Dongsheng Shen และ Ting Chen [43] งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ไฮโดรชาจากของเสียทางชีวภาพ (GW Green waste) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน โดยการกระตุ้นด้วยคลื่นไมโครเวฟ (MHTC) เพื่อนำไปใช้งานทางด้านพลังงานและวัสดุดูดซับ โดยศึกษาผลของ กำลังไฟในการกระตุ้นที่ 800 watts ทำการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 130-190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0.5-2 h ในอัตราส่วน Di water : GW ที่ 7:1, 8:1, 9:1 และ 10:1 ตามลำดับ จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้มาวิเคราะห์สมบัติด้วยเทคนิค FT-IR และ SEM โดยมีผลการวิจัยดังนี้ การสังเคราะห์ไฮโดรชาจากของเสียทางชีวภาพ (GW Green waste) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน โดยการกระตุ้นด้วยคลื่นไมโครเวฟ (MHTC) การเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการทำ MHTC ทำให้ โครงสร้างของ cellulose และ hemicellulose เกิดการสลายตัวออกไปแต่คงเหลือโครงสร้าง lignin ให้มีค่า HHV ที่สูง แต่จะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นมากกว่า 1 ชั่วโมงเนื่องจากเกิดการรวมตัวของ OM กับ hydrochar และการระเหยออกของสารละลายต่างๆภายใน GW ทำให้โครงสร้างมีความเป็นรูพรุนที่มากขึ้น โดยมีเมื่อไซท์ที่ดีที่สุดคือที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 h โดยมีอัตราส่วน L/S เป็น 8/1

A. Jain และคณะ [44] งานวิจัยนี้ เป็นศึกษาการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของสารชีวมวลซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรชาร์และมีการสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนไปเป็นถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) โดยจะนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับและตัวดูดซับ นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตได้จากไฮโดรชาร์ยังถูกนิยมใช้ในด้านสิ่งแวดล้อม พลังงานและอุตสาหกรรมปิโตรเคมีการผลิตถ่านกัมมันต์จากไฮโดรชาร์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจาก การให้ผลิตภัณฑ์ที่มี Oxygenated functional groups (OFGs) ที่มากและมีการปนเปื้อนน้อย โดยในงานวิจัยนี้ จะเป็นการศึกษากระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและคาร์บอนไนเซชันของสารชีวมวล โดยจะศึกษากลไกการเปลี่ยนสารชีวมวลเป็นไฮโดรชาร์และกลไกการผลิตถ่านกัมมันต์รวมถึงศึกษาผลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อโครงสร้างที่เปลี่ยนไปของชีวมวลและผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยในการทดลองจะนำสารชีวมวลชนิดต่างๆ เช่น เปลือกส้ม ใบต้นไธม์ หัวสับปะรดเปลือกแข็งของถั่ว เป็นต้น มาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน ได้ผลิตภัณฑ์มาเป็นไฮโดรชาร์และการนำ ไฮโดรชาร์จากสารชีวมวลต่างๆผลิตออกมาเป็นถ่านกัมมันต์ และทำการวิเคราะห์ผลการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค XRD และวิเคราะห์ผลความเป็นรูพรุนเพื่อให้เหมาะสมในการประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับและตัวดูดซับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

H. Laksaci, A. Khelifi, B. Belhamdi และ M. Trari [45] งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ activated carbon จากกากกาแฟด้วยวิธีคาร์บอนไนเซชัน โดยการใช้เบส KOH และ CO₂ ในการกระตุ้น โดยกำหนดเงื่อนไขความเข้มข้น KOH : สารตั้งต้น เป็น 1:1 w/w แล้วนำไป คาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศ CO₂ จากนั้นทำการวิเคราะห์สมบัติของ ACs ด้วยเทคนิค BET, FTIR และ SEM แล้วนำผลมาเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ผ่านกระบวนการกระตุ้นโดย CO₂ โดยสรุปได้ว่าการสังเคราะห์ activated carbon โดยการใช้การกระตุ้นด้วย KOH และ CO₂ เงื่อนไขที่ผ่านการกระตุ้นด้วย CO₂ มีส่วนช่วยในการเพิ่มความเป็นรูพรุนของ activated carbon มากกว่าเงื่อนไขที่ทำการกระตุ้นด้วย KOH อย่างเดียวร้อยละ 11.81 ซึ่งกล่าวได้ว่า CO₂ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับของ activated carbon ได้

Balla Putrakumar, Nekkala Nagaraju, Vanama Pavan Kumar และ Komandur V.R. Chary [46] งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกรดเลวูลินิกไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน โดยทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะคอปเปอร์ลงบนตัวรองรับอลูมินา ด้วยกระบวนการ Wet impregnation โดยกำหนดเงื่อนไขร้อยละการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ 0, 2, 10, 15 และ 20% และทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และทำการคาร์บอนไนเซชันที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ตัวอย่างที่ผ่านการเผาแล้วจะทำการวิเคราะห์ผลด้วย XRD, ASS, TRP, N₂ sorption และ SEM โดยจากการทดลองสามารถสรุปได้ว่า การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Cu บนตัวรองรับ γ -Al₂O₃ เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกรดเลวูลินิกไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน ที่ความเข้มข้น Cu 5wt% ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัว รวมถึงประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด

Pravin P. Upare, Jong-Min Lee, Dong Won Hwang, Shiva B. Halligudi, Young Kyu Hwang และ Jong-San Chang [47] งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ 3 ชนิด ได้แก่ Ru, Pt และ Pd ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันในการเปลี่ยนกรดเลวูลินิกไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน และทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยระบบ Continuous down flow fixed-bed reactor และทำการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย XRD, TPR และ Online mass spectrometry โดยจากการทดลองสามารถสรุปได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนกรดเลวูลินิก (LA) ไปเป็นแกมมาวาเลโรแลคโตน (GVL) โดยชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุดคือ Ru ซึ่งมีการกระจายตัวที่ดีที่สุดบนพื้นผิวของคาร์บอนเมื่อเทียบกับ Pd และ Pt

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

X. Jin และคณะ [47] งานวิจัยนี้ศึกษาผลของชนิดสารเคมีและอัตราส่วนที่ใช้กระตุ้นในการเตรียมถ่านกัมมันต์จากลิกนินด้วย K_2CO_3 และ KOH (สารละลายเข้มข้น 40%) โดยแช่ในสารละลายเป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20-50 นาที ถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นทางเคมีถูกนำมาศึกษาสมบัติด้วยเทคนิค BET Iodine number จากการศึกษาพบว่าถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วย K_2CO_3 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 นาที มีประสิทธิภาพในการดูดซับเมทิลลีนบลูและไอโอดีนมากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วย KOH ที่สภาวะเงื่อนไขเดียวกันเนื่องจากเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 600 องศาเซลเซียส CO จะถูกกำจัดออกไป ทำให้มีพื้นที่ผิวและรูพรุนเพิ่มมากขึ้น

2.14 เทคนิคและเครื่องมือวัด

2.14.1 ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้ จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น [49]

2.14.1.1 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้ จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ แล้วถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีต้นกำเนิดเป็นอิเล็กตรอนแทนแสง โดยต้นกำเนิดอิเล็กตรอนถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงแก่ขดลวดทั้งสแตน ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากขดลวด จากนั้นอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกควบคุมทิศทางภายใต้สนามแม่เหล็ก ซึ่งอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กหรือที่เรียกว่าเลนส์แม่เหล็กทำให้ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้ามากระทบกับชิ้นงาน เกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนต่อชิ้นงานหลายแบบ เนื่องจาก ลำอิเล็กตรอนที่วิ่งมากระทบชิ้นงานมีพลังงานสูง ทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานมีหลายระดับพลังงาน แบ่งได้เป็น

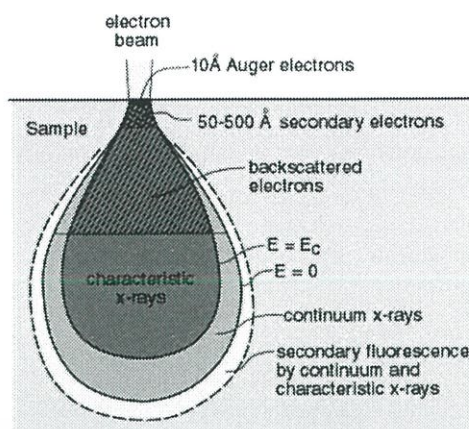
ประเภทของอิเล็กตรอน

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้นแถบการนำ (Conduction band) หรือแถบพลังงานเวเลนซ์ (Valance band) ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงานสูงสามารถหลุดออกจากผิวชิ้นงานได้ง่าย บางครั้งเรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอนโวลต์ อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงานสำหรับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

2. อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (Back scattered electron) เป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน แล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงาน ซึ่งพลังงานของอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าตั้งแต่พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิไปจนถึงพลังงานอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ค่าพลังงานต่างๆที่กระเจิงกลับมานั้นจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้นอิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้สร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ โดยแสดงในรูปแบบของความเข้ม และความสว่างของภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ ใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน

3. รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น มีความถี่สูง เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M, ...) ได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจร แล้วอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ ทำให้มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ซึ่งสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานี้ สามารถนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยค่าพลังงานนี้จะขึ้นกับเลขอะตอมของธาตุ ซึ่งจะใช้หัววัดรังสีเอกซ์ (EDS) ในการวิเคราะห์ข้อมูลประกอบกับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) [50]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 ประเภทของอิเล็กตรอน [51]

2.14.1.2 ระบบการวิเคราะห์

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

2. ระบบ Variable Pressure Mode จะให้รายละเอียดที่ต่ำ กำลังขยายต่ำ โดยตัวอย่างต้องไม่มีความชื้น อาจไม่ต้องนำไฟฟ้าก็ได้ ไม่ต้องมีการเคลือบผิวตัวอย่างด้วยทองหรือคาร์บอน

2.14.1.3 องค์ประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูปที่ 2.15 และมีส่วนประกอบสำคัญอยู่ในท่อสุญญากาศโดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสเตนอิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดคืออิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

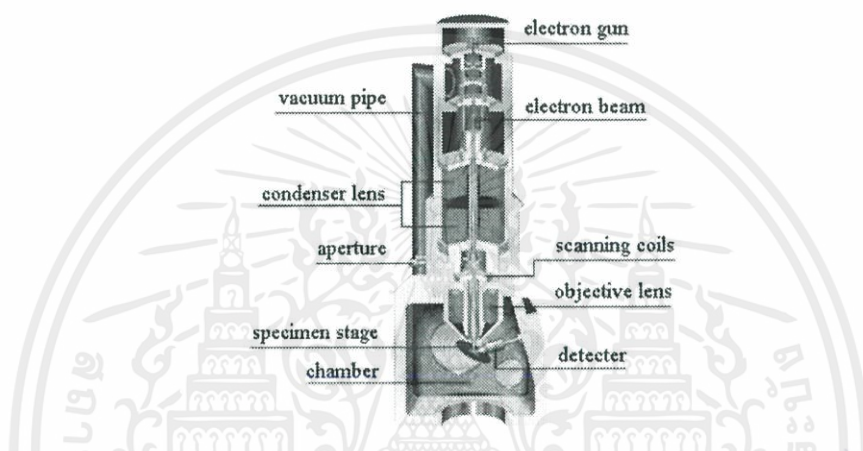
2. เลนส์รวมแสง (Condenser lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาดและความเข้มข้นเหมาะสมกับตัวอย่างเพื่อให้ได้ภาพที่ชัดเจนที่สุดที่กำลังขยายต้องการ การลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย

3. ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning Coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เลนส์วัตถุ (Objective Lens) เป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนเกิดภาพขั้นต้นอาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายความคมชัดของภาพได้ โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก

5. ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพโดยการเก็บสัญญาณแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอนปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ



รูปที่ 2.15 องค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [52]

2.14.1.4 การเตรียมตัวอย่าง

เครื่อง SEM สามารถทำการวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่างได้ทั้งแบบของแข็ง แบบผง फिल्मเคลือบตัวอย่างทางชีวภาพ ตัวอย่างทางวัสดุและอิเล็กทรอนิกส์ ปริมาณตัวอย่างที่ต้องเตรียมเพื่อทำการวิเคราะห์ หากเป็นแบบผง ใช้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น หากเป็นของแข็ง ควรเตรียมมาอย่างน้อย 2 ชิ้น เพื่อป้องกันความผิดพลาดกรณีตัวอย่างเสียหาย โดยมีขนาดไม่เกิน 3 ลูกบาศก์เซนติเมตร (มีขนาดเล็กจะดีกว่า) เนื่องจากตัวอย่างจะสามารถถ่ายเทอิเล็กตรอนลงกรวดได้ดีกว่า ป้องกันการ charging effects ส่วนตัวอย่างทางชีวภาพที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ เช่น เนื้อเยื่อ ต้องทำการ dehydrate ด้วย ethanol หรือ acetone มาก่อน และต้องมีขนาดไม่เกิน 5 ลูกบาศก์มิลลิเมตร

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

2.14.2.1 หลักการเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์

หลักการการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ประกอบด้วย หลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่เป็นหลอดปิดและอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ซึ่งรังสีเอ็กซ์จะถูกสร้างขึ้นโดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ที่อยู่ในหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูงจากเส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทดเข้าชนขั้วแอโนดซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุด ออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้นเป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้นโดยการคายรังสีเอ็กซ์ออกมาจากหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์ (Detector)

เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันหรือเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เรย์เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกันโดยมีหัววัดเป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากองศาในการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่างข้อมูลที่รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์วัสดุด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะมีได้หลายชนิด ได้แก่ ขนาดผลึก ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ของโครงสร้างผลึก ปริมาณความเป็นผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก พารามิเตอร์โครงผลึก (Lattice parameter) การจัดเรียงของผลึกและความเครียด (Strain) ในฟิล์มบางโดยข้อมูลที่กล่าวมาสามารถวิเคราะห์ได้จาก ตำแหน่งและรูปร่างของพีค จากสมการการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ของผลึกตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) [53,54]

2.14.2.2 กฎของแบรกก์ (Bragg's Law)

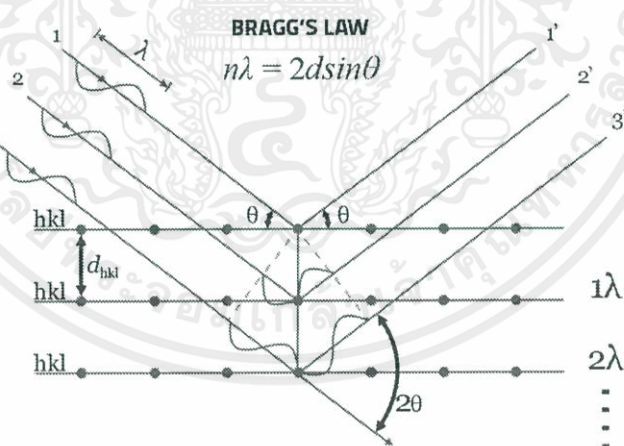
โครงสร้างผลึกประกอบด้วยชั้นหรือระนาบของอะตอมที่สามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบได้ โดยมุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้ลำคลื่นที่ถูกสะท้อนออกมาจากระนาบต่างๆ ดังกล่าวจะมีความเข้มสูง (เกิดจากการแทรกสอดแบบเสริม) ก็ต่อเมื่อความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (Path เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

difference) ของคลื่นที่ถูกสะท้อนจากระนาบใด ๆ กับระนาบที่อยู่ข้างเคียงกันมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ คำนวณจากสมการที่ 2.6

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

เมื่อ α หมายถึง ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
 n หมายถึง ลำดับการสะท้อน
 d_{hkl} หมายถึง ระยะห่างระหว่างระนาบ
 θ หมายถึง มุมตกกระทบและมุมสะท้อนเมื่อวัดจากแนวระนาบที่กำลังพิจารณา

เมื่อ d_{hkl} คือระยะห่างระหว่างระนาบของแลตทิซที่มีดัชนีมิลเลอร์ (Miller Indices) ของระนาบ hkl โดยที่เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะอาศัยลำรังสีเอกซ์ (X-ray Beam) ที่มีค่าความยาวคลื่นเป็น λ จากแหล่งกำเนิดพุ่งชนกับผิวเคลือบเกิดการเลี้ยวเบนขึ้น ความเข้มของลำรังสีที่เลี้ยวเบนออกมานั้นจะถูกเก็บบันทึกในรูปของฟังก์ชันของมุมการเลี้ยวเบน (Diffracted Angle, θ) โดยความเข้มของสัญญาณ (Intensity) จะมีค่าไม่เป็นศูนย์ถ้ามุมของการเลี้ยวเบนเป็นไปตาม Bragg's Law



รูปที่ 2.16 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก [55]

2.14.2.3 การเตรียมตัวอย่าง

1. สารตัวอย่างที่เป็นผงจะต้องมีขนาดอนุภาคประมาณ 40 ไมครอน หรือบดให้มีความละเอียดมากที่สุด โดยปริมาณที่ต้องใช้ในการทดสอบต่อครั้งประมาณ 1-2 กรัม ตักสารตัวอย่างลงในหลุมใส่ตัวอย่างแล้วใช้กระจกสไลด์กดอัดตัวอย่างให้แน่นเพื่อให้มีผิวหน้าที่ยเรียบที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ตัวอย่างที่เป็นของแข็งหรือฟิล์มบางจะต้องมีขนาด กว้าง x ยาว x หนา ไม่เกิน $10 \times 10 \times 2$ มิลลิเมตร และใช้ด้านหน้าที่ยเรียบที่สุดในการวิเคราะห์โดยใช้เทปใสยึดติดตัวอย่างเข้ากับ หลุมใส่ตัวอย่าง

2.14.2.4 การประยุกต์ใช้เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

1. การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกในสารตัวอย่างเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (Phase analysis) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสที่เป็นผลึกจะมีลักษณะแตกต่างกันขึ้นกับการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึก ดังนั้นจึงสามารถใช้เป็นตัวชี้บอกได้ว่าสารตัวอย่างนั้นประกอบด้วยผลึกชนิดใดบ้างและมีโครงสร้างเป็นแบบใด

2. การวิเคราะห์หองค์ประกอบสารตัวอย่างในเชิงปริมาณ (Quantitative analysis) ความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะเป็นค่าที่แปรผัน ตามปริมาณของเฟสที่เป็นผลึกภายในสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถใช้ค่าความเข้มของพีคคำนวณหาปริมาณของเฟสองค์ประกอบต่างๆ ในสารตัวอย่างได้

3. การวิเคราะห์ขนาดของผลึก (Crystallite size) และความเครียดระดับจุลภาค (Microstrain) ความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นผลเนื่องมาจากเครื่องมือและลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่าง ได้แก่ ความเครียดจุลภาค ข้อบกพร่องของผลึกและขนาดของ ตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาขนาดผลึกและความเครียด จุลภาคจากความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้

2.14.3 การวัดพื้นที่ผิว ขนาดและปริมาตรรูพรุนโดยวิธีบีอีที (BET)

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนดการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้เป็น การวัดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุแล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุ [56]

ทฤษฎีพื้นฐานและหลักการเบื้องต้น

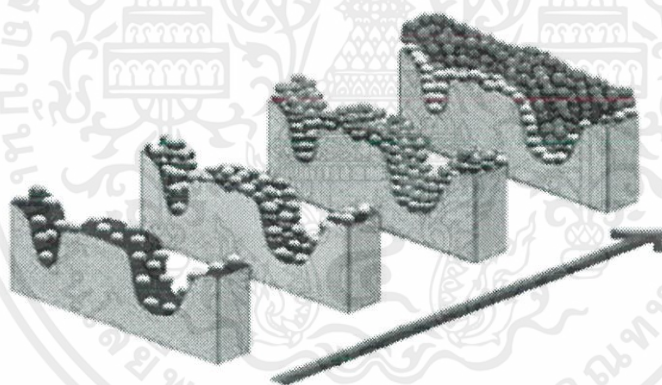
บรูเนอร์ เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่ งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ ดังแสดงในภาพที่ 1 พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมี ส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียวจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือ แพร่กระจายไปเคลือบบนผิวของวัสดุใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

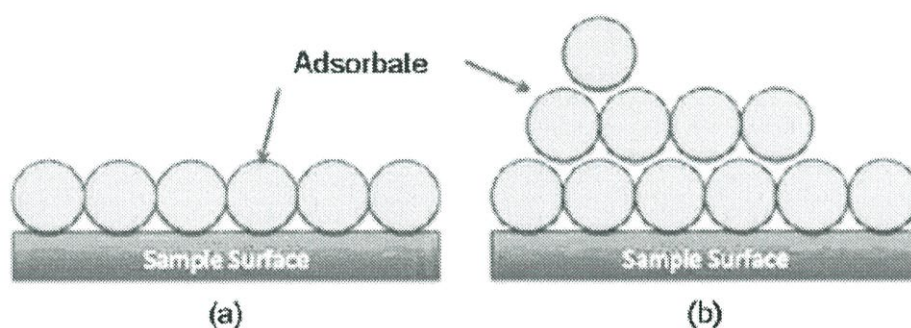
ลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ดังแสดงในภาพที่ 2 ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถ เขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่ เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้ [57]

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

- เมื่อ W หมายถึง ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ P/P_0
 W_m หมายถึง ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสาร
 ในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว
 P หมายถึง ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง (หน่วยเป็น มิลลิเมตรปรอท)
 P_0 หมายถึง ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)
 C หมายถึง ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ



รูปที่ 2.17 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ [58]



รูปที่ 2.18 การดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนของวัสดุเป็นชั้นๆ [59]

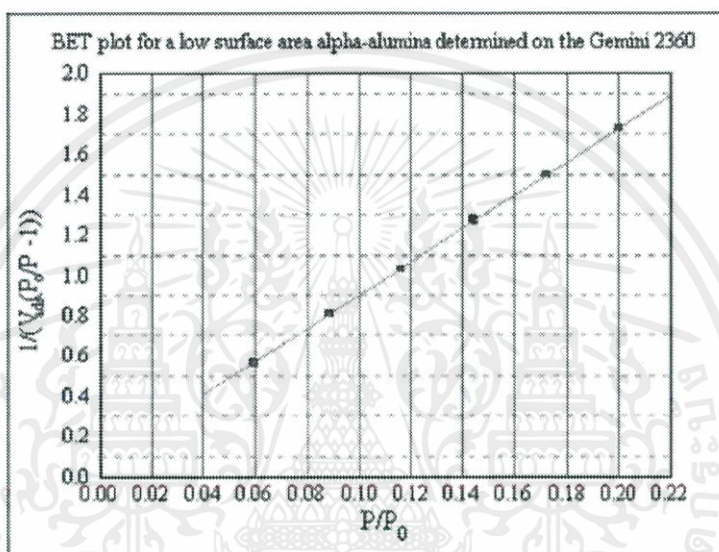
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

และจุดตัดแกน y (y -intercept, i) ดังสมการ ;

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



รูปที่ 2.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ [59]

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) คำนวณโดยนำ s และ i แทนค่าในสมการ

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

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ คำนวณโดยนำ W_m แทนค่าในสมการ

$$S_i = \frac{W_m N A_c s}{M} \quad (2.10)$$

- เมื่อ S_i หมายถึง พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)
 N หมายถึง เลขอาโวกราโดร (6.023×10^{23}) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อโมล)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- M หมายถึง นำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อโมล)
 A_{CS} หมายถึง พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ
 (16.2×10^{-23}) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

ค่า S_t ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ (w) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม

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

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

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

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

- เมื่อ W_s หมายถึง ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่
 ความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ≈ 1
 R หมายถึง ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของ
 วัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ≈ 1
 S_t หมายถึง พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้

ในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (Sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิงก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง จากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่นก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ในภาวะอุณหภูมิต่ำ จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ทั้ง 2 โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างจะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ (P_0) ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่างจากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรกและแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง ($P/P_0 = 1$) แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งที่ได้เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน

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

จะใช้หลักการกระจายแสงของสเปกตรัมการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงของอินฟราเรดแล้วทำการวัดค่าความเข้มแสงเปรียบเทียบกับความยาวคลื่นหรือเลขคลื่น (Frequency - Domain Spectrum) ซึ่งก็จะได้ออกมาเป็นสเปกตรัม แต่สำหรับ FT-IR จะใช้การวัดความเข้มแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ กันอย่างต่อเนื่องเปรียบเทียบกับเวลา (Time - Domain Spectrum) จากนั้นจะถูกเปลี่ยนให้เป็นสเปกตรัมของความเข้มของแสงต่อความยาวคลื่นหรือเลขคลื่นโดยการฟูเรียร์ทรานซฟอร์มด้วยคอมพิวเตอร์ก็จะได้ออกมาเป็นสเปกตรัมฟูเรียร์ทรานซฟอร์มวิธีการนี้จะช่วยให้การวิเคราะห์มีความรวดเร็วเพิ่มขึ้นพร้อมทั้งความละเอียดก็ดีขึ้นด้วยโดยทั่วไปรังสีอินฟราเรดมีความยาวคลื่นอยู่ระหว่าง 0.78 มิลลิเมตร ถึง 1,000 มิลลิเมตร หรือมี Wave Number ที่ 12,500 เซนติเมตร ถึง 5 เซนติเมตร จะจัดช่วงสเปกตรัมของรังสีอินฟราเรด ออกเป็น 3 ช่วงซึ่งเมื่อนำเอาแต่ละช่วงมาวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปีจะให้ผล ช่วงการวิเคราะห์ที่ได้ต่างกัน คือ [60-62]

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

2.14.4.1 องค์ประกอบเครื่อง

1. แหล่งกำเนิดเลเซอร์ เพื่อใช้แสงเลเซอร์ในการปรับระยะของ Mobile Mirror
2. กระจกเคลื่อนที่ (Mobile Mirror) เป็นกระจกเงาที่สามารถสะท้อนรังสีอินฟราเรด และสามารถที่จะเคลื่อนที่ได้
3. กระจกอยู่กับที่ (Fixed Mirror) เป็นกระจกเงาที่สามารถสะท้อนรังสีอินฟราเรดเช่นเดียวกับกระจกเคลื่อนที่ (Mobile Mirror) แต่ไม่สามารถที่จะเคลื่อนที่ได้

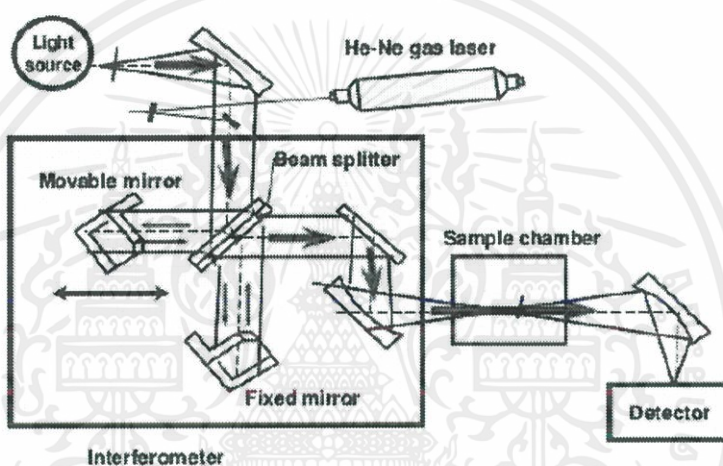
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

5. โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) เป็นกระจกเงาที่สามารถสะท้อนรังสีอินฟราเรดใช้ในการบังคับทิศทางการเดินของรังสีอินฟราเรดให้ไปตามทิศทางที่ต้องการ

6. ช่องตัวอย่าง (Sample Compartment) เป็นส่วนที่จะใช้ในการบรรจุ Sample เข้าไปเพื่อการวิเคราะห์

7. เครื่องวัดแสงอินฟราเรด (IR Detector) ใช้วัดความเข้มแสงที่เหลือจากการดูดกลืนของตัวอย่าง



รูปที่ 2.20 องค์ประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี [63]

2.14.4.2 หลักการทำงาน

1. แหล่งกำเนิดรังสีอินฟราเรดจะทำการผลิตรังสีอินฟราเรดในช่วงความยาวคลื่นหรือเลขคลื่นที่จะใช้ในการวิเคราะห์
2. Beam Splitter ซึ่ง Beam Splitter จะปล่อยให้ทะลุผ่านไปที่ Fixed Mirror 50% และสะท้อนกลับมาที่ Mobile Mirror 50%
3. Fixed Mirror จะสะท้อนกลับมาที่ Beam Splitter
4. Mobile Mirror จะสะท้อนกลับมาที่ Beam Splitter
5. อินฟราเรดที่สะท้อนมาจาก ทั้ง Mobile Mirror และ Fixed Mirror จะมารวมกันและเกิดการแทรกสอดกันขึ้นแต่จากการที่ Mobile Mirror สามารถเคลื่อนที่ได้โดยการควบคุมระยะการเคลื่อนที่ โดยเลเซอร์เมื่อ Mobile Mirror เคลื่อนที่ก็จะทำให้ระยะทางการสะท้อนกลับของรังสีเอกซารนี้เป็นเอกซารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อินฟราเรดของ Mobile Mirror และ Fixed Mirror ไม่เท่ากันซึ่งก็จะส่งผลให้รังสีอินฟราเรดที่ได้มีความยาวคลื่นเปลี่ยนไปอันเกิดจากการแทรกสอดแบบเสริมกัน หรือหักล้างกัน เรียกว่า Interferogram

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

2.14.4.3 ข้อดีของเทคนิค

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

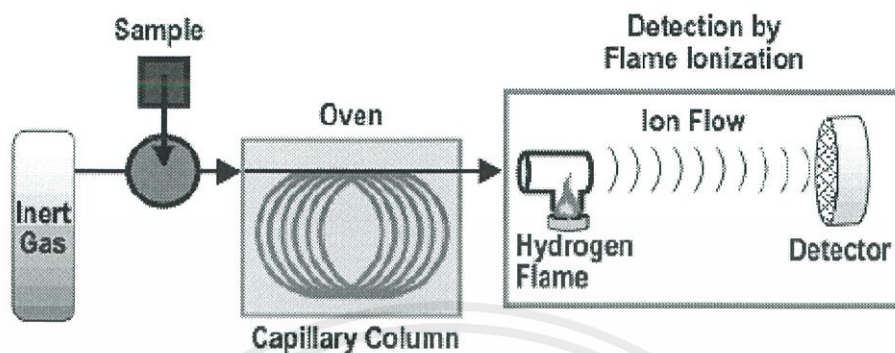
2.14.4.4 ข้อจำกัดของเทคนิค

ในการเตรียมตัวอย่างบางเทคนิคที่ต้องใช้สารละลายที่ยินยอมให้รังสีทะลุผ่านและตัวอย่างจะต้องกระตุ้นในช่วงอินฟราเรด และเครื่องมือที่ใช้มีราคาค่อนข้างสูงและมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาสูง

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

เครื่องวิเคราะห์สารเคมีที่ใช้เทคนิคในการแยกสารผสมที่ระเหยได้ง่าย ที่เป็นทั้งของแข็งของเหลว และก๊าซ โดยมีก๊าซเฉื่อยเป็นตัวพา (Carrier gas) ที่สามารถแยกแยะสารผสมมากกว่าหนึ่งชนิดด้วย column ให้ได้มาซึ่งสารประกอบเดี่ยวๆ ตามลำดับ ในสถานะที่เหมาะสม และตรวจวัดเอกลักษณ์เป็นเอกลักษณ์สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

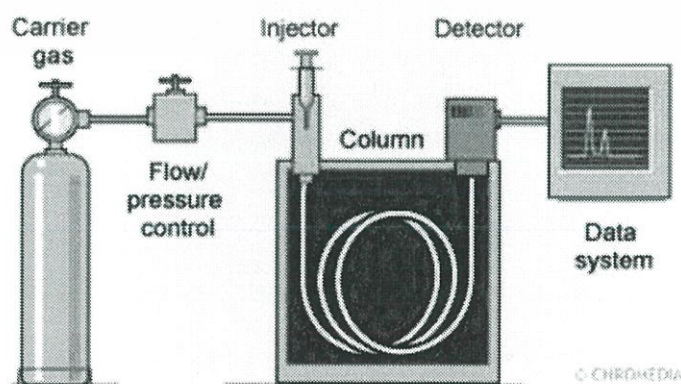
สารตัวอย่าง ด้วย detector ตามคุณสมบัติเฉพาะทางเคมี พร้อมทั้งคำนวณหาชนิดและปริมาณของสารตัวอย่างเมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน (Standard samples) โดยอัตโนมัติด้วยระบบคอมพิวเตอร์ [64,65]



รูปที่ 2.21 ส่วนประกอบเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนซ์ดีเทคเตอร์ [66]

2.14.5.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) หลักการทำงานในส่วนของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีอาศัยเทคนิคการแยกองค์ประกอบของสารผสม โดยอาศัยความแตกต่างของอัตราการเคลื่อนที่ของแต่ละองค์ประกอบของสารผสมบนเฟสคงที่ (Stationary phase) ภายใต้การพาของเฟสเคลื่อนที่ (Mobile phase) สำหรับเครื่อง GC เฟสคงที่ คือ สารที่อยู่ภายในคอลัมน์ ส่วนเฟสเคลื่อนที่ คือ แก๊สฮีเลียม เมื่อสารที่ต้องการวิเคราะห์ผ่านเข้าสู่เครื่อง GC สารดังกล่าวจะถูกเปลี่ยนสถานะจากของเหลว (Liquid) เป็นแก๊ส (Gas) และส่วนแก๊สของสารผสมจะถูกพาเข้าสู่คอลัมน์โดยแก๊สฮีเลียม ซึ่งภายในคอลัมน์จะเกิดการแยกสารผสม (Separation) โดยอาศัยการทำปฏิกิริยา (Interaction) ระหว่างสารที่อยู่ภายในคอลัมน์ (Stationary phase) และสารผสม จากนั้นโมเลกุลของสารเชิงเดี่ยวจะถูกพาเข้าสู่เฟลมไอออไนซ์ดีเทคเตอร์ (Flame Ionization Detector) เพื่อศึกษาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันทั้งหมดของน้ำมันไบโอดีเซล [65]



รูปที่ 2.22 ส่วนประกอบเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี [67]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

1. แก๊สพา (Carrier gas)

สารที่ทำหน้าที่เป็นแก๊สพาจะต้องมีคุณสมบัติเป็นแก๊สเฉื่อยซึ่งจะไม่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (chemically inert) โดยทั่วไปที่นิยมใช้ คือ ไนโตรเจน (N_2) ฮีเลียม (He) อาร์กอน (Ar) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แก๊สที่ใช้เป็นแก๊สพาจะต้องไม่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (Chemically inert) ซึ่งการเลือกใช้แก๊สพามักจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวตรวจวัดที่ใช้ระบบของแก๊สพามักจะประกอบด้วยตัวดักจับโมเลกุล (Molecular sieve) เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวกำจัดน้ำและสารปนเปื้อนอื่นๆ โดยการปรับอัตราเร็วของแก๊สพา ทำโดยปรับความดันของแก๊สซึ่งควบคุมด้วยตัวควบคุมแรงดันลม (Pressure regulator) Inlet pressure: 10-50 psi (ประมาณความดันห้อง) และอัตราเร็วของแก๊ส (Volumetric flow) สำหรับแพคคอลัมน์ 25-150 mL/min และสำหรับคาปิลลารีคอลัมน์ 1-25 mL/min เมื่อทำการเปลี่ยนความเร็วหรืออัตราเร็วของแก๊สพาที่ผ่านคอลัมน์ผลกระทบต่อประสิทธิภาพคอลัมน์ในการใช้แก๊สพาแต่ละชนิดจะไม่เท่ากัน โดยที่แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สพาที่ให้ค่า H ต่ำสุด (ได้ประสิทธิภาพคอลัมน์มากที่สุด) แต่ทำได้ที่ความเร็วของแก๊สพาต่ำๆ อีกทั้งช่วงของค่าความเร็วแก๊สที่ทำให้ได้ประสิทธิภาพในการแยกที่ดีที่สุด และไฮโดรเจนและฮีเลียมให้ค่า H_{opt} ที่ความเร็วของแก๊สที่สูง ทำให้ทำการแยกสารได้เร็วขึ้น

2. ส่วนฉีดสารตัวอย่าง (Sample injection port)

เป็นส่วนที่ใช้ในการฉีดสารตัวอย่างเข้า คอลัมน์โดยทั่วไปส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างเข้าไปช่องขาเข้า (Inlet) มักจะมีตัวให้ความร้อน (Heater) ติดตั้งอยู่ด้วยเพื่อให้สารตัวอย่างกลายเป็นไอ การเลือกใช้งานว่าจะใช้ inlet แบบใดนั้นขึ้นอยู่กับสารตัวอย่าง หากสารตัวอย่างเป็นแก๊สมักจะฉีดตัวอย่างเข้าไปด้วย gas sampling valve หากสารตัวอย่างเป็นของเหลวโดยมากจะใช้ microsyringe ฉีดสารตัวอย่างขึ้นมาตามปริมาตรที่ต้องการแล้วฉีดผ่าน silicone septum ที่ injection port ไปยังปลายของคอลัมน์

3. คอลัมน์ (Column)

เป็นส่วนที่ใช้แยกสารตัวอย่าง คอลัมน์ที่ใช้กันทั่วไปใน GC นั้นมีอยู่ 2 ประเภท คือ packed column และ capillary column การเลือกใช้คอลัมน์แต่ละชนิดขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของสารผสมไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ แพคคอลัมน์และคาปิลลารีคอลัมน์

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- คาปิลลารีคอลัมน์ (Capillary columns) มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 10 มิลลิเมตร

4. อุณหภูมิของคอลัมน์ (Column temperature)

สำหรับการทำงานที่แม่นยำอุณหภูมิของคอลัมน์จะต้องถูกควบคุมให้อยู่ช่วง ± 10 องศาเซลเซียสของอุณหภูมิที่ใช้ โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดจะขึ้นอยู่กับจุดเดือดของสารตัวอย่าง โดยจะต้องมีอุณหภูมิสูงกว่าค่าเฉลี่ยของจุดเดือดของสารตัวอย่างเพียงเล็กน้อย มีค่า elution time อยู่ที่ 2- 30 นาทีและอุณหภูมิต่ำสุดที่จะให้ค่าความละเอียดที่ดีแต่เพิ่มค่า elution time ถ้าสารตัวอย่างมีช่วงของจุดเดือดกว้าง จะต้องใช้โปรแกรมควบคุมอุณหภูมิเข้ามาช่วยในการควบคุมและกำหนดอุณหภูมิ

2.13.5.2 เฟลมไอออไนซ์ดีเทคเตอร์ (Flame Ionization Detector)

เฟลมไอออไนซ์ดีเทคเตอร์ (FID) ประกอบด้วยช่องทางรับแก๊สที่มาจากคอลัมน์ของ GC โดยแก๊สที่ออกมาจากคอลัมน์ของ GC (โดยทั่วไปจะใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ) จะเคลื่อนที่ผ่านเปลวไฟที่เกิดจากการเผาไหม้ระหว่างไฮโดรเจนและอากาศ การที่ใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงเนื่องจากการเผาไหม้ไฮโดรเจนไม่ทำให้เกิดเป็นอนุมูลมีประจุ ทำให้ไม่มีสัญญาณรบกวนพื้นหลัง โดยเปลวไฟที่เกิดจากการลุกไหม้จะอยู่ระหว่างสนามไฟฟ้า เมื่อมีสารอินทรีย์ไหลผ่านเปลวไฟ สารอินทรีย์จะลุกติดไฟเกิดเป็นอนุมูลมีประจุ ประจุที่เกิดขึ้นจะถูกสนามไฟฟ้าดึงเข้าหา collector ทำให้เกิดเป็นสัญญาณไฟฟ้า FID จะมีความไวสูงต่อสารอินทรีย์ แต่ตัวมันเองไม่สามารถตรวจวัดการมีอยู่ของแก๊สที่ไม่ลุกติดไฟ (เช่น N_2 CO_2 H_2O NO_x สารประกอบ organic halide ต่างๆ ฯลฯ) หรือที่ลุกติดไฟได้แต่ไม่ทำให้เกิดเป็นไอออน (เช่น CO และ NH_3) ได้ จุดนี้ทำให้ FID มีความเหมาะสมมากสำหรับการนำมาใช้ในการวิเคราะห์สารอินทรีย์ ทำให้ FID เป็นตัวตรวจวัดที่เป็นตัวเลือกตัวแรกเมื่อต้องทำการวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็น นอกจากนี้ FID ยังทำงานด้วยคอลัมน์เดี่ยวได้โดยไม่ต้องมี reference column

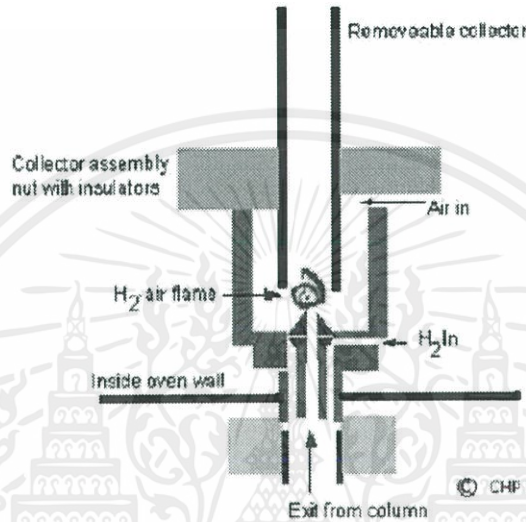
ขั้นตอนการทำงาน

1. ก่อนเริ่มการทำงานนั้น จะเริ่มด้วยการเปิดฮีทเตอร์ให้ความร้อนแก่เฟลมไอออไนซ์ดีเทคเตอร์จนมีอุณหภูมิเกิน 100 องศาเซลเซียส เนื่องจากป้องกันไม่ให้เกิดการควบแน่นของไอน้ำที่ collector เพราะจะทำให้เกิดสัญญาณรบกวนได้

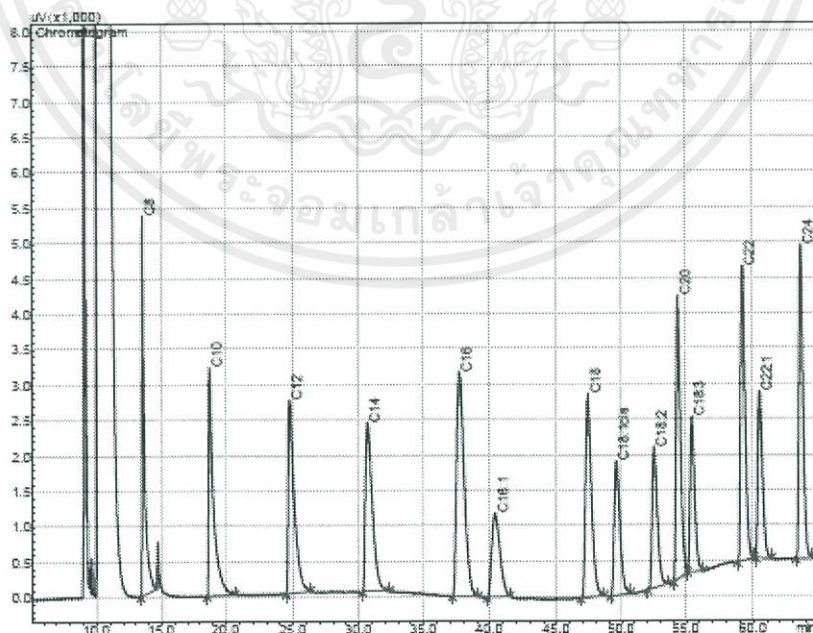
2. เมื่ออุณหภูมิของตัวตรวจวัดสูงเกิน 100 องศาเซลเซียส ทำการจุดไฟแก๊สผสมระหว่างไฮโดรเจนกับอากาศ (โดยปกติอุณหภูมิของตัวตรวจวัดมักจะตั้งให้ไม่ต่ำกว่าอุณหภูมิการทำงานของคอลัมน์) และลดอัตราการไหลของแก๊สพาหะที่ไหลผ่านคอลัมน์ออกมาเพื่อให้ไฟจุดติดได้ง่าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ทดสอบเปลวไฟลูกใหม่ด้วยการใช้กระจกหรือพื้นผิวโลหะมันวาวอังเหนือเปลวไฟ ถ้ามีไอน้ำควบแน่นเป็นหยดน้ำบนพื้นผิวเหล่านั้นแสดงว่าการจุดไฟทำได้สมบูรณ์
4. ปรับอัตราการไหลของแก๊สต่างๆ (ไนโตรเจนที่ใช้เป็นแก๊สพาหะ ไฮโดรเจนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง และอากาศที่ใช้เป็นสารออกซิไดซ์) ให้เป็นไปตามที่กำหนด ซึ่งโดยทั่วไปมักจะเป็นการลดอัตราการไหลของไฮโดรเจน และเพิ่มอัตราการไหลของอากาศจากนั้นจึงตรวจสอบอีกครั้งว่าเปลวไฟยังคงลุกติดอยู่ไม่ได้ดับไป



รูปที่ 2.23 ส่วนประกอบเปลวไอออนไนซ์ดีเทคเตอร์ [68]



รูปที่ 2.24 โครมาโทแกรมขององค์ประกอบเมทิลเอสเทอร์กรดไขมัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.4 แสดงองค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์กรดไขมัน

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

2.14.6 ศึกษาคุณสมบัติความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันไบโอดีเซล (Oxidation stability) ด้วย Rancimat

Rancimat เป็นเครื่องมือในการวัดค่าความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชันของไบโอดีเซลได้ง่ายและเชื่อถือได้ ในระหว่างการตรวจวัดอากาศจะถูกส่งผ่านเข้าสู่ตัวอย่างน้ำมันไบโอดีเซลเมทิลเอสเทอร์ที่บรรจุในภาชนะปิดสนิทและแห้ง ทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลของเมทิลเอสเทอร์โดยจะเกิดเปอร์ออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์แรกจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน หลังจากเวลาผ่านไปกรดเมทิลเอสเทอร์จะเริ่มสลายตัวและเกิดผลิตภัณฑ์ที่จากปฏิกิริยาทุติยภูมิ ได้แก่ กรดอินทรีย์โมเลกุลต่ำ เช่น กรดอะซิติก และกรดฟอร์มิก นอกจากนี้สารประกอบอินทรีย์ระเหยเหล่านี้ จะถูกลำเลียงผ่านไปยังถังที่มีน้ำกลั่นซึ่งมีการวัดค่าการนำไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง กรดอินทรีย์สามารถตรวจพบได้จากการเพิ่มขึ้นของการนำไฟฟ้า เวลาที่ผ่านไปจนกระทั่งผลิตภัณฑ์ปฏิกิริยารองเหล่านี้ ปรากฏขึ้นเรียกว่าเวลาเหนียวนำหรือช่วงเวลาเหนียวนำและกำหนดลักษณะคุณภาพของตัวอย่าง โดยเสถียรภาพในการเกิดออกซิเดชันของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์และส่วนผสมของน้ำมันดีเซลเป็นตัวแปรมาตรฐานที่สำคัญที่กำหนดคุณภาพขั้นต่ำของไบโอดีเซลที่วางจำหน่ายในท้องตลาดสำหรับเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงรถยนต์หรือน้ำมันทำความร้อน ตามมาตรฐานเสถียรภาพการออกซิเดชันของไบโอดีเซลตามมาตรฐาน EN 14112 หรือ EN 15751 [69]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- EN 14112 อนุพันธ์ของไขมันและน้ำมันเมทิลเอสเทอร์ไขมัน (FAME) การตรวจหาความเสถียรของการเกิดออกซิเดชัน

- EN 15751 เชื้อเพลิงยานยนต์ กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (FAME) และผสมกับน้ำมันดีเซล การกำหนดความเสถียรของออกซิเดชันด้วยวิธีเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

หลักการการทดสอบหาค่าเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยเครื่อง Rancimat ตามมาตรฐาน EN15751 คือ การให้อากาศไหลผ่านไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราการไหลคงที่ (10 ลิตร/ชั่วโมง) ที่อุณหภูมิเฉพาะ (111.6 องศาเซลเซียส) ในระหว่างที่ไบโอดีเซลเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะปล่อยไอของสารที่เกิดขึ้นใหม่รวมทั้ง อากาศด้วยทั้งไอของสารและอากาศจะไหลผ่านไปยังขวดที่ใส่น้ำซึ่งเป็นน้ำไร้ประจุหรือน้ำกลั่น และมีขั้วอิเล็กโทรดสำหรับวัดค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity) และจะเชื่อมต่อกับอุปกรณ์การวัด และบันทึกผล ซึ่งเครื่องจะเริ่มบันทึกเมื่อ การนำไฟฟ้าเริ่มเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเกิดขึ้น เนื่องจากสารตัวอย่างถูกออกซิไดซ์จนเกิดการสลายตัวเป็นไอของกรดและถูกดูดซับในน้ำได้ วิธีนี้ เป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งตามมาตรฐานของ กรมธุรกิจพลังงาน น้ำมันไบโอดีเซลควรมีระยะเวลาเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Induction Period: IP) มากกว่า 10 ชั่วโมง

2.14.7 ศึกษาคุณสมบัติการต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำของน้ำมันไบโอดีเซล (Cold flow property)

สมบัติความต้านทานการไหล หมายถึง อุณหภูมิที่เชื้อเพลิงเกิดการอุดตันในเครื่องยนต์ เนื่องจากพฤติกรรมการไหลที่อุณหภูมิต่ำของน้ำมันที่เป็นสมบัติที่สำคัญของไบโอดีเซล พฤติกรรมการไหลเวียนของน้ำมันไบโอดีเซลโดยทั่วไปจะถูกประเมินโดยใช้ค่าจุดเท Pour point (PP) และจุดหมอก Cloud point (CP) โดยจุดเท (PP) หมายถึง อุณหภูมิที่น้อยที่สุดที่สามารถเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้และจุดหมอก (CP)

2.14.6.1 จุดเท (Pour point, PP)

จุดเท หมายถึง อุณหภูมิที่มีการสะสมของผลึกและการสะสมของเจลเกิดขึ้นในเชื้อเพลิงทำให้น้ำมันไหลเวียนได้ลดลง สำหรับการวัดค่าจุดเท จะต้องตรวจสอบอุณหภูมิก่อนที่ของแข็งจะอุดตันตัวกรองน้ำมันเชื้อเพลิง จุดเทของไบโอดีเซลสามารถวัดได้ตามมาตรฐาน ASTM D5949, D5950, D5985, D5985, D6749, D6892 และ D97 ASTM มาตรฐาน D5949-02 เป็นวิธีทดสอบมาตรฐานสำหรับการวัดจุดเทของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ในวิธีนี้ ภาชนะทดสอบมีการควบคุมความร้อนและอุณหภูมิในการทำความเย็นของตัวอย่างที่ทำการทดสอบรวมทั้งเซ็นเซอร์สำหรับการบันทึกอุณหภูมิและตรวจจับการเคลื่อนไหวของตัวอย่างทดสอบ อุปกรณ์ Peltier หน้าที ควบคุมอัตราการทำความร้อนหรือระบายความร้อนเพื่อให้ความร้อนที่อัตราการคงที่ $1.5 \pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ใช้เซ็นเซอร์ตรวจจับแสงเพื่อสังเกตเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเคลื่อนไหวของตัวอย่างน้ำมัน ใช้แหล่งกำเนิดแสงเพื่อให้แสงสว่างแก่ตัวอย่าง ในขั้นตอนนี้ในอัตรา $0.1\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ อุณหภูมิจะลดลงจนกว่าจะไม่เกิดการเคลื่อนที่ของตัวอย่างไปโอดีเซลหมายถึง อุณหภูมิต่ำที่สุดที่ไม่มีการเคลื่อนไหวของน้ำมันเชื้อเพลิงแสดงถึงจุดเท

2.14.6.2 จุดหมอก (Cloud point, CP)

จุดหมอก หมายถึง อุณหภูมิของน้ำมันที่เกิดผลึกไขปรากฏตัวครั้งแรกเมื่อเชื้อเพลิงถูกระบายความร้อน เนื่องจากขี้ผึ้งที่แข็งตัวทำให้น้ำมันมีความหนาแน่นมากขึ้นตัวกรองน้ำมันเชื้อเพลิงและหัวฉีดของเครื่องยนต์จะอุดตัน จุดหมอกมักสูงกว่าจุดเท โดยจุดหมอกของโอดีเซลสามารถวัดได้ตามมาตรฐาน ASTM D5771, D5772, D5773 และ D2500 โดย ASTM D5771 เป็นวิธีการทดสอบมาตรฐานสำหรับการวัดค่าจุดหมอกของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ซึ่งใช้วิธีการตรวจจับด้วยแสง ในขั้นตอนนี้อุณหภูมิจะวัดได้ในช่วง 40 ถึง 49 องศาเซลเซียส โดยมีการกำหนดอุณหภูมิ 0.1 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของเซลล์ทดสอบอิสระสามารถควบคุมได้อย่างต่อเนื่องด้วยอุปกรณ์ CP ที่ควบคุมโดยไมโครโปรเซสเซอร์ที่ฐานของภาชนะ จุดหมอกถูกกำหนดโดยใช้ตัวแปลงแสงที่ด้านหนึ่งและตัวตรวจจับแสงที่ด้านตรงข้ามของคอนเทนเนอร์ ในขั้นตอนนี้อุณหภูมิจะลดลงอย่างต่อเนื่องจนกว่าจะถูกสังเกตเห็นผลึกไขในด้านล่างของขวดบรรจุตัวอย่างเชื้อเพลิง อุณหภูมิจะถูกบันทึกที่ค่าใกล้เคียงกับจุดขุ่น 1 องศาเซลเซียส เมื่อสังเกตเห็นกลุ่มหมอก

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิกบนตัวรองรับที่มีรูพรุนระดับนาโนและตรวจสอบสมรรถนะของตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล โดยทำการศึกษาปัจจัยในด้านของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิกที่สังเคราะห์ลงบนตัวรองรับคาร์บอน จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการสังเคราะห์ไปทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันสำหรับสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล

3.1 การศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนจากไบรูปถาษี

การศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันไปตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะและทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

1. การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน
 2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) เพื่อศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) องค์ประกอบธาตุและสารประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอน
 3. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) บนพื้นผิวของตัวอย่าง
 4. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) เพื่อศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนพื้นผิวของตัวอย่าง
- หลังการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคดังกล่าว จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบประสิทธิภาพโดยนำไปเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน (Partial-hydrogenation) สำหรับกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล จากนั้นนำน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้ไปตรวจวิเคราะห์คุณภาพความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

3.2.1 อุปกรณ์

1. ถังปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Autoclave)
2. ภาชนะเทฟลอนสำหรับบรรจุในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล (Teflon)
3. ภาชนะใส่สารสำหรับปฏิกิริยาคาร์บอนเซชัน (Boat)
4. เตาเผาสารแบบแนวนอน (Horizontal Tube Furnace)
5. ท่อแอสแตนเลสสำหรับเผาสาร (Stainless tube)
6. ตู้อบ (Oven)
7. ไมโครปิเปต (Micropipette)
8. เครื่องชั่งสารแบบดิจิทัล (Digital balance)
9. เครื่องปั่น (Blender)
10. เครื่องบด (Grinder)
11. กระดาษลิตมัส (Litmus)
12. กระดาษกรอง (Filter paper)
13. แท่งแก้ว (Stirring Rod)
14. บีกเกอร์ (Beaker)
15. กระบอกตวง (Cylinder)
16. ช้อนตักสาร (Spatular)
17. หลอดดูดสาร (Chemical Suction Tube)
18. เครื่องปฏิกรณ์แบบพาร์ (Parr reactor)

3.2.2 วัสดุและสารเคมี

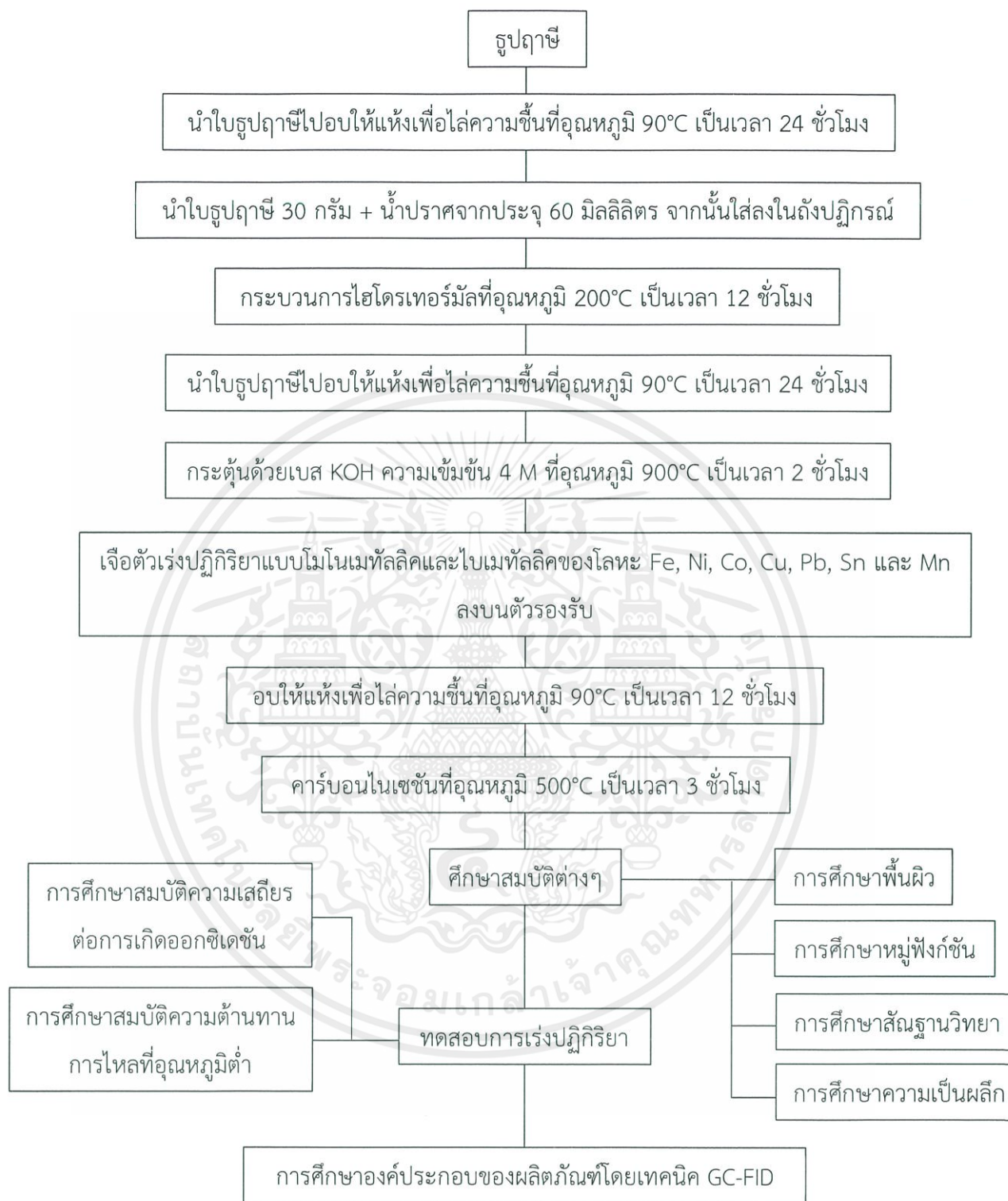
1. ใบธูปฤาษี (Cattail leaves)
2. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
3. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCL)
4. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH)
5. คอปเปอร์ไนเตรท (Copper nitrate)
6. นิกเกิลไนเตรท (Nickel nitrate)
7. โคบอลต์ไนเตรท (Cobalt nitrate)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. ไอรอนไนเตรท (Iron nitrate)
9. เลดไนเตรท (Lead nitrate)
10. ทินไนเตรท (Tin nitrate)
11. แมงกานีสไนเตรท (Manganese nitrate)

3.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
2. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)
3. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)
4. เครื่องตรวจวัดปริมาณการดูดซับก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen sorption)
5. แก๊สโครมาโทกราฟี-เฟลมไอออไนเซชันดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography with Flame Ionize Detector, GC-FID)
6. เครื่องทดสอบเสถียรภาพต่อการเกิดออกซิเดชัน (Biodiesel Rancimat)
7. เครื่องทดสอบความสามารถการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cloud point analyzer)



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การเตรียมใบรูปธาตุ

1. ตัดต้นรูปธาตุโดยแยกเอาเฉพาะส่วนที่เป็นใบเพื่อนำไปใช้
2. ตัดใบรูปธาตุให้มีขนาดประมาณ 1 นิ้ว แล้วนำไปอบให้แห้งเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำตัวอย่างใบรูปธาตุที่อบจนแห้งสนิท มาบั่นด้วยเครื่องบั่นจนได้เส้นใย
4. นำเส้นใยที่ผ่านการบั่น มาทำการบดด้วยเครื่องบดจนได้ลักษณะเป็นผงและกากใยบางส่วน
5. นำตัวอย่างที่ได้จากการบดไปร่อนผ่านตะแกรงเพื่อแยกตัวอย่างใบรูปธาตุที่เป็นผงและเส้นใยออกจากกัน
6. นำตัวอย่างที่เป็นผงไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชั่งน้ำหนักผงใบรูปธาตุที่ผ่านการอบไล่ความชื้นจำนวน 30 กรัม ลงในบีกเกอร์
2. นำผงใบรูปที่ชั่งไว้มาคลุกผสมกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร 60 มิลลิลิตร
3. บรรจุส่วนผสมใบรูปธาตุที่ผสมน้ำปราศจากประจุใส่ลงในภาชนะเทพลอนและใส่ลงในถังปฏิกรณ์ไฮโดรเทอร์มัล แล้วนำเข้าไปเข้าตู้อบเพื่อทำการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำถังปฏิกรณ์ออกจากตู้อบและทำการระบายความร้อนเพื่อให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสิ้นสุดทันที
4. หลังจากการทำไฮโดรเทอร์มัล นำตัวอย่างออกและนำมาอบไล่ความชื้นอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นชั่งน้ำหนักตัวอย่างและเก็บใส่ภาชนะปิด
5. นำตัวอย่างใบรูปธาตุที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลมาบั่นกวนในสารละลายเบส KOH ที่ความเข้มข้น 4 M เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทำการกรองและอบให้แห้ง
6. นำตัวอย่างใบรูปธาตุที่ผ่านการบั่นกวนในสารละลายเบส KOH เข้าสู่เตาเผาแนวนอน (Horizontal Tube Furnace) เพื่อทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน (N_2 Atmosphere) โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ($^{\circ}C/min$) และความเร็วการไหลของแก๊ส 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (100 cc/min)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. ทำการปรับ pH ของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันให้มีค่าประมาณ 7 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.1 M

8. เตรียมสารละลายโลหะไนเตรท โดยชั่งโลหะที่ใช้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 0.5 wt% ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะต่อตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ตัวรองรับ 1.5 กรัม ผสมโลหะไนเตรทกับน้ำปราศจากประจุปริมาตร 50 มิลลิลิตร และทำการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารบนเครื่องกวนสารละลายเป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้ละลายเข้ากัน

9. นำตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการปั่นกวนกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมาทำการอิมเพกเนชันด้วยเครื่อง Rotary Evaporator โดยใช้ความดัน 600 bar ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

10. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเจือลงบนตัวรองรับคาร์บอน เข้าตู้อบเพื่อทำการไล่ความชื้นให้แห้งสนิทที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

11. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเจือลงบนตัวรองรับคาร์บอน เข้าสู่เตาเผาแนวนอน (Horizontal Tube Furnace) เพื่อทำการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน (N_2 Atmosphere) โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ($^{\circ}C/min$) และความเร็วการไหลของแก๊ส 100 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที (100 cc/min)

12. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาทำการชั่งน้ำหนักและเก็บในภาชนะปิด

3.5 การตรวจวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการสังเคราะห์ลงบนตัวรองรับจากไบรูปถาชี ไปทำการวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆ ดังนี้

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5.2 ศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

การศึกษาความเป็นผลึก (Crystallinity) ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) (ยี่ห้อเครื่อง SmartLab) เพื่อตรวจสอบองค์ประกอบธาตุและสารประกอบที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนชีวะมวลจากไบโอรูปลานี และทำการวิเคราะห์โดยใช้โหมด Theta-2-Theta โดยใช้ในการสแกนตั้งแต่ 20-90 องศาเซลเซียสและใช้ Cu_{α} เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เรย์

3.5.3 ศึกษาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

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

3.5.4 ศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

การศึกษาพื้นที่ผิว (Surface area) และความเป็นรูพรุน (Porosity) ด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) โดยทำการวัดปริมาณการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนของตัวอย่าง โดยในการวิเคราะห์จะใช้ตัวอย่างที่เป็นผง บรรจุลงในเซลล์แก้วที่มีลักษณะเป็นกระเปาะซึ่งก่อนทำการตรวจวัดต้องผ่านกระบวนการในการกำจัดความชื้นออกก่อน

3.5.5 ศึกษาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty Acid Methyl Ester, FAME) ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography with Flame Ionize Detector, GC-FID)

การศึกษาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty Acid Methyl Ester, FAME) ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography with Flame Ionize Detector, GC-FID) (ยี่ห้อเครื่อง 5890 Series) โดยใช้กับคอลัมน์ Capillary แบบผสมผสานระหว่าง HP-88 ขนาด 100 มิลลิเมตร และ 0.25 มิลลิเมตร ฮีเลียมถูกใช้เป็นแก๊สพาหะ กำหนดอัตราการไหลที่ 70 มิลลิลิตรต่ออนาที ตั้งอุณหภูมิของหัวฉีดที่ 200 องศาเซลเซียสโดยมีอัตราการแยก 75:1 ในขณะที่อุณหภูมิของเครื่องตรวจจับถูกกำหนดเอาไว้ที่ 230 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างปริมาณ 0.2 ไมโครลิตร ถูกฉีดเข้าไปในเตาอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสหลังจากให้ความร้อนเป็นระยะเวลา 2 นาที อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นเป็น 220 องศาเซลเซียสที่อัตรา 2 องศาเซลเซียสต่อวินาที และคงไว้เป็นเวลา 15 นาที โดยมีเวลารวมในการวิเคราะห์ทั้งหมด 62 นาที ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบ FAME จะถูกระบุและคำนวณจากอัตราส่วนของพื้นที่ภายใต้จุดสูงสุด

3.5.6 เพื่อศึกษาสมบัติความเสถียรต่อการออกซิเดชัน (Oxidation stability) ด้วยเครื่อง Rancimat

การเพื่อศึกษาสมบัติความเสถียรต่อการออกซิเดชัน (Oxidation stability) ด้วยเครื่อง Rancimat (ยี่ห้อเครื่อง 743 Rancimat) ตามมาตรฐาน EN 15751

3.5.7 เพื่อศึกษาสมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ด้วยเครื่อง Automatic cloud point

การเพื่อศึกษาสมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ด้วยเครื่อง Automatic cloud point (ยี่ห้อเครื่อง CPP 5G) ตามมาตรฐาน ASTM D2500

3.6 ทดสอบการเร่งปฏิกิริยา

3.6.1 การทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนต่อการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียล-ไฮโดรจีเนชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

1. ตวงน้ำมันปาล์มไบโอดีเซล 150 มิลลิลิตร ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับที่ต้องการจำนวน 1.21 กรัม ใส่ทั้งสองส่วนลงภาชนะสแตนเลส (Autoclave) ขนาด 300 มิลลิลิตร
2. ปิดฝาเครื่องทำปฏิกิริยาให้แน่นทำการพ่นไล่ (Purge) อากาศในภาชนะ Autoclave ออกด้วยแก๊สไนโตรเจนอย่างน้อย 3 ครั้งก่อนที่อัดความดันของแก๊สไฮโดรเจน 0.4 MPa ที่อุณหภูมิห้อง พร้อมปั่นการด้วยความเร็วคงที่ 200 รอบต่อวินาที
3. ถึงปฏิกิริยาถูกให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 องศาเซลเซียสและทำปฏิกิริยาจนครบเวลาที่กำหนด
4. เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาถึงปฏิกิริยาถูกลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง ปล่อยแก๊สไฮโดรเจนออกเพื่อลดความดันจากนั้นจึงเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้เพื่อไปทดสอบหาสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์ (Gas Chromatography with Flame Ionize Detector, GC-FID)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ขั้นตอนและสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพาร์เซียล-ไฮโดรจีเนชันตั้งแต่ข้อ 1-4 ซึ่งปัจจัยชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิกกับน้ำมันปาล์มไบโอดีเซล เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพมากที่สุด

3.6.2 การวิเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันโดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์เฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์

การวิเคราะห์ผลการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี โดยทำการเชื่อมต่อเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีกับเฟลมไอออไนเซชันเป็นดีเทคเตอร์ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดสอบจะต้องผ่านขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างดังนี้

1. นำสารผสมที่เก็บออกมาจาก Autoclave มาทำการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 1300 รอบต่อนาที จนตัวเร่งปฏิกิริยาตกตะกอนลงมาและกรองเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำไปฉีดวิเคราะห์
2. ใช้ไมโครปิเปตเก็บตัวอย่างน้ำมันที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 0.1 กรัม นำมาผสมกับโทลูอีน 10 มิลลิลิตร เพื่อนำไปฉีดวิเคราะห์
3. ตัวอย่างปริมาณ 1 ไมโครลิตร ถูกฉีดและแยกตัวประกอบด้วยคอลัมน์ชนิด BD-Wax capillary column โดยอุณหภูมิสำหรับฉีด (Injector), อุณหภูมิของตัวตรวจจับ (Detector) และ Split ratio ถูกตั้งไว้ที่ 250, 250 และ 50 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วนอุณหภูมิของคอลัมน์ที่ใช้แยกสารเริ่มต้นที่ 170 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 40 นาที จากนั้นเพิ่มขึ้นเป็น 250 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสต่อนาที และคงไว้ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 10 นาที องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ถูกวิเคราะห์จากสัดส่วนของพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละพีคที่เกิดขึ้นที่เวลาต่างๆ

3.6.3 การวิเคราะห์สมบัติความเสถียรต่อการออกซิเดชัน (Oxidation stability) ของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน

1. ชั่งน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน 7 กรัม ใส่ในหลอด จากนั้นใส่ท่อลงไปในหลอดโดยยึดด้วยวงแหวน พร้อมปิดฝาแล้วพันรอบด้วยกระดาษฟอยล์และพาราฟิล์มเพื่อป้องกันอากาศเข้า จากนั้นนำหลอดใส่ลงในช่องแล้วต่อท่อสำหรับให้แก๊สไหลผ่าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ทำการทดสอบตามมาตรฐาน EN 14112 เก็บตัวอย่างที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ภายใต้อัตราการไหลของอากาศ 10 ลิตรต่อชั่วโมง ในระหว่างการให้ความร้อนตัวอย่างสารประกอบ ถูกสร้างและบันทึกโดยขั้วนำไฟฟ้า

3.6.4 การวิเคราะห์สมบัติความต้านทานการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน

1. บรรจุน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันลงในภาชนะให้ถึงระดับที่กำหนด จากนั้นปิดฝาและนำภาชนะใส่ลงในช่อง

2. จุดขุ่น (Cloud point) เป็นพารามิเตอร์ที่ใช้ระบุความสัมพันธ์ระหว่างการไหลของน้ำมันไบโอดีเซลภายใต้อากาศเย็นและเวลาที่กำหนด CP ได้รับการประเมินตาม ASTM D2500

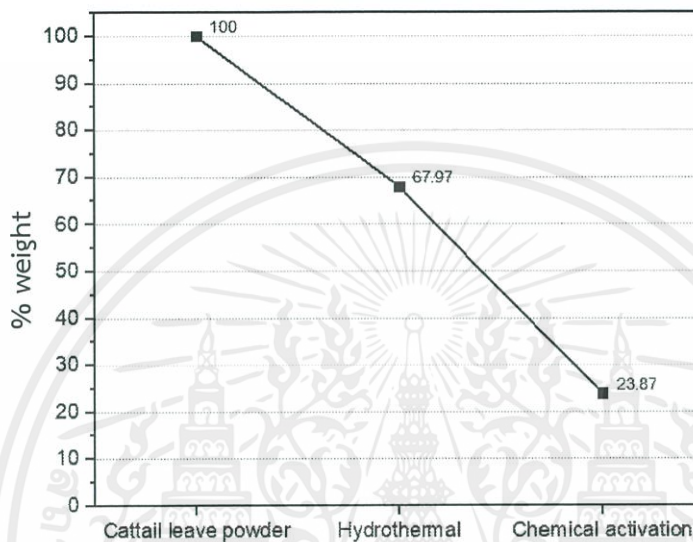


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1 การศึกษาการมวลของตัวรองรับเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยา



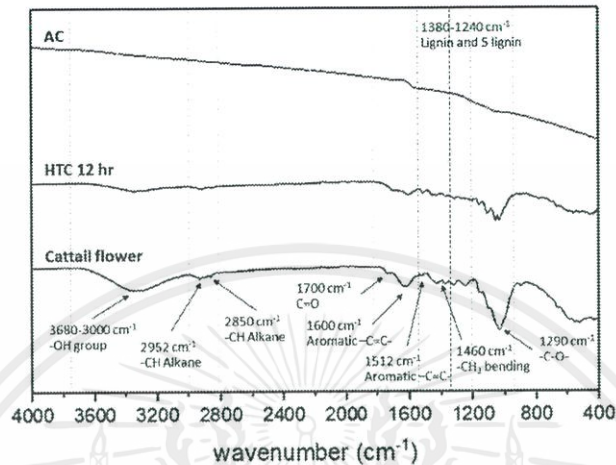
รูปที่ 4.1 ผลได้ร้อยละของไบรูปถาษีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน

รูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นถึงการลดลงของมวลของสารตั้งต้นขณะผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal carbonization) ในการสังเคราะห์เป็นวัสดุรองรับ โดยเมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลมีผลได้ร้อยละของไบรูปถาษีอยู่ที่ 67.97 เนื่องจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) อาศัยความร้อนและความดันทำให้โมเลกุลของน้ำสามารถแพร่เข้าไปภายในโครงสร้างของไบรูปถาษี และทำลายโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ทำให้สายพอลิเมอร์แตกหักเป็นพอลิเมอร์สายสั้น และบางส่วนซึ่งเกิดการสลายตัวกลายเป็นทาร์ (Tar) และก๊าซต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน (H_2), คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีบางส่วนที่กลายเป็นอะตอมของคาร์บอนที่บริเวณพื้นผิวซึ่งนับเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อการลดลงของมวลของไบรูปถาษี การกระตุ้นด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical activation) ด้วยเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ทำให้เกิดการกัดกร่อนทางโครงสร้าง บางส่วนเกิดปฏิกิริยาสลายตัวกลายเป็นก๊าซ ทำให้โครงสร้างเกิดการสลายตัวเป็นเหตุหลักให้เกิดการเพิ่มขึ้นของพื้นที่รูพรุนภายในไบรูปถาษี แล้วผ่านการการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) มีผลได้ร้อยละของไบรูปถาษีคงเหลืออยู่ที่ 23.87 เนื่องจากความร้อนที่ใช้ในกระบวนการคาร์บอนไนเซชันทำให้สารระเหยต่างๆที่อยู่ภายในโครงสร้าง เช่น ไฮโดรเจน (H_2),

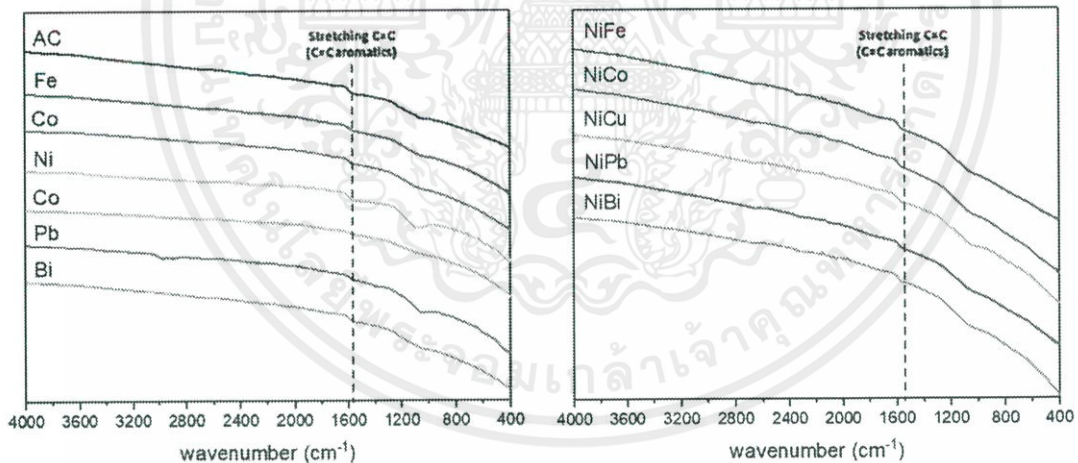
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกซิเจน (O₂), ไนโตรเจน (N₂) และน้ำ (H₂O) เกิดการระเหยออกจากโครงสร้างทำให้เกิดช่องว่างภายในเนื้อสารจึงกลายเป็นพื้นที่รูพรุนเกิดขึ้น

4.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Functional group)



รูปที่ 4.2 กราฟ FTIR ของตัวรองรับคาร์บอนจากไบโอพลาสติกที่สังเคราะห์จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน



รูปที่ 4.3 กราฟ FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับที่สังเคราะห์จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน

รูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นถึงหมู่ฟังก์ชันบริเวณพื้นผิวของไบโอพลาสติกที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล, ไบโอพลาสติกกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน และไบโอพลาสติกที่ไม่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน พบว่าเมื่อผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพด้วยการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เกิดการลดลงของพีค OH-stretching (3680-3000 cm⁻¹) ซึ่งเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) ของลิกนิน (Lignin) เล็กน้อย เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

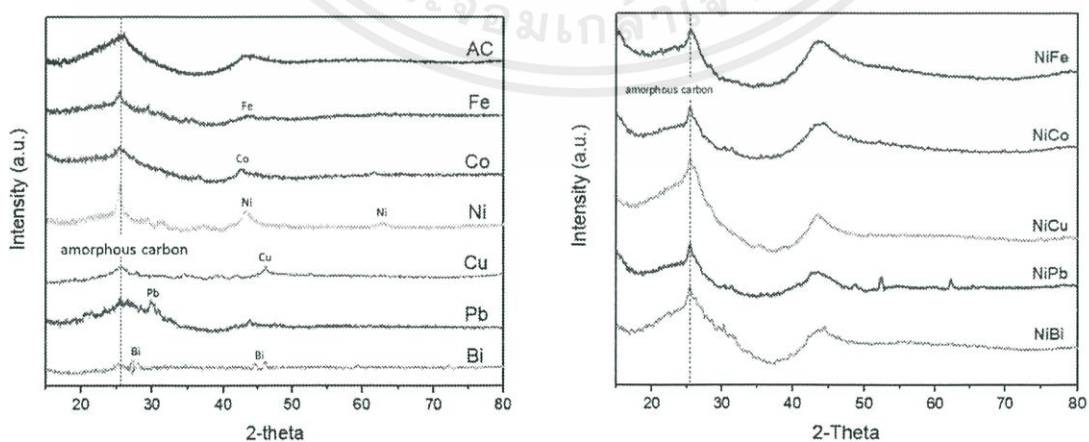
เนื่องจากโครงสร้าง มีความเสถียรทางความร้อนที่สูง และการลดลงของพีค CH-stretching (2925 และ 2850 cm^{-1}) จากการสลายตัวของอะลิฟาติก (Aliphatic) และมีการลดลงอย่างมากของ C-O stretching ซึ่งเป็นการเชื่อมต่อ C-O ของหมู่เอเทอร์ซึ่งเป็นองค์ประกอบของเซลลูโลส (Cellulose) และเฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) ซึ่งมีความเสถียรทางความร้อนที่ต่ำ ซึ่งการสลายตัวของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลก่อนให้เกิดการอะโรมาไทเซชัน (Aromatization) เป็นโครงสร้างหมู่อะโรมาติก (Aromatic) ซึ่งแสดงให้เห็นที่พีค 1600 , 1512 , 1460 และ 790 cm^{-1} นอกจากนี้ระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเกิดพีคใหม่เกิดขึ้นคือพีค C=O vibration (1700 cm^{-1}) ซึ่งเป็นส่วนประกอบของหมู่คาร์บอกซิลิก (Carboxylic) คีโตน (Ketone) และอัลดีไฮด์ (Aldehyde) ซึ่งเกิดจากการดีไฮเดรชัน (Dehydration) ของหมู่ไฮดรอกซิลจากปฏิกิริยาการสลายตัวของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ภายหลังจากกระบวนการกระตุ้นการเกิดรูพรุนและคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินเกิดการสลายตัวไปจนหมด เมื่อเทียบกับช่วงก่อนการคาร์บอนไนเซชัน เกิดเป็นหมู่อะโรมาติกในปริมาณมากเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิว เนื่องจากการสลายตัวของทาร์และสารระเหยต่างๆ เช่น ไฮโดรเจน, ออกซิเจน, ไนโตรเจน และน้ำเกิดการระเหยออกจากโครงสร้างทำให้เกิดช่องว่างภายในเนื้อสารจึงกลายเป็นพื้นที่รูพรุนเกิดขึ้น เมื่อทำการอิมเพกเนชันตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงบนตัวรองรับคาร์บอนจากไบโอพลาสติกที่ทำการสังเคราะห์ได้ พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงของลักษณะกราฟหมู่ฟังก์ชัน เนื่องจากระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและพื้นผิวตัวรองรับไม่เกิดการพอร์มเป็นหมู่ฟังก์ชันเกิดขึ้น แสดงในรูปที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงหมู่ฟังก์ชันของตัวรองรับคาร์บอน

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

4.3 การศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (Crystallinity)



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิกในอัตราส่วน 5% บนตัวรองรับคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.4 แสดงลักษณะกราฟการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบโมโนเมทัลลิก (Fe, Co, Ni, Cu, Pb และ Ni) และไบเมทัลลิก (NiFe, NiCo, NiCu, NiPb และ NiBi) พบว่าทุกเงื่อนไขแสดงพีคหลักของคาร์บอนซึ่งมีลักษณะเป็นพีคกว้าง (Broad peak) ในช่วง $10^\circ - 35^\circ$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวรองรับคาร์บอนที่สังเคราะห์จากไบรูปลูกาซีโดยกระตุ้นการเกิดรูพรุนด้วยโพแทสเซียมไดออกไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบอสัณฐาน (Amorphous carbon) และจะเห็นว่าทุกเงื่อนไขของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metal loading) จะพบพีคของโลหะแบบโมโนเมทัลลิก (Fe, Co, Ni, Cu, Pb และ Ni) เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 57.5° , 29.3° , 42.2° , 43.5° , 46.1° and 29.8° ตามลำดับ ในลักษณะของพีคแหลม (Sharp peak) ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โดยที่ตำแหน่งดังกล่าวแสดงถึงโลหะชนิดต่าง ๆ ในรูปของโลหะออกไซด์ (Metal oxide) เนื่องจากเกิดการทำให้ปฏิกิริยาซึ่งเกิดจากการทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) กับอากาศ แต่เนื่องจากปริมาณการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่ค่อนข้างน้อยจึงทำให้พีคของโลหะที่แสดงเกิดความไม่ชัดเจนเกิดขึ้น

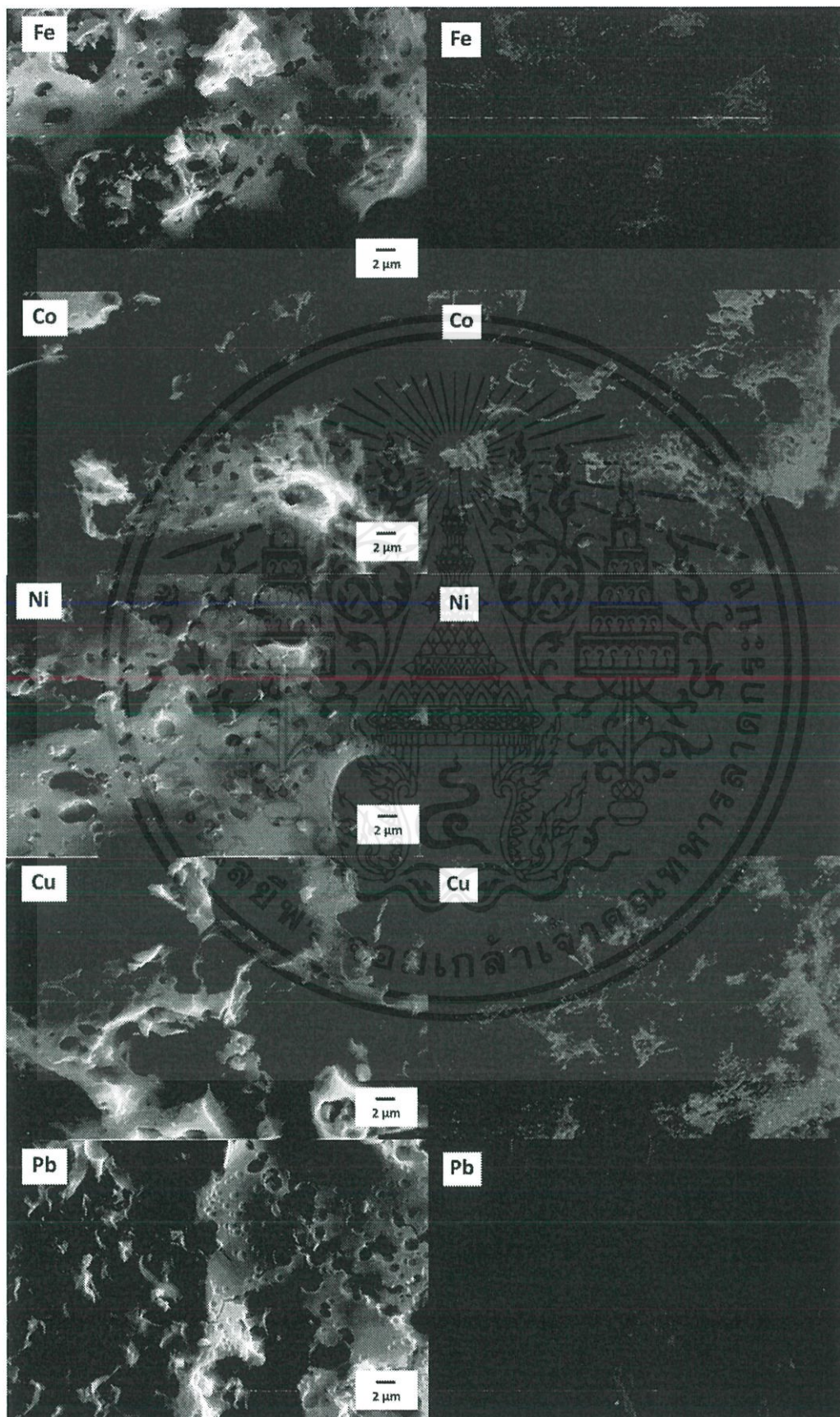
4.4 การศึกษาสัณฐานบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface morphology)



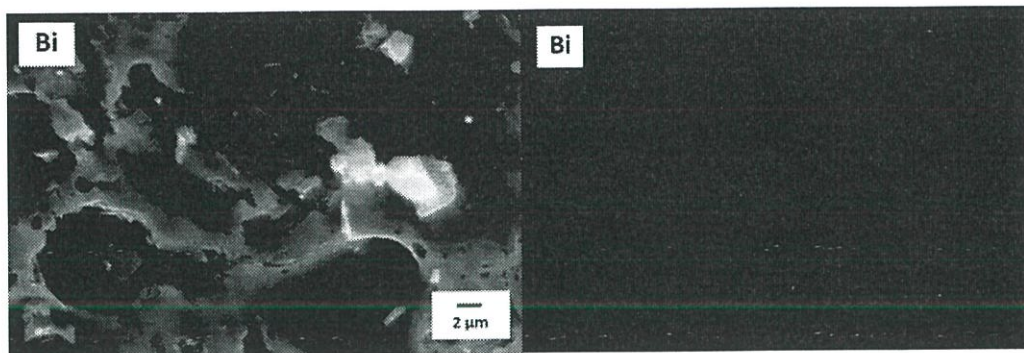
รูปที่ 4.5 ภาพ SEM (กำลังขยาย 2500x) ลักษณะพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน

รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของรูพรุน ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวรองรับตัวรองรับที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน โดยใช้สารเคมีโพแทสเซียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 M ในการกระตุ้นการเกิดรูพรุนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเกิดรูพรุนกระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับ เนื่องจากมีจำนวนของโพแทสเซียมไอออนมากพอจึงเกิดการขยายตัวของรูพรุนเกิดขึ้น โดยมีขนาดรูพรุนอยู่ในระดับนาโนเมตรถึงไมโครซึ่งเป็นลักษณะรูพรุนแบบเมโซในปริมาณมากกว่าที่จะเกิดรูพรุนแบบไมโครที่บริเวณพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน และมีความสมบูรณ์ของลักษณะรูพรุนที่ค่อนข้างสูง แต่ยังมีบางส่วนที่เกิดการแตกหักของโครงสร้างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องมาจากสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง และการแตกหักทางกายภาพจากการกระทบจากภายนอก

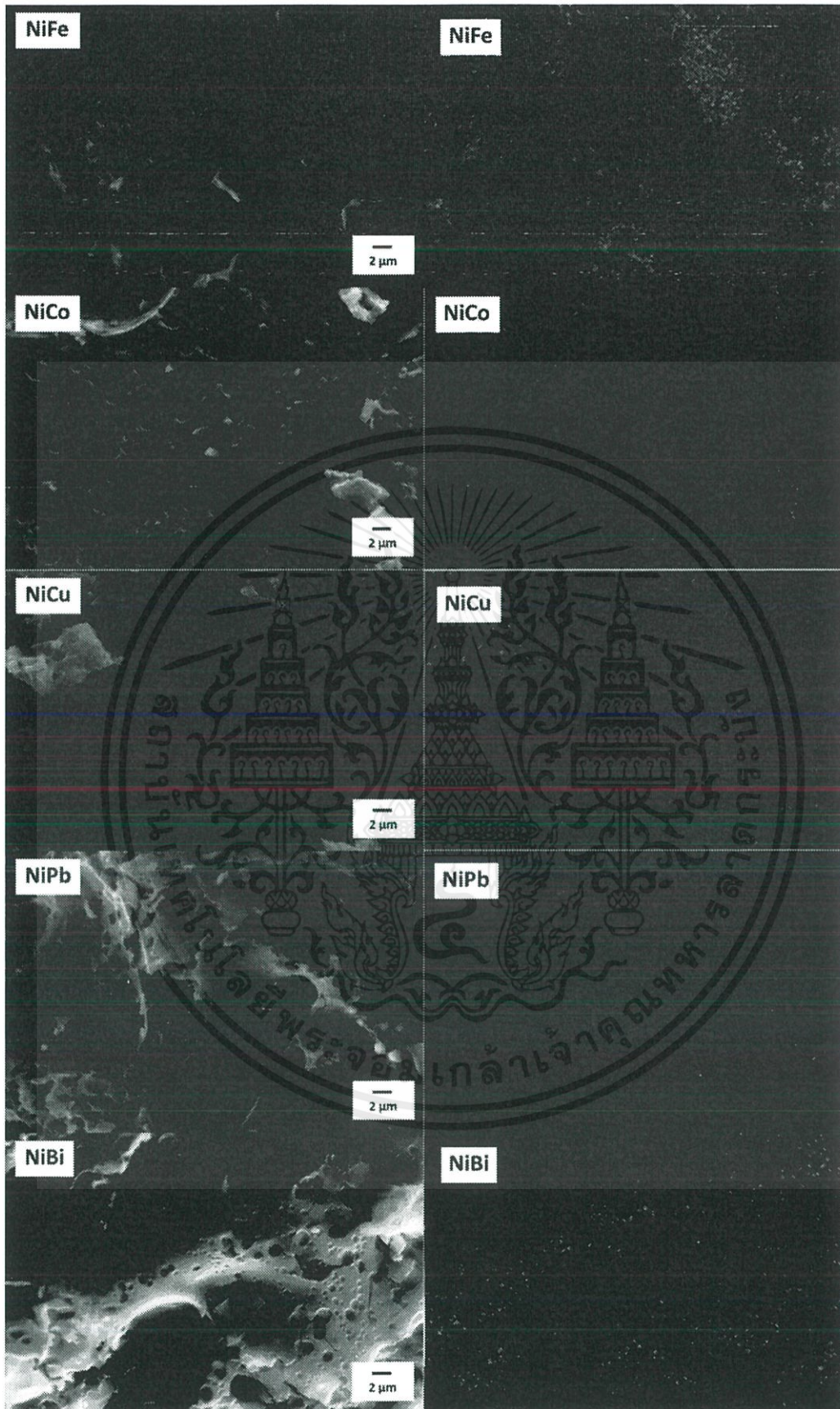


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 ภาพ SEM (ซ้าย) และ EDX (ขวา) (กำลังขยาย 2500x) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมโนเมทัลลิคบนพื้นผิวตัวรองรับคาร์บอน

รูปที่ 4.6 แสดงการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบโมโนเมทัลลิคบนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน 5 wt% เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีอนุภาคของโลหะกระจายตัวแยกเป็นอนุภาคเดี่ยว โดยจากการวิเคราะห์ธาตุในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณด้วย EDX (Energy Dispersive X-ray) แสดงให้เห็นถึงรูปแบบและความสามารถในการกระจายตัวของโลหะแบบโมโนเมทัลลิคบนพื้นผิวออกมาในรูปแบบของจุดสีต่างๆ ซึ่งแสดงถึงชนิดของโลหะที่ผ่านการอิมเพร็กเนชันลงบนพื้นผิวตัวรองรับ จะเห็นว่าอนุภาคของโลหะมีการกระจายตัวที่ติดบนพื้นผิวของตัวรองรับ ด้วยวิธีการอิมเพร็กเนชันแบบเปียก (Wet impregnation) โดยการประยุกต์ใช้เครื่อง Rotary evaporator มีการใช้การลดความดันทำให้อากาศถูกดูดออกมาจากพื้นที่รูพรุนบนพื้นผิวของตัวรองรับ จึงทำให้อนุภาคของโลหะสามารถแทรกซึมเข้าไปภายในพื้นที่รูพรุนที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับได้ดี

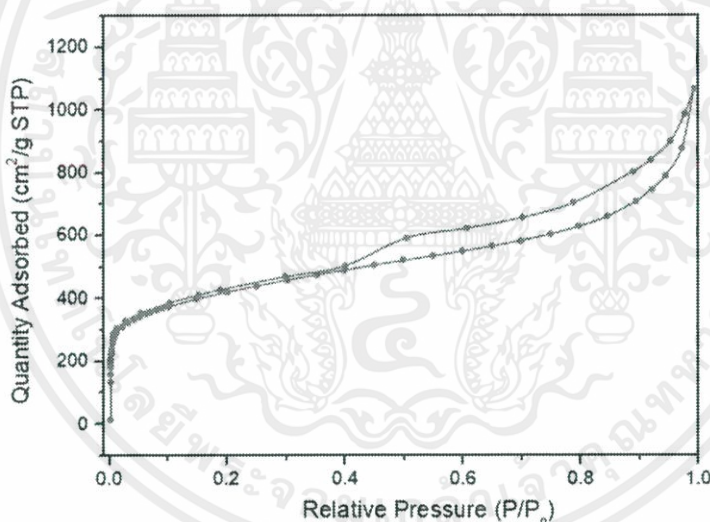


รูปที่ 4.7 ภาพ SEM (ซ้าย) และ EDX (ขวา) (กำลังขยาย 2500x) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัล
ลิคบนพื้นผิวตัวรองรับคาร์บอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.7 แสดงการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบไบเมทัลลิกที่อัตราส่วน 1:1 ลงบนตัวรองรับคาร์บอนในอัตราส่วน 5 wt% เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีอนุภาคของโลหะกระจายตัวแยกเป็นอนุภาคเดี่ยว โดยจากการวิเคราะห์ธาตุในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณด้วย EDX (Energy Dispersive X-ray) แสดงให้เห็นถึงรูปแบบและความสามารถในการกระจายตัวของโลหะแบบไบเมทัลลิกบนพื้นผิวออกมาในรูปแบบของจุดสีต่างๆ ซึ่งแสดงถึงชนิดของโลหะที่ผ่านการอิมเพร็กเนชันลงบนพื้นผิวดำรองรับ จะเห็นว่าอนุภาคของโลหะมีการกระจายตัวที่ดีบนพื้นผิวของตัวรองรับ ด้วยวิธีการอิมเพร็กเนชันแบบเปียก (Wet impregnation) โดยการประยุกต์ใช้เครื่อง Rotary evaporator มีการใช้การลดความดันทำให้อากาศถูกดูดออกมาจากพื้นที่รูพรุนบนพื้นผิวของตัวรองรับ จึงทำให้อนุภาคของโลหะสามารถแทรกซึมเข้าไปภายในพื้นที่รูพรุนที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของตัวรองรับได้ดี เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมโนเมทัลลิก (แสดงในรูปที่ 4.6)

4.5 การศึกษาความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Porosity)



รูปที่ 4.8 ไอโซเทอมการดูดซับไนโตรเจนของไบรูปลูกาซีที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน และกระตุ้นการเกิดรูพรุนด้วยเบส KOH

ไอโซเทอมการดูดซับให้ข้อมูลเชิงคุณภาพเกี่ยวกับกระบวนการดูดซับและปริมาณพื้นที่ผิวการดูดซับของตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 4.8 แสดงไอโซเทอมการดูดซับที่ถูกคำนวณด้วยวิธี Brunauer Emmett Teller method (BET) โดยถูกวัดที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ในช่วงความดันสัมพัทธ์ 10^{-6} -0.999 ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน และการกระตุ้นการเกิดรูพรุนด้วยเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ลักษณะของกราฟแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีไอโซเทอมการดูดซับประเภทที่ 4 ซึ่งแสดงถึงรูพรุน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบเมโซ (Mesopore) ซึ่งมีขนาดรูพรุน 2-50 nm เนื่องจากมีการดูดซับไนโตรเจนที่ความดันสัมพัทธ์ 0.4 มีลูปฮีสเทอรีซิส (Hysteresis loop) เกิดขึ้น ซึ่งมีพื้นที่ภายในรูที่กว้างแสดงให้เห็นถึงปริมาณของรูพรุนแบบเมโซที่มาก และยังมีรูพรุนแบบไมโคร (Micropore) ซึ่งมีขนาด <2 nm ปะปนอยู่ เนื่องจากมีปริมาณการดูดซับไนโตรเจนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์น้อยกว่า 0.1

ตารางที่ 4.2 แสดงพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านการกระตุ้นด้วยเบส โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

Sample	S_{BET}	D (nm)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{total} (cm^3/g)
AC-KOH	1982	3.04	0.280	1.293	1.573

4.6 การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียมไฮโดรจีเนชันน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิกบนตัวรองรับ

ในงานวิจัยนี้ทำปฏิกิริยาพาร์เซียมไฮโดรจีเนชันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มไบโอดีเซล 98% (w/w) เป็น Fatty acid methyl ester (FAME) และส่วนที่เหลือ 2% ได้แก่ กลีเซอรอล โดยทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่ความดัน 4 บาร์ อุณหภูมิ 120 °C และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ในงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาปริมาณของ FAME ซึ่งประกอบไปด้วย 2 ส่วนหลัก คือ Poly unsaturated FAMES ได้แก่ linoleic acid หรือ di-unsaturated FAMES (C18:2) ปริมาณมากจะส่งผลกระทบต่อความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation stability), linolenic acid หรือ tri-unsaturated FAMES (C18:3) ปริมาณเล็กน้อยแต่ส่งผลกระทบต่อความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมันไบโอดีเซลเนื่องจากมีพันธะคู่สามตำแหน่งทำให้มีอัตราการเกิดออกซิเดชันที่สูง, oleic acid หรือ mono-unsaturated FAMES (C18:1) และปริมาณของ saturated FAMES ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ส่งผลต่อสมบัติการไหลของน้ำมันที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow property) ดังนั้นเมื่อปาล์มไบโอดีเซลผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยปฏิกิริยาพาร์เซียมไฮโดรจีเนชัน (H-FAME) ครมืองค์ประกอบของ mono-unsaturated FAMES (C18:1) เป็นส่วนใหญ่ โดยจะส่งผลให้น้ำมันไบโอดีเซลมีสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำและความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เหมาะสม โดยได้แสดงผลประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียมไฮโดรจีเนชันด้วยค่า poly-unsaturated FAMES conversion (%) ของเมทิลเอสเทอร์ชนิด di-unsaturated FAMES (C18:2) และ tri-unsaturated FAMES (C18:3) ไปเป็น mono-unsaturated FAMES (C18:1) โดยความสามารถในการเปลี่ยนคำนวณได้จาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

การเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบโมโนเมทัลลิก Fe, Co, Ni, Cu, Pb และ Bi มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลง poly-unsaturated FAME (%) โดยเฉลี่ยอยู่ที่ 1.43% โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Ni มีค่า poly-unsaturated FAME conversion (%) สูงที่สุด 1.78% ตามด้วย Co, Cu, Fe, Pb, Bi โดยมีค่า poly-unsaturated FAME conversion (%) อยู่ที่ 1.72%, 1.58%, 1.49%, 1.17% และ 0.85% ตามลำดับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาและการกระจายตัวบนพื้นผิวของตัวรองรับที่เหมาะสม ส่งผลให้บริเวณที่ทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยน H⁺ ion ที่ใช้สำหรับการทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันได้มาก ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni สามารถทำให้พันธะคู่ภายใน di-unsaturated FAMEs (C18:2) และ tri-unsaturated FAMEs (C18:3) เกิดเป็น mono-unsaturated FAMEs (C18:1) ได้ดี โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Fe, Co, Ni, Cu, Pb และ Bi สามารถเพิ่มความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพจากน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลจาก 13.21 ชั่วโมง ถึง 13.30 ชั่วโมง, 13.26 ชั่วโมง, 13.21 ชั่วโมง, 13.15 ชั่วโมง, 13.23 ชั่วโมง และ 13.22 ชั่วโมง ตามลำดับ (แสดงในตารางที่ 4.3) สำหรับความสามารถการไหลที่อุณหภูมิต่ำหรือค่าจุดขุ่น (Cloud point) ของไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพพบว่า มีค่าใกล้เคียงจากน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลปกติ 15-16 องศาเซลเซียส จาก 16 องศาเซลเซียส โดยเมื่อเปรียบเทียบกับไบโอดีเซล H-FAME จากตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบไบเมทัลลิก NiFe, NiCo, NiCu, NiPb และ NiBi มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลง poly-unsaturated FAME (%) โดยเฉลี่ยอยู่ที่ 1.59% โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ NiCo มีค่า poly-unsaturated FAME conversion (%) สูงที่สุด 1.90% ตามด้วย NiCu, NiFe, NiPb และ NiBi โดยมีค่า poly-unsaturated FAME conversion (%) อยู่ที่ 1.66%, 1.58%, 1.61% และ 1.23% ตามลำดับ เนื่องจาก Co มีความจำเพาะต่อปฏิกิริยาที่สูงต่อปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะชนิดอื่น เมื่อนำมาจับคู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Ni ซึ่งมีการกระจายตัวที่ดี ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ Cu มีความสามารถในการลดพลังงานการเกิดปฏิกิริยาซึ่งทำให้ปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ แต่เนื่องจากลักษณะการจับตัวกันเป็นก้อนของโมเลกุลจึงทำให้ poly-unsaturated FAME conversion (%) จาก di-unsaturated FAMEs (C18:2) และ tri-unsaturated FAMEs (C18:3) ไปเป็น mono-unsaturated FAMEs (C18:1) ที่ได้ไม่สูงเท่า NiCo โดยตัวเร่งปฏิกิริยา NiFe, NiCo, NiCu, NiPb และ NiBi สามารถเพิ่มความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพจากน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลจาก 13.21 ชั่วโมง ถึง 13.27 ชั่วโมง, 13.29 ชั่วโมง, 13.28 ชั่วโมง, 13.25 ชั่วโมง และ 13.23 ชั่วโมง ตามลำดับ (แสดงในตารางที่ 4.3) สำหรับความสามารถการไหลที่อุณหภูมิต่ำหรือค่าจุดขุ่น (Cloud point) ของ ไบโอดีเซลที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพพบว่ามีค่าใกล้เคียงจากน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลปกติ 15-16 องศาเซลเซียส เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก 16 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมโนเมทัลลิก โดยเมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมโนเมทัลลิกและไบเมทัลลิกทำให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า แต่สำหรับน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้เมื่อนำมาเทียบกับเกณฑ์มาตรฐาน ASTM D6751 และ EN 14214 ที่กำหนดไว้สำหรับน้ำมันไบโอดีเซล ยังคงจัดว่าเป็นไบโอดีเซลที่มีคุณภาพต่ำ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 แสดงองค์ประกอบและคุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลก่อนและหลังทำปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไมเนมทัลลิกและไบเมทัลลิกบนตัวรองรับคาร์บอน

Catalyst	Palm BDH					Palm Biodiesel H-FAME						
	Fe	Co	Ni	Cu	Pb	Bi	NiFe	NiCo	NiCu	NiPb	NiBi	
Partial hydrogenation												
Poly-unsaturated FAME	1.49	1.72	1.78	1.58	1.17	0.85	1.58	1.90	1.66	1.61	1.23	
Conversion (%)												
Saturated FAME (wt%)	51.62	51.64	51.43	51.62	51.62	51.64	51.61	51.61	51.63	51.58	51.64	
Mono-unsaturated FAME (wt%)	34.24	34.75	34.83	34.78	34.64	34.53	34.78	34.89	34.81	34.79	34.66	
The composition and fuel properties of palm												
Di-unsaturated FAME (wt%)	11.81	11.35	11.47	11.36	11.45	11.53	11.39	11.32	11.37	11.41	11.45	
H-FAME												
Tri-unsaturated FAME (wt%)	0.33	0.26	0.27	0.24	0.29	0.30	0.22	0.18	0.19	0.22	0.25	
Cloud point (°C)	16	16	16	16	16	16	16	15	16	16	16	
Oxidation stability (h)	13.21	13.30	13.26	13.21	13.23	13.22	13.27	13.29	13.28	13.25	13.23	

สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้การกระตุ้นการเกิดรูพรุนด้วยกระบวนการทางเคมีเปสโซพแทสเซียมไดออกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 M ที่อุณหภูมิการคาร์บอนไนเซชัน 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นสภาวะเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์วัสดุรองรับคาร์บอนจากไบโอพลาสติกทำให้มีพื้นที่รูพรุนที่สูงถึง $1982 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ โดยการกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เกิดรูพรุนแบบมีโซพอร์สเป็นหลักและมีโครงสร้างเป็นรูพรุนที่เชื่อมต่อกันแบบสามมิติ ซึ่งเป็นขนาดที่กว้างพอเหมาะให้โมเลกุลของน้ำมันสามารถเคลื่อนผ่านพื้นที่รูพรุนและเกิดการทำปฏิกิริยาได้อย่างทั่วถึง จึงมีความเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้เป็นวัสดุรองรับสำหรับกระบวนการสังเคราะห์และพัฒนาคุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซลด้วยกระบวนการพาร์เซียลไฮโดรจีเนชัน โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่อัตราส่วน 5 wt% ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการกระจายตัวได้ดีและไม่เกาะตัวกันเป็นกลุ่มทำให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาได้สูงขึ้น โดยใช้วิธีการเตรียมด้วยวิธีการอิมเพิร์กเนชันแบบเปียกโดยใช้เครื่อง rotary evaporator มาประยุกต์ใช้ ซึ่งขณะทำปฏิกิริยาในส่วนของ chamber จะเกิดการหมุนอยู่ตลอดเวลาทำให้มีความทั่วถึงมากกว่าการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก อีกทั้งยังใช้ความดันเข้ามาช่วยในการดึงอากาศออกจากรูพรุนทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะสามารถกระจายตัวเข้าไปสู่ภายในรูพรุนได้ดียิ่งขึ้น ทำให้สามารถลดระยะเวลาในกระบวนการอิมเพิร์กเนชันลงได้ จากการศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแบบโมโนเมทัลลิก (Fe, Co, Ni, Cu, Pb และ Bi) และไบเมทัลลิก (NiFe, NiCo, NiCu, NiPb และ NiBi) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิกมีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโมโนเมทัลลิก เนื่องจากขนาดที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดส่งผลให้ช่วยเสริมการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนพื้นผิวของตัวรองรับทำให้มีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Ni มีความสามารถในการกระจายตัวที่ดี และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ Co มีความจำเพาะต่อการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียลไฮโดรจีเนชันที่สูง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไบเมทัลลิก NiCo จึงมีประสิทธิภาพที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในกลุ่มใกล้เคียงกัน เช่น NiCu ซึ่งมีความสามารถในการลดพลังงานการเกิดปฏิกิริยาทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำ แต่เนื่องจากการจับตัวกันเป็นกลุ่มของ Cu ทำให้มีพื้นที่ผิวและประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาที่ลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยา NiCo มีความสามารถในการเปลี่ยนกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน (Poly-unsaturated FAME) ไปเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง (Mono-unsaturated FAME) ได้ดี ซึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่งผลถึงคุณสมบัติความต้านทานการไหม้ที่อุณหภูมิต่ำและความเสถียรต่อการเกิดการออกซิเดชันที่เหมาะสมที่สุด

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยฉบับนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาพาร์เซียล-ไฮโดรจีเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนพื้นผิวตัวรองรับคาร์บอน โดยเน้นการใช้โลหะกลุ่มทรานซิชันที่มีราคาถูกลงและสามารถพบได้ง่ายในชีวิตประจำวันซึ่งได้ผลเป็นที่น่าพอใจ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะไบเมทัลลิกที่อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ซึ่งผู้วิจัยมีแนวทางที่จะศึกษาการถดถอยของประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Catalyst deactivation) แบบไบเมทัลลิก และใช้อัตราส่วนที่ต่างกันของโลหะสองชนิดซึ่งเป็นตัวเลือกที่มีความน่าสนใจต่ออันตรกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะไบเมทัลลิกที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพและสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ นอกจากนี้ในเรื่องของปัจจัยอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน รวมถึงอุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยาพาร์เซียล-ไฮโดรจีเนชันที่ส่งผลถึงคุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ให้ได้ประสิทธิภาพสูงที่สุดต่อไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

- [1] สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, “น้ำมันไบโอดีเซล H-FAME ทางเลือกใหม่คุณภาพสูง”, [Online]. Available: <http://www.tistr.or.th>. [Accessed 2561]
- [2] บุญรักษ์ กาญจนวรรณิชย์, “สารระนำรู้ : ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งสำหรับผลิตโอดีเซล,” [Online]. Available: <https://www.mtec.or.th>. [Accessed 2561].
- [3] O. Jullaphan, T. Witoon, M. Chareonpanich, “Production of Mesoporous Silica Adsorbent from Natural Solid Wastes”, *Kasetsart engineering journal*, no. 75, pp. 103-120, 2011.
- [4] ราชบัณฑิตยสถาน, อนุกรมวิธานพืช อักษร ก, กรุงเทพมหานคร: เพื่อนพิมพ์, 2538.
- [5] D. Pandey, “Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015.
- [6] Medthai, “18 สรรพคุณและประโยชน์ของต้นธูปฤาษี! (กกช้าง)”, 4 สิงหาคม 2560. [Online]. Available: <https://medthai.com/>. [Accessed 2561].
- [7] A. Ruangmee, C. Sangwichien, “Statistical optimization for alkali pretreatment conditions of narrow-leaf cattail by response surface methodology”, *Songklanakarin J. Sc Technol.*, vol. 35, no. 4, pp. 443-450, 2013.
- [8] ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล, ชีวมวล, มูลนิธิพลังงานเพื่อสิ่งแวดล้อม, 2550.
- [9] M. Reza, Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass, Reno: University of Nevada, 2011.
- [10] CelluForce, “Cellulose NanoCrystals”, [Online]. Available: <http://www.celluforce.com/en/products/cellulose-nanocrystals/>. [Accessed 2561].
- [11] ร.ศ.ดร.นคร วรสุวรรณรักษ์, “ประเภทและคุณสมบัติของชีวมวล”, [Online]. Available: <http://www.jgsee.kmutt.ac.th>. [Accessed 2560].
- [12] M. Reza, J. Andert, D. Busch, J. Pielert, J. Lynam, J. Mumm, “Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production”, *Appl. Bioenergy*, no. 1, p. 11-29, 2014.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] E. Sermyagina, J. Saari, J. Kaikko, E. Vakkilainen, “Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, p. 551–556, 2015.
- [14] A. Funke, F. Ziegler, “Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering”, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, no. 4, p. 160–177, 2010.
- [15] S. Nizamuddin, H Baloch, G.J. Griffin, N.M. Mubarak, A. Bhutto, R. Abro, S. Ali Mazari, B. Ali, “S. Nizamuddin, H Baloch, G.J. Griffin, N.M. MubAn overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 1289–1299, 2017.
- [16] A.V. Bridgwater, G. Grassi, “Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation”, *Elsevier Applied Science*, p. 2, 1991.
- [17] J. Lédé, “Reaction temperature of solid particles undergoing an endothermal volatilization Application to the fast pyrolysis of biomass”, *Biomass and Bioenergy*, no. 7, pp. 49-60, 1994.
- [18] C.L. ohri, H. Rajabu, D.J. Sweeney, C. Zurbrügg, “Char fuel production in developing countries – A review of urban biowaste carbonization”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 1514–1530, 2016.
- [19] B. Viswanathan, P. Indra Neel and T.K. Varadarajan, “Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials”, *National Centre for Catalysis Research Indian Institute of Technology Madras*, 2009.
- [20] J. ichiHayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A. Paul Watkinson, “Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation”, *Carbon*, no. 38, pp. 1873-1878, 2000.
- [21] J. Hagen, “Catalyst Shapes and Production of Heterogeneous Catalysts”, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, pp. 211-238, 2015.
- [22] E.D. Rio, D. Gaona, “Speciation-controlled incipient wetness impregnation: A rational synthetic approach to prepare sub- nanosized and highly active ceria– zirconia supported gold catalysts”, *Journal of Catalysis*, no. 318, pp. 119-127, 2014.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [23] รศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธ์, เคมีวัสดุเคมีพื้นผิวและปฏิกิริยาการเร่ง, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์, 2558.
- [24] รศ.ดร.วิทยา เรืองพรวิสุทธ์, ปฏิกิริยาการเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี, สำนักพิมพ์สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทยญี่ปุ่น), 2547.
- [25] วินิตย์ บุญเทียร, “ผลของตัวรองรับต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงแบบฟิวเอเอ็ม”, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [26] Pandey D., “Effect of support on the catalytic activity of supported Ni-Fe catalysts for the CO₂ methanation reaction”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015.
- [27] เดชา ฉัตรศิริเวช, กระบวนการดูดซับ, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- [28] P. Zhang, “Adsorption and Desorption Isotherms”, 2560. [Online]. Available: <http://www.kereresearchgroup.com>. [Accessed 2561].
- [29] ศูนย์การสื่อสารนานาชาติแห่งจุฬาฯ, “เครื่องปฏิกรณ์”, [Online]. Available: <http://www.chulapedia.chula.ac.th>. [Accessed 2561].
- [30] กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, “เชื้อเพลิงจากขยะพลาสติก”, 2560. [Online]. Available: www.dpim.go.th.
- [31] The Essential Chemical Industry, “Chemical reactors”, [Online]. Available: <http://www.essentialchemicalindustry.org/processes/chemical-reactors>. [Accessed 2561].
- [32] ชมรมอาชีพอนามัยและความปลอดภัย มสธ., “หน่วยการผลิตและกระบวนการผลิตทางวิศวกรรมเคมี”, [Online]. Available: <http://www.safety-stou.com>. [Accessed 2560].
- [33] The LittleOil, “ไบโอดีเซล,” [Online]. Available: <http://www.barascientific.com>. [Accessed 2561].
- [34] S. D. Romano, P. A. Sorichetti, “Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization”, *Green Energy and Technology*, pp. 7-27, 2011.
- [35] ETIP Bioenergy, “Transesterification to biodiesel”, European Technology and Innovation Platform Bioenergy, [Online]. Available: <http://www.etipbioenergy.eu/value-chains/conversion-technologies/conventional-technologies/transesterification-to-biodiesel>. [Accessed 2561].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [36] พิสมัย เจนวนิชปัญจกุล, ลลิตา อัตนโถ, รอบรู้...เรื่องราว ไบโอดีเซล, สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) กระทรวงวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย, 2549.
- [37] S. McArdle, S. Girish, J.J. Leahy, T. Curtin, “Selective hydrogenation of sunflower oil over noble metal catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, p. 179–187, 2011.
- [38] Elsbeth Sites, “Hydrogenation”, [Online]. Available: <http://blogs.discovermagazine.com/scienceandfood/2014/12/16/hydrogenation/>. [Accessed 2561].
- [39] C. Thunyaratchatanona, J. Jitjamnonga, A. Luengnaruemitchaia, N. Numwong, N. Chollacoop, Y. Yoshimura, “The Influence of Mg modifier on cis-trans selectivity in partial hydrogenation of biodiesel using different metal types”, *Applied Catalysis A: General*, p. 170–177, 2016.
- [40] Lumen, “Partial hydrogenation”, [Online]. Available: <https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/hydrogenation/>. [Accessed 2561].
- [41] A. Jain, R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan, “Tuning hydrochar properties for enhanced mesopore development in activated carbon by hydrothermal carbonization”, *Microporous and Mesoporous Materials*, p. 178–185, 2015.
- [42] N.T. Abdel-Ghani, G.A. El-Chaghaby, M.H. ElGammal, E.A. Rawash, “Optimizing the preparation conditions of activated carbons from olive cake using KOH activation”, *New Carbon Materials*, p. 492-500, 2016.
- [43] Y. Shao, Y. Long, H. Wang, D. Liu, D. Shen, T. Chen, “Hydrochar derived from green waste by microwave hydrothermal carbonization”, *Renewable Energy*, p. 1327-1334, 2019.
- [44] A. Jain, “Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review”, *Chemical Engineering Journal*, no. 283, pp. 789-805, 2015.
- [45] H. Laksaci, A. Khelifi, B. Belhamdi, M. Trari, “Valorization of coffee grounds into activated carbon using physic—chemical activation by KOH/CO₂”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 5061-5066, 2017.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [46] B. Putrakumar, “Hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone over copper catalysts supported on Al₂O₃”, *Catalysis Today*, no. 250, p. 209–217, 2015.
- [47] P.P. Upare, “Selective hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, no. 17, p. 287–292, 2011.
- [48] X. Jin, Z. Yu, Y. Wu, “Preparation of activated carbon from lignin obtained by straw pulping by KOH and K₂CO₃ chemical activation”, *Cellulose chemistry and technology*, pp. 79-85, 2012.
- [49] หัสวิภา หมายมัน, “เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบทางโครงสร้างจุลภาค,” [Online]. Available: <http://web2.mfu.ac.th>. [Accessed 2561].
- [50] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล, “เทคโนโลยีการสร้างระดับนาโน”, [Online]. Available: <http://www.il.mahidol.ac.th>. [Accessed 2561].
- [51] Mediawiki, “Scanning Electron Microscopy (SEM)”, [Online]. Available: [http://129.89.58.197/mediawiki/index.php/Scanning_Electron_Microscopy\(SEM\)](http://129.89.58.197/mediawiki/index.php/Scanning_Electron_Microscopy(SEM)). [Accessed 2561].
- [52] Körinfo, “Scanning electron microscope”, [Online]. Available: <http://enfo.agt.bme.hu/drupal/en/node/8881>. [Accessed 2561].
- [53] ดร.บัญชา ธนบุญสมบัติ, การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดีฟแฟรกชัน, สำนักพิมพ์สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2544.
- [54] ศุภฤกษ์ เห็นประเสริฐแท้, “ทำไมต้องมีเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์”, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, pp. 12-18, 2555.
- [55] VEQTER, “X-RAY DIFFRACTION”, [Online]. Available: <http://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction>. [Accessed 2561].
- [56] Lowel, S.L and Shields, Joan E, “Powder surface area and porosity”, 3rd ed. London: Chapman & Hal, pp. 1-40.
- [57] วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์ : ทฤษฎีและหลักการทำงานเบื้องต้น, กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย, 2543.
- [58] J. White, “Literature Review on Adsorption Cooling”, *Latin American and Caribbean Journal of Engineering Education*, pp. 378-884, 2013.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [59] askITians, “Adsorption”, [Online]. Available: <https://www.askiitians.com/iit-jeechemistry/physical-chemistry/adsorption.aspx>. [Accessed 2561].
- [60] มณฑกานต์ จูพานันท์, งามจิต วัฒนมาแะ, “เครื่อง FT-IR”, สำนักงานเลขานุการศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, [Online]. Available: <http://www.sec.psu.ac.th>. [Accessed 2561].
- [61] นุรฮาย์ ศรีสวัสดิ์, “FTIR เครื่องมือวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด”, 2539. [Online]. Available: <http://web.yru.ac.th>. [Accessed 2561].
- [62] แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม, “หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ”, ขวนพิมพ์, 2539, pp. 139-197.
- [63] Universal Research Qatar, “Infrared, Near Infrared and Raman Spectroscopy”, [Online]. Available: <http://urcqatar.com/analyticalsystem.html>. [Accessed 2561].
- [64] ต้นกล้า อินสว่าง, “เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี”, จดหมายข่าวศูนย์เครื่องมือวิจัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น, กรกฎาคม 2558.
- [65] บริษัท คอนโทรลลจิก จำกัด, “แมสสเปกโตรมิเตอร์”, [Online]. Available: <http://contrologic.co.th>. [Accessed 2561].
- [66] Jack McAlhany, “Gas Chromatography for Fatty Acid Analysis”, Wofford College, 30 JUNE 2015. [Online]. Available: <https://blogreu.wordpress.com/tag/gc-fid/>. [Accessed 2561].
- [67] jigsaw, “Gas Chromatography an Overview of a Course for Gas Analysis”, 16 July 2017. [Online]. Available: <http://www.guccishoesuk2014.com/gaschromatography-an-overview-of-a-course-for-gas-analysis/>. [Accessed 2018].
- [68] E. Connor, “Precision Solution for Fid Gas” peakscientific, [Online]. Available: <http://www.peakscientific.com/articles/precision-solution-for-fid-gas/>. [Accessed 2561].
- [69] Metrohm, “Standard compliant determination of the oxidation stability of biodiesel and biodiesel blends”, [Online]. Available: https://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get_dms. [Accessed 2561].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings 00 (2018) 0000–0000

materialstoday:
PROCEEDINGSwww.materialstoday.com/proceedings

Influence of Acid Additive on Nanoporous Carbon Materials via HTC for Catalyst Support

Tripob Longprang^a, Dolrudee Jaruwat^b, Buachum Udomsap^c, Nuwong Chollacoop^c and Apiluck Eiad-ua^{a,*}

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

^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Phayathai Rd., Phatumwan, Bangkok, 10330, Thailand

^cNational Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathumthani 12120, Thailand

Abstract

Nanoporous carbon materials were successfully synthesized via hydrothermal carbonization with acid additives. In this study the effect of hydrothermal temperature (160–200 °C), hydrothermal time (4–24 h) and influence of acid additive (HCl, HNO₃, H₂SO₄ and H₃PO₄) have been chosen in order to improve the surface structure. The samples have been characterized by scanning electron microscopy, nitrogen sorption, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The experimental results revealed that hydrothermal carbonization process and acid addition have effect on the properties of catalyst support. The results indicated that hydrothermal process at 200 °C for 12 h and activation with H₃PO₄ at 900 °C for 2 h, exhibited the highest surface area, porosity and pore volume leading to increased distribution of metal on the carbon support.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

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

Keywords: Biomass; Nanoporous Carbon; Catalyst support; Hydrothermal carbonization

1. Introduction

Energy crisis is a major concern and received growing attention recently. Sustainable and renewable materials are required in all aspect of energy and environment because of decreasing of the resource. Most research focuses on synthesis or production of biofuel, solar energy, use of biomass for energy and resources such as activated carbon [1]. Activated carbons applications in water treatment in most industry such as food [2,3], pharmaceutical, petroleum [4], automobile [5], nuclear [6,7], and biofuel. Furthermore, activated carbon with high porosity are used extensively for adsorption of small sized molecule. Treatment system is necessary for increasing of pore size to containing large molecules requires adsorbents with mesoporous content [8].

2214-7853 © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติให้มาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

* Corresponding author. Tel.: +66-89-781-5665.
E-mail address: apiluck.ei@kmitl.ac.th

Carbon with high mesoporous surface areas have utility in many applications, for example in chromatography, dye removal from water, electronic capacitor, lithium batteries, bio-catalyst, electro-catalyst, support materials, etc. [9] Synthesis of activated carbons from biomass has been carried out using physical (CO_2 , steam, etc.) and chemical (typically, ZnCl_2 , acid and acid) activation [10-16].

Hydrothermal carbonization was the generally used in recent years for energy and materials processing to delivering desirable properties to hydrochar (high concentration of oxygenated functional groups (OFG) and low degree of aromatization) [6,7,17,18].

In this research, We demonstrate the influence of acid additive to activated the high porosity of the activated carbon by using cattail leave as raw material. Cattail leave is one of the most common weeds in Thailand. Cattail grow rapidly and can be breed in large numbers in water source. It has an impact on the environment and waste water. Cattail leave is a biomass composed of 38.5% cellulose, 37.6% hemicellulose, 12.8% lignin and 11.1% ash [19]. Objective of this research, to synthesis and investigate the morphology, functional group and porosity of the activated carbon in different kind of acid (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 and H_3PO_4) activation.

2. Materials and Methods

2.1. Material preparation

Activated carbons prepared by used Cattail leaves (*Typha angustifolia*) as carbon source from nature. Cattail leaves was washed by water to remove the impurities and cut in to 2.5 cm then dried at 90 °C for 24 h, mesh and sieved for separated powder and fiber. Cattail leave powder was used to synthesis the activated carbon in this research.

2.2. Hydrothermal treatment

Teflon autoclave was filled with 30 g cattail leaves powder and 60 mL deionized water. The hydrothermal held in range of temperature at 160, 180 and 200 °C for 4, 8, 12 and 24 h. The hydrothermal treated product (hydrochar) was cool in room temperature and were dried at 90 °C for 24 h.

2.3. Chemical activation

The activated carbons were prepared by used acid (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 and H_3PO_4) activation. Precursor were mixed with 4 M acid solution and stirred for 3 h. The mixture was loaded in to quartz boat and positioned inside aluminum tube that was place in horizontal tube furnace for carbonization process. Carbonization temperature was used at 900 °C for 2 h and 10 °C/min heating rate under nitrogen atmosphere at a flow rate of 100 cc/min. The products were rinsed by used hydrochloric acid (0.1 mol/L) and washed with deionized water until a pH of 7 was obtained. Finally, the activated carbons were dried at 105 °C for 12 h.

2.4. Characterization

The surface morphology of the activated carbons prepared at the optimum conditions was identified by scanning electron microscopy (SEM) (Zeiss EVO MA10) operated at 10 kV. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) (Perkin Elmer Spectrum Two) was used to determine the function group on surface of sample. The porosity and surface area were calculated by applying the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. Result and Discussion

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

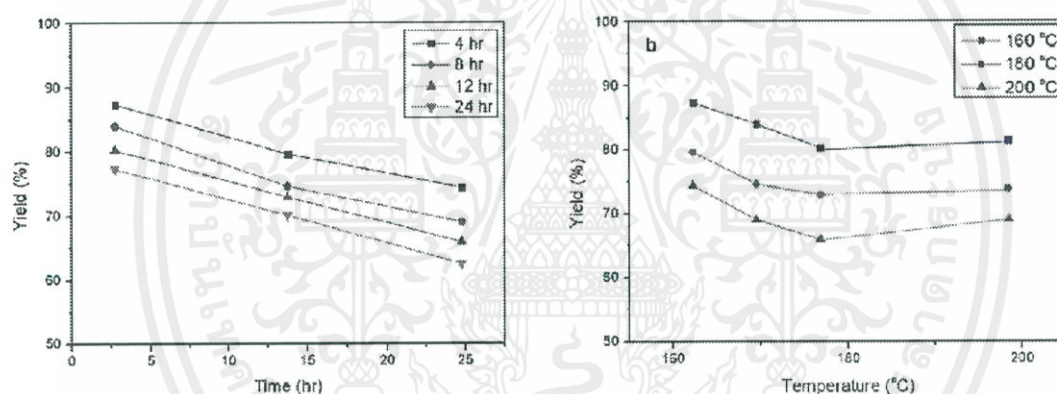


Fig. 1. Yield of hydrochar through hydrothermal process at different (a) times and (b) temperatures

Fig. 2 shows FTIR spectra of non-activated carbon and carbon activated by 4 M concentration acid HCl, HNO₃, H₂SO₄ and H₃PO₄ at 900 °C for 2 h. Functional group on the surface of activated carbon have degradation form acid cause α and β -aryl ether of lignin turn into gas phase and water-soluble substance, and dehydration from acid additive generated porosity inside the activated carbon. Hemicellulose, cellulose and lignin have degradation and generated the -OH group form -OK group on the surface. After rinse by water after activated by acid cause an ion exchange, K⁺ is disappear and left -OH at the surface of activated carbon.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

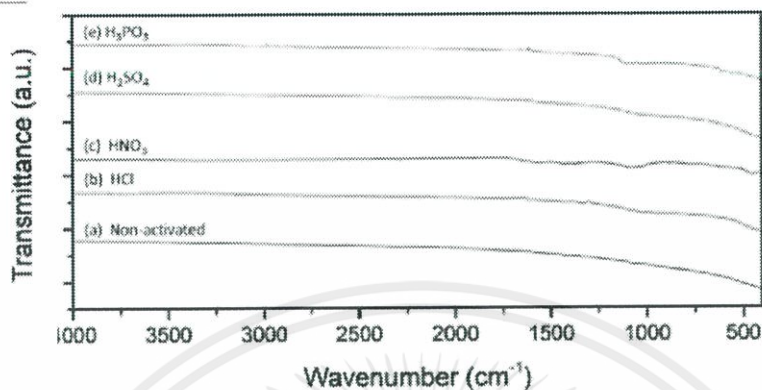


Fig. 2. FTIR spectra of carbon activated by (a) Non-activated, (b) HCl, (c) HNO₃, (d) H₂SO₄ and (e) H₃PO₄

Morphology of prepared activated carbon shown as scanning electron micrograph in Fig. 3 (a-d). After activated the hydrochar by chemical activation with acid significant change on the surface morphology can be found in different kind of acid. Acid activation can be increase pore size and porosity depend on the acidification of acid. Comparison of single and double/triple acidification, double and triple acidification acid have an appropriate influence to size increasing of pores than single acidification acid and H₃PO₄ activated exhibits a great porosity and distribution.

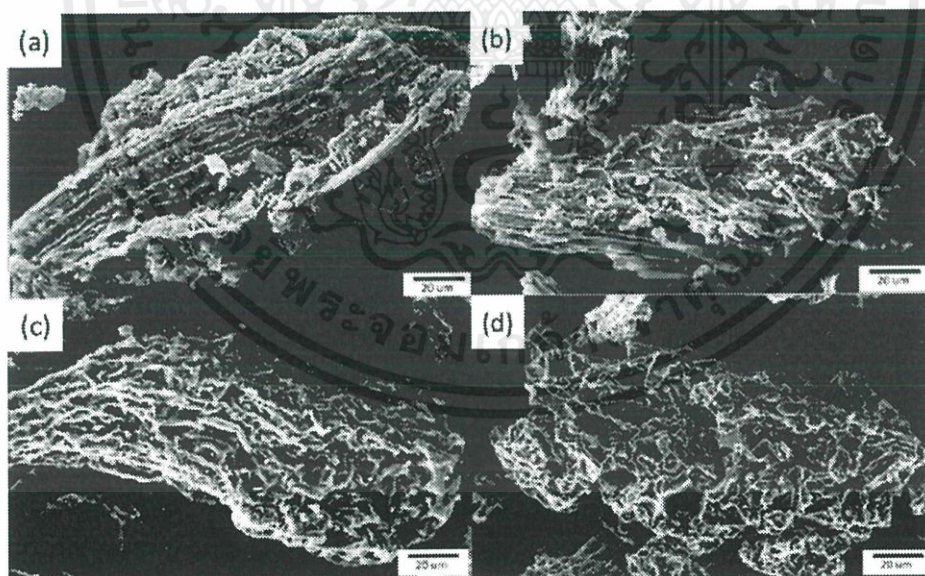


Fig. 3. SEM image (500x) of activated carbon through hydrothermal carbonization process and activated by acid (a) HCl, (b) HNO₃, (c) H₂SO₄ and (d) H₃PO₄

Nitrogen sorption isotherms of activated carbon shown in Fig. 4. acid activated carbon present typical (I+IV) isotherms according to the IUPAC classification. The major nitrogen adsorption occurs at relative pressures in range of 10⁻⁶-0.999. A horizontal adsorption at 0.4 P/P₀ ratios, suggesting that the mesopores dominant in all activated carbon there exist some micropores because of large hysteresis loop and high deviation from the plateau region in isotherm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

plot. Activated carbon used double/triple acidification (H_2SO_4 and H_3PO_4) have higher deviation and laughter hysteresis loop than activated carbon used single acidification (HCl and HNO_3). Carbon activated by H_3PO_4 exhibited the highest surface areas at $624 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ show in Table 1.

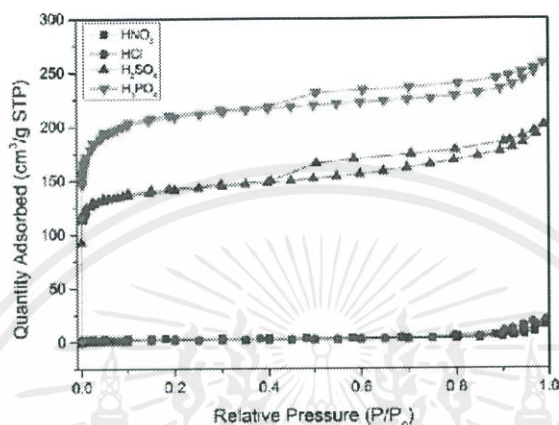


Fig. 4. Nitrogen sorption isotherm of activated carbon

Table 1. BET surface area and pore volume of nanoporous carbon.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	D (nm)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{total} (cm^3/g)
CL- H_3PO_4	624	2.43	0.290	0.088	0.378
CL- H_2SO_4	423	2.71	0.183	0.103	0.286
CL-HCL	5.0	13.66	0.001	0.016	0.017
CL- HNO_3	4.7	9.04	0.001	0.010	0.011
CL-900	256	2.70	0.121	0.052	0.173

4. Conclusion

The hydrothermal temperature and acid activation are mainly affected on the morphology and porosity of synthesized activated carbon. Hydrothermal carbonization at $200 \text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h was the best condition in this work. The temperature is the mainly effect to the solid yield and structural properties of activated carbon. While increase the temperature, hydrochar yield was decrease 30% from decomposed of hemicellulose and cellulose. The acid activation has an effect to the porosity of activated carbon. Tar and gas compositions from degradation of hemicellulose and cellulose was expose and increase the pore size of activated carbon. Carbon activated by H_3PO_4 generates the highest pore volume in this research.

Acknowledgements

The authors would like to thank the College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) and financial support of the Thailand Research Fund to National Metal and Materials Technology Center (MTEC) via the YSTP program, Pathumthani Thailand (Grant SCA-CO-2561-7234-TH/2561) for support this research.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

References

- [1] J. Van der Geer, J.A.J. Hanraads, R.A. Lupton, *J. Sci. Commun.* 163 (2000) 51–59.
- [2] W. Strunk Jr., E.B. White, *The Elements of Style*, third ed., Macmillan, New York, 1979.
- [3] G.R. Mettam, L.B. Adams, in: B.S. Jones, R.Z. Smith (Eds.), *Introduction to the Electronic Age*, E-Publishing Inc., New York, 1999, pp. 281–304.
- [1] D.S. Su, *ChemSusChem* 2 (2009) 1009–1020.
- [2] M. Ahmedna, W. Marshall, R. Rao, *Bioresour. Technol.* 71 (2000) 103–112.
- [3] K. Legroui, E. Khouya, M. Ezzine, H. Hannache, R. Denoyel, R. Paffier, R. Naslain, *J. Hazard. Mater.* 118 (2005) 259–263.
- [4] G.K. Parshetti, Z. Liu, A. Jain, M. Srinivasan, R. Balasubramanian, *Fuel* 111 (2013) 201–210.
- [5] C. Falco, M. Sevilla, R.J. White, R. Rothe, M.M. Titirici, *ChemSusChem* 5 (2012) 1834–1840.
- [6] S. Kubo, R. Demir-Cakan, L. Zhao, R.J. White, M.M. Titirici, *ChemSusChem* 3 (2010) 188–194.
- [7] N. Baccile, M. Antonietti, M.M. Titirici, *ChemSusChem* 3 (2010) 246–253.
- [8] A. Jain, R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan 203(2015) 178–185.
- [9] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* 13 (2001) 677–681.
- [10] A. Aygün, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman, *Microporous Mesoporous Mater.* 66 (2003) 189–195.
- [11] J. Guo, A.C. Lua, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 111–117.
- [12] C. Ania, J. Parra, J. Menendez, J. Pis, *Microporous Mesoporous Mater.* 85 (2005) 7–15.
- [13] G. Stavropoulos, A. Zabaniotou, *Microporous Mesoporous Mater.* 82 (2005) 79–85.
- [14] J. Yang, K. Qiu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 4057–4064.
- [15] W. Hao, E. Björkman, M. Lilliestråle, N. Hedén, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 15389–15397.
- [16] K. Mohanty, M. Jha, B.C. Meikap, M.N. Biswas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4128–4138.
- [17] A. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Carbon* 68 (2014) 296–307.
- [18] S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 9023–9031.
- [19] A. Ruangmee, C. Sangwichien, *Songklanakarin Journal of Science and Technology.* 35 (4) (2013) 443–450.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Influence of Base Additive on Nanoporous Carbon Materials via HTC for Catalyst Support

Tripob Longprang¹, Dolrudee Jaruwat², Parncheewa Udomsap^{1,3}, Nuwong Chollacoop³, Apiluck Eiad-ua^{1*}

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

² Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Phayathai Rd., Phatumwan, Bangkok, 10330, Thailand

³ National Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathumthani 12120, Thailand

* Corresponding author. Tel.: +66-89-781-5665; email: apiluck.ei@kmitl.ac.th

Abstract: Nanoporous support materials were successfully synthesized from biomass via hydrothermal carbonization with base additives. This research study the effect of hydrothermal temperature (160-200 °C), hydrothermal time (4-24 h) and influence of base additive (NaOH, KOH, Na₂CO₃ and K₂CO₃) have been chosen in order to improve the surface structure. The samples have been characterized by scanning electron microscopy, nitrogen sorption, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The experimental results revealed that hydrothermal carbonization process and acid addition have effect on the properties of catalyst support. The results indicated that hydrothermal process at 200°C for 12 h and activation with KOH at 900°C for 2 h, exhibited the highest surface area, porosity and pore volume leading to increased distribution of metal on the carbon support.

Key words: Biomass, Nanoporous carbon, Catalyst support, Hydrothermal carbonization.

1. Introduction

Sustainable and renewable materials are required in all aspect of energy and environment because of decreasing of the resource. Most research focuses on synthesis or production of biofuel, solar energy, use of biomass for energy and resources such as activated carbon [1]. Activated carbons applications in water treatment in most industry such as food [2, 3], pharmaceutical, petroleum [4], automobile [5], nuclear [6, 7], and biofuel. Furthermore, activated carbon with high porosity are used extensively for adsorption of small sized molecule. Treatment system is necessary for increasing of pore size to containing large molecules requires adsorbents with mesoporous content [8].

Carbon with high mesoporous surface areas have utility in many applications, for example in chromatography, dye removal from water, electronic capacitor, lithium batteries, bio-catalyst, electro-catalyst, support materials, etc. [9] Synthesis of activated carbons from biomass has been carried out using physical (CO₂, steam, etc.) and chemical (typically, ZnCl₂, acid and base) activation [10-16].

Hydrothermal carbonization was the generally used in recent years for energy and materials processing to delivering desirable properties to hydrochar (high concentration of oxygenated functional groups (OFG) and low degree of aromatization) [6, 7, 17, 18].

In this research, there is interesting to investigate the influence of base additive to activated the high porosity of the activated carbon by using cattail leave as raw material. Cattail leave is one of the most common
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

weeds in Thailand. Cattail grow rapidly and can be breed in large numbers in water source. It has an impact on the environment and waste water. Cattail leave is a biomass composed of 38.5% cellulose, 37.6% hemicellulose, 12.8% lignin and 11.1% ash [19]. Objective of this research, to synthesis and investigate the morphology, functional group and porosity of the activated carbon in different kind of base (NaOH, KOH, Na₂CO₃ and K₂CO₃) activation.

2. Materials and Methods

2.1. Material preparation

Activated carbons prepared by used Cattail leaves (*Typha angustifolia*) as carbon source from nature. Cattail leaves was washed by water to remove the impurities and cut in to 2.5 cm then dried at 90°C for 24 h, mesh and sieved for separated powder and fiber. Cattail leave powder was used to synthesis the activated carbon in this research.

2.2. Hydrothermal treatment

Teflon autoclave was filled with 30 g cattail leaves powder and 60 mL deionized water. The hydrothermal held in range of temperature at 160, 180 and 200 °C for 4, 8, 12 and 24 h. The hydrothermal treated product (hydrochar) was cool in room temperature and were dried at 90 °C for 24 h.

2.3. Chemical activation

The activated carbons were prepared by used base (NaOH, KOH, Na₂CO₃ and K₂CO₃) activation. Precursor were mixed with 4 M base solution and stirred for 3 h. The mixture was loaded in to quartz boat and positioned inside aluminum tube that was place in horizontal tube furnace for carbonization process. Carbonization temperature was used at 900 °C for 2 h and 10 °C/min heating rate under nitrogen atmosphere at a flow rate of 100 cc/min. The products were rinsed by used hydrochloric acid (0.1 mol/L) and washed with deionized water until a pH of 7 was obtained. Finally, the activated carbons were dried at 105 °C for 12 h.

2.4. Characterization

The surface morphology of the activated carbons prepared at the optimum conditions was identified by scanning electron microscopy (SEM) (Zeiss EVO MA10) operated at 10 kV. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) (Perkin Elmer Spectrum Two) was used to determine the function group on surface of sample. The porosity and surface area were calculated by applying the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model.

3. Results and discussions

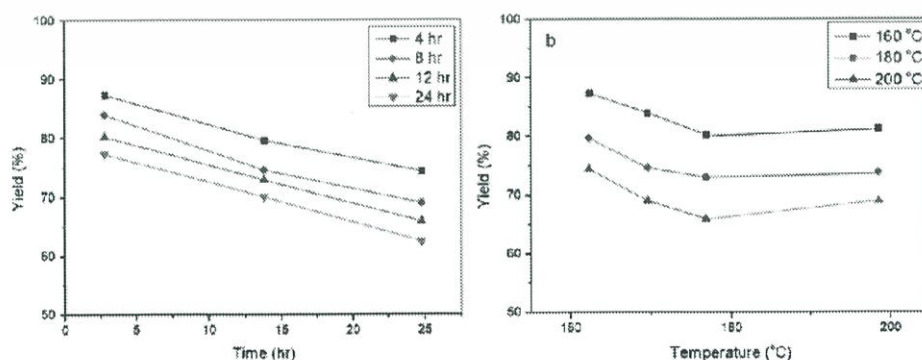


Fig. 1. Yield of hydrochar through hydrothermal process at different (a) times and (b) temperatures

Fig. 1a and 1b shows yield of hydrochar products trough hydrothermal process at different temperatures
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่นับญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

and times. The increase of reaction temperature leads to a significant decrease of solid yield due to moisture content in the structure was eliminated and the composition of the hemicellulose component and some of cellulose and lignin. Increasing of temperature from 160 °C to 200 °C reduced the yield on average by 30%. The yield of hydrochar significantly decreases with temperature. The higher temperature causes a relatively increase of solid mass loss, which can be due to the greater effect of water in hydrolysis reaction. The temperature of 200 °C seems to show the least of yield. When the reaction time is longer than 12 h, the yield increases. Within the investigated parameters, longer residence times resulted in yield of hydrochar increase due to re-polymerization reaction of decomposition biopolymer. The biopolymer are reformed into carbon, which reduces the surface area of hydrochar. The reaction time provided the decomposition of biomass less than temperature

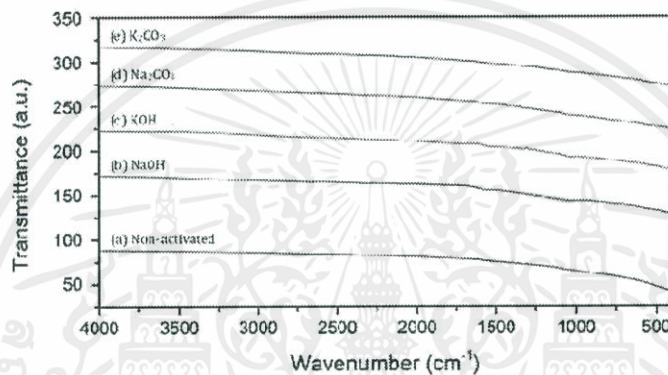


Fig. 2. FTIR spectra of carbon activated by (a) Non-activated, (b) NaOH, (c) KOH, (d) Na₂CO₃ and (e) K₂CO₃

Fig. 2 shows FTIR spectra of non-activated carbon and carbon activated by 4 M concentration base NaOH, KOH, Na₂CO₃ and K₂CO₃ at 900 °C for 2 h. Functional group on the surface of activated carbon have degradation form base cause α and β -aryl ether of lignin turn into gas phase and water-soluble substance, and dehydration from base additive generated porosity inside the activated carbon. Hemicellulose, cellulose and lignin have degradation and generated the -OH group form -OK group on the surface. After rinse by water after activated by base cause an ion exchange, K⁺ is disappear and left -OH at the surface of activated carbon.

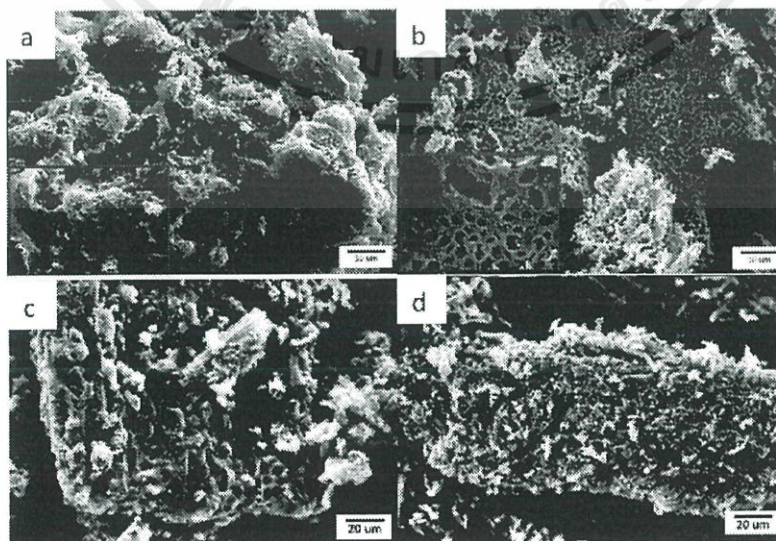


Fig. 3. SEM image (500x) of activated carbon through hydrothermal carbonization process and activated by base (a) NaOH, (b) KOH, (c) Na₂CO₃ and (d) K₂CO₃

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Morphology of prepared activated carbon shown as scanning electron micrograph in Fig. 3 (a-d). After activated the hydrochar by chemical activation with base significant change on the surface morphology can be found in different kind of base. Base activation can be increase pore size and porosity depend on the dissociation of base. Comparison of hydroxy and carbonate group, carbonate base have too influence to the pores because amount of base dissociation cause the pore fracture. In the other way, hydroxy base have an appropriate influence to size increasing of pores and KOH activated exhibits a great porosity and distribution.

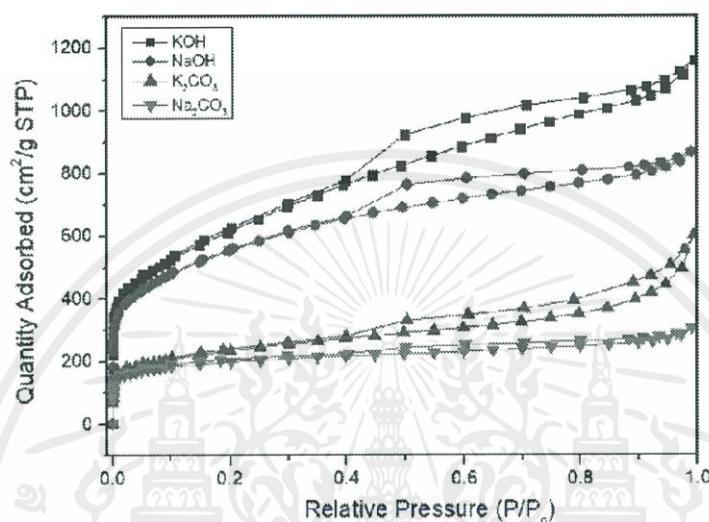


Fig. 4. Nitrogen sorption isotherm of activated carbon

Nitrogen sorption isotherms of activated carbon shown in Fig. 4. Base activated carbon present typical (I+IV) isotherms according to the IUPAC classification. The major nitrogen adsorption occurs at relative pressures in range of 10^{-6} -0.999. A horizontal adsorption at 0.3 P/P_0 ratios, suggesting that the mesopores dominant in all activated carbon there exist some micropores because of large hysteresis loop and high deviation from the plateau region in isotherm plot. Activated carbon used hydroxy base (NaOH and KOH) have higher deviation and larger hysteresis loop than activated carbon used carbonate base (Na_2CO_3 and K_2CO_3). Activated carbon by used KOH additive exhibited highest surface areas at $2162 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

4. Conclusions

The hydrothermal temperature and base activation are mainly affected on the morphology and porosity of synthesized activated carbon. Hydrothermal carbonization at $200 \text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h was the best condition in this work. The temperature is the mainly effect to the solid yield and structural properties of activated carbon. Increasing of the temperature cause decreasing of hydrochar yield above 30% from decomposed of hemicellulose and cellulose. The base activation has an effect to the porosity of activated carbon. Tar and gas compositions from degradation of hemicellulose and cellulose was expose and increase the pore size of activated carbon. Carbon activated by KOH could be generate the highest pore volume in this research.

Acknowledgment

The authors would like to thank the College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL) and financial support of the Thailand Research Fund to National Metal and Materials Technology Center (MTEC) via the YSTP program, Pathumthani Thailand (Grant SCA-CO-2561-7234-TH/2561) for support this research.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

References

- [1] D.S. Su, *ChemSusChem* 2 (2009) 1009–1020.
- [2] M. Ahmedna, W. Marshall, R. Rao, *Bioresour. Technol.* 71 (2000) 103–112.
- [3] K. Legrouri, E. Khouya, M. Ezzine, H. Hannache, R. Denoyel, R. Pallier, R. Naslain, *J. Hazard. Mater.* 118 (2005) 259–263.
- [4] G.K. Parshetti, Z. Liu, A. Jain, M. Srinivasan, R. Balasubramanian, *Fuel* 111 (2013) 201–210.
- [5] C. Falco, M. Sevilla, R.J. White, R. Rothe, M.M. Titirici, *ChemSusChem* 5 (2012) 1834–1840.
- [6] S. Kubo, R. Demir-Cakan, L. Zhao, R.J. White, M.M. Titirici, *ChemSusChem* 3 (2010) 188–194.
- [7] N. Baccile, M. Antonietti, M.M. Titirici, *ChemSusChem* 3 (2010) 246–253.
- [8] A. Jain, R. Balasubramanian, M.P. Srinivasan 203(2015) 178–185.
- [9] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* 13 (2001) 677–681.
- [10] A. Aygün, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman, *Microporous Mesoporous Mater.* 66 (2003) 189–195.
- [11] J. Guo, A.C. Lua, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 111–117.
- [12] C. Ania, J. Parra, J. Menendez, J. Pis, *Microporous Mesoporous Mater.* 85 (2005) 7–15.
- [13] G. Stavropoulos, A. Zabanitoutou, *Microporous Mesoporous Mater.* 82 (2005) 79–85.
- [14] J. Yang, K. Qiu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 4057–4064.
- [15] W. Hao, E. Björkman, M. Lilliestråle, N. Hedin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 15389–15397.
- [16] K. Mohanty, M. Jha, B.C. Meikap, M.N. Biswas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4128–4138.
- [17] A. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Carbon* 68 (2014) 296–307.
- [18] S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 9023–9031.
- [19] A. Ruangmee, C. Sangwichien, *Songklanakarin Journal of Science and Technology.* 35 (4) (2013) 443–450.



Tripob Longprang is Bachelor degree student of College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) in Young Scientist and Technologist Program (YSTP) of National Science and Technology Development Agency (NSTDA). He joined in Nonoporous Material Laboratory since 2017 with present research interest on Application of Nanoporous Carbon for Renewable Energy.



Dolrudee Jaruwat is Master degree student of Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University. She Graduated Bachelor of Nanomaterial Engineering from College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) in 2018. She was a student of Young Scientist and Technologist Program (YSTP) and become to student in Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) of National Science and Technology Development Agency (NSTDA) in 2018 - present.



Parncheewa Udomsap is Ph. D student of College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL). She graduated Bachelor of Industrial Chemistry at KMITL and Master degree of Science in Chemical Chemistry from Chulalongkorn University in 2005. She had work in Renewable Laboratory at National Metal and Materials Technology Center (MTEC) since 2006. She studied doctoral degree since 2016 and research in theme of Application of Porous Materials in form of Catalyst.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Nuwong Chollacoop is a Head of Renewable Energy Laboratory, National Metal and Materials Technology Center (MTEC). He received Bachelor in Engineering with Economics minor from Brown University in 1999, and Doctor in Material Engineering with Bio-Engineering minor from Massachusetts Institute of Technology (MIT) in 2004. He had experience to Invited Researcher of Asia Biomass Energy Reseachers Invitation Program in National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan in 2009 and Country Expert in field of Biodiesel Fuel and Sustainable Automobile of Economic Research Institute for ASEAN and East Asia (ERIA) from 2008 - present. He joined MTEC with present research interest on Synthesis and Application of Renewable Energy and Electrical Automobile since 2004.



Apiluck Eiad-ua is an Assistant Professor of College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL). He received Bachelor in Chemical Engineering from Prince of Songkla University in 2001, Master in Chemical Engineering from Chulalongkorn University in 2004, and Doctor in Frontier Material from Nagoya Institute of Technology in 2011, respectively. He had experiences to work in National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan for 2 years and National Metal and Material Technology Center (MTEC) for 10 months. He joined KMITL with present research interest on Synthesis and Application of Nanoporous Materials since 2011.

Preparation of Monometallic Catalysts on Carbon Support for Synthesis of Biodiesel Fuel

Tripob Longprang^{1,a}, Parncheewa Udomsap^{2,b}, Nuwong Chollacoop^{2,c},
Masayoshi Fuji^{3,d} and Apiluck Eiad-ua^{1, e *}

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

²National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Thailand

³Advanced Ceramic Research Center, Nagoya Institute of Technology, Tajimi, Gifu, 507.0033, Japan

^atripobf38793@gmail.com, ^bParncheewa.u@gmail.com, ^cnuwongc@mtec.or.th, ^dfuji@nitech.ac.th, ^eApiluck.ei@kmitl.ac.th

Keywords: Cattail leaves, Catalyst, Carbon support, Hydrothermal carbonization

Abstract. Monometallic catalysts were prepared on nanoporous carbon support materials via hydrothermal carbonization from Cattail leaves for synthesis of biodiesel fuel. This research study the effect of hydrothermal temperature (at 160-200 °C), reaction time (4-24 h) and used KOH to activated porosity of carbon support then investigate influence type of loading metal catalyst (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb) on carbon support by Impregnation method that effect to the Partial hydrogenation catalyst activity of biodiesel. Moreover, carbonization temperature was studied at range 500-900 °C for 2 h. The samples have been characterized by scanning electron microscopy, nitrogen sorption, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The result indicated that hydrothermal process at 200 °C for 12 h exhibited the highest surface area, porosity and pore volume leading to appropriate distribution amount of metal on carbon support surface.

Introduction

Depletion of global fossil fuel is a major concern and received increasing attention recently in the pursuit for alternatives source. Most research focuses on synthesis or production of an alternative such as solar energy and biofuel from renewable energy sources. Biomass is an attractive alternative renewable source and can be used to synthesized nanoporous carbon [1]. Nanoporous carbon application in treatment and catalyst work in the most industry such as food [2,3], automobile [4], nuclear [5,6], petroleum [7] and biofuel [8].

Carbon with high mesoporous surface areas have utility in many applications, for example in chromatography, dye removal from water, electronic capacitor, lithium batteries, bio-catalyst, electro-catalyst, support materials, etc. [9] Synthesis of activated carbons from biomass has been carried out using physical (CO₂, steam, etc.) and chemical (typically, ZnCl₂, acid and base) activation [10-15]. Hydrothermal carbonization was generally used in recent years for energy and materials processing to delivering desirable properties to hydrochar (high concentration of oxygenated functional groups (OFG) and low degree of aromatization) [6, 16, 17].

In this research, there is interest in investigating the preparation of monometallic catalyst on carbon support synthesized from cattail leaves for application in biodiesel synthesis process. Cattail is one of the most common weeds in Thailand. It can grow rapidly and can be breed in large number in water source. Cattail has an impact on the environment and causes a large impact on the irrigation system. Cattail leave is a biomass composed of 38.5% cellulose, 37.6% hemicellulose, 12.8% lignin and 11.1% ash [18]. The goal of this research to synthesis and investigate the morphology, functional group and porosity of the different kind of metal (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb) catalyst on carbon support.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Materials and Methods

Material Preparation. Carbon support were prepared by used Cattail leaves (*Typha angustifolia*) as carbon source from nature. Cattail leaves was washed by water to remove the impurities and cut in to 2.5 cm then dried at 90 °C for 24 h, mesh and sieved for separated powder and fiber. Cattail leave powder was used to synthesis the activated carbon in this research.

Hydrothermal Treatment. Teflon autoclave was filled with 30 g cattail leaves powder and 60 mL deionized water. The hydrothermal held in range of temperature at 200 °C for 12 h. The hydrothermal treated product (hydrochar) was cooled in room temperature and were dried at 90 °C for 24 h.

Chemical Activation. The carbon supports were prepared by used base KOH activation. The precursor was mixed with 4 M base solution and stirred for 3 h. The mixture was loaded into quartz boat and positioned inside aluminum tube that was place in horizontal tube furnace for carbonization process. Carbonization temperature was used at 900 °C for 2 h and 10 °C/min heating rate under nitrogen atmosphere at a flow rate of 100 cc/min. The products were rinsed by hydrochloric acid (0.1 mol/L) and washed with deionized water until a pH of 7 was obtained. Finally, the activated carbons were dried at 105 °C for 12 h.

Impregnation. Metal catalyst (Fe, Ni, Co, Cu, Pb, Sn and Mn) were loaded on carbon support by wet impregnation method of a solution containing metal catalyst in nitrate form at 5 wt% then stirred for 15 min. After that add carbon support and stirred at 45 °C for 3 h. Catalysts were dried at 80 °C for 12 h. Finally, calcination temperature was used at 500 °C for 3 h and 5 °C/min heating rate under nitrogen atmosphere at a flow rate of 100 cc/min.

Characterization. The surface morphology of the activated carbons prepared at the optimum conditions was identified by scanning electron microscopy (SEM) (Zeiss EVO MA10) operated at 10 kV. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR) (Perkin Elmer Spectrum Two) was used to determine the function group on surface of sample. The porosity and surface area were calculated by applying the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model.

Results & Discussion

Yield of hydrochar.

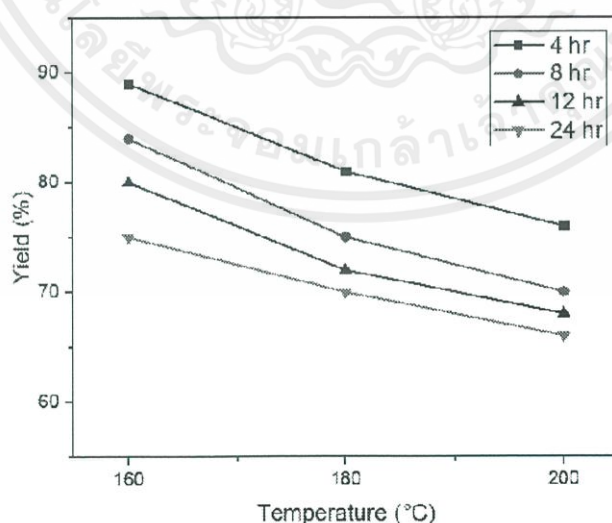


Fig. 1. Yield of hydrochar through hydrothermal process at different times.

Fig. 1 shows yield of hydrochar products through hydrothermal process at different times. While temperature was increasing, moisture will be eliminated and the degradation of hemicellulose and some of cellulose and lignin component. Increasing of temperature from 160 °C to 200 °C significantly decreases the hydrochar yield on average by 30%. The higher temperature causes a

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

relatively increase of solid mass loss, which can be due to the greater effect of water in hydrolysis reaction. The temperature of 200 °C seems to show the least of yield.

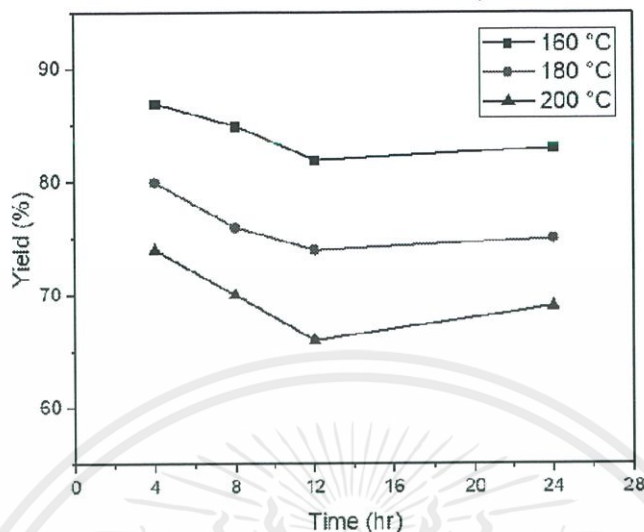


Fig. 2. Yield of hydrochar through hydrothermal process at different temperatures.

Fig. 2 shows yield of hydrochar products through hydrothermal process at different temperatures. The yield of hydrochar decrease according to increasing of reaction time but after reaction time is longer than 12 hr, hydrochar yield increase. Increasing of hydrochar yield due to the biopolymer decomposition in repolymerization reaction. The reaction time provided the decomposition of biomass less than temperature.

Carbon support were prepared after hydrothermal process by base activation and carbonization process. If the yield of hydrothermal process increased leading to increasing yield of carbon support too.

Functional group analyses.

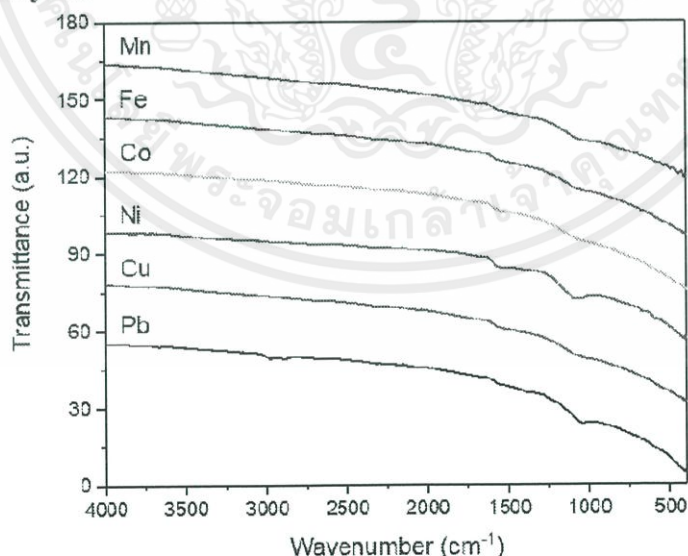


Fig. 3. FTIR spectra of monometallic (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb) catalysts on carbon support.

Fig. 3 shows FTIR spectra of catalyst on carbon activated by 4 M concentration base KOH at 900 °C for 2 h. Functional group on the surface of carbon support have degradation from base cause α and β -aryl ether of lignin turn into gas phase and water-soluble substance, and dehydration from base additive generated porosity inside the activated carbon. Hemicellulose, cellulose and lignin have degradation and generated the -OH group from -OK group on the surface. After rinsed by water after activated by base cause an ion exchange, K⁺ was disappeared and left -OH at the surface

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

of activated carbon. The result cannot see any metal peak because of less concentration of metal loadings. The result can assume that the carbon support of catalyst composites with pure carbon.

Crystallinity.

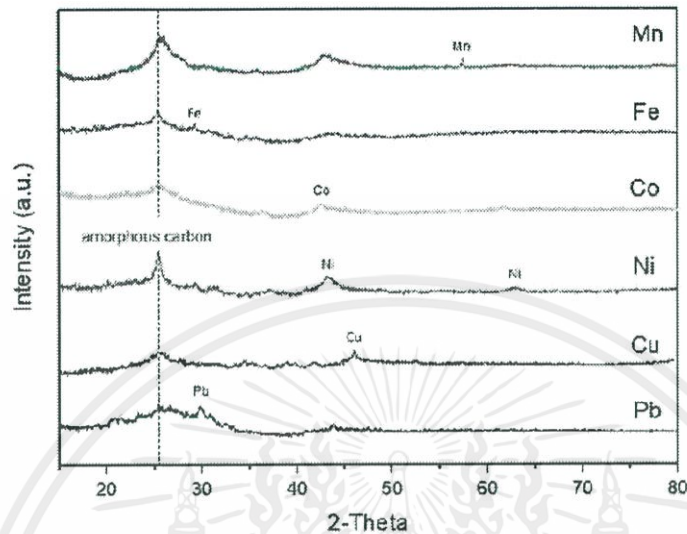
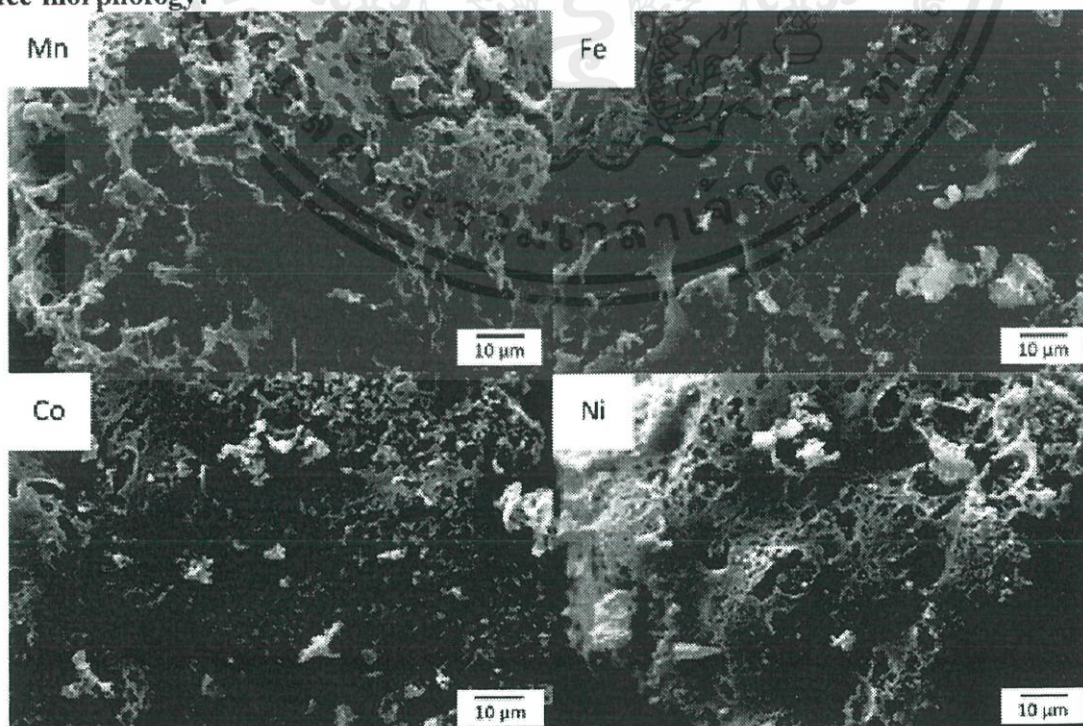


Fig. 4. XRD diffractogram of monometallic (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb) catalysts on carbon support.

The X-ray diffraction (XRD) patterns of metal (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb) catalysts are shown in Fig. 4. It was observed that the characteristic diffraction peaks corresponding to monometallic Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb dispersed on carbon support at 2θ of 57.5° , 29.3° , 42.2° , 43.5° , 46.1° and 29.8° are observed respectively. The carbon peak was found at 2θ of 25.5° corresponding to (002)-plane suggesting the formation of amorphous carbon.

Surface morphology.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

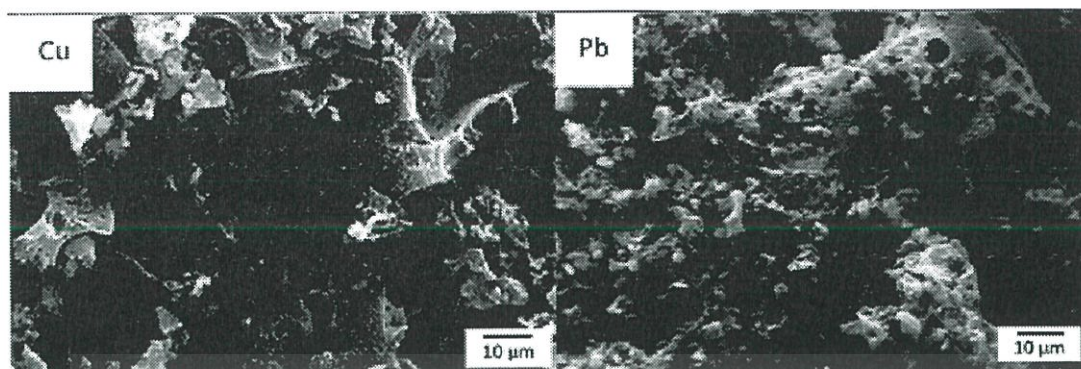


Fig. 5. SEM image (1000x) of monometallic (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb) catalysts on carbon support.

Morphology of prepared monometallic catalysts shown as scanning electron micrograph in Fig. 5. After loaded metals on to the surface of a carbon support with wet the impregnation method can show the development of metal catalysts. It can be seen that the metal particles are well dispersed on the carbon support surface.

Conclusion

Monometallic (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb) catalysts on carbon support from cattail leave was successfully synthesized by wet impregnation method. Activated carbon from cattail leave can be used as support material for synthesized the metal catalyst. All kind of metal particles are well dispersed on carbon support in 5wt% of metal preparation.

Acknowledgements

The authors would like to thank the College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) and financial support of the Thailand Research Fund to National Metal and Materials Technology Center (MTEC) via the YSTP program, Pathumthani Thailand (Grant SCA-CO-2561-7234-TH/2561) for support this research.

References

- [1] D.S. Su, The Use of Natural Materials in Nanocarbon Synthesis, *ChemSusChem* 2 (2009) 1009-1020.
- [2] M. Ahmedna, W. Marshall, R. Rao, Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization, *Bioresour. Technol.* 71 (2000) 103-112.
- [3] K. Legrouri, E. Khouya, M. Ezzine, H. Hannache, R. Denoyel, R. Pallier, R. Naslain, Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid, *J. Hazard. Mater.* 118 (2005) 259-263.
- [4] C. Falco, M. Sevilla, R.J. White, R. Rothe, M.M. Titirici, Renewable Nitrogen-Doped Hydrothermal Carbons Derived from Microalgae, *ChemSusChem* 5 (2012) 1834-1840.
- [5] S. Kubo, R. Demir-Cakan, L. Zhao, R.J. White, M.M. Titirici, Porous Carbohydrate-Based Materials via Hard Templating, *ChemSusChem* 3 (2010) 188-194.
- [6] N. Baccile, M. Antonietti, M.M. Titirici, One-Step Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped Nanocarbons: Albumine Directing the Carbonization of Glucose, *ChemSusChem* 3 (2010) 246-253.
- [7] G.K. Parshetti, Z. Liu, A. Jain, M. Srinivasan, R. Balasubramanian, Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal, *Fuel* 111 (2013) 201-210.

- [8] B. Putrakumar, N. Nagaraju, V. Pavan Kumar, K. V.R. Chary, Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over copper catalysts supported on γ -Al₂O₃, *Catal. Today* 250 (2015) 209-217
- [9] R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, Ordered Mesoporous Carbons, *Adv. Mater.* 13 (2001) 677-681.
- [10] A. Aygün, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 66 (2003) 189-195.
- [11] G. Stavropoulos, A. Zabaniotou, Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue, *Microporous Mesoporous Mater.* 82 (2005)79-85.
- [12] J. Yang, K. Qiu, Experimental Design To Optimize the Preparation of Activated Carbons from Herb Residues by Vacuum and Traditional ZnCl₂ Chemical Activation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 4057-4064.
- [13] J. Guo, A.C. Lua, Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 111-117.
- [14] C.O. Ania, J.B. Parra, J.A. Menendez, J.J. Pis, Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons, *Microporous Mesoporous Mater.* 85 (2005) 7-15.
- [15] W. Hao, E. Björkman, M. Lilliestråle, N. Hedin, Activated Carbons for Water Treatment Prepared by Phosphoric Acid Activation of Hydrothermally Treated Beer Waste, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 15389-15397.
- [16] K. Mohanty, M. Jha, B.C. Meikap, M.N. Biswas, Preparation and Characterization of Activated Carbons from Terminalia Arjuna Nut with Zinc Chloride Activation for the Removal of Phenol from Wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4128-4138.
- [17] A.J. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes, *Carbon* 68 (2014) 296-307.
- [18] A. Ruangmee, C. Sangwichien, Statistical optimization for alkali pretreatment conditions of narrow-leaf cattail by response surface methodology, *Songklanakarin Journal of Science and Technology.* 35 (4) (2013) 443-450.



Investigation of Pyrolysis Conditions on Characteristic of Carbon Fiber derived from Cattail Flower

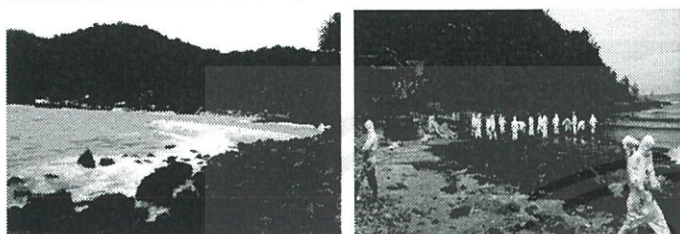


Tripob Longprang, Chutikarn Techatanasopon, Thanapat Wongkitikun, Napat Keawtrakulchai and Apiluck Eiad-ua*

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

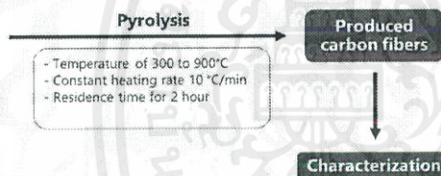
*apiluck.ei@kmitl.ac.th

Introduction and Object of this work



This research investigates characteristic of carbon fiber derived from cattail flower at high temperature (300 to 900 °C) under the nitrogen atmosphere. The characteristics of produced carbon fiber were characterized by scanning electron microscopy, SEM and fourier transform infrared spectroscopy, FTIR for develop oil spill sorption.

Experiment



The produced carbon fiber was performed by conventional pyrolysis using a cattail (*Typha angustifolia*) flower. The raw cattail flowers were collected from the local filed in the middle of Thailand. Firstly, it was dried in the oven at 80°C for overnights. The prepared feedstock was supplied for the pyrolysis in order to investigate the effects of pyrolysis temperatures on the characteristic of carbon fiber. The production yield was calculated follows the standard method [3]. Additionally, the surface morphology of produced carbon fiber was observed by scanning electron microscopy, SEM. While, the surface functional groups were analyzed by fourier transform infrared spectroscopy, FTIR in term of qualitative analysis .

Results and Discussion

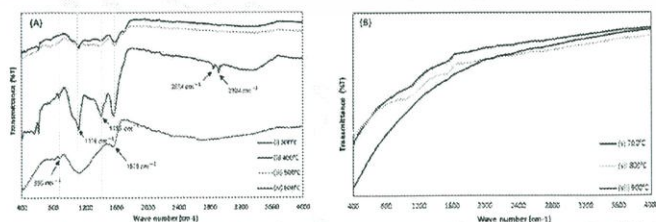


Fig 1. The FT-IR spectra of (A) cattail flower incubated through pyrolysis at different temperatures of (i) 300°C, (ii) 400°C, (iii) 500°C and (iv) 600°C for 2 hours and (B) incubated through pyrolysis at different temperatures (v) 700°C, (vi) 800°C and (vii) 900°C for 2 hours.

From figure 1(A), the results showed that the peak at 890 cm^{-1} corresponding to C-H alkenes. The band at 1116 cm^{-1} is a C-O stretching ether and ester, while 1413 cm^{-1} is a C-F stretching. The band at 1575 cm^{-1} correlated to aromatic C-C-stretching aromatic ring of lignin. The broad bands centered at 2854 and 2924 cm^{-1} are C-H stretching in polysaccharide contains cellulose or carboxylic acid of lignin and hemicellulose. Based on the above analysis, when the temperature and hold time of pyrolysis are increased, the OH-stretching rate was decreases.

Due to the increasing of temperature and reaction time, the -OH ranged around the outer edge of the sample was reduced resulting in more hydrophobic which develops the oil absorption performance. From Figure 1(B), it was found that when increase the temperature to 700°C, the functional group was reduced due to thermal decomposition. Thus, the cattail flowers derived carbon fiber established to a high carbon percentage substances. This characteristic commonly reveals a highly hydrophobic property which causes high adsorption capacity.

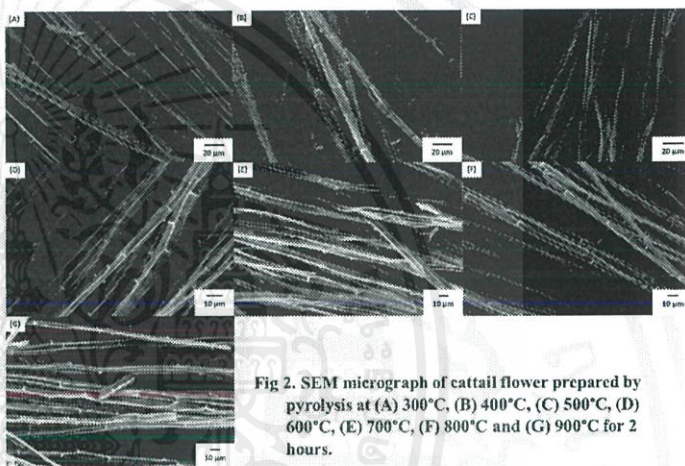


Fig 2. SEM micrograph of cattail flower prepared by pyrolysis at (A) 300°C, (B) 400°C, (C) 500°C, (D) 600°C, (E) 700°C, (F) 800°C and (G) 900°C for 2 hours.

Figure 2 shows the cattail flower derived carbon fiber. The SEM micrograph of carbon fiber obtained at pyrolysis at 300°C was displayed in Fig 2A. The fiber structure is approximately 6.5 μm of diameter. The surface of carbon fiber was not completely formed by the formation of carbon sphere. When the pyrolytic temperature was higher than 400°C, the fiber began to fracture but is not very clear. Above 500°C, the large fibers are the fracture and separation, the diameter is smaller and carbon sphere that begins to look complete is clearly spherical in nature (approximately 0.125-0.5 μm , diameter). Based on the temperature between 600 to 900°C, the proportion of carbon sphere might be greater (diameter shrinkage). This results is possibly indicated to a high surface area.

Conclusion

The cattail flower reveals a potential to develop a carbon fiber by using the conventional pyrolysis. The results show that pyrolysis temperature have strongly influenced on the characteristic of produced carbon fiber both of the physical structure and the functional group on their surface structure. The high temperature produced a carbon fiber is possible to apply for a various applications such as adsorbent or other functional materials.

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their facilities and support.

INNOVATION 2018

SUPER ACTIVATED CARBON SUPPORTING MATERIALS FOR BIODIESEL PRODUCTION

Tripob Longprang^a, Thanapat Wongkitikun^a, Kobchai Onpecht^a, Dolrudee Jaruwat^a, Nuwong Chollacoop^b and Apiluck Eiad-ua^{a*}

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

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

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

YSTP

NSTDA

MTEC

Introduction

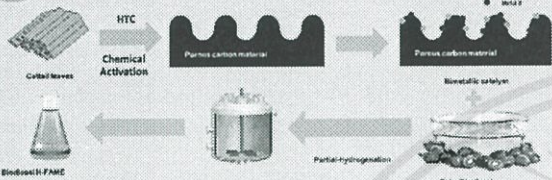


Table 1 Compare the difference in technology.

Current technology	Technology in the project
Pyrolysis	Hydrothermal Carbonisation (HTC)
Low production volume (30%)	High production volume (50%)
High Energy / Global Warming	Low Energy / Eco-Friendly
Low surface area and porosity	High surface area and porosity

SWOT analysis

Opportunity

- No company offers activated carbon products for catalyst support.
- The product used for all activities comparable to activated carbon in Thailand. It also has higher efficiency and cheaper.

Strength

- Products made from waste.
- High surface area and porosity.
- Eco-friendly production process.
- Product features are better in the market.
- Performance comparable to products sold in South Korea and the United States.

Weakness

- Sources of raw materials in the water-logged and all regions of the country.
- Difficult to collect and transport costs.

Threats

- Raw materials are available in different areas.
- Initial investment

4 P

Product Strategy

- Products in response to customer demand and improve production standards.
- Colorful packaging design with clear and reliable label details, marks and warning etc.
- Products are available in a variety of sizes and sealed packaging.

Pricing Strategy

- Set product prices below market prices and increase product prices in the future.
- Adjust the look of packaging and labels to be up-to-date.

Place strategy

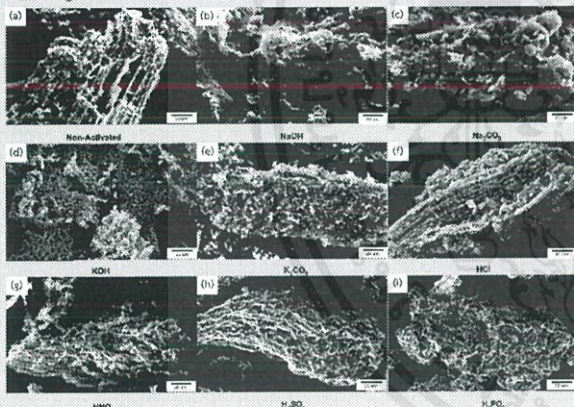
- Consignment at the water filter shop in the department store such as HomePro, Thaiwattana, Baankrungnam.
- Wholesaling the small packaging at Aroma shop and pharmacy to distribute products to dealers in other provinces.
- Direct sales by packing large bags for easy using and transportation to dealers in other provinces.
- Sales at festivals such as national innovation and DTOP.

Promotion strategy

- Promotion such as Buy 2 Get 1, Package for a special price (business startup and sales downturn), Discounts for bulk purchases and Loyalty card etc.
- New packaging for the festival, such as New Year's Day, Valentine's Day, Family Day etc.
- Encourage the purchase of unopened customer, such as Brochure, printing media etc.
- Support for social and community benefits such as delivery of Carbon nano material for clean water to help flood victims.

Results & Discussion

SEM images



BET Surface analysis

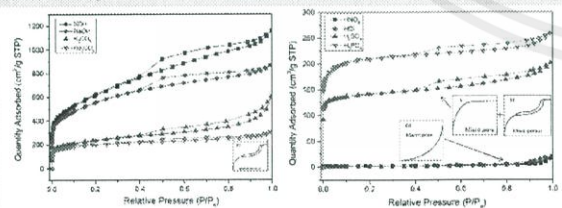


Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherm of activated carbon with K₂CO₃, NaOH, Na₂CO₃ and NaOH & Na₂CO₃.

Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherm of activated carbon with H₂PO₄, H₂SO₄, HCl and HNO₃ at 90°C.

Table 2 The composition and fuel properties of palm H-FAME

	palm ED+I		palm H-FAME				
Catalyst	Na	Ca	Ca	Ca/Ca	Na/Ca	Na/Ca	
Polyunsaturated FAME conv. (%)	-	7.29	3.98	5.52	7.36	12.14	12.98
Coldflow point(°C)	15.00	16.50	16.90	16.00	18.00	18.00	18.00
Oxidation stability(h)	15.46	17.33	15.68	16.07	17.94	20.32	20.75

Conclusion

Potassium hydroxide can develop a meso pore which is suitable for catalyst support since it has a surface area of up to 2182 m²/g.

Acknowledgements

The authors would like to thank The College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMILT), Advance Ceramic Research Center, Nagoya Institute of Technology and Financial support of the Thailand Research Fund to the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) via the YSTP program, Pathum Bani Thailand (Grant SCA-CO-2561-7234-TH2561) for support this study.



PREPARATION OF METAL CATALYST ON CARBON SUPPORT FROM BIOMASS FOR BIODIESEL PRODUCTION

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

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

^bDepartment of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Thailand

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

*Corresponding Author's E-mail address: apiluck.ej@kmitl.ac.th

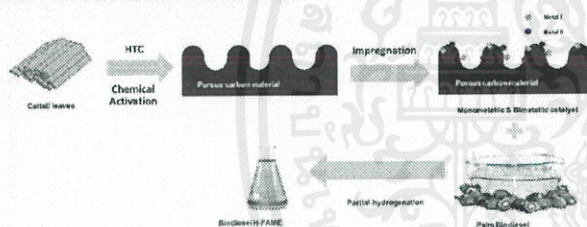


Introduction



This research investigates characteristic of catalyst on support for biodiesel production from monometallic and bimetallic, and porous carbon support from cattail leaves. The characteristics of produced metal catalyst were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) for application in biodiesel production.

Materials and Method



The produced carbon support material was performed by conventional hydrothermal carbonization using a cattail (*Typha angustifolia*) flower. The raw cattail flowers were collected from the local field in the middle of Thailand. Firstly, it was dried in the oven at 90°C for overnight then mesh and sieve to collect a cattail leaves powder. The prepared feedstock was supplied for the hydrothermal at 200°C for 12 h. Activated porosity of carbon support by KOH then carbonization at 900°C for 2 h. Finally, monometallic and bimetallic of Ni, Co, and Cu were loaded on carbon support by used wet impregnation process. Investigated the effects of different kind of metal catalyst on support. The production yield was calculated follows the standard method. Additionally, the surface morphology of catalysts was observed by scanning electron microscopy (SEM), the surface functional groups were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental composition from X-ray diffraction (XRD). While, the porosity of support material was observed by Brunauer-Emmett-Teller (BET) in term of qualitative analysis.

Conclusion

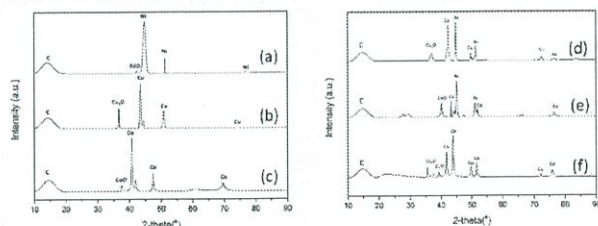


Fig. 1. XRD pattern of metal catalyst (a) Ni, (b) Co, (c) Cu, (d) NiCu, (e) NiCo and (f) CuCo on carbon support

XRD diffractogram show that metal catalyst have been loaded on carbon support material (show in Fig. 1). This metal peak can be confirmed the composition of metal catalyst on carbon support.

SEM images

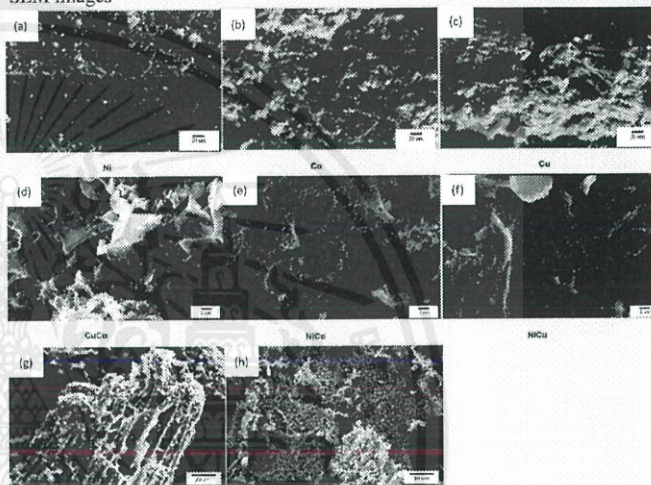


Fig. 2. SEM picture of metal catalyst (a) Ni, (b) Co, (c) Cu, (d) NiCu, (e) NiCo, (f) CuCo, (g) Non-activated and (h) KOH activated on carbon support

SEM images indicate that the morphology of the metal catalyst on nanoporous carbon support (show in Fig. 2). Bimetallic catalyst have more amount and distribution of metal on carbon support than monometallic from different size and elemental composition of metal catalyst on nanoporous support material.

Table 1 The composition and fuel properties of palm H-FAME

Catalyst	palm-BDIH			palm H-FAME		
	Ni	Co	Cu	CuCo	NiCo	NiCu
Polyunsaturated FAME conv (%)	7.23	2.98	5.62	7.36	12.14	12.98
Cold filter point (°C)	15.00	18.30	16.00	16.00	18.00	18.00
Oxidation stability (hr)	15.46	17.55	15.66	16.07	17.84	20.32

Result in catalytic properties of monometallic and bimetallic catalyst in biodiesel production (show in Table 1). Ni was the highest efficiency in partial-hydrogenation process of monometallic cause an effect to Ni bimetallic in same direction.

Conclusion

Bimetallic of Nickel catalyst have appropriate distribution on the nanoporous carbon support material cause the highest efficiency of catalytic effect to biodiesel synthesis reaction.

Acknowledgements

The authors would like to thank The College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL) and Financial support of the Thailand Research Fund to the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) via the YSTP program, Pathum thani Thailand (Grant SCA-CO-2561-7234-TH/2561) for support this study.

PACCON 2019

PREPARATION OF MONOMETALLIC CATALYSTS ON CARBON SUPPORT FOR SYNTHESIS OF BIODIESEL

Tripob Longprang^a, Parncheewa Udomsap^{a,b}, Nuwong Chollacoop^b and Apiluck Etad-ua^{a*}

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

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

*Corresponding Author's E-mail address: apiluck.el@kmitl.ac.th

YSTP



Objective



Depletion of global fossil fuel is major concern. This research investigates characteristic of catalyst on support for application biodiesel production from monometallic and porous carbon support from cattail leaves to produce alternative energy. The characteristics of produced metal catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), furrier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD).

Methodology



The produced carbon support material was performed by conventional hydrothermal carbonization using a cattail (*Typha angustifolia*) flower. The raw cattail flowers were collected from the local filed in the middle of Thailand. Firstly, it was dried in the oven at 90°C for overnights then mesh and sieve to collected a cattail leaves powder. The prepared feedstock was supplied for the hydrothermal at 160-200°C for 4-24 h. Activated porosity of carbon support by KOH then carbonization at 900°C for 2 h. Finally, monometallic of Fe, Ni, Co, Cu, Pb, Sn and Mn were loaded on carbon support by used wet impregnation process. Investigated the effects of different kind of metal catalyst on support. The production yield was calculated follows the standard method. Additionally, the surface morphology of catalysts was observed by scanning electron microscopy (SEM), the surface functional groups were analyzed by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental composition from X-ray diffraction (XRD).

Result & Discussion

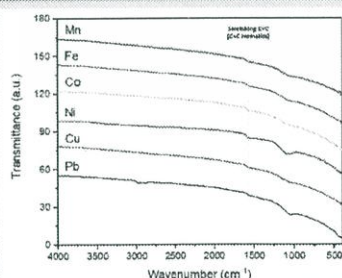


Fig. 1. FTIR spectra of monometallic (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb) catalysts on carbon support.

FTIR spectra show functional group on the surface of carbon support have degradation form base cause α and β -aryl ether of lignin turn into gas phase and water-soluble substance, and dehydration from base additive generated porosity inside the activated carbon. Hemicellulose, cellulose and lignin have degradation and generated the -OH group form -OR group on the surface.

After rinse by water after activated by base cause an ion exchange, K⁺ is disappear and left -OH at the surface of activated carbon. The result cannot see any metal peak because of less concentration of metal loadings. The result can assume that the carbon support of catalyst composes with pure carbon.

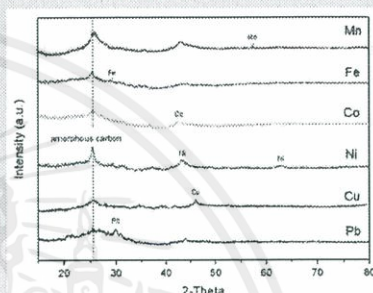


Fig. 2. XRD diffractogram of monometallic (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb) catalysts on carbon support.

XRD pattern is observed that the characteristic diffraction peaks corresponding to monometallic Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb dispersed on carbon support at 2θ of 57.5°, 29.3°, 42.2°, 43.5°, 46.1° and 29.8° are observed respectively. The carbon peak was found at 2θ of 25.5° corresponding to (002)-plane suggesting the formation of amorphous carbon.

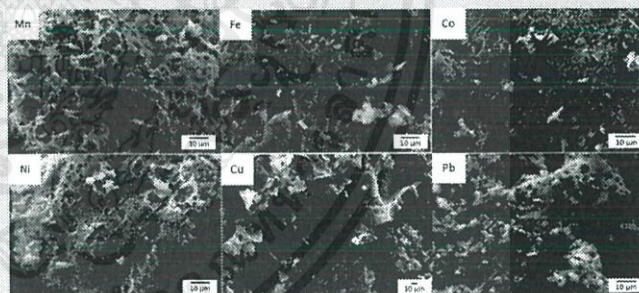


Fig. 3. SEM image (1000x) of monometallic (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb) catalysts on carbon support.

SEM pictures indicated that after loaded metals on to surface of carbon support with wet impregnation method can be show the development of metal catalysts. It can be seen that the metal particles are well dispersed on the carbon support surface.

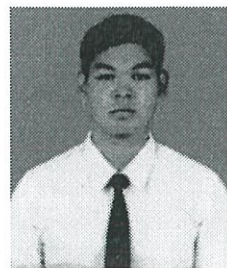
Conclusion

Monometallic (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Pb) catalysts on carbon support from cattail leave was successfully synthesized by wet impregnation method. Activated carbon from cattail leave can be used as support material for synthesized the metal catalyst. All kind of Metal particles are well dispersed on carbon support in 5wt% of metal preparation.

Acknowledgements

The authors would like to thank The College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) and Financial support of the Thailand Research Fund to the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) via the YSTP program, Pathum thani Thailand (Grant SCA-CO-2561-7234-TH/2561) for support this study.

ประวัติผู้เขียน



ชื่อ-นามสกุล นายไตรภพ หลงปรางค์
วัน เดือน ปีเกิด 14 มกราคม 2540
ที่อยู่ 53/18 ม.5 ต.หัวรอ อ.พระนครศรีอยุธยา จ.พระนครศรีอยุธยา
13000
E-mail tripobf38793@gmail.com
ประวัติการศึกษา ระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนจุฬารามณ์ราชวิทยาลัย
ลพบุรี จังหวัดลพบุรี
ประวัติการฝึกงาน National Institute of Technology, Kurume College
จังหวัดฟุกุโอกะ ประเทศญี่ปุ่น

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

- [1] Tripob Longprang, Dolrudee Jaruwat, Buachum Udomsap, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiad-ua, Influence of Acid Additive on Nanoporous Carbon Materials via HTC for Catalyst Support, Materials Today Proceeding. (Accepted)
- [2] Tripob Longprang, Dolrudee Jaruwat, Parncheewa Udomsap, Nuwong Chollacoop, Apiluck Eiad-ua, Influence of Base Additive on Nanoporous Carbon Materials via HTC for Catalyst Support, International Journal of Materials Science and Engineering (2019), Vol. 7, No. 2, p. 34-39
- [3] Tripob Longprang, Parncheewa Udomsap, Nuwong Chollacoop, Masayoshi Fuji and Apiluck Eiad-ua, Preparation of Monometallic Catalysts on Carbon Support for Synthesis of Biodiesel Fuel, Key Engineering Materials. (Accepted)

ผลการที่ได้นำเสนอในที่ประชุมวิชาการ

- [1] Tripob Longprang, Chutikarn Techatanasopon, Thanapat Wongkitikun, Napat Keawtrakulchai and Apiluck Eiad-ua, Investigation of Pyrolysis conditions on Characteristic of Carbon fiber derived from Cattail Flower. 6th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology, October 12-14, 2017, Bangkok, Thailand (Poster Presentation).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [2] **Tripob Longprang**, Thanapat Wongkitikun, Kobchai Onpecht, Dolrudee Jaruwat, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiad-ua, Super Activated Carbon Supporting Materials for Biodiesel Production. 9th National Nano Innovation, August 20-21, 2018, Bangkok, Thailand (Poster Presentation)
- [3] **Tripob Longprang**, Dolrudee Jaruwat, Buachum Udomsap, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiad-ua, Influence of Acid Additive on Nanoporous Carbon Materials via HTC for Catalyst Support. 6th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand2018), December 12-14, 2018, Pathum Thani, Thailand (Oral Presentation).
- [4] **Tripob longprang**, Dolrudee Jaruwat, Parncheewa Udomsap, Nuwong Chollacoop and Apiluck Euid-ua, Preparation of Metal Catalyst on Carbon Support from Biomass for Biodiesel Production. 4th ProBioRefine, December 13-14, 2018, Bangkok, Thailand (Poster Presentation).
- [5] **Tripob Longprang**, Dolrudee Jaruwat, Parncheewa Udomsap, Nuwong Chollacoop, Apiluck Eiad-ua, Influence of Base Additive on Nanoporous Carbon Materials via HTC for Catalyst Support. The 2nd International Conference on Materials Engineering and Applications (ICMEA 2019), January 16-18, 2019, Danang, Vietnam (Oral Presentation).
- [6] **Tripob Longprang**, Parncheewa Udomsap, Nuwong Chollacoop, Masayoshi Fuji and Apiluck Eiad-ua, Preparation of Monometallic Catalysts on Carbon Support for Synthesis of Biodiesel Fuel, Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019), February 7-8, 2019, Bangkok, Thailand (Poster Presentation).
- [7] **Tripob Longprang**, Dolrudee Jaruwat, Parncheewa Udomsap, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiad-ua, Preparation of Bimetallic Catalysts on Carbon Support for Application in Biodiesel Synthesis, 10th International Conference on. Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2019), June 13-28, 2019, Marina Bay Sands, Singapore (Flash Oral Presentation).

ผลงานการจดสิทธิบัตรและอนุสิทธิบัตร

- [1] อนุสิทธิบัตร : การสังเคราะห์วัสดุรองรับคาร์บอนที่มีรูพรุนในระดับเมโซจากไบโอพลาสติก (In submission process)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้