

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน
จากขี้เลื่อยและกากชานอ้อยเพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันกากสบู่ดำ

SYNTHESIS OF MOLYBDENUM DISULFIDE (MoS_2) ON CARBON SUPPORT
FROM SAWDUST AND BAGASSE FOR JATROPHA OIL RESIDUE UPGRADING

พีรวิชญ์ สุ่มทอง

PEERAWITH SUMTONG

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-NT-M-001-001

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน
จากขี้เลื่อยและกากชานอ้อยเพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันกากสบู่ดำ

พีรวิชญ์ สุ่มทอง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-NT-M-001-001

SYNTHESIS OF MOLYBDENUM DISULFIDE (MoS_2) ON CARBON
SUPPORT FROM SAWDUST AND BAGASSE FOR JATROPHA OIL
RESIDUE UPGRADING

PEERAWITH SUMTONG

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY KMITL
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2019

KMITL-2019-NT-M-001-001

COPYRIGHT 2019

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลี้อยู่และกากขานอ้อยเพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันกากสบู่ดำ

นักศึกษา

นายพีรวิชัย สุ่มทอง

รหัสประจำตัว

59607005

ปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชา

นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

พ.ศ.

2562

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร.อภิรักษ์ เอียดเอื้อ

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ดร.นงศ์ ชลคุป

บทคัดย่อ

แหล่งพลังงานที่ใช้ในการดำเนินชีวิตอย่างแพร่หลายอย่างถ่านหิน ปิโตรเลียมหรือก๊าซธรรมชาติ เพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์และมีแนวโน้มความต้องการที่เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลทำให้เกิดความขาดแคลนทางด้านพลังงานเนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่ใช้แล้วหมดสิ้นไปและทำให้เกิดภาวะโลกร้อน น้ำมันกากสบู่ดำเป็นน้ำมันที่ได้จากเมล็ดสบู่ดำจากการที่บน้ำมันและนิยมนำไปใช้งานเป็นน้ำมันสำหรับทดแทนน้ำมันดีเซลได้โดยตรง น้ำมันกากสบู่ดำที่ได้ไม่เหมาะสมกับการใช้งานโดยตรงเนื่องจากมีความเป็นกรดและองค์ประกอบของออกซิเจนสูง การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันกากสบู่ดำสามารถทำได้ด้วยกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจนชันกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและตัวรองรับ โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพและนิยมใช้งานสำหรับกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจนชันและสามารถกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับที่มีรูพรุนสูง ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากซีลี้อยู่และกากขานอ้อยด้วยการปรับโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีเบื้องต้นจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ถูกสังเคราะห์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส การชุบเคลือบและการเคลือบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส การทดสอบคุณภาพน้ำมันกากสบู่ดำพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อยอุณหภูมิคาร์บอนเซชันที่ 900 องศาเซลเซียส สามารถลดองค์ประกอบของออกซิเจนและมีสารไฮโดรคาร์บอนมากที่สุด

คำสำคัญ : น้ำมันกากสบู่ดำ, ไฮโดรต็อกซิเจนชัน, โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์, ตัวรองรับคาร์บอน, ซีลี้อยู่, กากขานอ้อย, ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน, คาร์บอนเซชัน

Thesis Title	Synthesis of Molybdenum-Disulfide (MoS ₂) on Carbon Support from Sawdust and Bagasse for Jatropha Oil Upgrading Residue
Student	Mr. Peerawith Sumtong
Student ID	59607005
Degree	Master of science
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2019
Thesis Advisor	Asst. Prof Dr. Apiluck Eiad-ua
Thesis Co-advisor	Dr. Nuwong Chollacoop

Abstract

The energy consumption from energy sources such as coal, petroleum or natural gas has been widely used for increasing of population. It results disadvantage as energy shortage due to non renewable energy and causes global warming. Jatropha oil residue has been derived from jatropha seed and widely used as a direct substitute for diesel engine, but It is low stability for direct use due to its high acidity and oxygen content. Upgrading of jatropha oil residue can be achieved by hydro-deoxygenation (HDO) reaction with catalysts and support materials. Molybdenum disulfide (MoS₂) is a powerful catalyst for using in hydrodeoxygenation and high effectively dispersed on highly porous support materials. In this research, synthesis of highly porous carbon support was synthesized from sawdust and sugarcane bagasse with modification lignocellulosic by hydrothermal carbonization at 200 °C for 24 hours. Molybdenum disulfide catalyst was synthesized on carbon support with carbonization at 800-900°C, wet impregnation and calcination at 500°C. Jatropha oil residue upgrading using molybdenum disulfide on carbon support from sugarcane bagasse can reduce oxygen content and high hydrocarbon content.

Keywords: Jatropha oil residue, Hydrodeoxygenation (HDO), Molybdenum disulfide (MoS₂), Carbon support, Sawdust, Sugarcane bagasse, Hydrothermal carbonization (HTC), Carbonization

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาวิทยานิพนธ์เรื่องการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอ์และกากขานอ้อยเพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันกากสบู่ดำสำเร็จจุลวงด้วยดี ทางผู้เขียนขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.อภิรักษ์ณ์ เอียดเอื้อ อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ดร.นงศ์ ชลคุป อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ศูนย์วิจัยเทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ดร.กษิตศ พนมสุวรรณ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน ผศ.ดร.สุธี ชูติไพจิตร และ ดร.กนกทิพย์ บุญรัตนกลิน กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำและความรู้ตลอดการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบพระคุณ ดร.วิฑูรช กู๊ดวิน และนางสาวปานชีวา อุดมทรัพย์ ที่ให้คำปรึกษาและอำนวยความสะดวกการใช้เครื่องมือต่างๆ ขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังและศูนย์วิจัยเทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติสำหรับการเอื้อเฟื้อสถานที่ในการดำเนินงานวิจัย

วิทยานิพนธ์การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอ์และกากขานอ้อยเพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันกากสบู่ดำเป็นงานวิจัยภายใต้โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม สำนักกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (รหัสโครงการ : MSD60I0009) ผู้เขียนจึงขอขอบคุณโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม โดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัยและบริษัท อินฟร็อนเพอร์นิเจอร์ จำกัด ที่ให้ความสนับสนุนทุนวิจัยตลอดระยะเวลาการทำวิทยานิพนธ์

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดา มารดาและครอบครัวสำหรับกำลังใจ ความเข้าใจ ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานที่คอยช่วยเหลือและหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวิทยานิพนธ์เล่มนี้จะเป็นประโยชน์และได้รับความรู้ต่อผู้อ่านไม่มากนัก

พีรวิชญ์ สุ่มทอง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	XIV
สารบัญรูป.....	XV
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย.....	1
1.2 จุดมุ่งหมายของงานวิจัย.....	4
1.3 ความสำคัญของงานวิจัย.....	4
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.5 สมมติฐานในงานวิจัย.....	5
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	5
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	6
2.1 ไม้ยางพารา (Rubber Wood).....	7
2.1.1 ลักษณะของพันธุ์ยางพารา.....	7
2.1.1.1 ผลผลิต.....	7
2.1.1.2 การเจริญเติบโตของต้นยางพารา.....	8
2.1.1.3 ขนาดของทรงพุ่ม.....	8
2.1.2 การใช้งานในภาคอุตสาหกรรม.....	9
2.1.3 การใช้ประโยชน์.....	9
2.2 ฝุ่นผงจากไม้ยางพารา (Wood sawdust).....	9
2.2.1 องค์ประกอบทางเคมีของฝุ่นผง.....	10

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2.2 การนำไปใช้ประโยชน์.....	10
2.3 อ้อย (Sugarcane)	10
2.3.1 ลักษณะทั่วไปของอ้อย.....	11
2.3.1.1 ราก.....	11
2.3.1.2 ลำต้น.....	11
2.3.1.3 รูปร่างของปล้อง	12
2.3.1.4 ใบ.....	12
2.3.1.5 ดอก.....	12
2.3.1.6 ผล	12
2.3.2 การเจริญเติบโตของอ้อย	12
2.3.2.1 ระยะงอก (Germination phase).....	12
2.3.2.2 ระยะแตกกอ (Tillering phase).....	12
2.3.2.3 ระยะยาวปล้อง (Stalk elongation phase)	13
2.3.2.4 ระยะแก่และสุก (maturity and ripening phase).....	13
2.3.3 การนำไปใช้ประโยชน์.....	13
2.4 กากชานอ้อย (Sugarcane Bagasse).....	13
2.4.1 องค์ประกอบทางเคมีของกากชานอ้อย.....	14
2.4.2 การนำไปใช้ประโยชน์.....	14
2.5 ชีวมวล (Biomass).....	14
2.5.1 ประเภทของชีวมวล.....	14
2.5.1.1 ชีวมวลที่เกิดจากการเพาะปลูก	14
2.5.1.2 ชีวมวลที่เกิดขึ้นหลังการเกิดไฟไหม้ป่า	15
2.5.1.3 ชีวมวลที่เกิดขึ้นจากของเสียทางการเกษตร.....	15

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5.1.4 ชีวมวลที่เกิดขึ้นในป่าและอุตสาหกรรมป่าไม้.....	15
2.5.1.5 ชีวมวลจากมูลสัตว์.....	15
2.5.1.6 ชีวมวลจากขยะชุมชน.....	15
2.5.2 ลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose).....	15
2.5.2.1 เซลลูโลส (Cellulose).....	16
2.5.2.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose).....	16
2.5.2.3 ลิกนิน (Lignin).....	17
2.5.2.4 องค์ประกอบอื่นๆ.....	18
1. แป้ง (Starch).....	18
2. โปรตีน (Protein).....	18
3. สารอื่นๆ (สารอินทรีย์และอนินทรีย์).....	18
2.5.3 การเปลี่ยนแปลงและการนำไปใช้ประโยชน์ของชีวมวล.....	19
2.5.3.1 การเปลี่ยนแปลงทางเคมี.....	19
2.5.3.2 การเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพ.....	19
2.6 ต้นสบู่ดำ (Jatropha curcas).....	19
2.6.1 การสกัดน้ำมันจากกากสบู่ดำ.....	20
2.6.1.1 การสกัดในห้องปฏิบัติการ.....	20
2.6.1.2 การสกัดด้วยระบบไฮดรอลิก.....	20
2.6.1.3 การสกัดด้วยระบบอัดเกลียว.....	20
2.6.2 การนำไปใช้ประโยชน์.....	20
2.7 น้ำมันสบู่ดำ (Jatropha oil).....	21
2.7.1 ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride).....	24
2.7.2 กรดไขมัน (Fatty acid).....	24

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7.2.1 กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid)	25
1. Mono-unsaturated fatty acid	25
2. Poly-unsaturated fatty acid.....	25
2.7.2.2 กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid).....	26
2.8 การปรับคุณภาพน้ำมัน (Oil Upgrading).....	26
2.8.1 การแตกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking)	26
2.8.2 ดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation)	26
2.8.3 ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation).....	27
2.8.4 การกำจัดออกซิเจนโดยใช้ไฮโดรเจน (Hydrodeoxygenation)	27
2.8.4.1 ความดัน.....	29
2.8.4.2 อุณหภูมิ	29
2.8.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
2.8.4.4 ตัวทำละลาย.....	29
2.9 น้ำมันกรีนดีเซล (Green diesel)	29
2.10 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst).....	31
2.10.1 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts).....	32
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts)	32
2.10.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา	32
1. สารเร่งปฏิกิริยา (Active species)	32
2. ตัวรองรับ (Support)	32
3. โพรโมเตอร์ (Promoter).....	32
2.11 ตัวรองรับ (Support).....	33

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.11.1 หน้าที่ของตัวรองรับ	33
2.11.2 คุณสมบัติของตัวรองรับ	33
2.12 ตัวรองรับคาร์บอน (Carbon support)	34
2.13 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (Metal Supported Catalyst)	35
2.14 โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (Molybdenum disulfide; MoS ₂).....	35
2.14.1 โครงสร้าง.....	36
2.14.2 คุณสมบัติทางกายภาพของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์	36
2.14.3 การสังเคราะห์.....	36
2.14.3.1 วิธีทางกายภาพ.....	36
1. ไมโครเวฟพลาสมา (Microwave Plasma)	36
2. การระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser Ablation).....	37
3. การอาร์คดิสชาร์จ (Arc Discharge)	37
4. การสปัตเตอร์ริง (Sputtering).....	37
5. การระเหยเป็นไอด้วยเลเซอร์พัลส์ (Pulsed-laser Vaporization)	38
2.14.3.2 วิธีทางเคมี	38
1. การระเหยไอด้วยวิธีทางเคมี (Chemical Vapor Deposition).....	38
2. การแอนนิลลิ่ง (Annealing).....	38
3. การโซลโวเทอร์มัล (Solvothermal Process)	39
4. การโซโนเคมีคัล (Sonochemical Process).....	39
2.14.4 การประยุกต์ใช้งาน	39
2.15 การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal Carbonization; HTC)	40
2.15.1 ปฏิกิริยาทางเคมีในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน	41
2.15.1.1 การไฮโดรไลซิส (Hydrolysis).....	41

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.15.1.2 การดีไฮเดรชัน (Dehydration)	41
2.15.1.3 การพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization).....	41
1. ปฏิกิริยารวมตัว (Addition Reaction).....	41
2. ปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation Reaction)	42
2.15.1.4 การดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (Depolymerization)	42
2.15.2 ปัจจัยและตัวแปร.....	42
2.15.2.1 อุณหภูมิ.....	42
2.15.2.2 เวลา	43
2.15.2.3 ความดัน	43
2.15.2.4 สารละลาย.....	43
2.15.2.5 ชนิดของชีวมวล	43
2.16 การคาร์บอนเซชัน (Carbonization).....	43
2.16.1 กลไกการเกิดการแยกสลายด้วยความร้อน	44
1. ช่วงก่อนการแยกสลายด้วยความร้อน	44
2. ช่วงการสลายส่วนที่เป็นของแข็ง.....	44
2.17 การจำแนกขนาดรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC	44
2.17.1 ไมโครพอร์ (Micropore).....	44
2.17.2 มีโซพอร์ (Mesopore)	45
2.17.3 แมคโครพอร์ (Macropore).....	45
2.18 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process)	45
2.18.1 การดูดซับทางกายภาพ	46
2.18.2 การดูดซับทางเคมี.....	46
2.18.3 สมดุลการดูดซับ.....	46

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.18.4 ไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption isotherm).....	47
2.18.4.1 ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)	47
2.18.4.2 ไอโซเทอมแบบ Freundlich (Freundlich isotherm)	48
2.19 เทคนิคและเครื่องมือวิเคราะห์.....	51
2.19.1 การศึกษาโครงสร้างอัญฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)	51
2.19.1.1 หลักการทำงาน.....	51
2.19.1.2 ส่วนประกอบของ SEM.....	52
2.19.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดเรดสเปคโตรสโคปี (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)	53
2.19.2.1 หลักการทำงาน.....	54
2.19.2.2 ส่วนประกอบของ FTIR.....	54
2.19.3 การศึกษาลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ด้วยเอ็กซ์เรย์ดิฟ แฟร็กโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometry; XRD).....	55
2.19.3.1 หลักการทำงาน.....	55
2.19.3.2 ส่วนประกอบของเครื่อง XRD	56
2.19.4 การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับ คาร์บอนต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันกากสบู่ดำด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปค สเปคโตรมิเตอร์ (Gas Chromatograph - Mass Spectrometry; GCMS).....	57
2.19.4.1 หลักการทำงาน.....	57
2.19.4.2 ส่วนประกอบของเครื่อง GCMS	58
2.19.5 การศึกษาพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการดูดซับด้วยไนโตรเจน (Brunauer-Emmett-Teller; BET) ..	59
2.19.5.1 หลักการทำงาน.....	59

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.20 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature review)	62
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	75
3.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ดำเนินในงานวิจัย	76
3.1.1 วัสดุตั้งต้นและสารเคมีที่เกี่ยวข้องในงานวิจัย	76
3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	76
3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	77
3.2 สถานที่ในการดำเนินงานวิจัย	77
3.2.1 ห้องปฏิบัติการวิจัยวัสดุรูพรุนนาโนเมตร (Nanoporous Material Research Laboratory)	77
3.2.2 ห้องปฏิบัติการพลังงานทดแทน (Renewable Energy Laboratory)	78
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	78
3.3.1 การเตรียมวัสดุตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอน	78
3.3.2 การสังเคราะห์สารตั้งต้นของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์	80
3.3.3 การสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีออยและกากชานอ้อย	81
3.3.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีออยและกากชานอ้อย	81
3.3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีออยและกากชานอ้อยด้วยน้ำมันกากสบู่ดำ	82
3.4 การตรวจวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ	86
3.4.1 การศึกษาโครงสร้างอสัณฐานวิทยา (Morphology) และวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) และเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDX)	86

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.4.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานซฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)	86
3.4.3 การศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีเยอและกากขานอ้อยด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray diffraction; XRD).....	87
3.4.4 การศึกษาพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการดูดซับด้วยไนโตรเจน (Brunauer-Emmett-Teller; BET).....	88
3.4.5 การศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันกากสบู่ดำด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatograph - Mass Spectrometer; GCMS).....	88
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	90
4.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของซีลีเยอและกากขานอ้อยสำหรับตัวรองรับคาร์บอน.....	90
4.1.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน	91
1. ซีลีเยอ	91
2. กากขานอ้อย	103
4.1.2 ผลของการคาร์บอนไนเซชันของซีลีเยอและกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน	115
1. ผลของการคาร์บอนไนเซชันตัวรองรับคาร์บอนของซีลีเยอ	115
2. ผลของการคาร์บอนไนเซชันตัวรองรับคาร์บอนของกากขานอ้อย	118
4.2 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน	121
4.2.1 ผลของตัวรองรับซีลีเยอและกากขานอ้อยที่ไม่ผ่านการคาร์บอนไนเซชัน	121
4.2.2 ผลของตัวรองรับซีลีเยอและกากขานอ้อยที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชัน	125
4.2.3 พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีเยอและกากขานอ้อย	134
1. ตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีเยอและกากขานอ้อย	134
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน	136

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนกับน้ำมันสุุดำ..	137
4.3.1 องค์ประกอบของน้ำมันสุุดำก่อนเกิดปฏิกิริยา	137
4.3.2 ผลการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันสุุดำด้วยปฏิกิริยาไฮโดร ดีออกซิจีเนชัน	138
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและแนวทางการพัฒนา	143
5.1 สรุปผลการทดลอง	143
5.2 แนวทางการพัฒนา.....	144
เอกสารอ้างอิง	145

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	
2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันของน้ำมันสบู่ดำ (Jatropha oil) และน้ำมันชนิดอื่นๆ	22
2.2 คุณสมบัติของน้ำมันสบู่ดำ น้ำมันดีเซล และมาตรฐานน้ำมันดีเซลหมุนช้า.....	23
2.3 เปรียบเทียบคุณสมบัติและค่าความร้อนของพืชที่สามารถใช้ผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ.....	23
2.4 ตาราง Proximate analysis, ultimate analysis และ Heating value.....	65
2.5 ลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ.....	65
2.6 ชนิดของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวภาพด้วย การเกิดไฮโดรต็อกซิเจนชั้น.....	67
2.7 ค่าพื้นที่ผิวของโมลิตินีม์ไดซัลไฟด์จากเส้นใยต่างๆ	68
2.8 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับน้ำมันไบโอดีเซลและประสิทธิภาพที่ได้	69
2.9 ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจนชั้น	70
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	
3.1 อุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันของซีเลื้อยและกากชานอ้อย	78
3.2 อุณหภูมิและเวลาในการคาร์บอนเซชันของไบโอชาร์ของซีเลื้อยและกากชานอ้อย	79
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	
4.1 CHN Analysis ของซีเลื้อยและกากชานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน	113
4.2 ตารางแสดงพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวรองรับคาร์บอนจากซีเลื้อยและกากชานอ้อยที่ อุณหภูมิคาร์บอนเซชันที่ 800 และ 900 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง.....	135
4.3 ตารางแสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิตินีม์ไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีเลื้อยและ กากชานอ้อย.....	136

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	
2.1 ไม้ยางพาราและไม้ยางพาราผ่านการแปรรูปตามลำดับ	7
2.2 ซีลี้อย	10
2.3 อ้อย	11
2.4 กากขานอ้อย.....	13
2.5 องค์ประกอบหลักของลิกโนเซลลูโลส.....	15
2.6 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส	16
2.7 โครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลส.....	17
2.8 โครงสร้างทางเคมีของลิกนิน.....	17
2.9 ต้นสบูดำ.....	19
2.10 น้ำมันสบูดำ.....	21
2.11 ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ในองค์ประกอบของน้ำมัน	22
2.12 ลักษณะโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมัน	24
2.13 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของกรดไขมันไม่อิ่มตัวของกรดโอเลอิก กรดไลโนเลอิกและ กรดไลโนเลนิก	25
2.14 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของกรดไขมันอิ่มตัวของกรดปาล์มิติกและกรดสเตียริก	26
2.15 แนวทางการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
2.16 แหล่งวัตถุดิบสำหรับเปลี่ยนเป็นพลังงานเชื้อเพลิงด้วยการไฮโดรต็อกซิเจเนชัน.....	28
2.17 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับที่สามารถใช้ในการไฮโดรต็อกซิเจเนชัน.....	28
2.18 การเกิดสารไฮโดรคาร์บอนจากไตรกลีเซอไรด์.....	30
2.19 กลไกการเปลี่ยนโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันสบูดำให้กลายเป็นน้ำมันกรีนดีเซล.....	30
2.20 ลักษณะโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ (Activated carbon).....	34
2.21 ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ.....	35
2.22 โครงสร้างโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์	36
2.23 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับอลูมินากับ 2-เอทิลพีนอล	39
2.24 การเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันของชีวมวล.....	40
2.25 รูปแบบกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันในระบบปิด.....	40

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.26 ปฏิกริยารวมตัวแบบลูกโซ่	41
2.27 ปฏิกริยาควบแน่น.....	42
2.28 ไอโซเทอมของการดูดซับตามระบบ IUPAC	49
2.29 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	52
2.30 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	53
2.31 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี.....	55
2.32 หลักการเลี้ยวเบนตามกฎของแบรกกส์ในเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์.....	56
2.33 องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปคโตรมิเตอร์	57
2.34 การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวหน้าและรูพรุนของวัสดุ.....	61
2.35 การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนเมื่อเกาะตัวเป็นชั้น	61
2.36 หมู่ฟังก์ชันทางเคมีของ Coconut fiber และ Eucalyptus leaves [20].....	64
2.37 กราฟ NMR ของ Coconut fiber ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันในอุณหภูมิต่างๆ..	64
2.38 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเนื้อสาร (Yield of products (%)) เวลา (time (s)) และ การเปลี่ยนแปลง (Conversion (%)) ขององค์ประกอบแต่ละชนิด	66
2.39 กลไกการเกิดไฮโดรต็อกซิเจนชันของ guaiacol	66
2.40 กราฟ XRD ของโมลิตินีมไคซัลไฟต์ทั้งแบบมีตัวรองรับและไม่มีตัวรองรับ.....	67
2.41 รูปแบบการเปลี่ยนรูปกากขานอ้อยสำหรับการทำเป็นวัสดุดูดซับแม่เหล็ก.....	68
2.42 กลไกการจับตัวของอนุภาค Fe_3O_4 กับ Tetracycline	68
2.43 กลไกการเกิดกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันของชีวมวล.....	72
2.44 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของของแข็งและอุณหภูมิหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน	72
2.45 องค์ประกอบทางเคมีหลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน	73
2.46 กราฟความสัมพันธ์ของ OFG กับอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน	74
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	
3.1 แผนผังลำดับการทดลองพอสังเขป.....	75
3.2 ซึ่เส้อยและกากขานอ้อยที่ผ่านการบดละเอียด	78
3.3 ถึงปฏิกรณ์และเตาปฏิกรณ์สำหรับการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน.....	79
3.4 ไบโอสาร์ของซึ่เส้อยและกากขานอ้อย (จากซ้าไปขวา) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัล คาร์บอนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง.....	79

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.5 ไทโอยูเรียและแอมโมเนียมโมลิบเดตเตรตระไฮเดรต.....	80
3.6 แอมโมเนียมไทโอโมลิบเดต.....	80
3.7 เบ้าเรือขนาด A แบบเซรามิกส์สำหรับการคาร์บอนเซชันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	81
3.8 เตาปฏิกรณ์สำหรับการคาร์บอนเซชันและแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99%.....	81
3.9 สารละลาย Dodecane ($C_{12}H_{26}$).....	82
3.10 น้ำมันกากสบู่ดำแบบไม่เติมตัวทำละลาย (ซ้าย) และแบบเติมตัวทำละลาย (ขวา).....	83
3.11 อุปกรณ์สำหรับยึดถึงปฏิกรณ์ประกอบเข้าเครื่อง Parr reactor.....	83
3.12 เครื่อง Parr reactor และเครื่อง Parr 4848 reactor controller.....	84
3.13 หลอดฉีดยา ที่กรองอนุภาคและเปิดตามลำดับ.....	84
3.14 เข็มฉีดยาขนาดไมโครลิตรสำหรับใส่สารละลายเมทานอล (ซ้าย) อะซิโตน (กลาง) และน้ำมัน (ขวา) ตามลำดับ.....	85
3.15 เครื่อง GCMS และบริเวณสำหรับฉีดของเหลวเข้าเครื่อง.....	85
3.16 น้ำมันกากสบู่ดำก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา (1) น้ำมันกากสบู่ดำ (ไม่ได้ทำ ปฏิกิริยา) (2-5) ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับกากขานอ้อย และ (6-9) ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา บนตัวรองรับซีลีเย.....	85
3.17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ EDX.....	86
3.18 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี.....	87
3.19 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์.....	87
3.20 เครื่องสำหรับทดสอบการดูดซับด้วยไนโตรเจน.....	88
3.21 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปคโตรมิเตอร์.....	89
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	
4.1 โครงสร้างของซีลีเยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลาคงที่ 4 ชั่วโมง กำลังขยาย 500X (รูป A) ซีลีเย (รูป B-D) ซีลีเยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซ ชันที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ.....	91

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.2 โครงสร้างของซีลีออยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลา คงที่ 8 ชั่วโมง กำลังขยาย 500X (รูป A) ซีลีออย (รูป B-D) ซีลีออยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์ บอนเซชันที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ	91
4.3 โครงสร้างของซีลีออยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลา 12 ชั่วโมง กำลังขยาย 500X (รูป A) ซีลีออย (รูป B-D) ซีลีออยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซ ชันที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ	92
4.4 โครงสร้างของซีลีออยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลา 24 ชั่วโมง กำลังขยาย 500X (รูป A) ซีลีออย (รูป B-D) ซีลีออยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซ ชันที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ	92
4.5 หมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) ของซีลีออยหลัง การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 160 เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ	94
4.6 หมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) ของซีลีออยหลัง การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 180 เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ	95
4.7 หมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) ของซีลีออยหลัง การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 200 เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ	95
4.8 โครงสร้างของซีลีออยจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอน เซชันจากผลของเวลาที่อุณหภูมิกงที่ 200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 500X (รูป A-D) เวลา 24 48 72 และ 96 ชั่วโมงตามลำดับ	98
4.9 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) ของซี ลีออยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิกงที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 48 72 และ 96 ชั่วโมงตามลำดับ	99
4.10 กราฟแสดงปริมาณไบโอซาร์ของซีลีออยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน	100
4.11 โครงสร้างของกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของอุณหภูมิ ที่เวลาคงที่ 4 ชั่วโมง (รูป A) กากขานอ้อย (รูป B-D) 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส ตามลำดับ	103

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.12 โครงสร้างของกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลาคงที่ 8 ชั่วโมง (รูป A) กากขานอ้อย (รูป B-D) 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ	103
4.13 โครงสร้างของกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลาคงที่ 12 ชั่วโมง (รูป A) กากขานอ้อย (รูป B-D) 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ	104
4.14 โครงสร้างของกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลาคงที่ 24 ชั่วโมง (รูป A) กากขานอ้อย (รูป B-D) 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ	104
4.15 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี (FTIR) ของกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 160 เซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ.....	106
4.16 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี (FTIR) ของกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 180 เซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ.....	107
4.17 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี (FTIR) ของกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 180 เซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ.....	107
4.18 โครงสร้างของกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของเวลาที่อุณหภูมิกงที่ 200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 500X (รูป A-D) 24 48 72 และ 96 ชั่วโมงตามลำดับ	109
4.19 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี (FTIR) ของกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิกงที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 48 72 และ 96 ชั่วโมงตามลำดับ.....	110
4.20 กราฟแสดงปริมาณของแข็งของไบโอชาร์ของกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน	111

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.21 โครงสร้างของซีลี้อยู่ที่กำลังขยาย 500X โดย (ภาพ A) ซีลี้อยู่ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (ภาพ B-F) ซีลี้อยู่หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและการคาร์บอนไนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ	115
4.22 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของตัวรองรับคาร์บอนจากซีลี้อยู่จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง และการคาร์บอนไนเซชันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เวลา 2 ชั่วโมง	116
4.23 โครงสร้างของกากขานอ้อยที่กำลังขยาย 500X โดย (ภาพ A) กากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (ภาพ B-F) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและการคาร์บอนไนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ	118
4.24 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อยจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง และการคาร์บอนไนเซชันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เวลา 2 ชั่วโมง.....	119
4.25 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับซีลี้อยู่ที่กำลังขยาย 1000X โดย (รูป A) ซีลี้อยู่ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (รูป B-H) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและการแคลไซน์ที่ 300 400 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ.....	122
4.26 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับกากขานอ้อยที่กำลังขยาย 1000X โดย (รูป A) ซีลี้อยู่ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (รูป B-H) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและการแคลไซน์ที่ 300 400 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ.....	123
4.27 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 10%wt บนตัวรองรับซีลี้อยู่ที่กำลังขยาย 1000X โดย (รูป A) ซีลี้อยู่ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (รูป B-H) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน การคาร์บอนไนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงและ แคลไซน์ที่อุณหภูมิกองที่ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง	125

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.28 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 20%wt บนตัวรองรับ ซีลีอ์ที่กำลังขยาย 1000X โดย (รูป A) ซีลีอ์ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน ที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (รูป B-H) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน การคาร์บอนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง	126
4.29 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 10%wt บนตัวรองรับ กากขานอ้อยที่กำลังขยาย 1000X โดย (รูป A) ซีลีอ์ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน ที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (รูป B-H) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน การคาร์บอนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง	127
4.30 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 20%wt บนตัวรองรับ กากขานอ้อยที่กำลังขยาย 1000X โดย (รูป A) ซีลีอ์ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน ที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (รูป B-H) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน การคาร์บอนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง	128
4.31 กราฟ XRD ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับซีลีอ์และกากขานอ้อยที่ผ่าน การแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน.....	130
4.32 กราฟ XRD ตัวรองรับซีลีอ์และกากขานอ้อยที่ผ่านการคาร์บอนเซชันอุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	131
4.33 ภาพ SEM ในโหมด EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน กากขานอ้อยที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส โดยที่ (ภาพ A-B) ตัวเร่งปฏิกิริยาโม ลิบดีนัมไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 10%wt และ 20%wt บนตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนเซชัน ที่ 800 องศาเซลเซียสเวลา 2 ชั่วโมง (ภาพ C-D) ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ ความเข้มข้น 10%wt และ 20%wt บนตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนเซชันที่ 900 องศา เซลเซียสเวลา 2 ชั่วโมง.....	132

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.34 ภาพ SEM ในโหมด EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน ซีลีอ์ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส โดยที่ (ภาพ A-B) ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม ไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 10%wt และ 20%wt บนตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนในเซชันที่ 800 องศาเซลเซียสเวลา 2 ชั่วโมง (ภาพ C-D) ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ ความเข้มข้น 10%wt และ 20%wt บนตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนในเซชันที่ 900 องศา เซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง	133
4.35 กราฟไอโซเทอมการดูดซับด้วยไนโตรเจนของตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอ์และ กากขานอ้อยจากการคาร์บอนในเซชันที่ 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง.....	134
4.36 องค์ประกอบของน้ำมันสบู่ดำ	138
4.37 กราฟแสดง GCMS Chromatogram ของน้ำมันสบู่ดำหลังเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิซิ เนชันกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อย.....	139
4.38 กราฟแสดง GCMS Chromatogram ของน้ำมันสบู่ดำหลังเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิซิ เนชันกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอ์.....	139
4.39 กราฟแสดงองค์ประกอบที่เปลี่ยนแปลงหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิซิเนชันของน้ำมัน สบู่ดำกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอ์และ กากขานอ้อย.....	140

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

ในปัจจุบันแหล่งพลังงานจากฟอสซิลอย่างถ่านหิน น้ำมันปิโตรเลียมและก๊าซธรรมชาติ มีการใช้งานเพิ่มมากขึ้นในชีวิตประจำวันเพื่อตอบสนองความต้องการทั้งในภาคอุตสาหกรรมหรือครัวเรือน ส่งผลทำให้เกิดปัญหาขาดแคลนทางพลังงานและเกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเช่น เกิดการปลดปล่อยมลภาวะที่เป็นพิษอันเป็นสาเหตุของภาวะโลกร้อน [1] ยิ่งไปกว่านั้นพลังงานจากฟอสซิลเป็นแหล่งพลังงานที่ใช้แล้วมีวันหมดสิ้นไป ทำให้มนุษย์เกิดความตระหนักและหาแนวทางการแก้ปัญหาเพื่อให้ได้แหล่งพลังงานที่มีความยั่งยืนและไม่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมอย่างแหล่งพลังงานทดแทน (Renewable Energy) คือเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถใช้งานหมุนเวียนและทดแทนได้ไม่มีวันหมดสิ้นไปและให้ประสิทธิภาพการใช้งานที่ดีกว่าแหล่งพลังงานดั้งเดิมและไม่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม

น้ำมันสบู่ดำ (Jatropha oil) [2,3] เป็นน้ำมันที่ถูกสกัดจากเมล็ดสบู่ดำ มีองค์ประกอบหลักของไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวอย่างกรดโอเลอิก กรดปาล์มิติกและกรดไลโนเลอิก มีสีเหลืองเข้ม ความหนืดสูงและมีสัดส่วนของออกซิเจนมาก น้ำมันสบู่ดำถูกนำมาใช้งานเป็นแหล่งพลังงานทดแทนในรูปของน้ำมันไบโอดีเซล โดยผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติทางเคมีอย่างกระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชัน (Trans-esterification) ทำให้เชื้อเพลิงอยู่ในรูปของ Fatty Acid Methyl Ester (FAME) [4] ซึ่งมีคุณสมบัติเทียบเท่าน้ำมันดีเซลและสามารถใช้ทดแทนได้ นอกจากนี้ น้ำมันสบู่ดำสามารถนำไปสังเคราะห์ให้อยู่รูปของกรีนดีเซล (Green diesel) [5] ด้วยการกำจัดออกซิเจนด้วยไฮโดรเจน (Hydrodeoxygenation) เพื่อกำจัดออกซิเจนในโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์และเปลี่ยนรูปให้อยู่รูปของไฮโดรคาร์บอนในช่วงของ C_{16-18} การใช้งานของน้ำมันสบู่ดำสามารถใช้งานได้โดยตรงกับเครื่องยนต์ดีเซลที่มีความเร็วรอบต่ำ เนื่องจากมีค่าทางความร้อน (Heating Value) ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล โดยทั่วไปสำหรับการใช้งานน้ำมัน ข้อเสียของน้ำมันสบู่ดำคือมีองค์ประกอบของออกซิเจนมากและมีความเสถียรต่ำ เนื่องจากมีกรดไขมันไม่อิ่มตัว จำเป็นที่จะต้องทำการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมัน (Oil upgrading) เพื่อเพิ่มความเหมาะสมของน้ำมันให้ใช้งานได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

กระบวนการกำจัดออกซิเจนด้วยไฮโดรเจน (Hydrodeoxygenation, HDO) เป็นการใช้อิทธิพลของไฮโดรเจนภายใต้สภาวะปฏิกิริยาที่มีความดันและอุณหภูมิสูงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อกำจัดองค์ประกอบของออกซิเจนออกจากน้ำมันออกไปในรูปของน้ำ การไฮโดรต็อกซิเจนชันจะส่งผลทำให้ค่าความร้อนของน้ำมันเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จะทำให้ให้น้ำมันมีองค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยอัลเคน (Alkane) อัลคีน (Alkene) และอัลไคน์ (Alkyne) ในช่วง $C_{16}-C_{18}$ ส่วนผลิตภัณฑ์

อื่นๆจะถูกกำจัดในรูปของโพรเพน (Propane; C_3H_8) และน้ำ (H_2O) ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการไฮโดรต็อกซิเจนชันมีหน้าที่เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี มีความว่องไวและเฉพาเจาะจง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ยกตัวอย่างเช่น โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความจำเพาะเจาะจงสูง สามารถเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจนชันได้เป็นอย่างดี โครงสร้างสามารถเกิดช่องว่างของหมู่ซัลเฟอร์ได้ (Sulfur vacancies) ทำให้ไฮโดรเจนสามารถเข้าจับพันธะกับโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์และเกิดปฏิกิริยาภายในกระบวนการ [6-8]

การใช้งานแค่เพียงตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเดียว ยังไม่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวที่น้อยและตัวเร่งปฏิกิริยามักมีปัญหาในเรื่องของการรวมตัวกัน (Cluster) ดังนั้นในกระบวนการจึงนิยมใช้ตัวรองรับ (Support Materials) ควบคู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา ตัวรองรับที่นิยมใช้งานเช่น ซีโอไลต์และอะลูมินา [9] เป็นต้น เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง โดยทั่วไปนิยมใช้ตัวรองรับจากอลูมินามากกว่า เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความคงทน แต่มีราคาสูงและไม่เหมาะสมสำหรับการใช้งานในการทำไฮโดรต็อกซิเจนชันกับน้ำมัน เนื่องจากสัดส่วนของออกซิเจนและความเป็นกรดของอลูมินามีโอกาสเกิดการทับถมของโค้ก (Coke reaction) เมื่อได้รับอุณหภูมิสูงขึ้น การทับถมของโค้กส่งผลทำให้ประสิทธิภาพต่ำในการเกิดการจับของไฮโดรเจนกับน้ำมัน

นอกจากตัวรองรับอลูมินายังมีตัวรองรับประเภทอื่นเช่น ตัวรองรับคาร์บอนถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) [10] มีลักษณะเป็นผงสีดำละเอียด มีคุณสมบัติการดูดซับสูง มีพื้นที่ผิวและรูพรุนมาก มีความเป็นคาร์บอน ความเสถียรสูงและมีความเป็นกรดต่ำ ซึ่งลดโอกาสการเกิดการทับของโค้กในระหว่างการไฮโดรต็อกซิเจนชันได้ โดยทั่วไปการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนมีหลากหลายแบบ ในงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนที่ได้จากของเหลือใช้จากทางการเกษตรและภาคอุตสาหกรรม เนื่องจากมีต้นทุนไม่สูง หาได้ง่ายและเป็นการนำของเหลือใช้มาเพิ่มมูลค่าให้เกิดประโยชน์ ยิ่งไปกว่านั้นตัวรองรับคาร์บอนสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีง่าย ไม่ซับซ้อน สามารถปรับปรุงและควบคุมโครงสร้างของตัวรองรับได้เช่น พื้นที่ผิว ความเป็นรูพรุน เป็นต้น

สำหรับตัวรองรับคาร์บอนจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรและภาคอุตสาหกรรมอย่างซีลี้อย่างจากไม้ยางพารา (Rubber tree) และกากชานอ้อย (Sugarcane bagasse) เป็นอีกทางเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากวัสดุทั้งสองชนิดนี้มีโครงสร้างที่มีความแข็งแรงสูงและสามารถทำให้เป็นรูพรุนได้ง่าย โดยทั่วไปซีลี้อย่างจากไม้ยางพาราเป็นผลพลอยได้จากการเลื่อยไม้และการแปรรูปเป็นไม้เฟอร์นิเจอร์ มีลักษณะเป็นผงไม้ละเอียด เป็นของเสียในโรงงานที่เป็นพิษ โดยเฉพาะการทำให้เกิดอาการอักเสบ ซีลี้อย่างสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายประการ องค์ประกอบของซีลี้อย่างมีสารอินทรีย์เป็นองค์ประกอบจำนวนมากอย่างลิกโนเซลลูโลสประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและ

ลิกนินที่มีหมู่โพลีฟีนอล ซึ่งมีความสามารถจับโลหะหนักได้ด้วยกลไกต่างกัน ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าซีลี้อยจากต้นพอบลาร์และต้นเฟอร์สามารถนำมาใช้ประโยชน์และทำปฏิกิริยาทางเคมีกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ดูดซับทองแดงและสังกะสี [11] ได้ ซีลี้อยจากต้นมะพร้าวสามารถนำมาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกสามารถดูดซับนิกเกิลและปรอทได้ โดยนำมาสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและคาร์บอนไนเซชันให้อยู่ในรูปแบบของถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูง มีความสามารถในการดูดซับดี สามารถนำไฟฟ้าได้ นอกจากนี้กากขานอ้อยที่เป็นวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรจากการหีบน้ำตาลออกจากอ้อยและเหลือส่วนที่ถูกหีบที่เป็นกาก กากขานอ้อยมีลักษณะรูปร่างเป็นเส้นใย เปลือกมีความแข็งแรงสูง มีความชื้นสูง มีความหนาแน่นต่ำและน้ำหนักเบา มีปริมาณองค์ประกอบของสารอินทรีย์อย่างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ใกล้เคียงกันกับซีลี้อย ในการใช้ประโยชน์ของกากขานอ้อยนิยมนำไปใช้ทางด้านเชื้อเพลิงชีวภาพและอุตสาหกรรมการทำกระดาษ ในงานเชิงวิจัยกากขานอ้อยนิยมนำมาสังเคราะห์เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหรือโลหะอื่นๆหลายประเภทเช่น วัสดุรองรับที่มีคุณสมบัติแม่เหล็กสำหรับการดูดซับสารละลายเตรตระไฮลีนโดยใช้การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันโดยใช้โลหะทรานซิชันอย่างเหล็ก (Fe) โดยใช้สารละลายตั้งต้นอย่างเหล็ก (II) ไนเตรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) และการคาร์บอนไนเซชันเพื่อปรับปรุงโครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินของกากขานอ้อยให้มีรูพรุนและมีความเป็นคาร์บอนและการดูดซับได้มากขึ้น [12]

โดยทั่วไปโครงสร้างของซีลี้อยและกากขานอ้อยประกอบด้วยลิกโนเซลลูโลสเป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ลักษณะโครงสร้างทั่วไปมีพื้นที่ผิวน้อยและมีความจำเป็นที่ต้องปรับสภาพของโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสด้วยการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน [13-21] เป็นกระบวนการทางอุณหเคมี ซึ่งจะเปลี่ยนรูปของสารชีวมวลให้อยู่ในรูปของผลผลิตที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนเพิ่มขึ้น โดยอาศัยผลของอุณหภูมิ เวลา ความดันและสารทำปฏิกิริยาภายในกระบวนการ อุณหภูมิที่ใช้อยู่ระหว่าง 160 ถึง 250 องศาเซลเซียสในถังปฏิกรณ์ที่เป็นระบบปิด (Closed system) การใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาจะเริ่มตั้งแต่เวลาน้อยไปจนถึงหลายชั่วโมง ปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันมีอยู่หลายปัจจัยเช่น ธรรมชาติของสารชีวมวล อุณหภูมิ อัตราความร้อน เวลา สารที่ใช้ในกระบวนการเป็นต้น มีจุดเด่นคือทำให้โครงสร้างมีความเป็นรูพรุนและความเป็นคาร์บอนเพิ่มขึ้น ได้ปริมาณยีสต์ที่มาก แต่ยังไม่เหมาะสมกับเป็นตัวรองรับเนื่องจากปริมาณคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นยังไม่สูงมากและมีพื้นที่ผิวดำ ไม่มี ความเหมาะสมสำหรับการใช้งาน จำเป็นต้องทำการคาร์บอนไนเซชันเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและความเป็นคาร์บอน โดยใช้อุณหภูมิสูงตั้งแต่ 500 องศาเซลเซียสขึ้นไปจนถึง 1000 องศาเซลเซียส การคาร์บอนไนเซชันสามารถแบ่งได้หลายประเภทเช่นการคาร์บอนไนเซชันภายใต้บรรยากาศออกซิเจน การคาร์บอนไน

เซชันภายใต้บรรยากาศแก๊สอุดมคติเช่น บรรยากาศอาร์กอนหรือไนโตรเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความเป็นคาร์บอนเพิ่มสูงมาก มีความเป็นรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง มีคุณสมบัติดูดซับสูง แต่มีปริมาณของแข็งน้อย

ในงานวิจัยฉบับนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีเยอและกากขานอ้อยด้วยการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 160-200 องศาเซลเซียส เวลา 4-24 ชั่วโมง การคาร์บอนเซชันตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีเยอและกากขานอ้อยในช่วงอุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อให้กลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนและนำไปปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันกากสบู่ดำให้มีสัดส่วนของออกซิเจนน้อยลงและมีปริมาณของสารไฮโดรคาร์บอนในช่วง $C_{16}-C_{18}$ เพิ่มขึ้น

1.2 จุดมุ่งหมายของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน การคาร์บอนเซชัน องค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างอณูของซีลีเยอและกากขานอ้อยสำหรับสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอน
2. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนสำหรับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันกากสบู่ดำด้วยการไฮโดรต้ออกซิเจนเซชัน

1.3 ความสำคัญของงานวิจัย

ทราบถึงองค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนที่เปลี่ยนแปลงจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต้ออกซิเจนเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนสำหรับการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันกากสบู่ดำ

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาโครงสร้างอณูของตัวรองรับคาร์บอนจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)
2. ศึกษาหมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่เกี่ยวข้องของตัวรองรับคาร์บอนจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันและความเป็นคาร์บอนด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานซฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) และเครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน (CHN Analyzer)
3. ศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วย

เครื่องเอ็กซ์เรย์ดีฟแฟกโตรมิเตอร์ (X-ray diffractometer; XRD)

4. ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนออกซิเจนในน้ำมันกาสบูดำหลังจากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจนชันจากเครื่อง Parr reactor ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรเมตรี (Gas-chromatography mass spectrometry; GC-MS)

1.5 สมมติฐานในงานวิจัย

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนสามารถลดองค์ประกอบออกซิเจนในน้ำมันกาสบูดำ และสามารถเปลี่ยนโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ให้กลายเป็นไฮโดรคาร์บอน C₁₆₋₁₈ ได้

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

สามารถสังเคราะห์และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากขานอ้อยให้มีประสิทธิภาพ สามารถใช้ประโยชน์และมีต้นทุนวิธีการสังเคราะห์ที่ไม่ซับซ้อน

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

ในงานวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีเรียงเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและนำเสนอความรู้เกี่ยวกับการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากขานอ้อยสำหรับการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันกากสบู่ดำ เพื่อสามารถเป็นพื้นฐานสำหรับผู้ประกอบการจากงานวิจัยนี้ต่อไป ซึ่งนำเสนอตามหัวข้อดังต่อไปนี้

- 2.1 ไม้ยางพารา (Rubber Wood)
- 2.2 ขี้เลื่อย (Sawdust)
- 2.3 อ้อย (Sugarcane)
- 2.4 กากขานอ้อย (Sugarcane Bagasse)
- 2.5 ชีวมวล (Biomass)
- 2.6 ต้นสบู่ดำ (Jatropha Curcas)
- 2.7 น้ำมันกากสบู่ดำ (Jatropha Oil Residue)
- 2.8 กระบวนการไฮโดรดีออกซิเจนชัน (Hydrodeoxygenation; HDO)
- 2.9 น้ำมันกรีนดีเซล (Green Diesel)
- 2.10 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)
- 2.11 ตัวรองรับ (Support materials)
- 2.12 ตัวรองรับคาร์บอน (Carbon support materials)
- 2.13 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (Metal Supported Catalyst)
- 2.14 โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (Molybdenum disulfide; MoS₂)
- 2.15 การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal Carbonization; HTC)
- 2.16 การแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis)
- 2.17 การจำแนกขนาดรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)
- 2.18 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process)
- 2.19 เทคนิคและเครื่องมือวิเคราะห์ (Technique and Characterization)
- 2.20 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature Review)

2.1 ไม้ยางพารา (Rubber Wood)

ไม้ยางพารา (ชื่อวิทยาศาสตร์: *Hevea brasiliensis* Muell. Arg.) มีลักษณะเป็นไม้ยืนต้น มีถิ่นกำเนิดอยู่บริเวณลุ่มน้ำอะเมซอน ประเทศบราซิลและประเทศเปรู ทวีปอเมริกาใต้ ต้นยางพาราสามารถให้ของเหลวหนืดสีขาวเรียกว่ายางพารา ซึ่งถูกค้นพบโดยโจเซฟ พริสต์ลีย์ พบว่ายางสามารถนำมาลบลรอยตำของดินสอได้ จึงเรียกว่ายางลบหรือตัวลบ (rubber) โดยมีศูนย์กลางของการเพาะปลูกและซื้อขายยางในอเมริกาใต้แต่ดั้งเดิมอยู่ที่รัฐปาราของ ประเทศบราซิล ยางชนิดนี้จึงมีชื่อเรียกว่า ยางพารา

โดยทั่วไปต้นยางพารานิยมเพาะปลูกในดินร่วน มีการระบายน้ำได้ดีผิวดินดีและดินที่เพาะปลูกจะต้องมีค่าความเป็นกรดอยู่ระหว่าง 4-5.5 และต้องมีปริมาณฝนมากเพียงพอเฉลี่ยปีละประมาณ 2000-2500 มิลลิเมตรหรือประมาณ 80-100 นิ้ว เนื่องจากต้นยางพาราต้องการความชื้นสูง โดยอุณหภูมิอยู่ในช่วง 75-80 องศาฟาเรนไฮต์ ต้นยางพาราโดยทั่วไปสามารถกรีดเอาน้ำยางได้ตั้งแต่อายุ 5-6 ปี ขึ้นไป ข้อดีของต้นยางพาราคือสามารถให้ผลผลิตสม่ำเสมอทุกปีและให้น้ำยางได้ทุกวัน ต้นยางพารานอกจากสามารถใช้ประโยชน์จากยางพาราแล้ว ไม้ยางพาราสามารถนำไปแปรรูปเป็นไม้สำหรับเฟอร์นิเจอร์โดยการขึ้นรูปด้วยกรรมวิธีต่างๆได้อีกด้วย



รูปที่ 2.1 ไม้ยางพาราและไม้ยางพาราผ่านการแปรรูปตามลำดับ

ที่มา : <https://www.palangkaset.com/ยางเศรษฐกิจ/ไม้ยางพารา-สวนยาง/>

2.1.1 ลักษณะของพันธุ์ยางพารา

ลักษณะประจำพันธุ์ที่จะต้องนำมาพิจารณาควบคู่กับสภาพแวดล้อม เพื่อหาความเหมาะสมในการกำหนดพันธุ์ยางที่จะปลูกมีหลายประการเช่น

2.1.1.1 ผลผลิต

โดยทั่วไปการพิจารณาผลผลิตจะพิจารณาเป็นช่วงตามอายุของการเปิดกรีด แนวโน้มของการเพิ่มและลดในช่วงอายุและฤดูกาลต่างๆกล่าวคือ ผลผลิตในช่วง 2 ปีแรกหลังเปิดกรีด ซึ่งเป็นช่วงต้น

ของการเก็บผลผลิตบางพันธุ์ อาจจะทำให้ผลผลิตต่ำในช่วงแรกแต่ระยะต่อมาให้ผลผลิตสูงได้ ผลผลิตในช่วง 3 ถึง 10 ปีหลังเปิดกรีดเป็นช่วงที่ต้นยางให้ผลผลิตได้ดี

2.1.1.2 การเจริญเติบโตของต้นยางพารา

พันธุ์ยางที่มีการเจริญเติบโตเร็วในระยะก่อนเปิดกรีดกล่าวคือจะได้รับผลตอบแทนเร็วขึ้น ส่วนการเจริญเติบโตระยะระหว่างกรีดจะมีความสัมพันธ์กับการให้ผลผลิตเพิ่มในระยะต่อมา ดังนั้น การเจริญเติบโตจึงต้องพิจารณาทั้งก่อนและระหว่างกรีด

2.1.1.3 ขนาดของทรงพุ่ม

โดยทั่วไปพันธุ์ยางแต่ละพันธุ์จะมีลักษณะการแตกกิ่งและขนาดทรงพุ่มที่แตกต่างกัน ซึ่งจะมี ความสัมพันธ์โดยตรงกับการกำหนดระยะปลูก โดยพันธุ์ยางที่มีลักษณะการแตกกิ่งเป็นมุมกว้างและ ทรงพุ่มมีขนาดใหญ่ ไม่ควรใช้ระยะปลูกระหว่างต้นชิด

2.1.1.4 ความหนาเปลือก

เปลือกจัดเป็นส่วนที่สำคัญของต้นยาง เพราะเป็นแหล่งให้ผลผลิตโดยตรง ต้นยางควรมีความ หนาความเหมาะสมที่เหมาะสมทั้งเปลือกเดิม (เฉลี่ย 6.0-6.5 มิลลิเมตรในระยะเปิดกรีด) และเปลือก กอกใหม่ สำหรับเปลือกกอกใหม่ควรพิจารณาความเร็วในการงอกประกอบ (เฉลี่ย 5.7-6.2 มิลลิเมตร ในปีกรีดที่ 3) เนื่องจากมีความสัมพันธ์โดยตรงกับรอยแผลกรีด ตามปกติพันธุ์ยางที่เปลือกบางในเวลา กรีดมักจะทำให้เกิดบาดลึกถึงเนื้อไม้ได้ง่าย

2.1.1.5 รอยแผลกรีด

การเกิดรอยแผลจากการกรีดยางลึกถึงเนื้อไม้ในยางแต่ละพันธุ์บ่งบอกถึงความเสียหาย แตกต่างกัน โดยบางพันธุ์จะแสดงความเสียหายรุนแรงจนไม่สามารถกลับมารีดซ้ำได้อีก แต่บางพันธุ์ อาจจะไม่รุนแรงมากนัก

2.1.1.6 ความต้านทานโรค

โรคที่สำคัญที่เกี่ยวข้องกับการปลูกยางคือ โรคใบร่วง ใบจุด เส้นดำและราสีชมพู ดังนั้นควร เลือกพันธุ์ที่ต้านทานโรคที่ระบาดรุนแรงในพื้นที่ปลูกให้ถูกต้อง ความต้านทานลม ลักษณะทรงพุ่มและ ความแข็งแรงของเนื้อไม้ เป็นสิ่งที่เกี่ยวข้องสำคัญต่อการต้านทานลม ตามปกติลักษณะทรงพุ่มที่มี ขนาดใหญ่ พุ่มใบหนาแน่นและการแตกกิ่งก้านไม่สมดุล จะอ่อนแอต่อการกรรโชกของลมที่ทำให้กิ่งฉีก ขาดหรือต้นโค่นล้มได้ง่าย

2.1.1.7 การปลูกในพื้นที่จำกัด

ในกรณีที่ต้องการปลูกยางในพื้นที่ที่ไม่เหมาะสมบางประการเช่นพื้นที่ที่มีหน้าดินตื้น พื้นที่ที่มี

ระดับน้ำใต้ดินสูงและพื้นที่ลาดชัน จะต้องเลือกพันธุ์ยางที่สามารถปรับตัวเข้ากับสภาพพื้นที่ที่ไม่เหมาะสมนี้ได้ เพราะสภาพพื้นที่เหล่านี้จะมีผลต่อการเจริญเติบโตและผลผลิตโดยตรง

2.1.1.8 การตอบสนองต่อจำนวนต้นปลูกในแปลง

ในกรณีที่ต้องการปลูกต้นชิดซึ่งมีจำนวนต้นหนาแน่นมากกว่าปกติจะต้องไม่มีผลต่อการเจริญเติบโตและผลผลิตมากนักแต่ถ้ามีมากก็จะต้องหลีกเลี่ยงพันธุ์ยางที่ไม่ตอบสนองต่อการปลูกต้นชิด

2.1.1.9 อาการเปลือกแห้ง

อาการเปลือกแห้งเป็นความผิดปกติทางสรีระวิทยาของต้นยางกล่าวคือ การกรีดมีน้ำยางไหลออกมาเพียงเล็กน้อยหรือไม่ไหลเลยและอาจเกิดกับต้นยางที่ยังไม่ได้เปิดกรีด โดยเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น พันธุ์ ยาง ระบบกรีด การใช้สารเคมีเร่งน้ำยาง สภาพแวดล้อมและสภาพดินที่ไม่เหมาะสม ซึ่งอาจเกิดจากสาเหตุใดสาเหตุหนึ่งหรือหลายสาเหตุร่วมกัน เช่น ใช้ระบบกรีดที่มีความถี่สูงกับพันธุ์ยางที่เป็นเปลือกแห้งง่าย

2.1.2 การใช้งานในภาคอุตสาหกรรม

ไม้ยางพาราเป็นวัตถุดิบทดแทนไม้ธรรมชาติอื่นๆได้ดี ไม้ยางพารามีส่วนเพิ่มแหล่งวัตถุดิบไม้อย่างยั่งยืน นอกจากได้น้ำยางแล้ว ยังเป็นการผลิตไม้ที่อ่อนป้อนเข้าสู่ภาคอุตสาหกรรมไม้ของประเทศ และการลดการบุกรุกทำลายป่า ในแต่ละปีมีสวนยางที่หมดอายุการกรีด เกษตรกรชาวสวนยางจะทำการโค่นปลูกแทนด้วยยางพันธุ์ดี โดยในระหว่างปีพ.ศ. 2540-2544 มีอัตราการโค่นยางปลูกแทนปีละ 150,000-230,000 ไร่ ซึ่งคิดเป็นปริมาณไม้ยางทั้งหมด 5.1-8.7 ล้านลูกบาศก์เมตร ไม้ยางพาราที่ถูกโค่นลงจะถูกนำไปทำเป็นไม้แปรรูป เช่นเฟอร์นิเจอร์และชิ้นส่วนเฟอร์นิเจอร์จากไม้ยางพาราทั้งใช้ภายในประเทศและส่งออก โดยในปี พ.ศ.2540-2544 ไม้ยางพาราทำรายได้ให้ประเทศ 7,947-28,080 ล้านบาท

2.1.3 การใช้ประโยชน์

ส่วนของเปลือกสามารถให้น้ำยางได้ มักถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยางรถยนต์และอื่นๆ เนื้อไม้นิยมใช้ทำเครื่องเฟอร์นิเจอร์ โดนผ่านการแปรรูปเป็นลักษณะแผ่น ใบดีดกับต่างให้เหลือแต่เส้นใย ใช้ทำดอกไม้ประดับและของชำร่วย

2.2 ขี้เลื่อยจากไม้ยางพารา (Wood sawdust)

ขี้เลื่อยเป็นผลิตภัณฑ์ได้จากการเลื่อยไม้ โดยทั่วไปมีลักษณะเป็นผงไม้ละเอียดและเป็นของเสียในโรงงานที่เป็นพิษ แต่ก็สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายประการ องค์ประกอบของขี้เลื่อยมี

สารอินทรีย์เป็นองค์ประกอบจำนวนมากอย่างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่มีหมู่โพลีฟีนอล สามารถจับโลหะหนักได้ด้วยกลไกต่างกัน ชี้เลื่อยเป็นส่วนประกอบหลักของไม้อัด ฝุ่นไม้ อยู่ในรูปแบบของอนุภาค (particle) สามารถพัดปลิวได้ง่าย



รูปที่ 2.2 ชี้เลื่อย

ที่มา : <http://www.siamtimber.co.th/product.php?pid=6>

2.2.1 องค์ประกอบทางเคมีของชี้เลื่อย

1. เซลลูโลส ประมาณ 45%
2. เฮมิเซลลูโลส ประมาณ 20%
3. ลิกนิน ประมาณ 29%
4. ชี้เถ้า ประมาณ 2%
5. อื่นๆ ประมาณ 2%

2.2.2 การนำไปใช้ประโยชน์

ประโยชน์ของชี้เลื่อยมักนำมาใช้เป็นวัสดุชีวมวลหรือเชื้อเพลิง การผลิตผงถ่านกัมมันต์ การแปรรูปไม้อัด ใช้เป็นวัสดุเพาะเห็ด เป็นต้น

2.3 อ้อย (Sugarcane)

อ้อย (อังกฤษ: Sugar-cane; ชื่อวิทยาศาสตร์: *Saccharum officinarum* L.) เป็นพืชตระกูลเดียวกับไม้ หญ้าและธัญพืช เช่น ข้าวสาลี ข้าว ข้าวโพด และ ข้าวบาร์เลย์ อ้อยมีต้นกำเนิดในบริเวณเขตร้อนของทวีปเอเชีย ลำต้นอ้อยมีองค์ประกอบของน้ำตาลที่มีปริมาณน้ำตาลซูโครสประมาณ 17 ถึง 35% โดยสามารถคั้นส่วนของน้ำตาลได้จากขานอ้อย (bagasse) ส่วนที่ถูกคั้นน้ำตาลออกสามารถนำมาใช้ทำกระดาษ พลาสติก เป็นเชื้อเพลิง และอาหารสัตว์ ส่วนกากน้ำตาล (molasses) ที่แยกออกจากน้ำตาลในระหว่างการผลิต สามารถนำไปหมักเป็นเหล้ารัม (rum) ได้อีกด้วย

อ้อยเป็นพืชชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นพืชที่ปลูกง่ายและเมื่อปลูกครั้งหนึ่งแล้วสามารถเก็บเกี่ยวได้หลายครั้ง อ้อยเป็นพืชที่ชอบอากาศร้อนและชุ่มชื้น ดังนั้นประเทศที่ปลูกอ้อย ซึ่งมีประมาณ 70 ประเทศจึงอยู่ในแถบร้อนและชุ่มชื้นในระหว่างเส้นรุ้งที่ 35 องศาเหนือ และ 35 องศาใต้ ประเทศที่นิยมปลูกอ้อยได้แก่ บราซิล คิวบา อินเดีย เป็นต้น



รูปที่ 2.3 อ้อย

ที่มา: <https://www.modernlessons.com/การปลูกอ้อย/>

2.3.1 ลักษณะทั่วไปของอ้อย

อ้อยเป็นไม้ล้มลุก มีความสูงเฉลี่ย 2 ถึง 5 เมตร มีลักษณะแตกกอแน่น ลำต้นสีม่วงแดงตั้งหรือมีโคนทอดเอน มีไขสีขาวปกคลุม ไม่แตกกิ่งก้าน ใบเดี่ยว ใบตั้งหรือทอดโค้ง ใบรูปใบหอกแกมรูปแถบขอบใบมีหนามเล็กๆหยาบ ดอกช่อ ออกที่ปลายยอด ช่อแยกแขนง รูปปิรามิด เปราะ ช่อดอกย่อยรูปใบหอกถึงรูปใบหอกแกมรูปขอบขนาน มีขนสีขาวปกคลุม ผลเป็นผลแบบผลธัญพืช แห้งและมีขนาดเล็ก

2.3.1.1 ราก

รากของอ้อยเป็นรากที่อยู่ใต้ดิน มีขนาดใหญ่กระจายทั่วลำต้น มีความยาวประมาณ 100 เซนติเมตร โดยรากของอ้อยนั้นจะแบ่งออกเป็น 2 ชุดด้วยกัน ทั้งรากของท่อนพันธุ์ ที่ใช้ลำเลียงน้ำ และรากอาหารจนกว่าหน่ออ่อนจะเติบโตและรากชนิดนี้จะหมดสภาพไปเอง ต่อไปก็คือรากของหน่อคือรากขนาดใหญ่ที่เจริญออกจากปุ่มรากของหน่อที่เติบโตแล้ว รากของอ้อยนั้นจะมีการเติบโตทดแทนกันอย่างสม่ำเสมอ

2.3.1.2 ลำต้น

ลำต้นขนาดใหญ่ของอ้อยนั้นจะประกอบไปด้วยข้อปล้องจำนวนมาก ปล้องเหล่านี้จะยาวหรือสั้นก็จะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำที่ได้รับ ยังมีปริมาณน้ำมาก ปล้องก็จะยาวและทำให้ลำต้นสูงใหญ่

2.3.1.3 รูปร่างของปล้อง

ปล้องมีรูปร่างแตกต่างกันหลายรูปทรงมากมายเช่น เป็นรูปทรงกระบอก (cylindrical) มัดข้าวตัม (tumescens) กลางคอด (bobbin-shaped) โคนใหญ่ (conoidal) โคนเล็ก (obconoidal) หรือโค้ง (curved)

2.3.1.4 ใบ

เหมือนใบข้าวที่ขนาดใหญ่ขึ้น ใบอ้อยจะมี 2 ส่วนด้วยกันคือ กาบใบและแผ่นใบ กาบใบคือส่วนที่โอบรอบลำต้นสลับซ้ายขวาไปมาจากต้นถึงปลายลำต้น แผ่นใบเป็นส่วนที่ถัดเข้าไปจากกาบใบจะมีแกนตรงกลางที่ทำให้แผ่นใบมีลักษณะแข็งตั้งตรงได้

2.3.1.5 ดอก

ดอกของอ้อยนั้นจะเป็นดอกเล็กๆที่ติดกันเป็นคู่ๆ แต่ในหนึ่งคู่ก็จะแยกออกเป็นดอกที่มีก้านและไม่มีก้าน แต่ละดอกจะมีขนสีขาวอยู่ที่รอบฐาน เมื่อดอกบาน ขนเหล่านี้ก็จะกางออกรอบๆ เป็นรัศมีเล็กๆ

2.3.1.6 ผล

ผลของอ้อยมีขนาดเล็กลงมาหลายเท่าและจะติดอยู่กับตัวดอกอย่างแน่นอนจะเรียกเมล็ดอ้อยว่า ฟัช หรือ ฟัฟฟ์ (fuzz หรือ fluff) และเมล็ดเหล่านี้ก็จะนำไปเพาะใหม่ต่อไป

2.3.2 การเจริญเติบโตของอ้อย

แบ่งออกได้เป็น 4 ระยะ ประกอบไปด้วย ระยะงอก (germination phase) ระยะแตกกอ (tillering phase) ระยะย่นปล้อง (stalk elongation phase) และระยะแก่และสุก (maturity and ripening phase)

2.3.2.1 ระยะงอก (Germination phase)

ระยะนี้เริ่มต้นตั้งแต่ปลุกจนกระทั่งหน่อโผล่พ้นดิน โดยจะใช้เวลาประมาณ 2 ถึง 3 สัปดาห์ ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่างเช่น พันธุ์ ความหนาของดินที่กลบท่อนพันธุ์และการปฏิบัติต่อท่อนพันธุ์ เป็นต้น หน่อที่เกิดจากตาของท่อนพันธุ์เรียกว่า หน่อแรก (primary shoot) หรือหน่อแม่ (mother shoot) จำนวนท่อนพันธุ์ที่งอกต่อไร่จะเป็นตัวกำหนดจำนวนกออ้อยในพื้นที่นั้น

2.3.2.2 ระยะแตกกอ (Tillering phase)

การแตกกอจะเริ่มจากราวๆ 1.5 เดือน หลังปลุก และ อาจนานถึง 2.5-4 เดือน การแตกกอเป็นกระบวนการทางสรีรวิทยาของแบบการทำซ้ำภายใต้พื้นดิน โดยแยกออกจากข้อตาที่เป็นหน่อแม่

โดยการแตกกออ้อย ให้มีจำนวนข้อที่เหมาะสม จะทำให้ได้ผลผลิตที่ดี โดยปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อ การแตกกอ มีหลากหลาย ได้แก่ ความชื้นในดิน แสง อุณหภูมิ และปุ๋ย

2.3.2.3 ระยะยาวปล้อง (Stalk elongation phase)

ระยะนี้เป็นระยะต่อเนื่องกับการแตกกอ อ้อยจะมีการเพิ่มความยาวและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของปล้องอย่างรวดเร็ว ทำให้อ้อยทั้งลำต้นเจริญเติบโตได้อย่างรวดเร็วด้วย โดยจะเริ่มตั้งแต่ อายุประมาณ 3-4 เดือน ถึงอายุประมาณ 7-8 เดือน ซึ่งหลังจากนั้นการเจริญเติบโตจะมีลดลง และจะเริ่มมีการสะสมน้ำตาลเพิ่มมากขึ้น

2.3.2.4 ระยะแก่และสุก (maturity and ripening phase)

เป็นระยะที่มีอัตราการเจริญเติบโตช้าลงมากเมื่อเปรียบเทียบกับระยะต่างๆข้างต้น เมื่อการเจริญเติบโตเริ่มช้าลง น้ำตาลที่จากที่ใบสร้างขึ้นโดยการสังเคราะห์แสงนั้นจะถูกใช้น้อยลง และมีเหลือสะสมในลำต้นมากขึ้น ซึ่งระยะนี้เป็นการเริ่มต้นของการสุกนั่นเอง การสะสมน้ำตาลนั้นจะเริ่มจากส่วนโคนไปหาปลาย ดังนั้นส่วนโคนจึงมีความหวานมากกว่าส่วนปลาย การสะสมน้ำตาลจะมีมากขึ้นตามลำดับ จนกระทั่งทุกส่วนมีความหวานใกล้เคียงกันเรียกว่า สุก

2.3.3 การนำไปใช้ประโยชน์

อ้อยสามารถนำมาใช้ประกอบอาหารได้เช่น น้ำอ้อย การนำไปทำเป็นไอศกรีม เป็นต้น ใช้เป็นอาหารสัตว์ ใบ ยอดและลำต้นที่ยังอ่อน สามารถนำไปเป็นอาหารสัตว์ได้ ใช้เป็นวัตถุดิบหรือบำรุงดิน

2.4 กากชานอ้อย (Sugarcane Bagasse)

กากชานอ้อยเป็นผลิตภัณฑ์เหลือใช้ที่ไม่มีประโยชน์จากการหีบน้ำตาลจากอ้อยจากโรงงาน น้ำตาลในภาคอุตสาหกรรม มีลักษณะเป็นเส้นใย มีเปลือกแข็งและมีความชื้นสูง



รูปที่ 2.4 กากชานอ้อย

ที่มา: <https://www3.rdi.ku.ac.th/?p=26558>

2.4.1 องค์ประกอบทางเคมีของกากชานอ้อย

1. เซลลูโลส ประมาณ 45-55%
2. เฮมิเซลลูโลส ประมาณ 20-25%
3. ลิกนิน ประมาณ 18-24%
4. ซีไธ่่า ประมาณ 1-4%
5. อื่นๆ ประมาณ <1%

2.4.2 การนำไปใช้ประโยชน์

กากชานอ้อยถูกนำมาใช้ประโยชน์หลายด้านเช่น เป็นแหล่งเชื้อเพลิงในภาคอุตสาหกรรมทั้งในรูปแบบก้อนและอัดเม็ด ใช้ผลิตเอทานอลในภาคอุตสาหกรรมเพื่อลดต้นทุน นอกจากนี้สามารถผลิตเป็นเยื่อกระดาษและแปรรูปให้เป็นไม้อัดได้

2.5 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล (Biomass) เป็นแหล่งเชื้อเพลิงที่มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่สมัยดึกดำบรรพ์ เช่น การนำเศษกิ่งไม้แห้งมาก่อเป็นกองแล้วจุดไฟเพื่อให้ความร้อนและแสงสว่างของมนุษย์ในสมัยที่ไม่มีพลังงานไฟฟ้า เป็นต้น ซึ่งเศษกิ่งไม้แห้งนี้ถือเป็นเชื้อเพลิงชีวมวลชนิดหนึ่ง ชีวมวลนั้นยังนับเป็นพลังงานหมุนเวียนชนิดหนึ่งด้วยเนื่องจากเชื้อเพลิงชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถหาได้และเกิดทดแทนขึ้นในธรรมชาติและสิ่งแวดล้อมเป็นวัฏจักรไปเรื่อยๆ

จุดเด่นของการใช้เชื้อเพลิงชีวมวลคือเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถหาได้ง่ายโดยมีอยู่ทั่วไปในท้องถิ่นนั้นๆ และการแปรรูปเชื้อเพลิงชีวมวลมาเป็นพลังงานมีต้นทุนที่ไม่สูง เช่น ในพื้นที่ชนบทบางพื้นที่ได้นำไม้พินมาใช้เพื่อเป็นแหล่งความร้อนสำหรับประกอบอาหารหรือในพื้นที่ที่ต้องการใช้ไฟฟ้าก็สามารถนำเชื้อเพลิงชีวมวลที่สามารถหาได้รอบๆ พื้นที่นั้นมาเป็นเชื้อเพลิงขั้นต้นสำหรับกระบวนการผลิตไฟฟ้าได้เช่นกัน

2.5.1 ประเภทของชีวมวล

ประเภทของชีวมวลถูกแบ่งได้เป็น 6 ประเภทตามแหล่งกำเนิดของชีวมวลประกอบด้วย

2.5.1.1 ชีวมวลที่เกิดจากการเพาะปลูก

ซึ่งชีวมวลประเภทนี้มีการปลูกขึ้นมาแล้วเหลือจากใช้ในจุดประสงค์หลักของการปลูกเช่น ปลูกเพื่อเป็นอาหารแก่คนหรือสัตว์ หรือปลูกขึ้นมาเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวมวลโดยตรง ชีวมวลประเภทนี้ เช่น ปาล์มน้ำมัน ข้าวโพด ถั่วเหลืองและมันสำปะหลัง เป็นต้น

2.5.1.2 ชีวมวลที่เกิดขึ้นหลังการเกิดไฟไหม้ป่า

ชีวมวลชนิดนี้จะเกิดขึ้นหลังมีการเกิดไฟไหม้ป่าที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติเป็นประจำ โดยชีวมวลประเภทนี้ส่วนใหญ่เป็นพวกเศษกิ่งไม้และลำต้น ของต้นไม้ที่หลงเหลือจากไฟไหม้ป่า

2.5.1.3 ชีวมวลที่เกิดขึ้นจากของเสียทางการเกษตร

ชีวมวลประเภทนี้จะเกิดขึ้นระหว่างการเก็บเกี่ยวและการแปรรูปพืชผลทางการเกษตร เช่น แกลบ ฟางข้าว กะลาปาล์มและ กาบ

2.5.1.4 ชีวมวลที่เกิดขึ้นในป่าและอุตสาหกรรมป่าไม้

ชีวมวลประเภทนี้สามารถหาได้ในป่าเช่น เศษใบไม้ กิ่งไม้ที่หักจากต้นไม้ ต้นไม้ที่ตายไปแล้ว หรือแม้กระทั่งของเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรมการแปรรูปไม้เช่น ขี้เลื่อยและ ปีกไม้ เป็นต้น

2.5.1.5 ชีวมวลจากมูลสัตว์

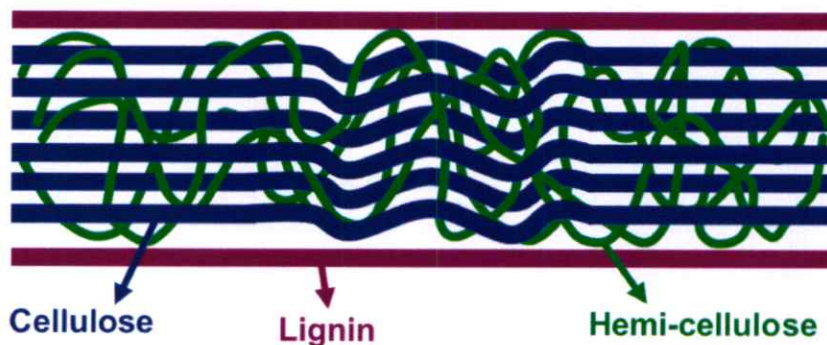
ชีวมวลประเภทนี้เป็นสิ่งปฏิกูลเกิดจากการขับถ่ายของสัตว์เช่น มูลวัว มูลแพะ มูลไก่ เป็นต้น ซึ่งชีวมวลเหล่านี้จะมีความชื้นที่สูงมาก

2.5.1.6 ชีวมวลจากขยะชุมชน

ชีวมวลประเภทนี้คือขยะที่ถูกทิ้งในแต่ละวัน ซึ่งสามารถเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ขยะชุมชน (Municipal Solid Waste)

2.5.2 ลิกโนเซลลูโลส (Lignocellulose)

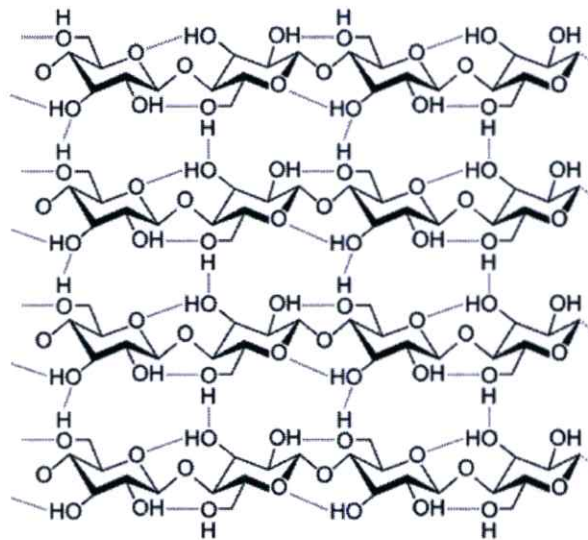
ลิกโนเซลลูโลสมีองค์ประกอบจากพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิดได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนิน องค์ประกอบเหล่านี้เป็นโครงสร้างซึ่งเรียกว่า microfibrils จัดอยู่ในกลุ่ม macrofibrils ที่ก่อให้เกิดโครงสร้างเสถียรภาพของผนังเซลล์พืช โดยแสดงลักษณะของโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 องค์ประกอบหลักของลิกโนเซลลูโลส [2]

2.5.2.1 เซลลูโลส (Cellulose)

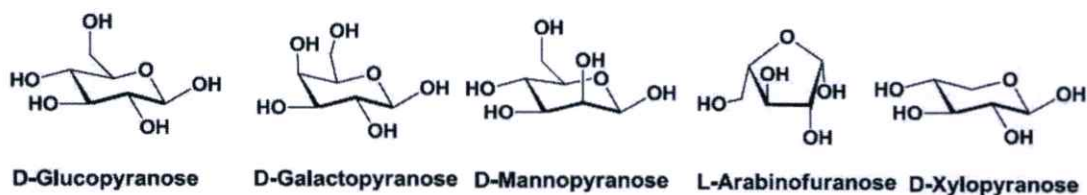
เซลลูโลสมีสูตรทางเคมีคือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ เป็นโครงสร้างพอลิเมอร์ชีวภาพที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติประกอบด้วยสารคาร์โบไฮเดรตประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ (Polysaccharide) ชนิดโฮโมพอลิแซ็กคาไรด์ (Homopolysaccharide) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง สำหรับโครงสร้างของเซลลูโลสประกอบด้วยโมเลกุลของกลูโคส (Glucose) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) เป็นหมู่หลักถูกเรียงต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิก (Glycosidic bond) ที่ตำแหน่งบิต้า-1,4 (β 1-4 glycosidic bond) ได้เป็นสายยาวที่ประกอบด้วยโมเลกุลของกลูโคสกว่า 1,000 -10,000 โมเลกุลที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ โดยเซลลูโลสจะมีหน่วยซ้ำที่เรียกว่าเซลโลไบโอส (Cellobiose) และทุกๆหน่วยที่สองของกลูโคสที่ต่อกันในโมเลกุลของเซลลูโลสจะสามารถหมุนได้ 180 องศา เกิดเป็นพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลกลูโคส ทำให้เซลลูโลสมีความแข็งแรง มีอุณหภูมิการหลอมตัวสูงและไม่สามารถละลายได้ในสารละลายอินทรีย์ทั่วไป



รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส [15]

2.5.2.2 เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose)

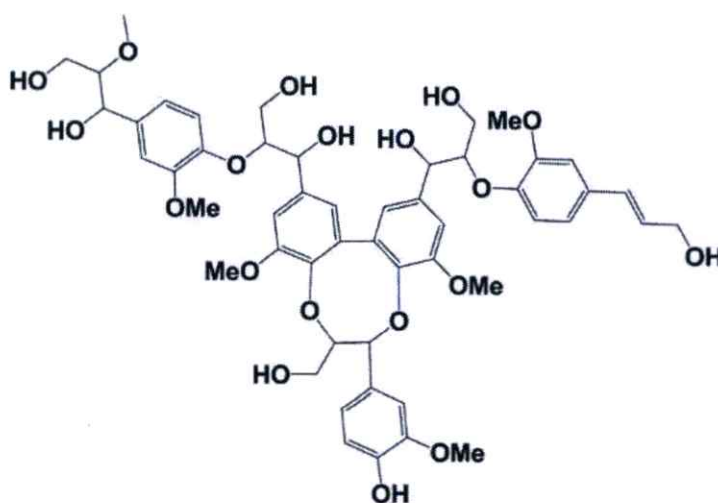
เฮมิเซลลูโลสเป็นคาร์โบไฮเดรตประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ในโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลสเป็นเฮเทอโรโพลีแซ็กคาไรด์ (Heteropolysaccharide) ที่ประกอบด้วยน้ำตาลหลายชนิด มีน้ำตาลไซโลส (xylose) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิก (glycosidic bond) ที่ตำแหน่งบิต้า 1-4 (β 1-4 glycosidic bond) เป็นโซ่หลัก อาจมีน้ำตาลแมนโนส (mannose) กาแลกโทส (galactose) หรือกลูโคส (glucose) มาต่อกันเป็นโซ่หลักด้วยและมีน้ำตาลชนิดอื่นมาต่อกันเป็นโซ่สาขาหรือโซ่แขนง ได้แก่ น้ำตาลอะราบินโนส (arabinose) กรดกลูคูโรนิก (glucuronic acid) เป็นต้น



รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลส [15]

2.5.2.3 ลิกนิน (Lignin)

ลิกนินมีสูตรโมเลกุลทางเคมีคือ $C_{10}H_{12}O_4$ เป็นสารประกอบระหว่างคาร์บอน ไฮโดรเจนและออกซิเจนรวมกันเป็นหน่วยย่อยหลายชนิด จนกลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ลิกนินมีสมบัติไม่ละลายน้ำ ไม่ยืดหยุ่นแต่มีความแข็งแรงทนทานสูง โดยลิกนิน เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเป็นสารประกอบที่มีอยู่ในผนังเซลล์พืชชั้นสูง (ทั้งพืชใบเลี้ยงเดี่ยวและพืชใบเลี้ยงคู่) เช่น ลำต้น หน่อกิ่ง ฟางข้าวสาธิต แกนผักข้าวโพด ฯลฯ ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันขึ้นกับชนิดและอายุของพืช นอกจากนี้ลิกนินยังมีโครงสร้างเป็นร่างแหเพื่อทำหน้าที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสให้ติดกันภายในผนังเซลล์ ทำให้โครงสร้างพืชมีความแข็งแรงทนทานสูงนั่นเอง ลิกนินเป็นสารประกอบที่มีอยู่ในเซลล์พืชประมาณ 20 ถึง 30 % ลิกนินมีหน้าที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสให้ติดกันเพื่อเพิ่มความแข็งแรงแล้ว นอกจากนี้ยังช่วยลดการระเหยของน้ำที่อยู่ระหว่างเนื้อเยื่อไซเลมและผนังเซลล์ ป้องกันการถูกทำลายเนื้อเยื่อของพืชจากจุลินทรีย์ได้ด้วย ลิกนินยังเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในเนื้อไม้ โดยเฉพาะไม้ยืนต้น ซึ่งจะช่วยให้ต้นไม้มีความแข็งแรงและทำให้ผนังเซลล์กันน้ำและมีสมบัติป้องกันโรคได้



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของลิกนิน [15]

2.5.2.4 องค์ประกอบอื่นๆ

องค์ประกอบอื่นๆเพิ่มเติมในชีวมวลยกตัวอย่างเช่นแป้ง โปรตีน และสารอื่นๆ (สารอินทรีย์และอนินทรีย์) เป็นต้น

1. แป้ง (Starch)

แป้งมีโครงสร้างเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ (Macromolecule) ประกอบด้วยพอลิเมอร์ซึ่งมีหน่วยซ้ำของแอลฟาดีกลูโคส (α -D-glucose units) จำนวน 2 ชนิดคือ อะไมโลส (Amylose) และอะไมโลเพคติน (Amylopectin) อะไมโลสเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นของกลูโคสซึ่งเชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟาที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 และ 4 (α -1,4-linked D-glucose) มีกิ่งก้านปริมาณน้อย โดยทั่วไปอะไมโลสประกอบด้วยหน่วยซ้ำของกลูโคสประมาณ 200 ถึง 20,000 หน่วยและมีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 1×10^5 ถึง 2×10^6 ดาลตัน โมเลกุลของอะไมโลสฟอร์มเกลียวเดี่ยว (Single helix) และพบอะไมโลเพคตินในแกรนูลสตาร์ช โดยอะไมโลเพคตินเป็นพอลิเมอร์โซ่กิ่งซึ่งประกอบด้วยโซ่หลักที่มีกลูโคสเชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟาที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 และ 4 และโซ่กิ่งที่เชื่อมต่อกับโซ่หลักด้วยพันธะแอลฟาที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 และ 6 (α -1,6-linked D-glucose) โดยทั่วไปโซ่กิ่งจะแตกออกมาทุกๆ หน่วยซ้ำของกลูโคสจำนวน 22-70 หน่วย อะไมโลเพคตินมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 4×10^7 ถึง 4×10^8 ดาลตัน และประกอบด้วยหน่วยซ้ำของกลูโคสมากถึง 200,000 หน่วย

2. โปรตีน (Protein)

โปรตีนเป็นสารประกอบชีวเคมี โครงสร้างประกอบด้วยพอลิเพปไทด์หนึ่งสายหรือมากกว่าสามารถพับกันเป็นรูปทรงกลมหรือเส้นใยได้ มีพอลิเพปไทด์เป็นพอลิเมอร์สายเดี่ยวที่เป็นเส้นตรงของกรดอะมิโนที่เชื่อมเข้ากันด้วยพันธะเพปไทด์ระหว่างหมู่คาร์บอกซิลและหมู่อะมิโนของกรดอะมิโนเหลือค้างที่อยู่ติดกัน

3. สารอื่นๆ (สารอินทรีย์และอนินทรีย์)

ปริมาณของสารประกอบอินทรีย์อื่นๆมีหลากหลายได้แก่ กลีเซอรอลและซูโครสในอ้อย ต้นปืท ตัวอย่างอื่นๆเช่น อัลคาลอยด์ รงควัตถุ เทอร์ปีน และซีผึ้ง สารเหล่านี้ถูกพบได้ในปริมาณน้อยแต่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อได้ สารชีวมวลนั้นประกอบไปด้วยสารประกอบอินทรีย์โมเลกุลขนาดใหญ่ นอกจากนี้ยังประกอบไปด้วยสารอนินทรีย์เช่น ซีลีไฟท์ ธาตุโลหะพื้นฐานได้แก่ แคลเซียม โพแทสเซียม ฟอสฟอรัส แมกนีเซียม ซิลิกอน อลูมิเนียม เหล็กและโซเดียม โดยปริมาณมากน้อยที่พบขึ้นกับชีวมวลแต่ละประเภท

2.5.3 การเปลี่ยนแปลงและการนำไปใช้ประโยชน์ของชีวมวล

2.5.3.1 การเปลี่ยนแปลงทางเคมี

การเปลี่ยนแปลงทางเคมีชีวมวลยกตัวอย่างเช่น การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน การแยกสลายทางความร้อน การไฮโดรไลซิส เพื่อเปลี่ยนแปลงคุณลักษณะและสมบัติบางประการของชีวมวลสำหรับการประยุกต์ใช้งานเพื่อเกิดประโยชน์สูงสุด

2.5.3.2 การเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพ การเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพของชีวมวลยกตัวอย่างเช่น การย่อยสลายชีวมวลแบบใช้และไม่ใช้ออกซิเจน การหมัก หรือการใช้เอนไซม์จากแบคทีเรียเพื่อการเกิดไฮโดรไลซิสกับชีวมวล

2.6 ต้นสบู่ดำ (*Jatropha curcas*)

ต้นสบู่ดำ (*Jatropha curcas*) เป็นพืชในวงศ์ Euphorbiaceae มีลักษณะเป็นไม้ยืนต้น สูงประมาณ 2-7 เมตร ทรงพุ่มกว้างประมาณ 2-3 เมตร มีลำต้นที่เกลี้ยงเป็นไม้เนื้ออ่อน รูปใบเดี่ยวรูปไข่ มีความกว้างหรือค่อนข้างกลม มีการจัดเรียงแบบสลับ โคนใบเว้ารูปหัวใจ ปลายใบแหลม ขอบใบเรียบหรือหยักเว้า 3-5 หยัก ออกดอกเป็นช่อ โดยช่อประกอบด้วยดอกตัวผู้และดอกตัวเมียในช่อดอกเดียวกัน โดยมีอัตราส่วนดอกตัวผู้ต่อดอกตัวเมียประมาณ 7:1 เมื่อติดผลจะได้ผลลักษณะกลมรีเล็กน้อย สำหรับผลมีความกว้างประมาณ 2-3 เซนติเมตร ความยาวประมาณ 2.5-3.5 เซนติเมตร มี 3 พู พูละ 1 เมล็ด เมล็ดของต้นสบู่ดำมีความกว้างประมาณ 1 เซนติเมตร ความยาวประมาณ 2 เซนติเมตร ของเหลวที่เป็นน้ำมันสบู่ดำที่ได้มาจากส่วนของเมล็ด มีลักษณะเป็นเปลือกนอกสีดำ ซึ่งสมัยก่อนได้นำน้ำมันสบู่ดำนี้มาเป็นวัตถุดิบในการผลิตสบู่ จึงเป็นที่มาที่เรียกว่า ต้นสบู่ดำ



รูปที่ 2.9 ต้นสบู่ดำ

ที่มา : https://en.wikipedia.org/wiki/Jatropha_curcas

เมล็ดสบู่ดำมีสัดส่วนของน้ำมันมีปริมาณสูงถึง 40% ภายในน้ำมันสบู่ดำประกอบด้วยกรดไขมันที่มีคาร์บอนห่วงโซ่สายยาว เช่น กรดไลโนเลอิก กรดโอเลอิก กรดพาล์มมิติก กรดสเตียริก เป็นต้น น้ำมันสบู่ดำมีค่าจุดวาบไฟ และค่าความหนืดทางจลศาสตร์ที่สูง การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมัน

สบู่ดำให้เหมาะสมสำหรับการใช้งาน ในปัจจุบันจึงเริ่มใช้น้ำมันจากสบู่ดำเพื่อทดแทนเป็นน้ำมันไบโอดีเซลมากขึ้นด้วยกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Trans-esterification)

ลักษณะทั่วไปของต้นสบู่ดำประกอบไปด้วย ดอก ผลและเมล็ด ส่วนของดอกสามารถออกดอกเป็นช่อกระจุก มีส่วนของข้อส่วนปลายของยอดขนาดดอกเล็กสีเหลืองมีกลิ่นหอมอ่อนๆ มีดอกตัวผู้จำนวนมากและดอกตัวเมียจำนวนน้อยอยู่บนต้นเดียวกัน ผลและเมล็ดมีสารไฮโดรไซยานิก (HCN) เมล็ดสบู่ดำมีสารพิษเรียกว่าเคอซิน (Curcin) หากบริโภคแล้วทำให้เกิดอาการท้องเดินเหมือนสลอดเมื่อติดผลแล้วมีสีเขียวอ่อนเกลี้ยงเกล่าเป็นช่อพวงมีหลายผล เวลาผลสุกแก่จัดจะมีสีเหลืองคล้ายลูกจันทร์ รูปผลมีลักษณะทรงกลมขนาดปานกลาง เปลือกหนาปานกลาง

2.6.1 การสกัดน้ำมันจากกากสบู่ดำ

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

2.6.1.1 การสกัดในห้องปฏิบัติการ

การสกัดในห้องปฏิบัติการโดยใช้วิธีบดให้ละเอียด แล้วสกัดด้วยตัวทำละลายปิโตรเลียมอีเทอร์ จะได้น้ำมัน 34.96% จากเมล็ดรวมเปลือกและ 54.68% จากเนื้อเมล็ด

2.6.1.2 การสกัดด้วยระบบไฮดรอลิก

ได้น้ำมันประมาณ 25 ถึง 30% มีน้ำมันตกค้างในกาก 10 ถึง 15%

2.6.1.3 การสกัดด้วยระบบอัดเกลียว

ได้น้ำมันประมาณ 25 ถึง 30% มีน้ำมันตกค้างในกาก 10-15%

2.6.2 การนำไปใช้ประโยชน์

1. ผลสามารถนำมาใช้รับประทานเป็นยาถ่ายพยาธิ ยาแก้บิด ยาแก้ท้องเสีย เป็นต้น
2. เมล็ดสามารถใช้รักษาตับอักเสบหรือแก่น้ำเหลืองเสียได้
3. ยางสามารถนำมาทาบริเวณที่คันจะช่วยลดอาการคัน ช่วยสมานแผล รักษาแผลน้ำร้อนลวกและต่อต้านเชื้อรา
4. ส่วนของใบสามารถนำมาใช้ช่วยสมานแผล รักษาแผลเรื้อรัง ทารักษาฝี ลดอาการอักเสบ แก้อาการปวดบวม
5. เมล็ดสามารถนำมาผลิตเป็นน้ำมันสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลได้ดี โดยเฉพาะกับเครื่องยนต์ที่มีความเร็วรอบต่ำ

6. ส่วนของกากเมล็ดสามารถนำมาใช้ทำเป็นเชื้อเพลิงให้กับเครื่องสเตอร์ไบน์ (Steam turbine) สำหรับเครื่องกำเนิดไฟฟ้าได้

2.7 น้ำมันสบู่ดำ (Jatropha oil)

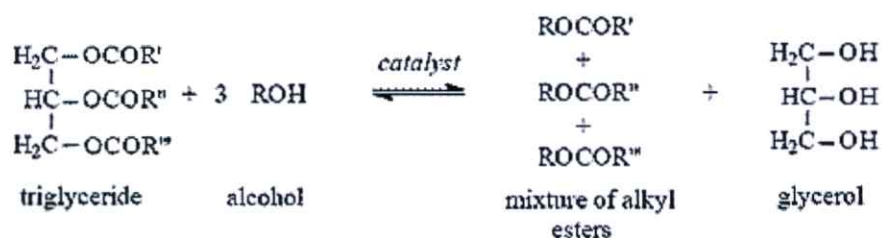
น้ำมันสบู่ดำเป็นส่วนหนึ่งของเหลวที่สกัดจากเมล็ดสบู่ดำด้วยกรรมวิธีที่แตกต่างกัน ส่วนของน้ำมันที่ได้มีคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมาก มีจุดเยือกแข็งประมาณ -7 องศาเซลเซียส สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้ดีกับเครื่องยนต์ที่ต้องใช้งานในสภาพแวดล้อมที่เย็นจัด โดยทั่วไปแล้ววิธีการหีบน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำที่นิยมคือ ใช้เครื่องชนิดอัดสกรู โดยเมล็ดแห้งประมาณ 4 กิโลกรัมจะหีบน้ำมันได้ 1 ลิตร เมื่อหีบเสร็จแล้วจะต้องปล่อยให้ น้ำมันสบู่ดำตกตะกอนประมาณ 1-2 วัน เมื่อครบกำหนดให้กรองให้สะอาด ส่วนของน้ำมันที่ได้สามารถนำมาใส่เครื่องยนต์ดีเซลรอบต่ำได้ทันที เช่น รถไถเดินตาม รถอีแต่น เครื่องสูบน้ำ แต่ยังไม่สามารถใช้งานได้โดยตรงกับเครื่องยนต์หมุนเร็ว ซึ่งต้องนำน้ำมันสบู่ดำที่ได้จากการหีบน้ำมันไปผ่านการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (trans-esterification) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างน้ำมันกับแอลกอฮอล์ จะได้ผลผลิตที่เป็นเอสเตอร์และกลีเซอรอล แล้วแยกส่วนเอสเตอร์นำไปใช้โดยตรงหรือผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 2.10 น้ำมันสบู่ดำ

การนำไปประยุกต์ใช้งานของน้ำมันสบู่ดำ ส่วนมากถูกใช้งานเป็นน้ำมันไบโอดีเซลทดแทน โดยผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพื่อใช้งานได้ดีกับเครื่องยนต์ดีเซลที่มีความเร็วรอบสูง น้ำมันสบู่ดำมีจุดเด่นคือใช้งานง่าย กล่าวคือสามารถใช้งานได้โดยตรงกับเครื่องยนต์ที่มีความเร็วรอบต่ำและความเร็วรอบสูง โดยมีขั้นตอนที่ไม่ซับซ้อน นอกจากการนำไปเปลี่ยนสภาพด้วยการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแล้ว น้ำมันสบู่ดำสามารถนำมาใช้ได้โดยตรง โดยนำน้ำมันที่ได้จากการหีบมาผ่านกระบวนการกำจัดออกซิเจนโดยใช้ไฮโดรเจนให้กลายเป็นน้ำมันกรีนดีเซล (Green diesel) กล่าวคือเป็นการเปลี่ยนรูปจากโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ด้วยการกำจัดออกซิเจนจากการใช้

ไฮโดรเจนเพื่อเปลี่ยนรูปผลิตภัณฑ์ให้กลายเป็นน้ำมันที่มีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนในช่วง C₁₆-C₁₈



รูปที่ 2.11 ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ในองค์ประกอบของน้ำมัน

ที่มา : http://www.barascientific.com/article/Biodiesel2/biodiesel_2.php

โดยทั่วไปองค์ประกอบของน้ำมันสบู่ดำประกอบด้วยโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ ในโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์จะประกอบด้วยกรดไขมัน (Fatty acid) ถูกแบ่งเป็น 2 ประเภทได้แก่ กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid) คิดเป็นสัดส่วนทั้งหมดประมาณ 78% ประกอบด้วย กรดโอเลอิก (Oleic acid) ประมาณ 51% กับกรดไลโนเลอิก (Linoleic Acid) ประมาณ 37% และ กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid) คิดเป็นสัดส่วนประมาณ 22% ประกอบด้วยกรดปาล์มิติก (Palmitic acid) ประมาณ 15% และกรดสเตียริก (Stearic acid) ประมาณ 7% โดยกรดไขมันแต่ละชนิดสามารถจำแนกเป็นรายละเอียดดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันของน้ำมันสบู่ดำ (Jatropha oil) และน้ำมันชนิดอื่นๆ

วัตถุดิบ	เลขไอโอดีน	องค์ประกอบ (%)						
		C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 18:3
		ลิวอิก	ไมริสติก	ปาล์มิติก	สเตียริก	โอเลอิก	ไลโนเลอิก	ไลโนเลอิก
ปาล์ม	14.1-21.0	ND-0.5	0.5-2.0	39.3-47.5	3.5-6.0	36.0-44.0	9.0-12.0	ND-0.5
มะพร้าว	6.3-10.6	45.1-53.2	16.8-21.0	7.5-10.2	2.0-4.0	5.0-10.0	1.0-2.5	ND
ถั่วลิสง	56-107	ND-0.1	ND-0.1	8.0-14.0	1.0-4.5	35.0-67.0	13.0-43.0	ND-0.3
ถั่วเหลือง	124-139	ND-0.1	ND-0.2	8.0-13.5	2.0-5.4	17.7-28.0	49.8-59.0	5.0-11.0
สบู่ดำ	101	ND	ND	14.9	6.0	51.2	37.4	ND

ที่มา : http://digi.library.tu.ac.th/thesis/en/0232/10CHAPTER_2.pdf

จากตารางที่ 2.1 แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวของน้ำมันแต่ละชนิด ยังมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวมาก ค่าเลขไอโอดีน (Iodine number) เป็นตัวเลขที่บ่งบอกถึงคุณภาพและความเหมาะสมสำหรับการใช้งานของน้ำมัน ยังมีค่าเลขไอโอดีนสูงน้ำมันจะมีความเสถียรต่ำ เนื่องจากมีความหนืด ความเป็นกรดและมีส่วนประกอบของออกซิเจนมาก ในทางกลับกันน้ำมันที่มีค่าเลขไอโอดีนต่ำน้ำมันจะมีความเสถียรสูง เนื่องจากมีความหนืด ความเป็นกรดและองค์ประกอบออกซิเจน

ต่ำ จากตารางที่ 2.1 จะเห็นอีกว่าน้ำมันจากสบู่ดำมีเลขไอโอดีนประมาณ 101 เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันประเภทอื่นพบว่าน้ำมันสบู่ดำมีความเสถียรที่ต่ำมากกว่าน้ำมันปาล์มและน้ำมันมะพร้าวที่มีเลขไอโอดีนน้อยกว่า

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของน้ำมันสบู่ดำ น้ำมันดีเซล และมาตรฐานน้ำมันดีเซลหมุนช้า

ข้อกำหนด	น้ำมันดีเซล	น้ำมันสบู่ดำ	มาตรฐานน้ำมันดีเซล หมุนช้า
1. ความหนาแน่นที่ 30°C (g/cc)	0.845	0.94	-
2. ดัชนีซีเทน	53	41	>45
3. ความหนืด (cst) ที่ 40°C	3.5	35.46	<8
4. จุดวาบไฟ (°C)	65	270	>52
5. จุดติดไฟ (°C)	74	320	-
6. ค่าความร้อนเชื้อเพลิง (kj/kg)	45200	40080	-

ที่มา : วิชัย กนกพิทยาทรและอุดมชัย จินะดิษฐ์, 2549

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบคุณสมบัติและค่าความร้อนของพืชที่สามารถใช้ผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ

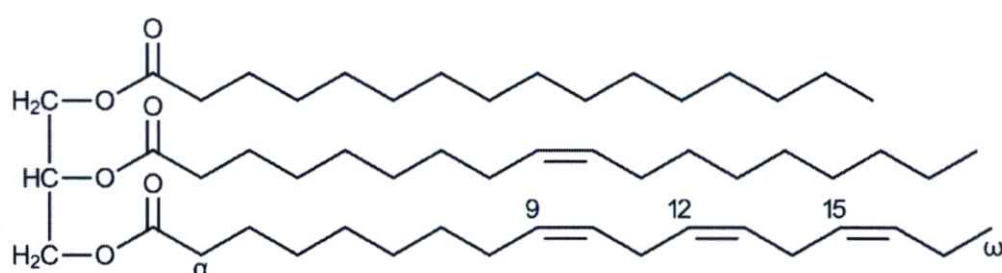
ชนิด	ความถ่วงจำเพาะ (g/ml)	ความหนืด (cSt)	ค่าความร้อน (kj/kg)
ถั่วเหลือง	0.918	57.2	39350
ทานตะวัน	0.918	60.0	39490
มะพร้าว	0.915	51.9	37540
ถั่วลิสง	0.914	67.1	39470
ปาล์ม	0.898	88.6	39550
เมล็ดในปาล์ม	0.904	66.3	39720
เมล็ดในสบู่ดำ	0.915	36.9	39000
น้ำมันดีเซล	0.845	3.8	46800

ที่มา : กลุ่มสื่อส่งเสริมการเกษตร, 2547

จากตารางที่ 2.3 พบว่าค่าความร้อนจะแปรผกผันกับค่าความหนืดของน้ำมัน รวมถึงองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันแต่ละชนิด น้ำมันดีเซลมีความหนืดต่ำ เนื่องจากภายในองค์ประกอบของน้ำมันดีเซลประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนอัลเคนช่วง $C_{16}-C_{18}$ ไม่มีองค์ประกอบจากกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวที่มีออกซิเจนและพันธะคู่ภายในโครงสร้าง นอกจากนี้ $C_{16}-C_{18}$ มีขนาดโครงสร้างที่เล็กกว่าทำให้ประสิทธิภาพในการเผาไหม้มีค่าความร้อนที่สูงกว่า นอกจากนี้จะพบว่าน้ำมันจากสบู่ดำมีค่าความหนืดที่ต่ำมากกว่าน้ำมันชนิดอื่น สามารถเปลี่ยนโครงสร้างหรือองค์ประกอบทางเคมีให้อยู่ในรูปของเชื้อเพลิงที่คล้ายกับน้ำมันดีเซลได้ไม่ยาก

2.7.1 ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride)

ไตรกลีเซอไรด์หรือไตรเอซิลกลีเซอรอล (Triacylglycerol) เป็นไขมันที่ประกอบด้วยกรดไขมันสามโมเลกุลรวมตัวกับกลีเซอรอลหนึ่งโมเลกุล กรดไขมันที่มาประกอบเป็นไตรกลีเซอไรด์นั้น อาจจะเป็นกรดไขมันชนิดเดียวกัน เช่น ไตรสเตียรีน มีกรดสเตียริกเป็นองค์ประกอบเท่านั้น หรือเป็นกรดไขมันคนละชนิด เช่น 1-พาล์มิทอสเตียรีน (1-Palmitostearin) หมายถึงไตรกลีเซอไรด์ที่กรดไขมันตัวแรกเป็นกรดพาล์มิติก ส่วนกรดไขมันตัวที่ 2 และ 3 เป็นกรดสเตียริก เป็นพลังงานสะสมในสัตว์ และใช้สะสมใต้ผิวหนังเพื่อรักษาอุณหภูมิของร่างกาย โดยสะสมในเซลล์ไขมัน (Adipocyte หรือ Fat cell) ในรูปเม็ดไขมัน หรืออยู่ในรูปไมเซลล์ (Micelle)



รูปที่ 2.12 ลักษณะโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมัน

ที่มา : <https://en.wikipedia.org/wiki/Triglyceride>

2.7.2 กรดไขมัน (Fatty acid)

กรดไขมันคือกรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) เป็นกรดอินทรีย์ ซึ่งโมเลกุลของกรดไขมันประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิล ($R-COOH$) ซึ่งแสดงความเป็นกรดต่ออยู่กับสายของไฮโดรคาร์บอน กรดไขมันมีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคู่ ประมาณ 4-24 อะตอม กรดไขมันเป็นลิพิด (Lipid) ซึ่งในธรรมชาติมักไม่พบกรดไขมันในรูปของกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) แต่พบกรดไขมันเป็นองค์ประกอบอยู่ในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) หรือไตรเอซิลกลีเซอรอล (Triacylglycerol) อยู่ในน้ำมัน (Oil) และไขมัน (Fat) ทั้งจากพืชและสัตว์

โดยทั่วไปแล้วขนาดโมเลกุลหรือน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์สามารถบอกได้ด้วยค่าซาฟอนนิฟิเคชัน (Saponification number) หากมีค่าซาฟอนนิฟิเคชันสูงแสดงว่า กรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบมีโมเลกุลขนาดเล็กและหากมีค่าซาฟอนนิฟิเคชันต่ำแสดงว่ากรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบมีโมเลกุลขนาดใหญ่ สำหรับจำนวนพันธะคู่บ่งชี้ได้ด้วยค่าไอโอดีน (Iodine number) หากมีค่าไอโอดีนสูงแสดงว่ามีจำนวนพันธะคู่มาก

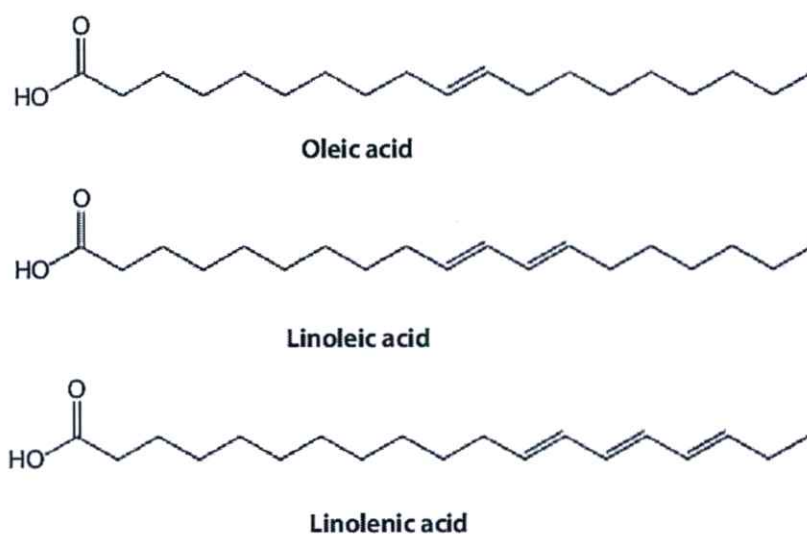
สำหรับค่าไอโอดีนนั้น หากกล่าวในเชิงขององค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันสบู่ดำที่กล่าวมาข้างต้น ค่าไอโอดีนสามารถบอกได้ถึงคุณภาพของน้ำมันสบู่ดำได้เช่นกัน กล่าวคือน้ำมันสบู่ดำที่มีค่าไอโอดีนสูงแสดงให้เห็นว่าน้ำมันมีความเสถียรต่ำ เพราะมีกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวมาก ในทางกลับกัน

น้ำมันสบู่ดำที่มีค่าไอโอดีนต่ำแสดงให้เห็นว่าน้ำมันมีความเสถียรสูงเพราะมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวน้อย กรดไขมันสามารถแบ่งประเภทได้ 2 ประเภทได้แก่ กรดไขมันไม่อิ่มตัวและกรดไขมันอิ่มตัว โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.7.2.1 กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid)

กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวหมายถึงกรดไขมัน (Fatty acid) ที่มีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนอะตอม ในโมเลกุล 1 พันธะ หรือมากกว่า มีจุดหลอมเหลว (Melting point) ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรดไขมันชนิดอิ่มตัว (Saturated fatty acid) ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากัน

ประเภทของกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวสามารถแบ่งประเภทได้ 2 ประเภทตามจำนวนของพันธะคู่ในโครงสร้างดังต่อไปนี้



รูปที่ 2.13 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของกรดไขมันไม่อิ่มตัวของกรดโอเลอิก กรดไลโนเลอิกและกรดไลโนเลนิก

ที่มา : https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-oleic-acid-linoleic-acid-and-linolenic-acid_fig5_318510402

1. กรดไขมันชนิดไม่อิ่มที่มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง (Mono-unsaturated fatty acid)

เป็นกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งได้แก่ กรดโอเลอิก (Oleic acid)

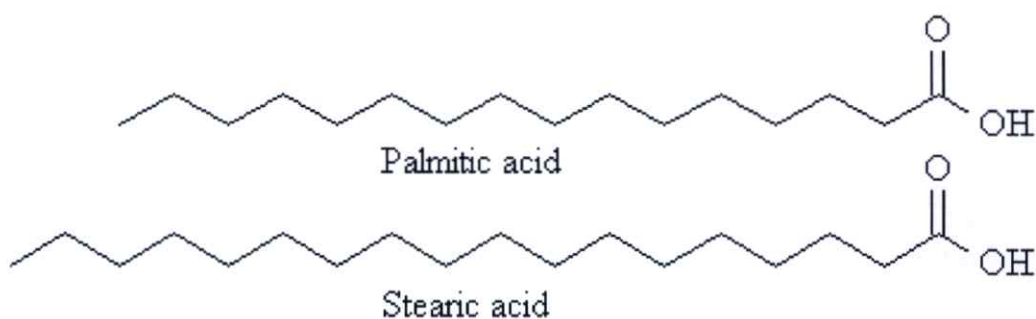
2. กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่หลายตำแหน่ง (Poly-unsaturated fatty acid)

เป็นกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป ยกตัวอย่างเช่นกรดไขมันชนิด

ไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งได้แก่ กรดลิโนเลอิก (linoleic acid) กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งได้แก่ กรดลิโนเลนิก (linolenic acid) กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 4 ตำแหน่งได้แก่ กรดอะราคิโดนิก (Arachidonic acid)

2.7.2.2 กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid)

กรดไขมันอิ่มตัวหมายถึงกรดไขมันที่พันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลเป็นพันธะเดี่ยว และไม่สามารถรับไฮโดรเจนได้อีก มีสูตรทั่วไปเป็น $C_nH_{2n}O_2$ มีความเสถียร ไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนทำให้ไม่เกิดการเหม็นหืนจากออกซิเจน (lipid oxidation) มีจุดหลอมเหลว (melting point) สูง เมื่อเปรียบเทียบกับกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid) ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากันตัวอย่างของกรดไขมันอิ่มตัวเช่น กรดลอริก (Laric acid) กรดไมริสติก (Myristic acid) กรดปาล์มิติก (Palmitic acid) กรดสเตียริก (Stearic acid) เป็นต้น



รูปที่ 2.14 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของกรดไขมันอิ่มตัวของกรดปาล์มิติกและกรดสเตียริก
ที่มา : <http://www.chem.latech.edu/~deddy/chem121/Lipids.htm>

2.8 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน (Oil Upgrading)

การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ที่ประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ที่ประกอบไปด้วยออกซิเจน โดยส่วนมากนิยมใช้ไฮโดรเจนสำหรับการปรับปรุง โดยไฮโดรเจนเข้าจับบริเวณพันธะคู่เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างให้กลายเป็นไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นพันธะเดี่ยว (Hydrogenated triglyceride) และมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาทางเคมีดังต่อไปนี้

2.8.1 การแตกสลายโดยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking)

เป็นการแตกโมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเปลี่ยนแปลงสารประกอบที่มีออกซิเจนอยู่ให้มีองค์ประกอบที่เล็กลงหรือแตกสลายสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ให้เล็กลง

2.8.2 ดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation)

เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ให้อยู่ในรูปของไฮโดรคาร์บอน ก๊าซคาร์บอนมอน

ออกไซด์ (CO) และน้ำ (H₂O) และเกิดการแตกสลายโครงสร้างให้อยู่ในรูปไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็ก (Lighter hydrocarbons) รวมถึงการเกิดไอโซเมอร์ (Isomerization)

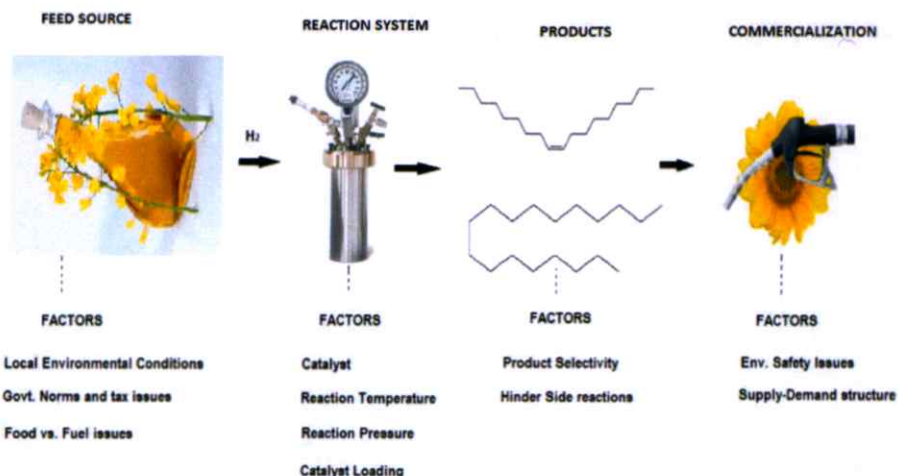
2.8.3 ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation)

เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ให้อยู่ในรูปของไฮโดรคาร์บอน ก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO₂) และเกิดการแตกสลายโครงสร้างให้อยู่ในรูปไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็ก (Lighter hydrocarbons) รวมถึงการเกิดไอโซเมอร์ (Isomerization) และการฟอร์มตัวเป็นโครงสร้างที่เป็นวงหรือโครงสร้างอะโรมาติก (Aromatic)

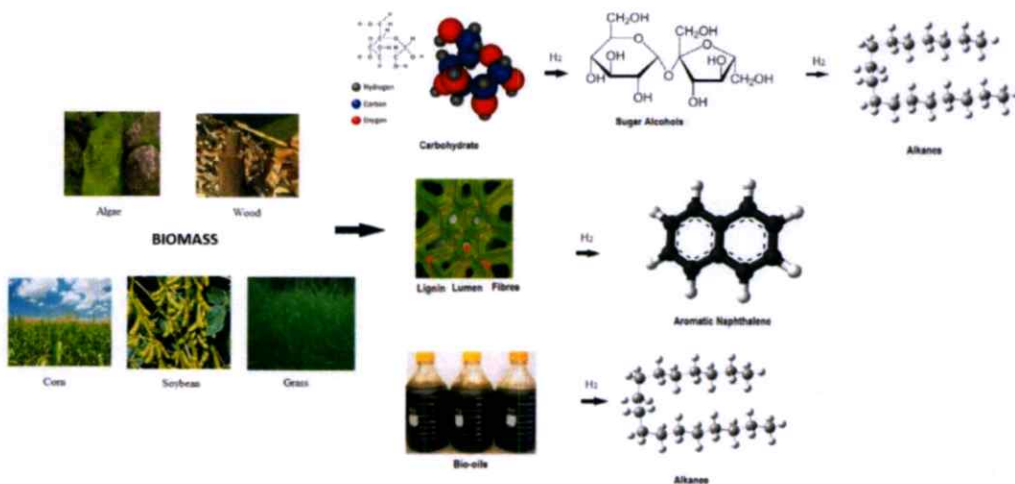
2.8.4 การกำจัดออกซิเจนโดยใช้ไฮโดรเจน (Hydrodeoxygenation)

เป็นการกำจัดออกซิเจนออกจากน้ำมันไตรกลีเซอไรด์โดยใช้ไฮโดรเจนในรูปของน้ำและเกิดการแตกสลายโครงสร้างกลายเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็ก รวมถึงการเกิดโครงสร้างของไอโซเมอร์

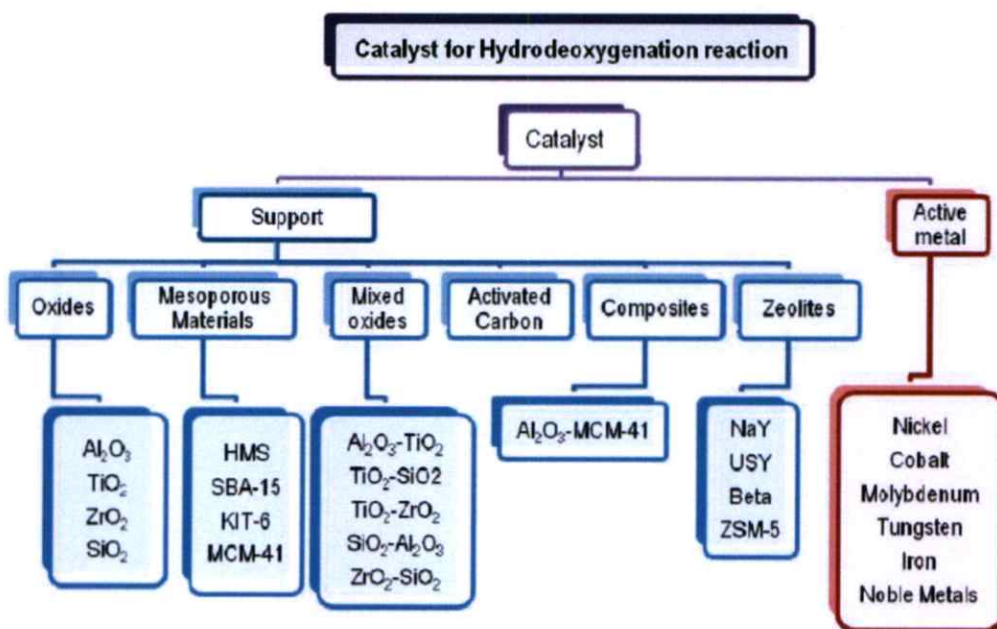
โดยใช้ทั่วไปการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันด้วยการใช้ไฮโดรเจน นิยมใช้อุณหภูมิระหว่าง 300-450 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 5-20 เมกะปาสคาล (หรือประมาณ 50-200 บาร์) ภายในระบบปิด โดยทั่วไปกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเดออกซิเจนชันระหว่างไฮโดรเจนกับน้ำมันที่ประกอบไปด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวเป็นส่วนมาก กลไกการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นจากโมเลกุลของไฮโดรเจนในกระบวนการจะเข้าบริเวณที่เป็นพันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวส่งผลทำให้มีพันธะเดี่ยวมากขึ้น เมื่อมีพันธะเดี่ยวมากขึ้นการแตกสลายโครงสร้างเพื่อให้เกิดพลังงานสามารถเกิดได้ง่ายขึ้น ส่งผลทำให้มีความเสถียรมากขึ้น โดยทั่วไปแล้วการไฮโดรเดออกซิเจนชันจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเร่งปฏิกิริยาของไฮโดรเจนให้เกิดการจับกับกรดไขมันไม่อิ่มตัวของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันได้ว่องไวและมีประสิทธิภาพมากขึ้นยกตัวอย่างเช่น นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) หรือ โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (MoS₂)



รูปที่ 2.15 แนวทางการเปลี่ยนองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชได้ด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [3]



รูปที่ 2.16 แหล่งวัตถุดิบสำหรับเปลี่ยนเป็นพลังงานเชื้อเพลิงด้วยการไฮโดรต็อกซิเจเนชัน [3]



รูปที่ 2.17 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับที่สามารถใช้ในการไฮโดรต็อกซิเจเนชัน [3]

โดยทั่วไปแล้วการไฮโดรต็อกซิเจเนชันจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในตระกูลโลหะทรานซิชันอย่าง นิกเกิล โคบอลต์ โมลิบดีนัม ทังสเทน เหล็ก เป็นต้น สำหรับตัวรองรับโดยปกตินิยมใช้งานมากที่สุดคืออลูมินัมออกไซด์ (Al_2O_3) เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความเป็นกรดปานกลาง แต่ไม่เหมาะสมสำหรับการไฮโดรต็อกซิเจเนชันเนื่องจากเกิดการทับถมของโค้ก (Coke reaction) ซึ่งทำให้กลไกในการดึงออกซิเจนและการเปลี่ยนโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์มีประสิทธิภาพที่ต่ำลง ดังนั้นในงานทางด้านนี้จึงนิยมเลือกใช้ตัวรองรับชนิดอื่นแทนเช่น ในตระกูลของเมโซพอร์ส ซีโอไลต์และถ่านกัมมันต์

ในการกำจัดออกซิเจนของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันด้วยไฮโดรเจนขึ้นอยู่กับปัจจัยและเงื่อนไขที่

เกี่ยวข้องในระหว่างการทำปฏิกิริยา โดยประกอบด้วยความดัน อุณหภูมิ ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลาย ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.8.4.1 ความดัน

การใช้แรงดันในปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันนิยมใช้งานตั้งแต่อย่างน้อยจนถึงมาก ผลของความดันแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิในปฏิกิริยาเคมี ปริมาณความดันที่มีมากบ่งบอกถึงมีแรงดันและมีปริมาณของไฮโดรเจนในระบบมากขึ้น ในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ ปริมาณความดันจะลดลงอย่างช้าๆ เนื่องจากภายในระบบจะมีการดึงไฮโดรเจนเพื่อเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับไตรกลีเซอไรด์ การใช้ความดันที่มากเกินไปส่งผลทำให้เกิดการรวมตัวของโครงสร้างและมีโอกาสทำให้เกิดไฮโดรคาร์บอนน้อยลง

2.8.4.2 อุณหภูมิ

ปริมาณอุณหภูมิที่ใช้ส่งผลต่อสัดส่วนของไฮโดรคาร์บอนและผลิตภัณฑ์อื่นๆที่จะได้หลังการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน อุณหภูมิที่สูงจะส่งผลทำให้มีโอกาสในการเกิดไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่สั้นมากกว่ากว่าแบบสายโซ่ยาว

2.8.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันระหว่างทำปฏิกิริยา ในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันส่วนมากนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความจำเพาะเจาะจงสูงเช่น โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์

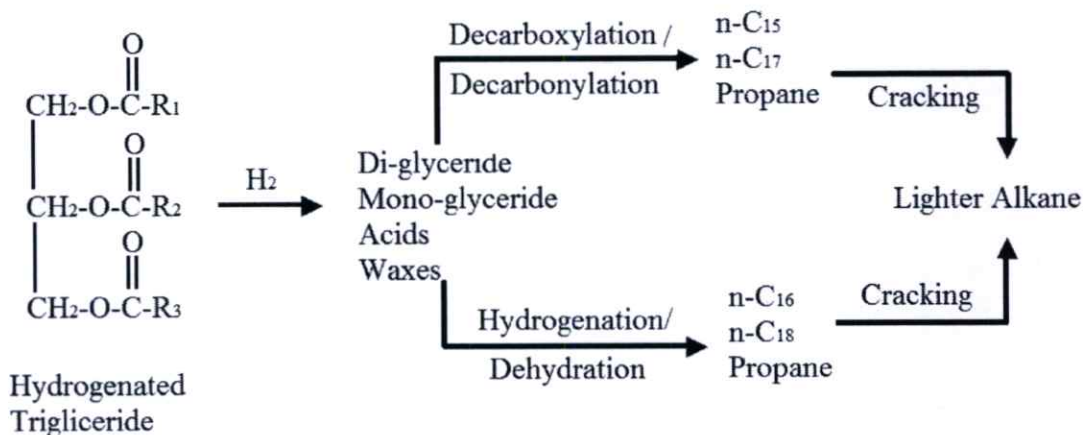
2.8.4.4 ตัวทำละลาย

ตัวทำละลายส่วนมากนิยมผสมกับน้ำมันที่เป็นวัตถุดิบตั้งต้นเพื่อลดความหนืดและสามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากน้ำมันที่มีความหนืดสูงส่งผลทำให้ไฮโดรเจนเข้าทำปฏิกิริยาได้ยาก ตัวทำละลายที่นิยมใช้งานยกตัวอย่างเช่น Dodecane ($C_{12}H_{26}$)

2.9 น้ำมันกรีนดีเซล (Green diesel)

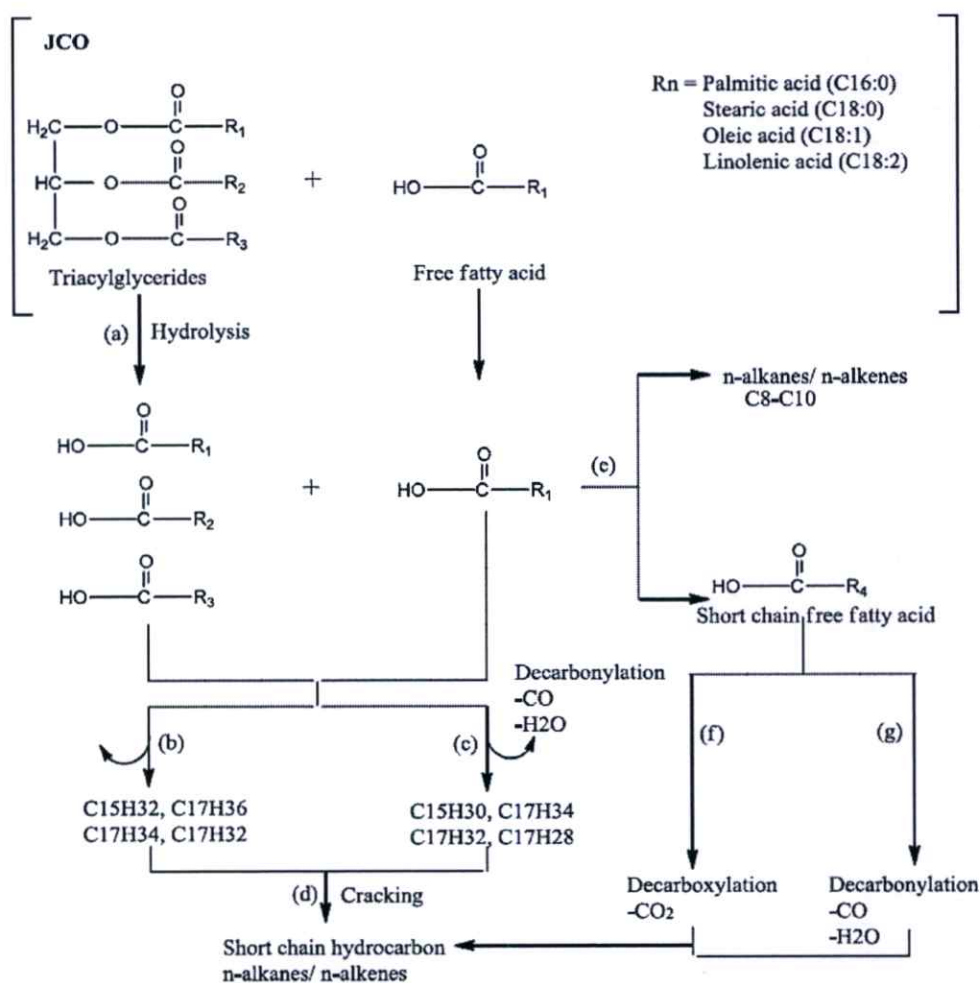
น้ำมันกรีนดีเซลเป็นน้ำมันที่มีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนจากกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจนชัน การดีคาร์บอนิลเลชันและการดีคาร์บอกซิเลชันกับน้ำมันพืช (Vegetables oil) หรือน้ำมันชีวภาพ (Bio-oil) โดยใช้ไฮโดรเจน ความดันและอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบและกำจัดหมู่ฟังก์ชันให้อยู่ในรูปของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) โดยทั่วไปการทำน้ำมันกรีนดีเซลด้วยการไฮโดรต็อกซิเจนชันมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในตระกูลของหมู่โลหะทรานซิชันเช่น โลหะทรานซิชันในตระกูลของคาร์ไบด์ โบโรต์ ฟอสไฟต์ และโมลิบดีนัม สำหรับ

การใช้งานผลิตภัณฑ์ที่ได้จะได้ไฮโดรคาร์บอนในช่วง C₁₆-C₁₈ มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถนำไปผสมกับน้ำมันดีเซล



รูปที่ 2.18 การเกิดสารไฮโดรคาร์บอนจากไตรกลีเซอไรด์

ที่มา: <http://www.ijtech.eng.ui.ac.id/old/index.php/journal/article/view/6886>



รูปที่ 2.19 กลไกการเปลี่ยนโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันสบู่ดำให้กลายเป็นน้ำมันกรีนดีเซล [5]

ที่มาของน้ำมันกรีนดีเซลมาจากการผลิตแหล่งพลังงานทดแทนน้ำมันดีเซลในรูปแบบของไบโอดีเซลมาก่อน ซึ่งไบโอดีเซลเกิดจากโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันได้ผลผลิตเป็น Fatty acid methyl ester (FAME) แต่เนื่องจากไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีข้อเสียหลายประการเช่น มีออกซิเจนเยอะ มีความเสถียรต่ำ มีความเป็นกรดสูง ไม่เหมาะกับการใช้งาน ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีวิธีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันเพื่อให้ได้คุณภาพที่สูงกว่าโดยการใช้ไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์และเกิดการตัดออกซิเจนออกจากโครงสร้าง ส่งผลทำให้น้ำมันมีออกซิเจนน้อยลง โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ที่เปลี่ยนแปลงจะอยู่ในรูปของสารไฮโดรคาร์บอนประเภทอัลเคนพันธะเดี่ยว (Alkane)

จากรูปที่ 2.19 แสดงให้เห็นถึงกลไกการเปลี่ยนโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันสบู่ดำโดยปกติแล้วน้ำมันสบู่ดำประกอบด้วยไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวอย่างกรดโอเลอิก กรดปาล์มมิติกและกรดไลโนเลอิกเป็นองค์ประกอบหลัก เริ่มจากเกิดการไฮโดรไลซิสของน้ำเพื่อตัดโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ได้กรดไขมัน 3 โมเลกุล หลังจากนั้นกรดไขมันอิสระและกรดไขมันจากไตรกลีเซอไรด์จะเกิดกระบวนการดีคาร์บอนิลเลชัน (Decarbonylation) โดยการไล่น้ำจากกระบวนการไฮโดรไลซิสและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ออก ส่งผลทำให้โครงสร้างของกรดไขมันเหลืออยู่ในรูปของไฮโดรคาร์บอนช่วง $C_{15}-C_{17}$ และเกิดการแตกสลายโครงสร้างของไฮโดรคาร์บอน (Cracking) ได้ไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่สั้นลง (จำนวน C น้อยกว่า 15) ในขณะที่กรดไขมันอิสระบางตัวในน้ำมันสบู่ดำสามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอยู่ในรูปของสารไฮโดรคาร์บอนสายโซ่สั้นในช่วง C_8-C_{10} ได้ กรดไขมันอิสระที่ไม่ถูกเปลี่ยนโครงสร้างเป็นไฮโดรคาร์บอนโดยสมบูรณ์นั้นอาจอยู่ในรูปของกรดไขมันที่มีสายโซ่ที่สั้นลง บางส่วนของกรดไขมันที่สั้นลงจะถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของไฮโดรคาร์บอนสายสั้นด้วยกระบวนการดีคาร์บอนิลเลชันและดีคาร์บอกซิเลชันด้วยการกำจัดน้ำ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ตามลำดับ

2.10 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือสารที่เติมลงไปเพียงปริมาณเล็กน้อย มีคุณสมบัติลดพลังงานก่อกัมมันต์ทำให้เร่งอัตราการเกิดของปฏิกิริยาให้สูงขึ้น ส่งผลทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้นและไม่ทำให้สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์เปลี่ยนไป กล่าวคือถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นต่ำ ปฏิกิริยานั้นเกิดได้ง่ายและเร็ว แต่ถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นสูง ปฏิกิริยาเกิดได้ยากและช้า เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบทำให้ระดับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานั้นลดลงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยลดพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในทิศทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นน้อยที่สุดซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาได้

2.10.1 ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts)

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (phase) เดียวกับสารตั้งต้น (reactant) และผลิตภัณฑ์ (product) ที่ใดเป็นเนื้อเดียวกันและละลายอยู่ด้วยกันได้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยากรด (acid catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาเบส (base catalyst) ในสารละลายน้ำเช่น กรดซัลฟิวริก โซเดียมไฮดรอกไซด์

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคแตกต่างจากสารตั้งต้นและสารเข้าทำปฏิกิริยาหรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันและผลผลิตมักเป็นของแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์เช่น โลหะและซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ใช้กลไกการดูดซับ (adsorption) และการคายซับ (desorption) ตัวทำปฏิกิริยาจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณตำแหน่งกัมมันต (active site) และเกิดปฏิกิริยาผลผลิตที่เกิดขึ้นถูกคายออกจากตำแหน่งกัมมันตเพื่อให้ตัวทำปฏิกิริยาเข้ามาดูดซับบนพื้นผิวแล้วเกิดปฏิกิริยาต่อไป

2.10.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. สารเร่งปฏิกิริยา (Active species)

ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบไปด้วยสารเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น ในบางกรณีที่สารเร่งปฏิกิริยามีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำจะนิยมใช้วิธีเคลือบสารเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

2. ตัวรองรับ (Support)

ตัวรองรับส่วนมากมักเป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง มีหน้าที่หลักคือการเพิ่มพื้นที่ผิวแก่สารเร่งปฏิกิริยา ในบางกรณีจะมีอันตรกิริยากันระหว่างตัวรองรับและสารเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวรองรับที่เฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยาใดๆ ตัวรองรับอาจอยู่ในรูปของเม็ดหรือผง ส่วนมากที่นิยมใช้ในภาคอุตสาหกรรมคืออลูมินัมออกไซด์ (Al_2O_3) ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) และคาร์บอน (C) เป็นต้น

3. โพรโมเตอร์ (Promoter)

โพรโมเตอร์หรือสารช่วยสนับสนุน ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรงจะเติมเข้าไปในปริมาณ

เล็กน้อยในขณะที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีหน้าที่ช่วยส่งเสริมให้สารเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ได้ดีขึ้น สารที่เป็นตัวโปรโมเตอร์ยกตัวอย่างเช่น นิกเกิล โคบอลต์ เป็นต้น

2.11 ตัวรองรับ (Support)

โดยทั่วไปปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งแบบปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นั้นจะเกิดขึ้นกับอะตอมหรือไอออนที่อยู่บนพื้นผิวของสารเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น ส่งผลทำให้อะตอมหรือไอออนที่อยู่ลึกลงไปจะไม่มีโอกาสเข้าร่วมทำปฏิกิริยาด้วย นอกจากนี้สารเร่งปฏิกิริยาบางชนิดเป็นสารที่มีต้นทุนการผลิตสูง เพื่อให้การใช้งานมีประสิทธิภาพการใช้งานสูงสุด วิธีหนึ่งที่จะช่วยได้คือการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมากๆ แต่วิธีการนี้ไม่สามารถเพิ่มพื้นที่ผิวได้มากนักและส่งผลเสียก็คือเมื่อนำไปใช้งานในอุณหภูมิสูง อนุภาคเล็กๆของสารเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มที่จะหลอมรวมตัวกัน เพื่อป้องกันการเกิดการรวมตัว ดังนั้นวิธีที่นิยมทำกันคือนำเอาสารเร่งปฏิกิริยาไปเคลือบลงบนวัสดุอื่นที่มีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งเรียกกันว่าตัวรองรับ ส่งผลทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวของสารเร่งปฏิกิริยาและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสารเร่งปฏิกิริยา ลดการเกิดการหลอมรวมตัวกันของสารเร่งปฏิกิริยา

2.11.1 หน้าที่ของตัวรองรับ

1. ทำให้เกิดการกระจายตัวของสารเร่งปฏิกิริยาโลหะ (Metal dispersion) มากขึ้น
2. เพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัว ในกรณีที่มีโครงสร้างไม่แข็งแรง
3. เพิ่มความเสถียรให้กับโครงสร้างของตำแหน่งว่างในการเกิดปฏิกิริยา
4. เพิ่มความสามารถในการต้านทานการหลอมรวมตัวกันเนื่องจากความร้อน

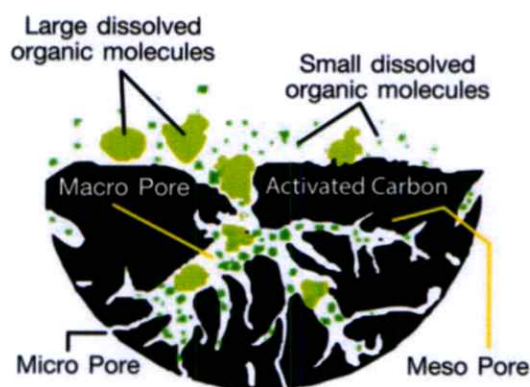
2.11.2 คุณสมบัติของตัวรองรับ

1. มีความเฉื่อยไม่ทำปฏิกิริยาใดๆกับสารเร่งปฏิกิริยา
2. มีความแข็งแรง ความทนทานต่อการกระแทก ความทนต่อแรงอัดกัก
3. มีเสถียรภาพภายใต้สภาวะการทำงานและสภาวะการเกิดใหม่ (regenerate) ซึ่งอาจเป็นช่วงที่ต้องเผชิญกับอุณหภูมิที่สูง ซึ่งตัวรองรับนั้นควรจะต้องไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเช่นตัวรองรับถูกเปลี่ยนเป็นสารอื่น
4. ความเป็นรูพรุน ขนาดของรูพรุน และการแจกแจงขนาดของรูพรุน ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา
5. ตัวรองรับที่ดี ต้องมีต้นทุนของตัวรองรับควรมีราคาถูก

2.12 ตัวรองรับคาร์บอน (Carbon support)

โดยทั่วไปตัวรองรับส่วนมากนิยมใช้งานจำพวกอลูมินัมออกไซด์ ซีโอไลต์ ไทเทเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงและสามารถทนทานต่อสภาวะต่างๆได้เป็นอย่างดีและมีหน้าที่ยึดเกาะตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ให้เกิดการรวมตัวและเพิ่มพื้นที่ทำปฏิกิริยา (Active site) แต่ข้อเสียคือมีต้นทุนที่สูงและในอลูมินัมออกไซด์มีโอกาสเกิดการโค้ก (Coking formation) ระหว่างการไฮโดรต็อกซิเจนชันซึ่งส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันในกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจนชันลดลง

ดังนั้นตัวรองรับคาร์บอนจึงมีบทบาทสำคัญมากขึ้นและถูกใช้งานทดแทนมากขึ้นในกระบวนการไฮโดรต็อกซิเจนชัน เนื่องจากมีต้นทุนที่ถูกเพราะวัสดุที่ใช้หาได้ง่าย สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายด้วยกระบวนการที่ไม่ซับซ้อนยุ่งยาก สามารถควบคุมลักษณะโครงสร้างและสมบัติบางประการได้ง่าย วัสดุตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอนยกตัวอย่างเช่น ตัวรองรับวัสดุจากชีวมวล ในประเทศไทยปัจจุบันมีวัสดุชีวมวลหลากหลายประเภทไม่ว่าจะเป็นกากขานอ้อย ชังข้าวโพด ชีเสื่อยจากไม้ ดอกธูปฤาษี ใบยูคาลิปตัส เป็นต้น สามารถแปรสภาพได้โดยใช้กระบวนการทางความร้อนและเคมีเช่นการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน การคาร์บอนไนเซชัน เป็นต้น เพื่อเปลี่ยนสภาพโครงสร้างของชีวมวลอย่างลิกโนเซลลูโลสที่ประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เมื่อถูกแปรสภาพชีวมวลจะถูกเปลี่ยนสภาพในรูปของชาร์และมีความเป็นคาร์บอนเพิ่มขึ้นและเกิดโครงสร้างรูพรุนขึ้นบนตัวรองรับ ลักษณะโครงสร้างของตัวรองรับคาร์บอนขึ้นอยู่กับปัจจัยที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนอย่างเช่น กระบวนการที่ใช้สังเคราะห์ ธรรมชาติของชีวมวล สารที่ใช้ทำปฏิกิริยา เป็นต้น ส่วนมากตัวรองรับคาร์บอนถูกเตรียมให้อยู่ในรูปของถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) ซึ่งอยู่ในสภาพของแข็งสีดำ มีองค์ประกอบคาร์บอนสูง มีพื้นที่ผิวสูง สมบัติทางกายภาพและทางเคมีสูง นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติการดูดซับได้ดี



รูปที่ 2.20 ลักษณะโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

ที่มา : <http://www.pacificwater.com.au/product/activated-carbon-filter-whole-house/activated-carbon-pore/>

2.13 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับ (Metal Supported Catalyst)

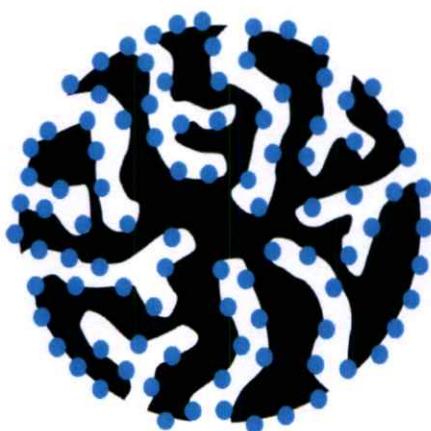
ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไปข้างหน้า (forward rate) และเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนกลับ (Reverse rate) ส่งผลทำให้ปฏิกิริยาเคมีเข้าสู่สมดุลเคมีได้เร็วขึ้นโดยไม่มีผลต่อสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) ของปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นสมดุลเคมีเดียวกัน

ในทางอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีดังต่อไปนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่ายและมีปลอดภัย
2. สามารถประยุกต์ใช้งานกับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด
3. อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จะต้องมีการกระจายตัวของอนุภาคมากขึ้นและไม่เกิดการรวมตัวกัน

4. ตัวรองรับอาจเป็นตัวโปรโมเตอร์ได้

โดยส่วนข้อดีอื่นๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นๆ และระบบของปฏิกิริยาได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของโปรโมเตอร์ และตัวพุง เป็นต้น



รูปที่ 2.21 ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ

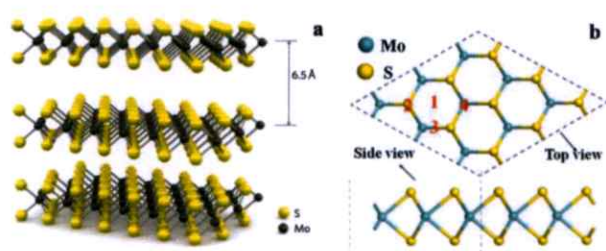
2.14 โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (Molybdenum disulfide; MoS₂)

โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์โดยทั่วไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่นิยมมากในภาคอุตสาหกรรมจำพวกน้ำมัน โดยเฉพาะกระบวนการไฮโดรไดออกซิเจเนชันและดีซัลฟูไรเซชัน เนื่องจากมีต้นทุนที่ถูกและมีวิธีสามารถสังเคราะห์หลากหลาย โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์มีลักษณะเป็นผงสีเทาเข้มหรือสีดำ โดยชนิดของสีขึ้นกับขนาดของอนุภาคของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ เป็นของแข็งที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติที่พบการใช้งานในอุตสาหกรรมทั้งแบบกลุ่มและแบบกระจาย ประกอบด้วยธาตุซัลเฟอร์และโมลิบดีนัม มีลักษณะ

คล้ายกับชั้นกราฟีนในโครงสร้างของกราฟท์ การนำไปใช้งานทั่วไปนิยมนำโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์เป็นส่วนผสมในสารหล่อลื่น นอกจากนี้ยังนิยมนำไปใช้งานทางอุตสาหกรรมอย่างตัวเร่งปฏิกิริยากับน้ำมัน

2.14.1 โครงสร้าง

โมลิบดีนัมซัลไฟด์มีลักษณะเป็นโครงสร้างผลึก มีโอกาสเกิดโครงสร้างได้ 2 รูปแบบได้แก่แบบเฮกซาโกนัลและแบบรอมโบฮีดรัล โดยทั่วไปแล้วจะพบโครงสร้างของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ในรูปของเฮกซาโกนัลมากกว่าแบบรอมโบฮีดรัล ลักษณะของโครงสร้างจะประกอบด้วยชั้นของ S-Mo-S มีแรงระหว่างพันธะถูกยึดด้วยแรงวาเลนซ์และเกาะกันในลักษณะแซนวิช (Sandwich) ระหว่างอะตอมของโมลิบดีนัมและซัลเฟอร์ ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น มีทิศทางในการเกาะของโครงสร้างที่แตกต่างกันหลายแบบ



รูปที่ 2.22 โครงสร้างโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ [22]

2.14.2 คุณสมบัติทางกายภาพของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์

โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์มีความหนาแน่นประมาณ 4.9 มีลักษณะสีฟ้าไปทางเทาจนถึงสีดำ มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 160.08 มีลักษณะโครงสร้างสองแบบคือแบบเฮกซาโกนัลและรอมโบฮีดรัล มีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าต่ำหรือไม่นำไฟฟ้าได้เล็กน้อย มีสมบัติทางแม่เหล็กแบบไดแมกเนติก

2.14.3 การสังเคราะห์

โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธีได้แก่วิธีทางกายภาพและวิธีทางเคมี

2.14.3.1 วิธีทางกายภาพ

ประกอบด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมา วิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ วิธีอาร์คดิสชาร์จ วิธีสปัตเตอร์ และวิธีระเหยเป็นไอด้วยเลเซอร์แบบใช้จิ้งหะ เป็นต้น

1. ไมโครเวฟพลาสมา (Microwave Plasma)

กระบวนการพลาสมาไมโครเวฟถูกพัฒนาขึ้นสำหรับการสังเคราะห์อนุพันธ์ของอนุภาคนาโนออกไซด์และไนไตรด์ใช้ในการสังเคราะห์ตัวอย่าง ในปฏิกิริยาพลาสมาหลอดควอทซ์จะทำหน้าที่เป็นโพรงนิวเคลียสในไมโครเวฟ โมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้น สารตั้ง

ต้นจะถูกทำให้เกิดการระเหยอยู่นอกเขตปฏิกิริยาและถูกนำเข้าไปในก๊าซที่มีอยู่ตรงหน้าบริเวณพลาสมาซึ่งเกิดขึ้นจากอนุภาคนาโน ในปฏิกิริยาใช้แก๊สไฮโดรเจนไดซัลไฟด์ (H_2S) ถูกอุ่นก่อนเพื่อหลีกเลี่ยงการตกตะกอนของสารตั้งต้น โดยวิธีนี้ Vollath และคณะ ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์จากการใช้สารตั้งต้นด้วยโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิลและใช้แก๊สไฮโดรเจนไดซัลไฟด์กับแก๊สอาร์กอน ซึ่งเกิดขึ้นในไมโครเวฟพลาสมาขับเคลื่อนด้วยเครื่องกำเนิดไฟฟ้าที่มีความถี่เท่ากับ 0.915 หรือ 2.45 กิกะเฮิร์ต นอกจากนี้ Liu และคณะ ยังได้ประดิษฐ์อนุภาคขนาดเล็กและสม่ำเสมอไว้ด้วยกันบนแผ่น graphene (GS) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบผสม (M-MoS₂/GS) โดยใช้วิธีการแผ่คลื่นไมโครเวฟ (Microwave Irradiation) อย่างรวดเร็ว วิธีดังกล่าวสามารถให้โครงสร้างของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่มีระนาบของโครงสร้างผลึกเป็น [0 0 0 2 4] มีระยะห่างระหว่างพันธะประมาณ 0.65 นาโนเมตร

2. การระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser Ablation)

วิธีการดังกล่าวถูกค้นพบโดย Parilla และคณะประสบความสำเร็จสำหรับการเตรียมโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ด้วยวิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ โดยได้ผงโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 98% ด้วยการใช้เลเซอร์อัลตราซาวด์จาก KrF ภายใต้บรรยากาศของแก๊สฮีเลียมและอาร์กอน ลำแสงเลเซอร์จะเคลื่อนที่ทุกๆ 4 นาาทีในช่วงระยะเวลา 20 นาทีที่จะวิ่งไปตีวัตถุเป้าหมายใหม่โดยมีช่วงอุณหภูมิห้องและเป้าหมายอยู่ที่ 30 ถึง 600 องศาเซลเซียส นอกจากนี้โครงสร้างของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ได้มีการเกาะกันในลักษณะกลวงปิดหลายเหลี่ยม (hollow polyhedral closed-cage) ซึ่งถูกค้นพบโดย Sen และคณะ ผ่านการทำให้เกิดการระเหยด้วยแสงเลเซอร์ของโครงสร้างภายใต้แก๊สอาร์กอนและอุณหภูมิที่แตกต่างกัน

3. การอาร์คดิสชาร์จ (Arc Discharge)

วิธีอาร์คดิสชาร์จเป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ให้มีโครงสร้างคล้ายกับท่อนาโนทิวป์ โดยในปี ค.ศ. 2000 Chhowalla และคณะได้สังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ในรูปแบบของฟิล์มในสภาวะความดันสูงผ่านทางขั้วแคโทดและแอโนด เทคนิคนี้สามารถปรับทิศทางของโครงสร้างโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ได้จากขั้วแคโทดและแอโนด

4. การสปัตเตอริง (Sputtering)

การสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์จะใช้ระบบสปัตเตอริงแบบแมกนีตรอนในระบบปิด เทคนิคนี้มีข้อดีคือได้ความสม่ำเสมอของโครงสร้าง เนื่องจากการใช้ระบบแมกนีตรอนสปัตเตอริงสามารถควบคุมองค์ประกอบการเคลือบผิว ตัวรองรับสำหรับการใช้ระบบสปัตเตอริงสำหรับการ

สังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์นิยมใช้เป็นโลหะอลูมิเนียม ไททาเนียม หรือทองแดง เป็นต้น เนื่องจากวัสดุดังกล่าวมีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ

5. การระเหยเป็นไอด้วยเลเซอร์ใช้จันทวะ (Pulsed-laser Vaporization)

การสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์โดยใช้เทคนิคระเหยเป็นไอด้วยเลเซอร์แบบใช้จันทวะสามารถสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ให้มีลักษณะโครงสร้างในรูปของนาโนออกตะฮีดรัล ซึ่งโครงสร้างแบบนาโนออกตะฮีดรัลเกิดจากการซ้อนทับของโครงสร้างของออกตะฮีดรัลประมาณ 2-3 ชั้น เทคนิคนี้จะใช้แหล่งกำเนิดเลเซอร์ในช่วงความถี่ประมาณ 8 เฮิร์ต ให้ลำของเลเซอร์ออกช่วงละ 4 นาทีเป็นระยะเวลารวม 20 นาที โดยทั่วไปจะใช้แหล่งกำเนิดเลเซอร์แบบ Nd: YAG ซึ่งสามารถควบคุมพารามิเตอร์ในการทดลองได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

2.14.3.2 วิธีทางเคมี

ประกอบด้วยวิธีการระเหยไอด้วยวิธีทางเคมี วิธีการแอนนิลลิ่ง วิธีการโซลโวลเทอร์มัล วิธีการโซโนเคมีคัล เป็นต้น

1. การระเหยไอด้วยวิธีทางเคมี (Chemical Vapor Deposition)

เทคนิคการระเหยไอด้วยวิธีทางเคมีเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากและใช้อย่างแพร่หลาย เช่น การสังเคราะห์กราฟีน ส่วนมากสารตั้งต้นที่มีองค์ประกอบของซัลเฟอร์สำหรับการสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ด้วยวิธีดังกล่าวเช่น MoO_3 , MoCl_5 , MoF_6 หรือสารประกอบโลหะอินทรีย์เช่น $\text{Mo}(\text{S-t-Bu})_4$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ เป็นต้น โดยสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับต่างๆ อย่างเช่น ซิลิกอน ซิลิกอนไดออกไซด์ อลูมิเนียมออกไซด์ เป็นต้น Etzkorn และคณะได้สังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์โดยการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิกับชั้นงานโดยการใช้การระเหยไอด้วยโลหะอินทรีย์ (MOCVD) พบว่าที่ช่วงอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเริ่มมีการฟอร์มตัวเป็นอนุภาคที่อยู่ในอนุภาคนาโนและฟอร์มตัวสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

2. การแอนนิลลิ่ง (Annealing)

การสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ด้วยวิธีแอนนิลลิ่ง ส่วนมากถูกเตรียมโดยการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไดซัลไฟด์ (H_2S) ที่อุณหภูมิสูงภายใต้บรรยากาศแก๊สไฮโดรเจนหรือไนโตรเจน จากการรายงานพบว่า Pol และคณะได้ทำการสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ด้วยวิธีดังกล่าวโดยใช้อุณหภูมิที่ 750 องศาเซลเซียสภายใต้สภาวะแก๊สเฉื่อยในเตาปฏิกรณ์ร่วมกับโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) และซัลเฟอร์ (S) พบว่าการแอนนิลลิ่งจะทำให้โครงสร้างของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ได้มีความเป็นผลึกมากขึ้น

3. การโซลวเทอร์มัล (Solvothermal Process)

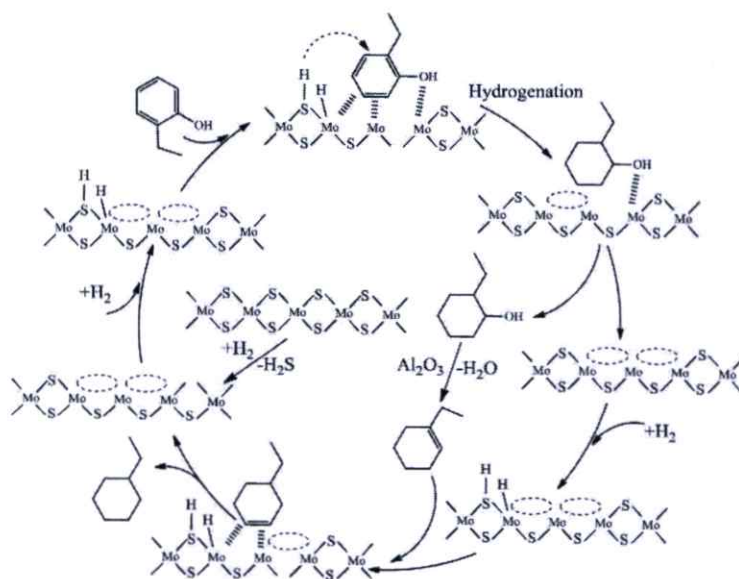
โดยทั่วไปการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลวเทอร์มัลเป็นที่นิยมอย่างมากสำหรับการสังเคราะห์สารให้อยู่ในรูปของโครงสร้างนาโนหรือหรือโครงสร้างอื่น ๆ ที่แตกต่างกันเช่นสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ กราฟีน คาร์บอน หรือวัสดุอื่น ๆ เป็นต้น จากการรายงานพบว่า การสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่มีโครงสร้างแตกต่างกันโดยใช้วิธีโซลวเทอร์มัลอย่างเช่น โครงสร้างแบบแท่งนาโน โครงสร้างแบบเส้นใยนาโน เป็นต้น

4. การโซโนเคมีคัล (Sonochemical Process)

วิธีดังกล่าวส่วนมากสังเคราะห์เพื่อเพิ่มการกระจายตัวของอนุภาคนาโนของซัลไฟด์ในบางกรณีได้มีการประยุกต์ใช้เคมีบำบัดและพบว่าโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์มีการปรับปรุงคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแม้จะมีพื้นผิวที่ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพื้นผิวธรรมดา ในปีค.ศ. 2001 Mdleleni และคณะได้เตรียมอนุภาคของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 15 นาโนเมตร ผ่านการฉายรังสีโมเลกุลของเฮกซะคาร์บอนิล (hexacarbonyl) และกำมะถัน (S) ใน 1,2,3,5-tetramethyl benzene (isodurene) ด้วยการใช้ความถี่อัลตราซาวด์ 20 กิโลเฮิร์ต ภายใต้บรรยากาศของอาร์กอน

2.14.4 การประยุกต์ใช้งาน

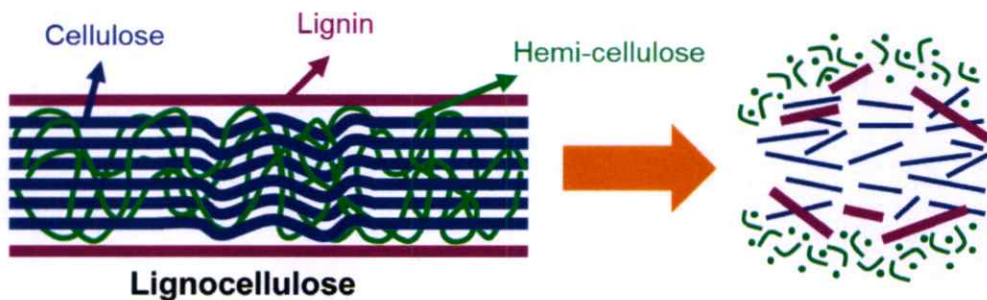
โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ถูกนำไปใช้งานได้หลากหลายด้านเช่น เป็นส่วนผสมในน้ำมันหล่อลื่น จาระบี และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะในภาคอุตสาหกรรมยกตัวอย่างเช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับเพื่อปรับปรุงคุณภาพของน้ำมัน



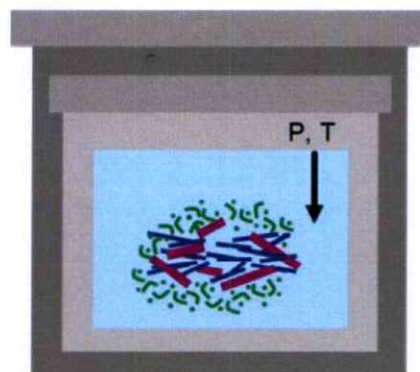
รูปที่ 2.23 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชันของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับอลูมินา กับ 2-เอทิลฟีนอล [7]

2.15 การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน (Hydrothermal Carbonization; HTC)

การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการทางอุณหเคมีเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของลิกโนเซลลูโลสในชีวมวลอย่างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ให้มีโครงสร้างเล็กลงด้วยการทำลายพันธะโครงสร้างน้ำด้วยปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการกำจัดโมเลกุลของน้ำด้วยปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) เพื่อตัดโครงสร้างพอลิเมอร์ให้กลายเป็นโครงสร้างมอนอเมอร์ การเปลี่ยนโครงสร้างของลิกโนเซลลูโลสจะขึ้นกับผลของอุณหภูมิ ความดันและเวลา การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันจะใช้อุณหภูมิในช่วง 160-250 องศาเซลเซียส ความดันในช่วง 2-10 เมกะปาสคาลภายใต้ระบบปิด (Close system) เวลาจะใช้ตั้งแต่ 2 ชั่วโมงขึ้นไปจนถึงหลายชั่วโมง ปัจจัยที่เกี่ยวข้องดังกล่าวจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสถานะของแข็ง (Solid) สถานะของเหลว (Liquid) และสถานะแก๊ส (Gas) สารตัวอย่างที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันจะเรียกว่า ไบโอชาร์ (Biochars) ผลผลิตที่เกิดขึ้นจะมีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างทั้งทางกายภาพและทางเคมี ไบโอชาร์ที่ได้จะมีองค์ประกอบคาร์บอนสูงขึ้น โครงสร้างของลิกโนเซลลูโลสจะมีรูพรุนเพิ่มเพียงเล็กน้อย รวมถึงเป็นการเพิ่มคุณสมบัติของความชอบน้ำ (Hydrophilic) และไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) บนพื้นผิวของไบโอชาร์ด้วย



รูปที่ 2.24 การเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันของชีวมวล [2]



รูปที่ 2.25 รูปแบบกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันในระบบปิด [2]

2.15.1 ปฏิกริยาทางเคมีในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไอเซนซ์

2.15.1.1 การไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

การไฮโดรไลซิสหมายถึงการเกิดปฏิกิริยาของสารกับน้ำ โมเลกุลของน้ำในกระบวนการจะทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างเช่น ซิวมวล เป็นต้น โมเลกุลของน้ำจะเข้าไปทำลายบริเวณพันธะที่มีความแข็งแรงน้อยของโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสอย่างลิกนิน เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส โดยจะมีโครงสร้างเป็นสายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการแยกให้กลายเป็นสายโซ่สั้นหรือโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง

2.15.1.2 การดีไฮเดรชัน (Dehydration)

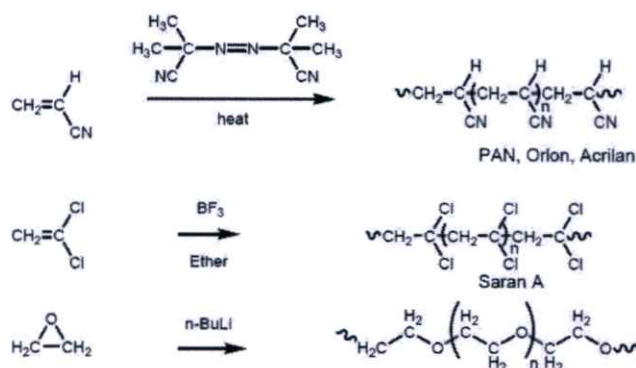
เป็นการกำจัดโมเลกุลของน้ำ (H_2O) ออกจากโครงสร้างของซิ้วมวล ซึ่งส่งผลให้ซิ้วมวลมีปริมาณคาร์บอน (Carbon content) มากขึ้น หรืออีกในแง่หนึ่งคือเป็นการกำจัดออกซิเจนในรูปของน้ำ

2.15.1.3 การพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization)

เป็นการรวมตัวกันของโมเลกุลที่มีขนาดเล็กหรือพันธะสั้นๆที่มีความเสถียรทางโครงสร้างต่ำ ให้กลายเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีความเสถียรมากขึ้น โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ได้ 2 แบบดังนี้

1. ปฏิกริยารวมตัว (Addition Reaction)

ปฏิกิริยาลูกโซ่ (Chain Reaction) เป็นปฏิกิริยาเริ่มต้นที่มีพลังงานสูงทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์โมเลกุลที่หนึ่ง จากนั้นมอนอเมอร์ที่มีพลังงานสูงขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อกับมอนอเมอร์โมเลกุลที่ 2 และโมเลกุลที่ 3 ต่อไปเรื่อยๆเป็นลูกโซ่จนสิ้นสุดปฏิกิริยา ในปฏิกิริยานี้จะไม่มีสารสูญเสียโมเลกุลเล็กๆออกไป สำหรับตัวริเริ่มที่มีพลังงานสูงมีทั้งที่เป็นอนุมูลอิสระ (Free radicals) แคทไอออน (cation) หรือแอนไอออน (anion)

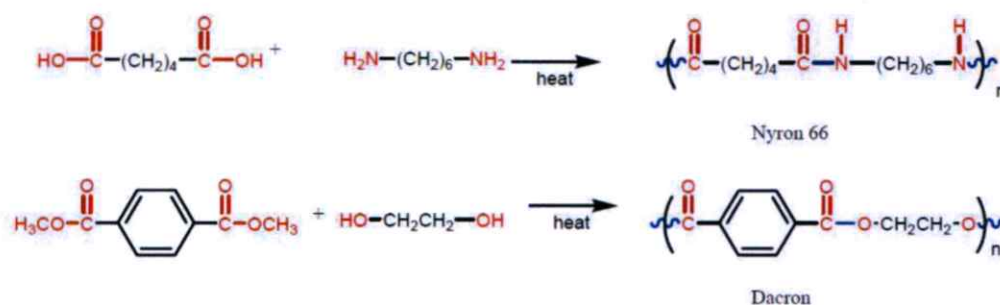


รูปที่ 2.26 ปฏิกริยารวมตัวแบบลูกโซ่

ที่มา : http://www.mwit.ac.th/~teppone/Chapter1_Organic.pdf

2. ปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation Reaction)

ปฏิกิริยาเป็นขั้นตอน (Step Reaction) ปฏิกิริยาเริ่มต้นจากปฏิกิริยาควบแน่นของมอนอเมอร์โมเลกุลที่ 1 กับมอนอเมอร์โมเลกุลที่ 2 โดยมีกรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากที่มีมอนอเมอร์โมเลกุลที่ 1 กับมอนอเมอร์โมเลกุลที่ 2 เกิดปฏิกิริยาควบแน่นได้โมเลกุลใหม่ แต่โมเลกุลใหม่ก็ยังคงมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ต่อไปอีกเรื่อยๆ โดยในปฏิกิริยาจะกำจัดโมเลกุลขนาดเล็กออกมาเช่น H_2O หรือ NH_3 หรือ CH_3OH เป็นต้น



รูปที่ 2.27 ปฏิกิริยาควบแน่น

ที่มา : http://www.mwit.ac.th/~teppode/Chapter1_Organic.pdf

2.15.1.4 การดีโพลิเมอร์ไรเซชัน (Depolymerization)

ดีโพลิเมอร์ไรเซชัน (Depolymerization) คือการสลายตัวของโครงสร้างโมเลกุลที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศที่มีออกซิเจน ซึ่งโดยทั่วไปกระบวนการแปรรูปนี้มักเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 550 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่เป็นน้ำมัน จากนั้นจึงนำไปสู่กระบวนการกลั่นเพื่อนำมาใช้กับเครื่องยนต์ นอกจากนี้ยังได้ผลิตภัณฑ์อีกส่วนหนึ่งที่เป็นแก๊ส ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการผลิตในระบบ Polymer Energy ได้อีกครั้งหนึ่งด้วย เทคโนโลยีนี้สามารถรองรับการปนเปื้อนของพลาสติกได้ประมาณ 25 ถึง 30%

2.15.2 ปัจจัยและตัวแปร

ปัจจัยและตัวแปรในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันยกตัวอย่างเช่นอุณหภูมิ เวลา ความดัน สารละลายและชนิดของชีวมวล เป็นต้น โดยปัจจัยและตัวแปรแต่ละชนิดจะส่งผลต่อปริมาณเนื้อสารที่เหลือและสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของชีวมวล

2.15.2.1 อุณหภูมิ

อุณหภูมิในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน โดยทั่วไปนิยมใช้ใน ช่วง 160 จนถึง 250 องศาเซลเซียสหรือมากกว่านั้น ผลจากอุณหภูมิจะส่งผลทำให้โครงสร้างเกิดการย่อยสลายมากขึ้น เนื่องจากปริมาณของอุณหภูมิมาก พันธะทางเคมีของลิกโนเซลลูโลสจึงมีโอกาสถูกทำลายมากขึ้น

ส่งผลทำให้มีปริมาณคาร์บอนของไบโอชาร์เพิ่มขึ้น การใช้อุณหภูมิมากจะทำให้เหลือมวลสารน้อย ในทางกลับกันหากใช้อุณหภูมिन้อยจะเหลือมวลสารมาก

2.15.2.2 เวลา

เวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันนิยมใช้กันในหลักชั่วโมงตั้งแต่สั้นไปมาก เนื่องจากปฏิกิริยาทางเคมีในกระบวนการเกิดขึ้นอย่างเชื่องช้า ผลของเวลาจะเพิ่มโอกาสในการย่อยสลายโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงสถานะของไบโอชาร์ ส่งผลทำให้มีความเป็นคาร์บอนมากขึ้น

2.15.2.3 ความดัน

ความดันในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันนิยมใช้ในช่วง 2 ถึง 10 เมกะปาสคาล ภายใต้ระบบปิด ปริมาณความดันแปรผันตรงกับอุณหภูมิในกระบวนการ ยิ่งใช้ความดันมาก องค์ประกอบของไบโอชาร์ยังมีการเปลี่ยนแปลงมาก

2.15.2.4 สารละลาย

ชนิดของสารละลายที่ใช้เป็นตัวทำปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะมีความจำเพาะเจาะจงกับชีวมวลที่เลือกใช้งาน ซึ่งส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างและสัดส่วนของหมู่ฟังก์ชันของไบโอชาร์หลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน

2.15.2.5 ชนิดของชีวมวล

ชนิดของชีวมวลแต่ละชนิดจะมีสภาวะเหมาะสมสำหรับการใช้งานที่แตกต่างกัน เนื่องจากมีองค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลสไม่เท่ากัน ซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างและองค์ประกอบอื่นๆของไบโอชาร์หลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน

2.16 การคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization)

การแยกสลายด้วยความร้อนเป็นกระบวนการที่ทำให้สารประกอบอินทรีย์ขนาดใหญ่ที่เชื่อมต่อเป็นสายโซ่ยาวแตกออกเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงหรือต่อกันเป็นสายโซ่ที่สั้นลง โดยถูกย่อยสลายทางเคมีด้วยความร้อนภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูงและบรรยากาศปราศจากออกซิเจน อุณหภูมิที่ใช้อยู่ในระหว่าง 400 ถึง 700 องศาเซลเซียส กระบวนการนี้แตกต่างกับกระบวนการเผาทิ้งเป็นเถ้า (Incineration) ในเตาเผา ทั้งนี้เพราะการเผาทิ้งในเตาเผาเป็นกระบวนการสันดาปแบบปฏิกิริยาคายความร้อนโดยตรงกับอากาศ แต่การแยกสลายด้วยความร้อนเป็นกระบวนการแบบปฏิกิริยาคูดความร้อนที่ต้องใช้ความร้อนเป็นพลังงานเพื่อแยกองค์ประกอบต่างๆ ซึ่งจะระเหยกกลายเป็นไอออกจากสารอินทรีย์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารประกอบที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้

2.16.1 กลไกการเกิดการแยกสลายด้วยความร้อน

1. ช่วงก่อนการแยกสลายด้วยความร้อน

อุณหภูมิในช่วง 120 ถึง 200 องศาเซลเซียส องค์ประกอบภายในวัตถุดิบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้แก่ น้ำในวัตถุดิบจะระเหยออกไปมีการทำลายพันธะในโมเลกุลของวัตถุดิบบางส่วน และเริ่มมีอนุมูลอิสระ (Free radical) เกิดขึ้นรวมทั้งยังมีการเกิดหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group) หมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl group) และหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydro peroxide group)

2. ช่วงการสลายส่วนที่เป็นของแข็ง

เป็นขั้นตอนหลักของกระบวนการเกิดการแยกสลายด้วยความร้อน ขั้นตอนนี้จะมีอัตราการเกิดที่เร็วมาก ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ระหว่าง 300 ถึง 600 องศาเซลเซียส โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่เป็นสายโซ่ยาวจะเกิดการแตกตัวของพันธะ C-C C-S และ C-O พร้อมกับการเกิดสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate) สารผลิตภัณฑ์เหล่านี้จะตั้งไฮโดรเจนจากสารอื่นแล้วกลับตัวเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ถ่านโค้กในขณะที่ถ่านนี้ไม่เกิดปฏิกิริยา ก็จะกลายเป็นถ่านชาร์ไปในที่สุดเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น น้ำมันทาร์จะผ่านกระบวนการแตกตัว (Cracking) และถูกทำให้เป็นแก๊สซึ่งผลิตภัณฑ์มีเทน ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อไป

2.17 การจำแนกขนาดรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

การจำแนกประเภทรูพรุนตามมาตรฐาน IUPAC โดยทั่วไปจำแนกออกเป็น 3 แบบได้แก่ ไมโครพอร์ (Micropore) มีโซพอร์ (Mesopore) และแมโครพอร์ (Macropore)

2.17.1 ไมโครพอร์ (Micropore)

รูพรุนขนาดในช่วงไมโครพอร์เป็นรูพรุนที่มีขนาดความกว้างไม่เกิน 2 นาโนเมตร (มีขนาดน้อยกว่า 20 อังสตรอม) โครงสร้างรูพรุนแบบไมโครพอร์นี้ถ้ามีอยู่จำนวนมากจะส่งผลให้วัสดุดังกล่าวมีขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมากและเนื่องจากความกว้างของรูพรุนแบบไมโครพอร์มีขนาดที่โตกว่าขนาดของโมเลกุลทั่วไปไม่มากนักผลที่ตามมาคือ เมื่อมีโมเลกุลใดๆ เคลื่อนที่เข้ามาอยู่ในรูพรุนแล้ว โมเลกุลเหล่านั้นจะตกอยู่ภายใต้อิทธิพลของแรงอันตรกิริยาจากผนังของรูพรุน เราเรียกแรงอันตรกิริยานี้ว่า “แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals interaction)” และแรงแวนเดอร์วาลส์นี้เองที่ทำให้โครงสร้างรูพรุนแบบไมโครพอร์สามารถกักเก็บโมเลกุลบางชนิดเอาไว้ได้ ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างยิ่งเมื่อนำวัสดุที่มีรูพรุนแบบไมโครพอร์ไปประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีการดูดซับ (Adsorption) หรือวัสดุสำหรับตรึงรูปตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

2.17.2 มีโซพอร์ (Mesopore)

รูพรุนขนาดในช่วงมีโซพอร์เป็นรูพรุนที่มีขนาดรูพรุนที่กว้างกว่าแบบแรก กล่าวคือมีขนาดความกว้างในช่วง 2 ถึง 50 นาโนเมตร (อยู่ในช่วง 20 ถึง 500 อังสตรอม) จะมีประโยชน์คล้ายกับรูพรุนแบบไมโครพอร์ในด้านความสามารถในการกักเก็บโมเลกุลโดยเฉพาะอย่างยิ่งโมเลกุลขนาดใหญ่ จำพวกสารชีวโมเลกุล เช่น เอนไซม์ หรือ ดีเอ็นเอ เป็นต้น เนื่องจากสารชีวโมเลกุลโดยมากมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ในระดับนาโนเมตร จึงทำให้แรงแวนเดอร์วาลส์จากผนังของมีโซพอร์ยังคงมีอิทธิพลต่อโมเลกุลขนาดใหญ่เหล่านี้ ผลที่ตามมาคือทำให้โครงสร้างรูพรุนแบบมีโซพอร์ขนาดเล็กยังคงมีศักยภาพในการกักเก็บสารชีวโมเลกุลเหล่านี้ได้เป็นอย่างดี ด้วยลักษณะดังกล่าวจึงทำให้โครงสร้างรูพรุนแบบมีโซพอร์นั้นมักถูกนิยมนำมาใช้เป็นวัสดุสำหรับการตรึงรูปเอนไซม์

2.17.3. แมคโครพอร์ (Macropore)

รูพรุนขนาดในช่วงแมคโครพอร์เป็นรูพรุนที่มีขนาดความกว้างตั้งแต่ 50 นาโนเมตรขึ้นไป (มากกว่า 500 อังสตรอม) เดิมทีในอดีตนั้นโครงสร้างรูพรุนขนาดใหญ่เหล่านี้ (ทั้งมีโซพอร์ขนาดใหญ่และแมคโครพอร์) ไม่ได้ได้รับความสนใจมากนัก เนื่องจากไม่ได้มีส่วนช่วยโดยตรงต่อการเพิ่มขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุพูนรวมถึงการมีขนาดความกว้างของรูพรุนที่ใหญ่กว่าโมเลกุลทั่วไปมาก (หลายร้อยเท่า) จึงทำให้แรงแวนเดอร์วาลส์ไม่มีอิทธิพลภายในรูพรุนเหล่านี้

2.18 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process)

การดูดซับ (adsorption) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของสารถูกดูดซับ (adsorbate) ที่สัมผัสโดยตรงกับสารดูดซับ (adsorbent) โดยสารที่มีพลังงานอิสระที่ผิว (surface free energy) ต่ำจะถูกดูดซับได้ ปริมาณการดูดซับขึ้นกับหลายปัจจัยเช่น ธรรมชาติของสารถูกดูดซับกับสารดูดซับ พื้นที่ผิวของตัวดูดซับ พลังงานกระตุ้นของตัวดูดซับและสภาวะการดูดซับ เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้น ความดันและพลังงานศักย์ของอันตรกิริยาระหว่างสารที่ถูกดูดซับ อาจเป็นของแข็งของเหลวหรือแก๊สกับสารดูดซับ ซึ่งอาจเป็นของเหลวหรือของแข็ง ดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความดันหรือความเข้มข้นและการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะทำให้ปริมาณการดูดซับเปลี่ยนแปลง

การดูดซับเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณผิวสัมผัส (interface) โดยที่มีวัฏภาคหนึ่งเป็นของแข็งเสมอ และเป็นวัฏภาคความร้อน โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเกาะอยู่บนผิวหน้าของของแข็งของสารดูดซับ ดังนั้นการดูดซับด้วยของแข็งจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของของสารดูดซับ การดูดซับจะเกิดขึ้นเนื่องจากแรงดึงดูดที่พื้นผิวของของแข็งซึ่งเป็นสารดูดซับมีค่ามากกว่าค่าพลังงานจลน์ของโมเลกุลของ

ของเหลวนั้น การดูดซับบนผิวของแข็ง แบ่งออกได้ตามแรงที่ดูดซับระหว่างพื้นผิวโมเลกุลเป็น 2 ชนิด คือการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี

2.18.1 การดูดซับทางกายภาพ

การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) อาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าอย่างอ่อนๆ เรียกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals) หรือพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) แรงดึงดูดระหว่างสารที่อยู่ในของเหลวกับสารดูดซับมีมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างสารในของเหลวกับของเหลว ทำให้สารที่อยู่ในของเหลวเข้าติดอยู่ที่สารดูดซับแทน การดูดซับทางกายภาพไม่มีแรงกระตุ้น (activation energy) มาเกี่ยวข้อง ความร้อนของการดูดซับมีค่าน้อยการกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับได้ง่ายและการดูดซับเกิดซ้อนกันได้หลายชั้น (multilayer) โดยแต่ละชั้นจะซ้อนทับกันอยู่เหนือชั้นที่เกิดขึ้นก่อน

2.18.2 การดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption หรือ chemisorption) เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับทำปฏิกิริยาเคมีกัน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจากตัวถูกดูดซับเดิมคือ มีการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมและกลุ่มอะตอมเดิม แล้วมีการจัดเรียงอะตอมขึ้นใหม่โดยมีพันธะเคมีที่แข็งแรงแรงที่ใช้ดูดซับเป็นพันธะโคเวเลนต์ มักเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของสารที่ถูกดูดซับ มีพลังงานกระตุ้น (activation energy) เข้ามาเกี่ยวข้องความร้อนของการดูดซับมีค่าสูงการกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากผิวตัวดูดซับได้ยากและการดูดซับเป็นแบบชั้นเดียว

2.18.3 สมดุลการดูดซับ

สมดุลของการดูดซับจะอาศัยความสัมพันธ์ที่สภาวะสมดุลของสมดุลของมวลสาร ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับในวัฏภาคของเหลวกับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับบนวัฏภาคของแข็ง กระบวนการดูดซับจะเกิดขึ้นต่อไปเรื่อยๆ โดยสารที่ถูกดูดซับและมีการคายการดูดซับ (desorption) ไปพร้อมกัน ซึ่งสมดุลจะเกิดขึ้นเมื่ออัตราการดูดซับและการคายการดูดซับเท่ากันการวัดปริมาณสารที่ถูกดูดซับที่อุณหภูมิคงที่หนึ่งๆเรียกว่า ไอโซเทอมการดูดซับ (adsorption isotherm) ซึ่งเป็นตัวแทนในการอธิบายการกระจายตัวของตัวถูกดูดซับระหว่างวัฏภาคของเหลวและของแข็ง โดยอัตราการกระจายตัวนี้สามารถวัดได้ที่จุดสมดุลและจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับหรือคุณสมบัติของตัวถูกดูดซับ เมื่อเกิดการดูดซับขึ้น โมเลกุลของตัวที่ถูกดูดซับจะเข้าและดูดซับทุกตำแหน่งที่สามารถจะเกิดการดูดซับและจะทำให้แรงดึงดูดของผิวตัวดูดซับอ่อนลงเนื่องจากตำแหน่งพื้นผิวมีน้อยลง แต่อาจยังคงสามารถดูดซับโมเลกุลตัวถูกดูดซับได้โดยทำให้เกิดเป็นการดูดซับชั้นที่สองหรือชั้นที่สามเกิดขึ้น รูปร่างของไอโซเทอมการดูดซับจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับกระบวนการดูดซับ

และปริมาณของสารถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวดูดซับไอโซเทอมการดูดซับมีหลายแบบแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของสารดูดซับ ชนิดสารที่ถูกดูดซับและอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลกับพื้นผิวของสารดูดซับ 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

2.18.4 ไอโซเทอมการดูดซับ (Adsorption isotherm)

ไอโซเทอมการดูดซับสามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นที่สมดุลกับจำนวนของตัวถูกดูดซับ (adsorbate) ที่มีการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่สำหรับการดูดซับตัวถูกละลายบนผิวแข็งจะเป็นความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับความเข้มข้นของสารละลายที่ภาวะสมดุลที่อุณหภูมิใดๆ โดยทั่วไปแล้วสามารถแบ่งประเภทของไอโซเทอมการดูดซับดังนี้

2.18.4.1 ไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm)

ในปี ค.ศ.1916 แลงเมียร์ (Irving Langmuir) ได้เสนอรูปแบบของไอโซเทอมแบบง่ายสุดโดยมีตั้งสมมติฐานดังนี้

1. ใช้สำหรับการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) กล่าวคือไม่มีการดูดซับซ้อนชั้นอีกชั้นหรือมากกว่า
2. โมเลกุลที่ถูกดูดซับมีจำนวนที่แน่นอนและมีตำแหน่งของการดูดซับที่แน่นอน
3. ในแต่ละโมเลกุลของสารดูดซับจะดูดซับโมเลกุลของสารถูกดูดซับได้เพียงหนึ่งโมเลกุลเท่านั้น ในแต่ละตำแหน่งค่าความร้อนของการดูดซับเท่ากันและคงที่ ไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่อยู่ในตำแหน่งใกล้เคียงกัน พลังงานของการดูดซับจะเหมือนกันทุกๆพื้นที่ของตัวดูดซับ
4. โมเลกุลที่จะถูกดูดซับไม่สามารถที่จะย้ายข้ามผิวหรือเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลข้างเคียงได้จากแบบจำลองของแลงเมียร์สามารถหาความสัมพันธ์ของสมการแลงเมียร์และสามารถนำมาใช้งานได้ ในทางกลับกันสมการของแลงเมียร์มีข้อจำกัดของการใช้งานได้แก่ พลังงานของการดูดซับเป็นอิสระจากระดับการควบคุม แรงที่ใช้ในการดึงดูดเป็นแรงอ่อนๆ ที่สามารถผันกลับได้และจะใช้ได้ในกรณีที่ผิวของตัวดูดซับเกิดขึ้นแบบชั้นเดียวเท่านั้น สมการการดูดซับแบบแลงเมียร์สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

เมื่อ q_e คือปริมาณสารที่ถูกดูดซับ (mg) ต่อปริมาณของตัวดูดซับ(g) ที่ภาวะสมดุลหรือเรียกว่า หรือค่าการดูดซับที่สมดุล

q_m คือปริมาณสารที่ถูกดูดซับมากที่สุด (mg/g) ที่ถูกดูดซับเพื่อสร้างแผ่นชั้นเดียว (monolayer)

b คือค่าคงที่ทางพลังงานของการดูดซับ หรือค่าคงที่ของแลงเมียร์ (L/mg)

C_e คือความเข้มข้นของตัวถูกดูดซับที่สมดุล (mg/L)

จัดให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงจะได้เป็น

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.2)$$

จากสมการไอโซเทอมของแลงเมียร์ (สมการที่ 2) เมื่อเขียนกราฟระหว่าง C_e/q_e กับ C_e ค่า q_m และ b หาได้จากความชัน (slope) และจุดตัดแกน (intercept) สมการการดูดซับแบบแลงเมียร์ อาจแสดงได้ด้วยปัจจัยของการแยกหรือค่าตัวแปรที่สภาวะสมดุล (separation factor or equilibrium parameter, R_L) ดังสมการ

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (2.3)$$

เมื่อ C_0 คือความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวถูกดูดซับ (mg/L) โดยค่า R_L จะเป็นตัวบอกรูปร่างของไอโซเทอมว่าสอดคล้องกับการดูดซับหรือไม่

ถ้า $R_L > 1$ การดูดซับไม่ดี (unfavorable), $R_L = 1$ การดูดซับเป็นเส้นตรง (linear), $0 < R_L < 1$ การดูดซับดี (favorable) และ $R_L = 0$ การดูดซับเกิดผันกลับได้ (irreversible)

2.18.4.2 ไอโซเทอมแบบ Freundlich (Freundlich isotherm)

สมการของ Freundlich มีสมมติฐานของการดูดซับที่ว่าพื้นผิวของตัวดูดซับไม่เป็นเนื้อเดียวกันตลอด (พื้นผิวของตัวดูดซับมีลักษณะขรุขระ) พื้นผิวและพลังงานมีการกระจายตัวเป็นแบบเลขชี้กำลัง ใช้ทั้งกับการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ ไอโซเทอมแบบ Freundlich เป็นไอโซเทอมที่พัฒนาจากไอโซเทอมแบบแลงเมียร์ที่เกิดบนผิวหน้าไม่เป็นเนื้อเดียว (heterogeneous) โดยที่การดูดซับบนพื้นผิวของตัวถูกดูดซับจะเป็นแบบหลายชั้น (multilayer)

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (2.5)$$

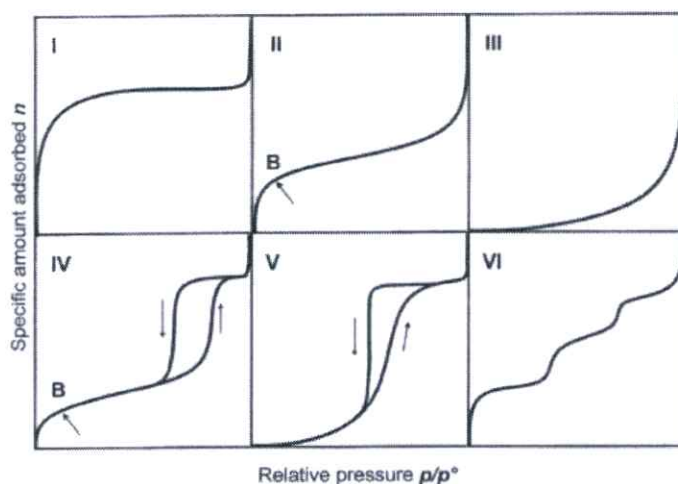
เมื่อ C_e คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายที่สมดุล (mg/L)

q_e คือ ปริมาณสารที่ถูกละลาย (mg) ต่อปริมาณของตัวถูกละลาย (g) ที่ภาวะสมดุล

K_F คือค่าคงที่แสดงความสามารถในการดูดซับแบบหลายชั้น (mg/g)

n คือค่าคงที่สัมพันธ์กับพลังงานของการดูดซับ ซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log q_e$ กับ $\log C_e$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $1/n$ และมีจุดตัดแกนเท่ากับ $\log K_F$ จากสมการการดูดซับแบบ Freundlich ความสามารถในการดูดซับพิจารณาจากความชันของกราฟระหว่าง $\log C_e$ กับ $\log q_e$ โดยถ้าเส้นกราฟที่ได้มีค่าความชันมากหรือค่า n น้อยแสดงว่าการดูดซับจะเกิดขึ้นได้ดีที่ความเข้มข้นสูงๆ แต่เกิดขึ้นได้น้อยที่ความเข้มข้นต่ำ

ค่า $1/n$ อธิบายถึงไอโซเทอมของการดูดซับ ถ้าเท่ากับ 1 ไอโซเทอมของการดูดซับเป็นแบบเส้นตรง แต่ค่ามากกว่า 1 อธิบายถึงบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับมีปริมาณมากที่จะใช้ในการดูดซับและถ้าน้อยกว่า 1 อธิบายถึงปริมาณพื้นผิวบนตัวดูดซับมีปริมาณจำกัดที่จะใช้ในการดูดซับ



รูปที่ 2.28 ไอโซเทอมของการดูดซับตามระบบ IUPAC

โดยไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพแต่ละประเภทอธิบายได้ดังนี้

แบบ I เป็นไอโซเทอมของการดูดซับลักษณะเฉพาะของสารดูดซับที่มีขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตร (microporous adsorbent) การดูดซับส่วนใหญ่จะเป็นการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็ก ลักษณะไอโซเทอมจะเป็นโค้งเข้า (concave) หาแกน P/P_0 สารดูดซับมีขนาดใหญ่กว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่มาก สารดูดซับมีพื้นที่ผิวภายนอกน้อย ดังนั้นการดูดซับจะถูก

จำกัดเนื่องจากไม่สามารถเข้าไปยังรูพรุนขนาดเล็กได้ การบรรจุโมเลกุลลงในรูขนาดเล็กของสารดูดซับนี้ อย่างสมบูรณ์และมีการอิมมัวที่แน่นอนโดยเกิดการเรียงเป็นชั้นเดียว ไอโซเทอมแบบนี้บางครั้ง เรียกว่า Langmuir

แบบ II เป็นรูปแบบปกติของไอโซเทอมที่เกิดในสารดูดซับที่ไม่มีรูพรุน (nonporous) หรือตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ (macroporous) โดยกรณีแบบนี้จะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากการเรียงตัวโมเลกุลเพียงชั้นเดียว (monolayer) อย่างสมบูรณ์ก่อนจึงเกิดเป็นหลายชั้น (multilayer) ในต่อมาจากไอโซเทอมตรงบริเวณจุดเปลี่ยนโค้งหรือจุด B (break through) จะแสดงถึงการดูดซับแบบชั้นเดียว นั้นเสร็จสมบูรณ์จากนั้นที่ความดันสูงขึ้นจะเกิดการดูดซับที่ต่อเนื่องจากชั้นแรกต่อไป และจะเกิดการดูดซับเสร็จสมบูรณ์ที่ความดันย่อยสูงๆ

แบบ III เป็นรูปแบบของการดูดซับที่มีแรงดึงดูดที่อ่อนระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ แต่แรงดึงดูดระหว่างตัวถูกดูดซับด้วยกันมีค่อนข้างมาก จากกรณีนี้จะทำให้เกิดการรวมตัวกันของตัวถูกดูดซับก่อนที่การดูดซับชั้นแรกจะเสร็จสมบูรณ์ ในแบบที่ III จะมีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวสารดูดซับมากกว่าแบบ II ซึ่งเส้นกราฟจะโค้งออก (convex) จากแกน P/P_0 จำนวนสารที่ถูกดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างไม่จำกัด ซึ่งเป็นแบบพิเศษ

แบบ IV เป็นไอโซเทอมของการดูดซับที่มีรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลที่ถูกดูดซับมาก จึงเกิดการเรียงตัวของโมเลกุลที่ผิวของสารดูดซับเป็นสองชั้น (bilayer) ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อความดันเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าตัวถูกดูดซับเริ่มเข้าเติมในรูพรุนอีกครั้งและการเปลี่ยนระดับของกราฟเมื่อความดันเพิ่มขึ้นอีกเป็นผลมาจากการควบแน่นภายในรูพรุนของของแข็ง (Capillary Condensation in Pores) โดยลักษณะของกราฟในช่วงแรกจะเหมือนกับชนิดที่ 2 ซึ่งจุดเปลี่ยนโค้งจะแสดงถึงการดูดซับชั้นแรกอย่างสมบูรณ์

แบบ V เป็นไอโซเทอมรูปแบบพิเศษ มีความคล้ายกับแบบ III เกิดขึ้นเมื่อแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับมีค่าน้อย ซึ่งจะพบในสารดูดซับที่มีขนาดรูพรุนในช่วงเดียวกับไอโซเทอมแบบ IV สำหรับไอโซเทอมแบบ III และแบบ V นี้จะคำนวณหาพื้นที่ผิวได้ยากเนื่องจากชั้นการดูดซับชั้นที่ 2 จะถูกสร้างขึ้นก่อนที่ชั้นแรกจะเสร็จสมบูรณ์

แบบ VI เป็นการดูดซับแบบ multilayer เป็นชั้นๆ ชั้นบนผิวที่ไม่มีรูพรุน โดยความสูงของแต่ละชั้นจะเป็นความสามารถของ monolayer ในชั้นนั้นๆ

2.19 เทคนิคและเครื่องมือวิเคราะห์

2.19.1 การศึกษาโครงสร้างอัญฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM)

โดยทั่วไปกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะสัณฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมาก และเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะสัณฐานบางชนิดที่ต้องการศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดาที่มีค่าต่ำ ใช้วัตถุเล็กสุดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3000 เท่า ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากๆ ได้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดดี เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 นาโนเมตร อีกทั้งกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่นเช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน

ในงานวิจัยนี้เลือกศึกษาโครงสร้างอัญฐานของตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด เพื่อศึกษาโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปจากการสังเคราะห์ภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน

2.19.1.1 หลักการทำงาน

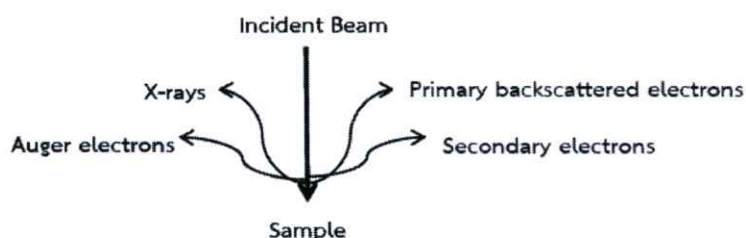
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีต้นกำเนิดเป็นอิเล็กตรอนแทนแสง โดยต้นกำเนิดอิเล็กตรอนถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงแก่ขดลวดทั้งสแตท ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากขดลวด จากนั้นอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะถูกควบคุมทิศทางภายใต้สนามแม่เหล็ก ซึ่งอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในสนามแม่เหล็กหรือที่เรียกว่าเลนส์แม่เหล็กทำให้ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้ามากระทบกับชิ้นงาน เกิดอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนต่อชิ้นงานหลายแบบ เนื่องจากลำอิเล็กตรอนที่วิ่งมากระทบชิ้นงานมีพลังงานสูง ทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานมีหลายระดับพลังงานแบ่งได้เป็น

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้นแถบการนำ (Conduction band) หรือแถบพลังงานเวเลนซ์ (Valance band) ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงานสูงสามารถ

หลุดออกจากผิวชิ้นงานได้ง่าย บางครั้งเรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอนโวลต์ อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นงานสำหรับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM)

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

3. รังสีเอกซ์ (X-ray) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น มีความถี่สูง เกิดจากการที่ลำอิเล็กตรอนพลังงานสูงวิ่งเข้าชนชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M, ...) ได้รับความพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจร แล้วอิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ ทำให้มีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา ซึ่งสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานี้สามารถนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยค่าพลังงานนี้จะขึ้นกับเลขอะตอมของธาตุ ซึ่งจะใช้หัววัดรังสีเอกซ์ (EDS) ในการวิเคราะห์ข้อมูลประกอบกับ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM)



รูปที่ 2.29 หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด

2.19.1.2 ส่วนประกอบของ SEM

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด มีส่วนประกอบสำคัญอยู่ในท่อสุญญากาศ โดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

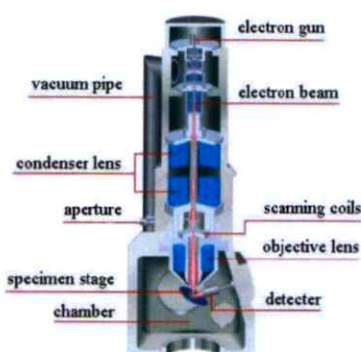
1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron Gun) โดยทั่วไปใช้ขดลวดทั้งสแตนอิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดคือ อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

2. เลนส์รวมแรง (Condenser Lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนมีขนาดและความเข้มข้นเหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้ได้ภาพที่ชัดที่สุดที่กำลังขยายที่ต้องการ การลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย

3. ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning Coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่าง

4. เลนส์วัตถุ (Objective Lens) เป็นเลนส์ที่ทำให้อิเล็กตรอนเกิดภาพขั้นต้น อาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายความคมชัดของภาพได้ โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก

5. ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพ โดยเก็บสัญญาณแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ



รูปที่ 2.30 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

2.19.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดเรสเปคโทรสโคปี (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)

เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดเรสเปคโทรสโคปีถูกใช้ในการศึกษาองค์ประกอบของหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล ข้อมูลที่ได้จากการวัดจะได้ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ นิยมใช้วิเคราะห์สารจำพวกอินทรีย์และใช้ได้กับสารที่มีความบริสุทธิ์สูงที่อยู่ในรูปของแข็ง ของเหลวและแก๊ส โดยช่วงรังสีอินฟราเรด (Infrared radiation) เป็นรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่าแต่ให้ความ

ร้อนที่สัมผัสได้ รังสีอินฟราเรดอยู่ระหว่างช่วง Visible radiation กับ Microwave radiation โดยช่วงของรังสีอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่ ช่วงใกล้หรือ Near Infrared ($12800-4000\text{ cm}^{-1}$) ช่วงกลางหรือ Middle Infrared ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) และ ช่วงไกลหรือ Far Infrared ($200-10\text{ cm}^{-1}$)

โดยช่วงของรังสีอินฟราเรดที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้แก่ช่วง Middle IR เนื่องจากรังสีอินฟราเรดมีพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (Wave number) กับ ค่าการทะลุผ่าน (Transmittance) ซึ่งเรียกว่า Infrared spectrum

ในงานวิจัยนี้เลือกศึกษาหมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่เกี่ยวข้องของตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี เพื่อศึกษาแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันของตัวรองรับคาร์บอนภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์ต่างๆ

2.19.2.1 หลักการทำงาน

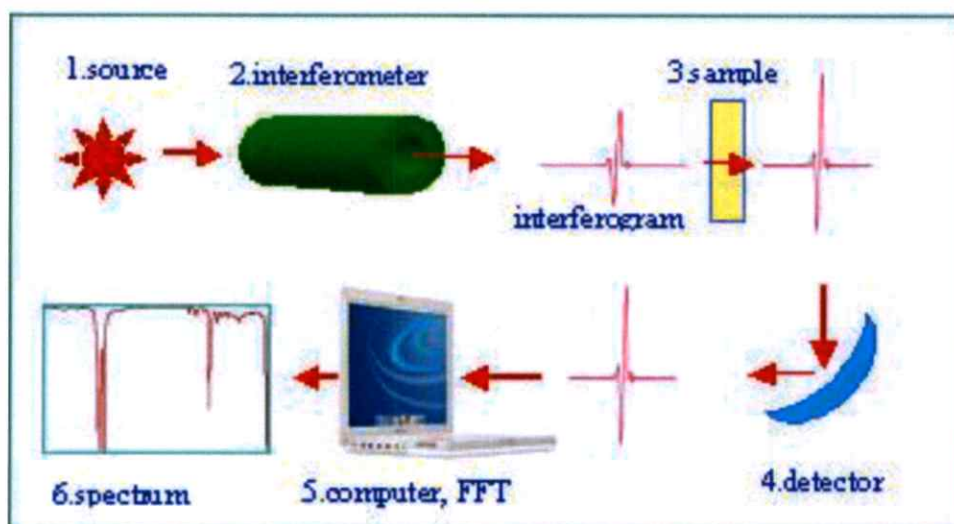
หลักการทำงานโดยทั่วไปเกิดจากการดูดกลืนคลื่นรังสีในช่วงกลางของอินฟราเรด (Middle infrared region) ประมาณ $400-4000\text{ cm}^{-1}$ เมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรด ที่มีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่น (Stretching) หรือการหมุน (Bending) ของพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุล จะทำให้โมเลกุลดังกล่าวเกิดการดูดกลืนแสง IR และมีการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ของโมเลกุล จากนั้นเครื่องมือจะวัดค่าความเข้มแสงต่อความถี่หรือความยาวคลื่น (Wave number) ได้เป็นสเปกตรัมที่เรียกว่า “Interferogram” ซึ่งในแต่ละพันธะของหมู่ฟังก์ชันจะแสดงค่าความยาวคลื่นเฉพาะต่างกัน

2.19.2.2 ส่วนประกอบของ FTIR

ส่วนประกอบของเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี โดยทั่วไปมีส่วนประกอบสำคัญ คือ

1. ต้นกำเนิดแสงอินฟราเรด (IR Source)
2. เซลล์ที่ใส่ตัวอย่าง (Sample Cell)
3. โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator)
4. เครื่องวัดแสงอินฟราเรด (IR Detector)

5. เครื่องบันทึกสเปกตรัม (Recorder หรือ Readout Devices)



รูปที่ 2.31 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

2.19.3 การศึกษาลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ด้วยเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometry; XRD)

เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติของวัสดุ โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถวิเคราะห์ข้อมูลของสารประกอบและวิเคราะห์ศึกษารายละเอียดที่เกี่ยวข้องอย่างเช่นโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง ผลึกของสารตัวอย่างในแต่ละชนิดจะมีขนาดของ unit cell ไม่เท่ากัน ซึ่งลักษณะดังกล่าวจะส่งผลต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ในงานวิจัยนี้เลือกศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน

2.19.3.1 หลักการทำงาน

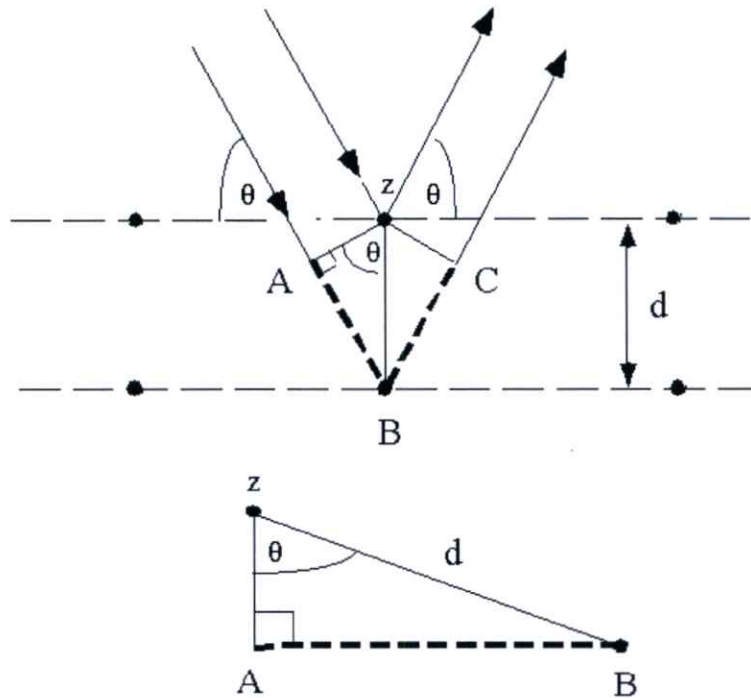
หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โดยทั่วไปอาศัยกฎของแบรกก์ (Bragg law) กฎของแบรกก์มาจากสมการทางฟิสิกส์

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.6)$$

โดยที่ n คือ เลขจำนวนเต็ม θ คือ มุมตกกระทบ d คือ ระยะห่าง และ λ คือ ความยาวคลื่น

การตรวจวิเคราะห์จะใช้รังสีเอ็กซ์ตกกระทบไปยังผิวของผลึกที่มุมตกกระทบที่เหมาะสม รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะเกิดการเลี้ยวเบน บางส่วนจะเกิดการกระจายและผ่านทะลุลงไปชั้นที่ 2 ของผลึกและเกิดการเลี้ยวเบนอีกครั้ง รังสีเอ็กซ์จะถูกเลี้ยวเบนบางส่วนจะทะลุลงไปชั้นของผลึกชั้นที่ 3 และเกิด

การเลี้ยวเบนอีกครั้งเช่นนี้เรื่อยๆ ตามกฎของแบรกกส์ นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษ ซึ่งอธิบายว่าสามารถอธิบายโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายในโครงสร้างผลึกในมุมตกกระทบ ระยะห่างและความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน



รูปที่ 2.32 หลักการเลี้ยวเบนตามกฎของแบรกกส์ในเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์

2.19.3.2 ส่วนประกอบของเครื่อง XRD

ส่วนประกอบของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ประกอบด้วย

1. แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (X-ray tube) ประกอบด้วยหลอดรังสีเอ็กซ์หรือหลอดคูลิจด์ (Coolidge tube) ประกอบด้วยหลอดสูญญากาศ ภายในจะบรรจุแคโทด มีลักษณะเป็นวงลวดให้ความร้อน ขั้วแอโนดประกอบด้วยโลหะมีลักษณะเป็นเป้า โดยขั้วแอโนดที่ใช้ในหลอดรังสีเอ็กซ์ต้องเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดีเช่น ทองแดงหรือโมลิบดีนัม
2. อุปกรณ์สำหรับเลือกความยาวคลื่น อาจใช้เป็นตัวโมโนโครมาเตอร์หรือแผ่นกรองแสง ทำหน้าที่เป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการและทำตัวขนาน สามารถบังคับทิศทางของรังสีให้ขนานและไปตกกระทบที่ตัวอย่าง
3. ที่ใส่ตัวอย่างและฐานวาง ที่ใส่ตัวอย่างอาจเป็นพลาสติกหรือโลหะก็ได้ ฐานวางอาจเป็นแท่นเคลื่อนที่หรือแท่นที่สามารถหมุนได้
4. ตัวตรวจวัดรังสี สามารถวัดรังสีที่กระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้สามารถหาค่า 2 เทต้า ได้

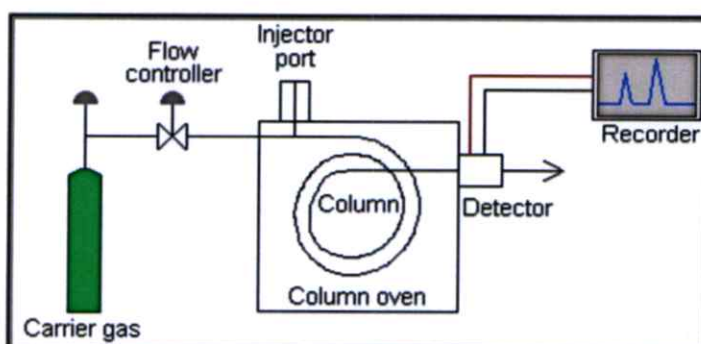
2.19.4 การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโพลีดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันกากสบู่ดำด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (Gas Chromatograph - Mass Spectrometry; GCMS)

ในปัจจุบันเทคนิคนี้ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายมากขึ้น เนื่องจากสามารถทำนายชนิดของสารได้อย่างแม่นยำโดยอาศัยการเปรียบเทียบของ fingerprint ของเลขมวล (Mass number) ของสารตัวอย่างนั้นๆเทียบกับข้อมูลที่มีอยู่ เทคนิคดังกล่าวยังสามารถวัดได้ทั้งในเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพได้อย่างถูกต้อง นอกจากนี้ Mass spectrometer จะทำหน้าที่เป็นตัวตรวจจับ (Detector) เป็นการตรวจวัดองค์ประกอบที่มีในสารตัวอย่างกล่าวคือ โมเลกุลขององค์ประกอบที่ถูกแยกออกจากสารตัวอย่างจากเครื่อง GC จะเกิดการไอออไนซ์ภายใต้สภาวะสุญญากาศแล้วตรวจวัดออกมาในรูปของเลขมวลและเปรียบเทียบข้อมูลแล้วแปรผลออกเป็นข้อสารประกอบนั้นๆ

ในงานวิจัยนี้เลือกศึกษาแนวโน้มการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโพลีดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี เพื่อศึกษาปริมาณออกซิเจนในน้ำมันกากสบู่ดำที่เปลี่ยนแปลงไปจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพลีดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน

2.19.4.1 หลักการทำงาน

หลักการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรเมตรีเริ่มจากการนำตัวอย่างฉีดเข้าเครื่อง GC สารจะถูกแยกเป็นองค์ประกอบต่างๆ หลังจากนั้นเมื่อผ่านเข้าสู่คอลัมน์ที่อยู่ในเตาองค์ประกอบจะถูกแยกจากคอลัมน์ก่อนจะเข้าสู่ในส่วนของเครื่อง MS ที่มีสภาวะสุญญากาศ จากนั้นจะเข้าไปเจอกับแหล่งของไอออน (Ion source) ที่ทำหน้าที่ไอออไนซ์โมเลกุลที่ผ่านเข้ามาให้กลายเป็นประจุ ซึ่งประจุเหล่านี้จะเดินทางผ่านเครื่องคัดเลือกและแยกขนาดประจุ เพื่อดูว่าประจุดังกล่าวประกอบด้วยเลขมวลขนาดใดบ้าง หลังจากนั้นจะเข้าสู่เครื่องวัดเพื่อตรวจหาปริมาณของประจุแล้วแปรผลออกมาเป็นปริมาณขององค์ประกอบแต่ละตัวที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง



รูปที่ 2.33 องค์ประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรเมตรี

2.19.4.2 ส่วนประกอบของเครื่อง GCMS

ส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรมิเตอร์แบ่งเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนของ GC และส่วนของ MS

1. ส่วนประกอบของ GC ประกอบด้วย

1.1 Carrier gas แก๊สจะต้องมีคุณสมบัติเฉื่อย (inert gas) และไม่ทำปฏิกิริยาใดๆ โดยทั่วไปที่นิยมใช้ คือ ไนโตรเจน (N_2) ฮีเลียม (He) อาร์กอน (Ar) และ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ซึ่งการเลือกใช้แก๊สมักจะขึ้นอยู่กับชนิดของ detector

1.2 Sample injection port เพื่อให้การทำงานของคอลัมน์มีประสิทธิภาพสูงสุด ตัวอย่างที่ฉีดเข้าสู่เครื่อง GC จะต้องไม่มีปริมาณมากเกินไปและควรใส่เข้าไปในคอลัมน์ การฉีดสารปริมาณมากอย่างช้าๆ ทำให้เกิดพีคที่กว้างและมีความแม่นยำน้อยลง วิธีการที่นิยมใช้ในการฉีดสาร คือ การใช้ micro syringe ในการฉีดสารตัวอย่างเข้าสู่ flash vaporizer port ซึ่งอยู่ส่วนบนของคอลัมน์ผ่าน rubber septum อุณหภูมิของ sample port โดยทั่วไปจะอยู่ที่ประมาณ 50 องศาเซลเซียส

1.3 Columns แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ packed และ capillary columns

1.3.1 Packed columns ประกอบด้วย inert และ solid support material ที่ถูกเคลือบด้วย liquid stationary phase โดยทั่วไปมีความยาวของ column อยู่ที่ประมาณ 1.5 ถึง 10 เมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในอยู่ที่ 2 ถึง 4 มิลลิเมตร

1.3.2 Capillary columns มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 10 มิลลิเมตร แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ wall-coated open tubular (WCOT) หรือ support-coated open tubular (SCOT)

1.4 Column temperature

สำหรับการทำงานที่แม่นยำอุณหภูมิของ columns จะต้องถูกควบคุมให้อยู่ช่วง ± 10 องศาเซลเซียสของอุณหภูมิที่ใช้ โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดจะขึ้นอยู่กับจุดเดือดของสารตัวอย่าง โดยจะต้องมีอุณหภูมิสูงกว่าค่าเฉลี่ยของจุดเดือดของสารตัวอย่างเพียงเล็กน้อย มีค่า elution time อยู่ที่ 2- 30 นาทีและอุณหภูมิต่ำสุดที่จะให้ค่า resolution ที่ดีแต่เพิ่มค่า elution time ถ้าสารตัวอย่างมีช่วงของจุดเดือดกว้าง จะต้องใช้ temperature programming เข้ามาช่วยในการควบคุมและกำหนดอุณหภูมิ

2. ส่วนประกอบของ MS ประกอบด้วย

2.1 Ionization Source แบ่งออกเป็น 2 แบบคือ

2.1.1 Electron Ionization (EI) จะทำให้สารเกิดการแตกตัวโดยใช้ลาอิวอิเล็กตรอนโดย electron จาก filament ที่ร้อนจะผ่านห้องนี้และถูกดึงเข้าหา repeller ที่มีความต่างศักย์ 70 โวลต์ ซึ่งจะให้พลังงานกับ อิเล็กตรอน เป็น 70 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้สารผสมที่ซับซ้อนของไอออนเกิดการแตกตัวซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของสารได้

2.1.2 Chemical Ionization (CI) จะทำให้สารเกิดการแตกตัวด้วยวิธีทางเคมีโดยผสมสารตัวอย่าง เข้ากับแก๊สที่ทาปฏิกิริยาแล้วผ่านสารผสมเข้าไปใน ionization chamber โดยการทำให้เกิดการแตกตัวด้วยการชนกับ อิเล็กตรอน เช่นเดียวกันแก๊สที่ใช้ได้แก่มีเทน

2.2 Mass Analyzer เป็นเครื่องวิเคราะห์มวล มีอยู่ด้วยกันหลายระบบเช่น Magnetic-sector analyzer, Electrostatic analyzer, Time-of-flight analyzer, Ion cyclotron resonance analyzer, Quadrupole mass spectrometer-Quadrupole Mass Spectrometer โดยจะใช้หลักการวิเคราะห์ด้วยสนามแม่เหล็ก คือมีแหล่งผลิตไอออน 2 ส่วน ส่วนแรกให้ตัวอย่างกลายเป็นไอออนและส่วนที่ 2 ทำให้สารมาตรฐานกลายเป็นไอออน ลำไอออนทั้งสองจะวิ่งผ่านผ่านเครื่องแยกไอออนชุดเดียวกัน ดังนั้นไอออนทั้งหมดจะได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กในสภาวะเดียวกัน แต่ถูกตรวจและวัดด้วยเครื่องแยกกัน

2.3 Detector โดยทั่วไปมีหลายชนิด ส่วนมากมักนิยมใช้ Faraday cup detector, Electron multiplier detector, Scintillation counter detector, Photographic plate detector, Flame ionization detector, Mass spectroscopy

2.19.5 การศึกษาพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยการดูดซับด้วยไนโตรเจน (Brunauer-Emmett-Teller; BET)

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุเป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำวัสดุนั้น ไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนดการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่จะกล่าวในที่นี้เป็นการวัดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุแล้วนำมาคำนวณเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุ

2.19.5.1 หลักการทำงาน

หลักการเบื้องต้นเริ่มจากบรูเนอร์ เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุ พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ใช้จะถูกดูดซับและเป็นส่วนหนึ่งตรงบริเวณที่เคลือบบนผิวของวัสดุ โดยเกาะกันในลักษณะโมเลกุลชั้นเดียวและเกาะจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นแก๊สไนโตรเจนที่เหลือแพร่กระจายเคลือบพื้นที่ในอีกหลายชั้น จากผลการศึกษาสามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับ (W) กับความดันสัมพันธ์ (P/P_0) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้น เป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” ได้ดังนี้

$$\frac{1}{W\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]} = \frac{1}{W_m C} - \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.7)$$

โดย W = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ P/P_0

W_m = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว

P = ความดันของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในขณะทำการทดลอง (หน่วยเป็นมิลลิเมตรปรอท)

P_0 = ความดันอิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน (หน่วย เป็นมิลลิเมตรปรอท)

C = ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

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

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

และจุดตัดแกน y ดังสมการต่อไปนี้

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

โดยปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุในรูปแบบโมเลกุลชั้นเดียว (W_m) คำนวณจากตัวแปร s และ i ดังสมการต่อไปนี้

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (2.10)$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุคำนวณจากการใช้ W_m แทนค่าในสมการต่อไปนี้

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (2.11)$$

โดย S_t = พื้นที่ผิวของวัสดุ (หน่วยเป็นตารางเมตร)

N = เลขอาโวกราโดร (6.023×10^{23}) (หน่วยเป็น โมเลกุลต่อโมล)

M = น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน (28 กรัมต่อ โมล)

A_{cs} = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูก ดูดซับ (16.2×10^{-23}) (หน่วยเป็นตารางเมตร)

สำหรับค่า S_t ที่ได้เมื่อหารด้วยปริมาณของตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทดสอบ (w) จะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (2.12)$$

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

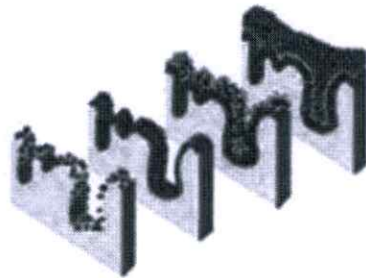
$$V_p = \frac{W_s}{\rho} \quad (2.13)$$

$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{S_t} \quad (2.14)$$

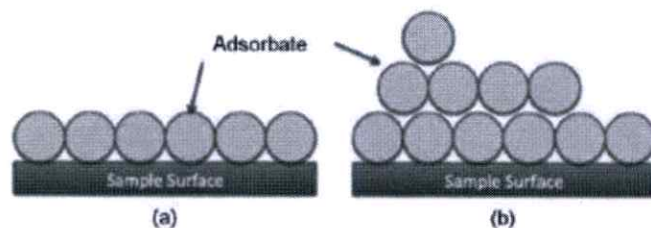
โดย W_s = ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ≈ 1

r = ความหนาแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุที่ความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) ≈ 1

S_t = พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบได้



รูปที่ 2.34 การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวหน้าและรูพรุนของวัสดุ



รูปที่ 2.35 การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนเมื่อเกาะตัวเป็นชั้น

ในการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุวัสดุตัวอย่างที่ต้องการทดสอบพื้นที่ผิว

จำเพาะ ส่วนอีกเซลล์ไม่ใส่วัสดุตัวอย่างแต่ทำหน้าที่เป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างเพื่อไล่ความชื้นและโมเลกุลของสารถูกดูดซับชนิดอื่นให้ออกจากผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างจากนั้นทำให้เซลล์ทั้งสองเป็นสุญญากาศ เพื่อให้ภายในเซลล์ไม่มีโมเลกุลของแก๊สชนิดอื่น ก่อนจุ่มเซลล์ทั้ง 2 ลงในภาชนะที่บรรจุไนโตรเจนเหลวเพื่อให้เซลล์ทั้งสองอยู่ใน ภาวะอุณหภูมิต่ำ จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้ามาในเซลล์ ทั้ง 2 โดยแก๊สไนโตรเจนที่เข้ามาในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างจะถูกดูดซับบนผิวของวัสดุทำให้ความดันภายในเซลล์ที่บรรจุวัสดุตัวอย่างลดลงจนกระทั่งคงที่ (P) ในขณะที่เซลล์ที่ไม่มีวัสดุตัวอย่างความดันของแก๊สไนโตรเจนจะคงที่ (P_0) ข้อมูลที่ เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และปริมาณของ แก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (W) โดยวัสดุตัวอย่าง จากนั้นเครื่องจะปล่อยแก๊สไนโตรเจนเข้ามาอีกเช่นเดียวกับครั้งแรกและแก๊สไนโตรเจนถูกดูดซับจนความดันคงที่อีกเป็นเช่นนี้จนกระทั่งความดันภายในเซลล์ที่มีวัสดุตัวอย่างไม่ลดลง ($P/P_0 \approx 1$) แสดงว่าไม่เกิดการดูดซับแก๊สไนโตรเจนอีกแล้ว จากข้อมูลค่าความดันสัมพัทธ์และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ได้ เครื่องทำการประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน

2.20 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature review)

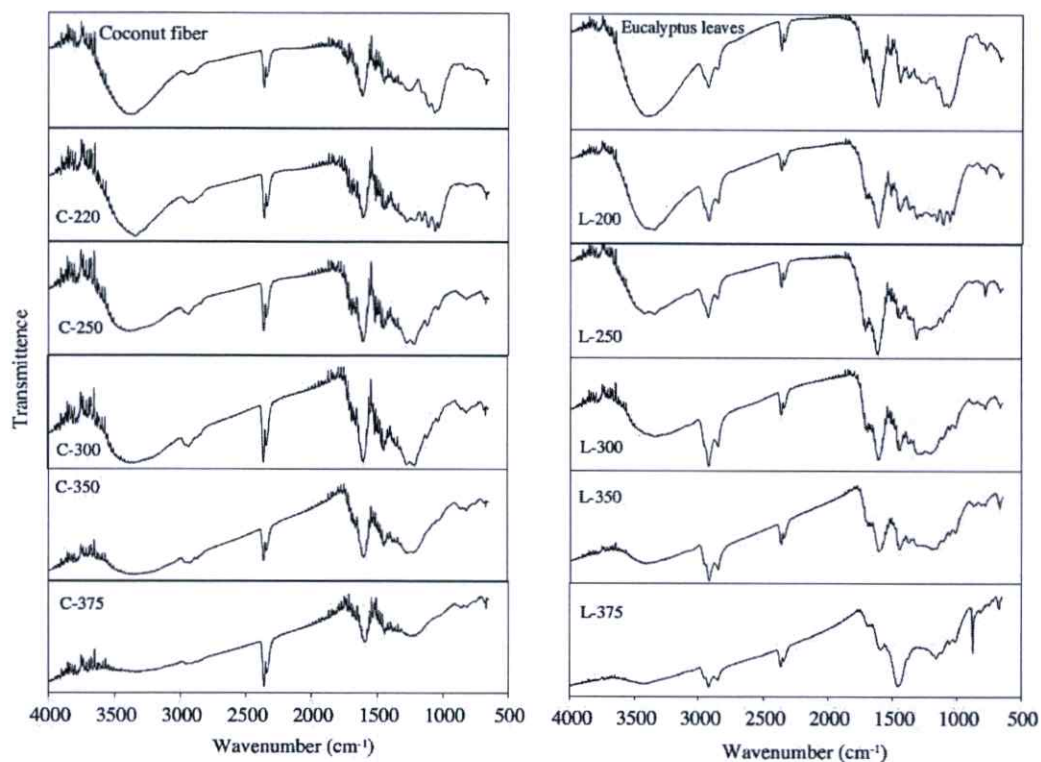
จากที่กล่าวที่มาของงานวิจัยและความสำคัญข้างต้นในบทที่ 1 ว่าการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากชีเลื่อยและกากขานอ้อย โดยสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันและการคาร์บอนเซชันเพื่อปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันกากสบู่ดำ ในส่วนนี้จึงขอรวบรวมรายละเอียดของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องเพื่อสามารถนำไปปรับใช้ให้เกิดประโยชน์อย่างเช่น กระบวนการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากชีวมวลแต่ละประเภท วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อปรับปรุงคุณภาพของน้ำมัน เป็นต้น

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานนี้ โดยทั่วไปนอกจากโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์อาจใช้เป็นโลหะกลุ่มทรานซิชันเช่น แพลตตินัม (Pt) พาลาเดียม (Pd) โคบอลต์ (Co) นิกเกิล (Ni) คอปเปอร์ (Cu) เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะเหล่านี้จำเป็นต้องมีตัวรองรับเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและลดโอกาสการรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ทำให้เกิดปฏิกิริยาว่างไว้กับสารตั้งต้นที่ต้องการใช้งานได้ดียิ่งขึ้น ดังนั้นตัวรองรับที่นิยมในปัจจุบันก็มีหลากหลายประเภทอย่างเช่น อลูมินัมออกไซด์ (Al_2O_3) ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ซีโอไลต์ (Zeolite) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นต้น ยิ่งไปกว่านั้นกระบวนการสังเคราะห์ตัวรองรับในปัจจุบันมีหลายวิธีเช่น อิเล็กโทรสปินนิง (Electrospinning process), การเผา (Calcination process), โซล-เจล (Sol-gel) และการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)

เป็นต้น สำหรับในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันและคาร์บอนในเซชันในการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอน นอกจากนี้การเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับก็มีหลายวิธีเช่นกัน อย่างเช่น flame spray pyrolysis (FS) การตกตะกอน (Deposition precipitation) เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีชุบเคลือบ (Impregnation) ในการเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับคาร์บอน

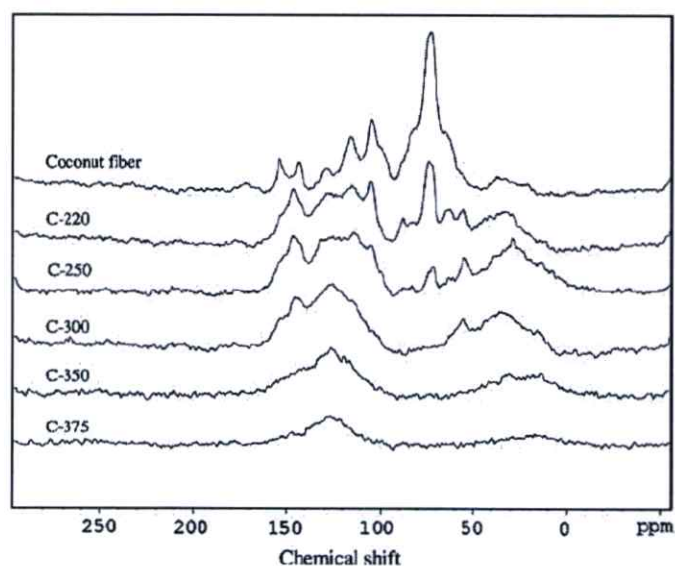
จากที่กล่าวมาทั้งหมด ในงานวิจัยนี้จึงเลือกสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลื้อและกากชานอ้อยด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันและคาร์บอนในเซชัน เนื่องจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน ต้นทุนต่ำ ใช้พลังงานไม่สูงมาก อีกทั้งวัสดุที่เลือกใช้เป็นตัวรองรับคาร์บอนก็สังเคราะห์มาจากวัสดุชีวมวลเหลือใช้ ซึ่งมีข้อดีคือต้นทุนต่ำและมีคุณสมบัติเทียบเท่ากับอลูมินออกไซด์หรือวัสดุรองรับประเภทอื่น ๆ ที่มีต้นทุนที่สูงกว่า โดยในงานวิจัยนี้เลือกศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันกับตัวรองรับคาร์บอน สัดส่วนของชีวมวลที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน ค่า pH ของตัวรองรับที่เปลี่ยนแปลง โครงสร้างของตัวรองรับ พื้นที่ผิวของตัวรองรับ หมู่ฟังก์ชันเคมีที่เปลี่ยนแปลง รวมถึงพฤติกรรมและการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรออกซิเจนเนชันจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว โดยกล่าวรายละเอียดที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

Z. Liu และคณะ [20] ได้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของชีวมวลจากใบยูคาลิปตัสและกากมะพร้าวด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 350 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที เพื่อทดสอบหาค่าพลังงานความร้อนเปรียบเทียบกับถ่านหินที่ผ่านการเผาไหม้โดยตรง พบว่าชีวมวลอย่างใบยูคาลิปตัสและกากมะพร้าวที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันมีค่าพลังงานความร้อนใกล้เคียงกับถ่านหิน นอกจากนี้งานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของลิกโนเซลลูโลสในชีวมวลอย่างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน จากหมู่ฟังก์ชันทางเคมีค่อยๆ เปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างเช่น บริเวณพีคของ C-O ที่ $1200-950\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของพวกเฮมิเซลลูโลสหรือบริเวณพีค OH ที่ 3350 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเป็นต้น โดยความแตกต่างอย่างเช่นความสูงพีคขึ้นกับปริมาณองค์ประกอบของชีวมวลแต่ละชนิด



รูปที่ 2.36 หมู่ฟังก์ชันทางเคมีของ Coconut fiber และ Eucalyptus leaves [20]

พบว่าเอมิเซลลูโลสเริ่มเกิดการย่อยสลายของโครงสร้างตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 180 องศาเซลเซียส หรือมากกว่า เซลลูโลสเริ่มเกิดการย่อยสลายโครงสร้างตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส หรือมากกว่า และลิกนินเริ่มเกิดการย่อยสลายโครงสร้างตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส หรือมากกว่า



รูปที่ 2.37 กราฟ NMR ของ Coconut fiber ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันในอุณหภูมิต่าง ๆ [20]

ตารางที่ 2.4 ตาราง Proximate analysis, ultimate analysis และ Heating value [20]

Table 1
Proximate analysis, ultimate analysis and heating value of coconut fiber, eucalyptus leaves and their derived-biochars (lignite for comparison).

Sample	VM (%)	Ash (%)	FC (%)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O* (%)	HHV (kJ/mol)	ED	EY (%)
Coconut fiber	80.9	8.1	11.0	0.90	47.75	5.61	0.23	45.51	18.4	-	-
C-220	69.8	6.2	24.0	0.90	62.47	5.28	0.26	31.09	24.7	1.34	76.67
C-250	67.9	5.0	27.1	0.98	67.10	5.20	0.29	26.43	26.7	1.45	65.70
C-300	53.6	4.3	42.1	1.13	73.22	5.09	0.35	20.21	29.4	1.60	65.00
C-350	56.6	4.9	38.5	1.17	73.37	4.52	0.36	20.58	28.7	1.56	55.78
C-375	42.6	8.6	48.8	1.23	78.20	4.31	0.33	15.93	30.6	1.66	59.00
Eucalyptus leaves	79.2	10.5	10.3	1.23	46.96	6.22	0.77	44.82	18.9	-	-
L-200	72.5	7.3	20.2	1.37	61.11	6.13	0.65	30.74	25.3	1.33	87.34
L-250	70.1	6.9	23.0	1.44	62.30	5.47	0.44	30.35	25.0	1.32	61.12
L-300	61.2	7.1	31.7	1.62	68.87	6.00	0.72	22.79	28.7	1.51	61.32
L-350	56.2	9.9	33.9	1.60	70.50	5.93	1.52	20.45	29.4	1.55	47.84
L-375	43.2	14.2	42.6	1.64	72.19	4.81	1.51	19.85	28.7	1.51	42.78
Lignite	48.76	10.26	40.98	1.74	61.64	5.72	0.77	30.13	25.0	-	-

VM = volatile matter; FC = fixed carbon; ED = energy densification; EY = energy yield.

Higher heating value (HHV) = $0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.021A$ where C, H, S, O, N and A are carbon, hydrogen, sulfur, oxygen, nitrogen and ash content in wt.% respectively.

* Calculated by difference.

งานวิจัยนี้ได้สรุปว่าการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันกับชีวมวลสามารถปรับปรุงคุณภาพของชีวมวลให้อยู่รูปของไบโอชาร์และมีคุณภาพที่ดีมากกว่าเดิมอย่างเช่น ความหนาแน่นของพลังงาน ค่าพลังงานความร้อน ซึ่งมีค่าเทียบเท่ากับพลังงานจากถ่านหินที่ถูกแปรรูปด้วยการเผาไหม้โดยตรง

P.E. Ruiz และคณะ [54] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันควบคู่กับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์กับ 2-methoxyphenol หรือ guaiacol โดยตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ใช้ร่วมกับตัวรองรับ 2 ประเภทโดยเป็นถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เหมือนกันเป็นแบบ C-1 มีโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซพอร์สและแบบ C-2 มีโครงสร้างรูพรุนแบบไมโครพอร์ส จากการศึกษาพบว่าปริมาณองค์ประกอบของออกซิเจนบนตัวรองรับ C-1 และ C-2 ส่งผลต่อการกระจายตัวของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับ กล่าวคือถ้ามีปริมาณออกซิเจนบนตัวรองรับมากจะส่งผลให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อยและส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันกับ guaiacol ต่ำลง ในทางกลับกันปริมาณออกซิเจนบนตัวรองรับจะไม่ส่งผลต่อสมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์เช่น พื้นที่ผิวของตัวเร่ง เป็นต้น

ตารางที่ 2.5 ลักษณะทางกายภาพและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับ [54]

Table 1
Composition and physical characteristics of oxidic catalysts and supports.

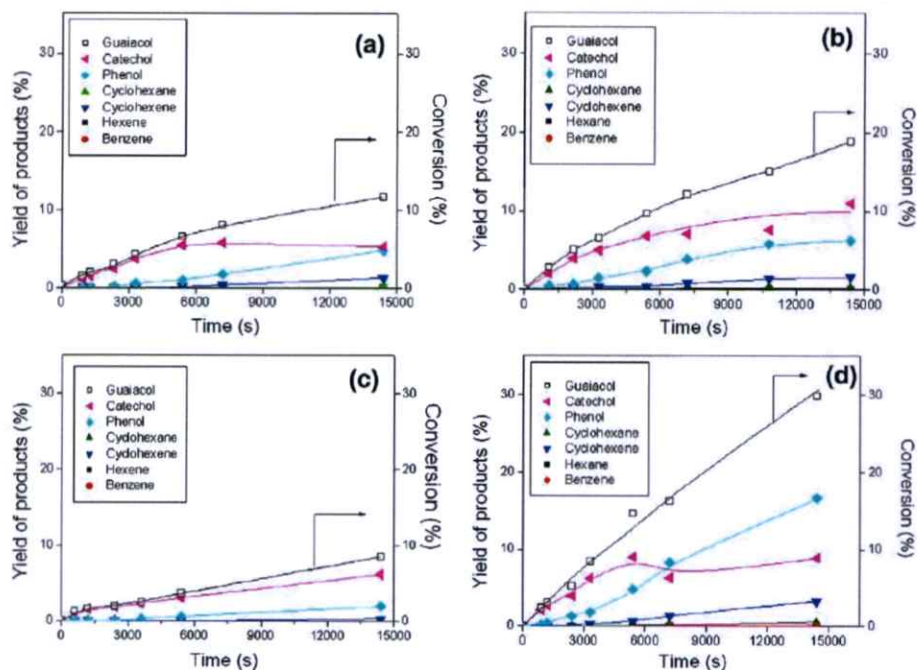
Samples	Mo loading (wt.% Mo)	Mo surface density (atoms nm ⁻²)	V _{Pmicro} ^a (cm ³ g ⁻¹)	V _{Pmeso} ^b (cm ³ g ⁻¹)	V _{Ptotal} ^c (cm ³ g ⁻¹)	S _{BET} ^d (m ² g ⁻¹)
C-1	-	-	0.59	0.48	1.07	1331
Mo (0.2)/C-1	5.1	0.24	0.55	0.41	0.96	1160
Mo (0.5)/C-1	10.9	0.51	0.49	0.37	0.86	1045
C-2	-	-	0.67	0.29	0.96	1483
Mo (0.1)/C-2	2.3	0.11	0.53	0.11	0.72	1150
Mo (0.5)/C-2	12.1	0.57	0.41	0.08	0.58	881

^a Determined from Dubinin-Radushkevich (D-R) equation.

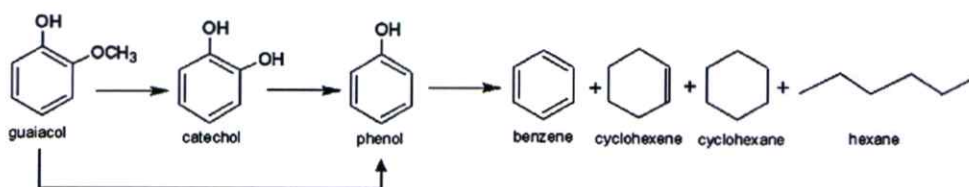
^b Difference between of V_{Ptotal} and V_{Pmicro}.

^c Calculated from the amount adsorbed at a relative pressure of 0.95.

^d Determined by BET equation.



รูปที่ 2.38 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเชื้อสาร (Yield of products (%)) เวลา (time (s)) และการเปลี่ยนแปลง (Conversion (%)) ขององค์ประกอบแต่ละชนิด [54]



รูปที่ 2.39 กลไกการเกิดไฮโดรดีออกซิเจนชันของ guaiacol [54]

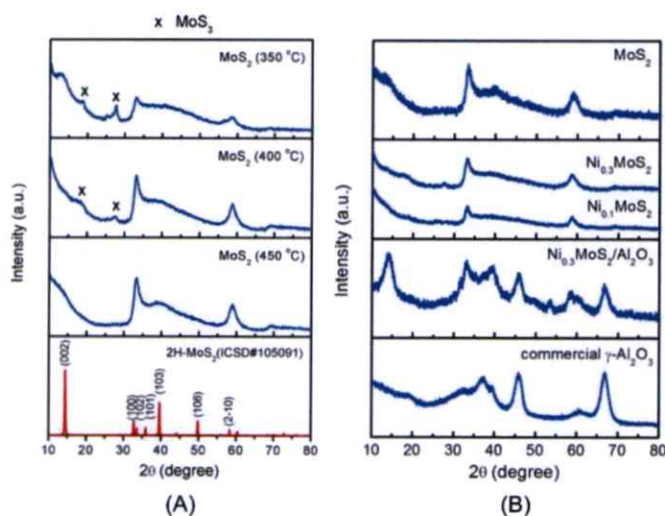
Y. Elkasabi และคณะ [6] ได้ศึกษาเกี่ยวกับความเหมาะสมของน้ำมันไบโอดีเซลที่ถูกแปรสภาพจากชีวมวลต่างชนิดกันอย่างไบยูคาลิปตัสและมูลสัตว์จากการเกษตรด้วยกระบวนการไพโรไลซิสอย่างรวดเร็วโดยใช้การเร่งปฏิกิริยาแบบ HZSM-5 catalyst น้ำมันที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวจะถูกนำมาทำปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 2100 psi ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน เวลาในกระบวนการประมาณ 4 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนเป็นแพลตตินัม รูปีเตียมและพาลาเดียม จากการศึกษาพบว่า การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับคาร์บอนลดโอกาสการเกิดโค้ก (Coking reaction) ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันมีประสิทธิภาพต่ำ นอกจากนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแพลตตินัมบนตัวรองรับคาร์บอนให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจนชันได้ดีที่สุดใน การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซล

ตารางที่ 2.6 ชนิดของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวภาพ ด้วยการเกิดไฮโดรไดออกซิเจนชัน [6]

Table 2
Elemental analyses (wt.% dry basis), moisture, and acidity of bio-oils from different feedstocks before and after HDO over Pt, C or Ru/C catalysts.

	Switchgrass			Eucalyptus			Manure		
	Bio-oil	Pt	Ru	Bio-oil	Pt	Ru	Bio-oil	Pt	Ru
N	0.52	1.08	0.87	0.13	0.36	0.29	2.31	2.09	1.96
C	53.81	75.40	71.64	59.45	70.87	69.24	67.35	72.14	73.99
H	5.36	8.48	7.99	5.99	7.70	7.30	6.82	7.91	7.91
O	33.21	15.04	19.50	34.43	21.07	23.17	23.52	17.87	16.14
H/C (mol)	1.196	1.349	1.339	1.209	1.303	1.266	1.215	1.315	1.283
O/C (mol)	0.463	0.150	0.204	0.434	0.223	0.251	0.262	0.186	0.164
Karl-Fischer moisture (wt.%)	7.98	2.10	2.245	6.90	4.31	6.40	7.31	2.95	2.18
Total acid number (mg KOH/g)	73	35	44	70	37	33	97	48	32

V. Itthibenchapong และคณะ [9] ได้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ด้วยวิธีการผสมสารละลายคล้ายกับวิธีการไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้สารตั้งต้นเป็นไทโอยูเรีย และแอมโมเนียมโมลิบเดตเตรตระไฮเดรตผสมร่วมกับน้ำปราศจากประจุด้วยอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ปั่นกวนใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง และนำไปโหลดบนตัวรองรับอลูมินออกไซด์ด้วยวิธีการชุบเคลือบ (Impregnation) และนำไปคาร์บอนเซชันภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิประมาณ 300 ถึง 450 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศอาร์กอน เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับอลูมินออกไซด์ จากการวัด XRD พีคของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ปรากฏบริเวณ 30° และ 60° จากการศึกษาพบว่าที่อุณหภูมิในการคาร์บอนเซชันที่ 450 องศาเซลเซียสพบพีคของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ชัดเจนมากที่สุด



รูปที่ 2.40 กราฟ XRD ของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ทั้งแบบมีตัวรองรับและไม่มีตัวรองรับ [9]

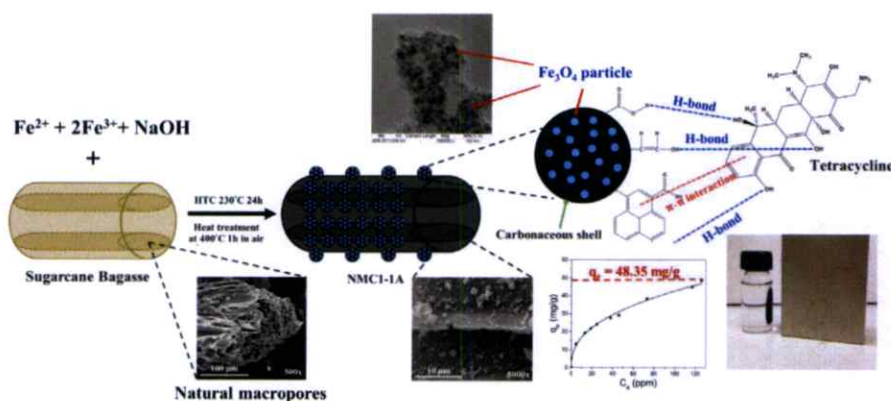
นอกจากนี้งานวิจัยฉบับนี้ยังได้กล่าวว่าเทคนิคการสังเคราะห์สารตั้งต้นสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์มีจุดเด่นคือสามารถลดต้นทุนสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งด้วยวิธีที่เรียบง่าย ซึ่งโดยปกติการสังเคราะห์โมลิบดีนัมไดซัลไฟด์จะมีวิธีการที่ซับซ้อนและใช้ต้นทุนสูง

ตารางที่ 2.7 ค่าพื้นที่ผิวของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์จากเงื่อนไขต่างๆ [9]

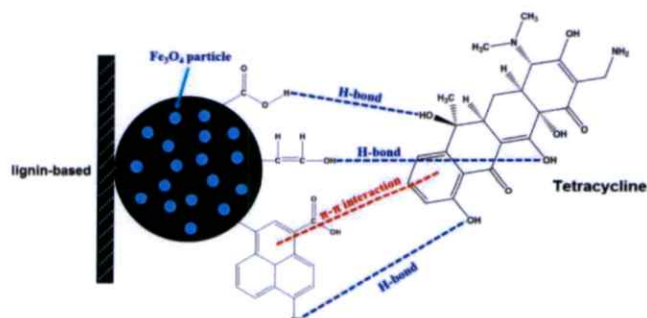
Table 1
Surface and porous parameters of developed catalysts.

Catalysts	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore diameter (nm)
MoS ₂ (commercial)	5.1	0.038	Multiple pore sizes
MoS ₂ , 350 °C	0.8	0.007	4.1
MoS ₂ , 400 °C	10.4	0.038	3.6
MoS ₂ , 450 °C	91.4	0.203	3.7
Ni _{0.1} MoS ₂ , 450 °C	14.1	0.034	4.1
Ni _{0.3} MoS ₂ , 450 °C	15.3	0.031	4.1
Commercial γ -Al ₂ O ₃	181.0	0.510	7.5
Ni _{0.3} MoS ₂ / γ -Al ₂ O ₃	156.2	0.306	4.7, 7.0

N. Rattanachueskul และคณะ [12] ได้ศึกษาการใช้กากขานอ้อยจากของเหลือใช้ทางการเกษตร โดยนำมาแปรสภาพให้กลายเป็นวัสดุคาร์บอนแม่เหล็กคอมโพสิตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง และอบด้วยความร้อนที่ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำวัสดุดังกล่าวไปทำการดูดซับเตตราไซคลีน (Tetracycline) พบว่าวัสดุแม่เหล็กคอมโพสิตคาร์บอนจากกากขานอ้อยสามารถดูดซับได้ถึง 48.35 มิลลิกรัมต่อกรัม ทั้งหมดที่สามารถดูดซับได้สูงสุด



รูปที่ 2.41 รูปแบบการเปลี่ยนรูปกากขานอ้อยสำหรับการทำเป็นวัสดุดูดซับแม่เหล็ก [12]



รูปที่ 2.42 กลไกการจับตัวของอนุภาค Fe₃O₄ กับ Tetracycline [12]

Joon Ching Juan และคณะ [2] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสุปุดำ ในงานวิจัยนี้ได้กล่าวถึงที่มาที่ไปของวิกฤตปัญหาแหล่งพลังงานปิโตรเลียมที่ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิตเช่น มีการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เนื่องจากเกิดการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไม่สมบูรณ์ เกิดการปลดปล่อยก๊าซตระกูล NO_x ส่งผลทำให้เกิดฝนกรด เป็นต้น โดยการทำไบโอดีเซลเพื่อเป็นแหล่งพลังงานทดแทนและมีข้อดีหลายประการเช่น มีการปลดปล่อยสารพิษเข้าสู่บรรยากาศได้น้อยกว่าและสามารถทำได้ง่ายกว่า งานวิจัยนี้ได้ให้นิยามในการเลือกน้ำมันสำหรับการสังเคราะห์เป็นไบโอดีเซลโดยการเลือกจากน้ำมันพืช ไขมันสัตว์และน้ำมันเหลือใช้จากการทำอาหารซึ่งโดยทั่วไปน้ำมันดังกล่าวมีองค์ประกอบหลักคือไตรกลีเซอไรด์ที่ประกอบด้วยกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวเป็นจำนวนมากเช่น กรดโอเลอิก กรดปาล์มิติก กรดไลโนเลอิก เป็นต้น สำหรับการสังเคราะห์เป็นน้ำมันไบโอดีเซลทำได้โดยนำน้ำมันสุปุดำผ่านกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันกับแอลกอฮอล์ให้อยู่ในรูป fatty acid methyl ester (FAME) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 แบบคือแบบ Homogenous และ Heterogenous เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเปลี่ยนน้ำมันสุปุดำเป็นน้ำมันไบโอดีเซล

ตารางที่ 2.8 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับน้ำมันไบโอดีเซลและประสิทธิภาพที่ได้ [2]

Table 3
Summary of alkaline-catalyzed transesterification of jatropha oil.

No.	Authors	Alkaline catalyst	Time (min)	Reaction temp (°C)	Methanol/oil molar ratio	Catalyst amount	Conv (%)
1	Tang et al. (2007)	Homogeneous NaOH	28	250	24:1	0.8% w/w	90.5
2	Tapanes et al. (2008)	Homogeneous NaOH	30	45	9:1	0.8% w/v	96
3	Chitra et al. (2005)	Homogeneous NaOH	90	60	ca. 5.6:1	1.0% w/w	98
4	Berchmans et al. (2010)	Homogeneous KOH	120	50	6:1	1.0% w/w	97
5	Zhu et al. (2006)	Heterogeneous CaO	150	70	9:1	1.5 wt%	93
6	Vyas et al. (2009)	Heterogeneous $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	360	70	12:1	6 wt%	87

งานวิจัยนี้ได้กล่าวอีกว่าชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดและเบสจะใช้พฤติกรรมในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันกับการเปลี่ยนรูปจากน้ำมันสุปุดำให้กลายเป็นน้ำมันไบโอดีเซล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเบสจะมีความจำเพาะเจาะจงสูง ต้นทุนถูก ไม่เกิดการกักร้อน แต่มีโอกาสในการเกิด emulsion form ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสามารถเปลี่ยนรูปเป็นน้ำมันไบโอดีเซล โดยไม่เกิดการ soap formation แต่มีข้อเสียคือมีความเจาะจงในการเกิดปฏิกิริยาต่ำและมีการกักร้อนที่สูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสรุปว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบสมีความเหมาะสมมากกว่าสำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อเปลี่ยนให้เป็นน้ำมันไบโอดีเซล

Naveenji Arun และคณะ [3] ได้กล่าวถึงการสังเคราะห์น้ำมันกรีนดีเซลจากน้ำมันพืช โดยให้นิยามของน้ำมันกรีนดีเซลเป็นน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่มีโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรดีออกซิจีเนชัน โดยการเติมไฮโดรเจนและเปลี่ยนโครงสร้างของกรดไขมันในไตรกลีเซอไรด์ให้มีความอิ่มตัวมากขึ้นและปรับสภาพของโครงสร้างให้อยู่ในรูปของไฮโดรคาร์บอนช่วง C16-

C18 โครงสร้างที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจากกระบวนการควบตีคาร์บอนิลเลชันและตีคาร์บอกซิเลชัน กล่าวคือ จะเปลี่ยนโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ให้อยู่ในรูปของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในงานวิจัยนี้ได้กล่าวอีกในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับสำหรับกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจเนชัน ซึ่งมีตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิดที่มีความเหมาะสมสำหรับกระบวนการดังกล่าวยกตัวอย่างเช่น ตัวรองรับจากอลูมินัมออกไซด์ ซีโอไลต์และถ่านกัมมันต์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาก็ยกตัวอย่างเช่น นิกเกิล โคบอลต์ โมลิบดีนัม ทั้งสแตนเป็นต้น

ตารางที่ 2.9 ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจเนชัน [3]

Table 4
Summary on the recent studies of different hydrodeoxygenation reaction systems.

S. No	Model compound/feed	Catalyst system		Max. conversion/products	References
		Active metal	Support material		
1	Dibenzofuran	NiP	-	99% (T=300 °C, P _{H2} =3 MPa)	[122]
2	Phenol, cresols, guaiacol and eugenol	Platinum (Pt)	Zeolite-beta	99% (T=180 °C, P _{H2} =5 MPa)	[123]
3	Soybean oil	Pt, Ni, Co-	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃	95% (T=400 °C, P _{H2} =9.2 MPa)	[124]
4	Jatropha oil	Ni-HPW	Al ₂ O ₃	99.85% (T=360 °C, P=3.3 MPa, LHSV=1.0 h ⁻¹)	[125]
5	Methyl ester	Ni, Co	SBA-15, Al-SBA-15	98% (C17 paraffin's, Cat-Ni/Al-SBA-15; T=340 °C, P _{H2} =3 MPa)	[126]
6	Guaiacol	Fe	SiO ₂ , Activated Carbon	100% (10% Fe/AC, T=673 K, P=1 atm)	[99]
7	Bio-oil	Ni	ZSM-5, Al ₂ O ₃	91.8% (T=240 °C, P _{H2} =4.0 MPa, 10 wt% Ni/ZSM-5)	[103]
8	Guaiacol	Ni, Ni-Cu	ZrO ₂ -SiO ₂	100% (T=300 °C, P _{H2} =5 MPa, t=8 h, NiCu (5 wt%)/ZrO ₂ -SiO ₂)	[127]
9	Methyl isobutyl ketone	Pt, Pd, Cu	SiO ₂ , C, HZSM-5	100% (T=100 °C, t=1 h, 0.5% Pt/HZSM-5)	[128]
10	Jatropha oil	Co-Mo	Al ₂ O ₃	99.99% (T=360 °C, P _{H2} =80 bar)	[129]
11	m-Cresol	Ga	H-Beta, ZSM-5, HZSM-5 and Silica	84.52% (T=450 °C, P _{H2} =1 atm, Ga (3 wt%)/H-Beta). Conversion reached 95% when T=550 °C	[130]
13	Guaiacol	Ni-Cu	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , CeO ₂ -ZrO ₂ , ZrO ₂ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	97.5% (T=320, P=17 MPa, t=1 h, Ni(55 wt%)/SiO ₂)	[45]
14	Propanoic acid	Ru, Ru-Mo	ZrO ₂	95% (T=210 °C, P=6.4 MPa, Mo/Ru=0.2, Ru-Mo/ZrO ₂)	[131]
15	Oxygenates in aq. Fischer Tropsch process	Ru	ZrO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃	94.4% (T=200 °C, P _{H2} =9.8 MPa, LHSV=3.0 h ⁻¹ , Ru/TiO ₂)	[132]
16	Glycerol	Pt	γ-Al ₂ O ₃ , mixed silica alumina, SiO ₂	11.9% (T=225 °C, P _{H2} =29 bar, Pt (0.8 wt%)/Al ₂ O ₃)	[133]

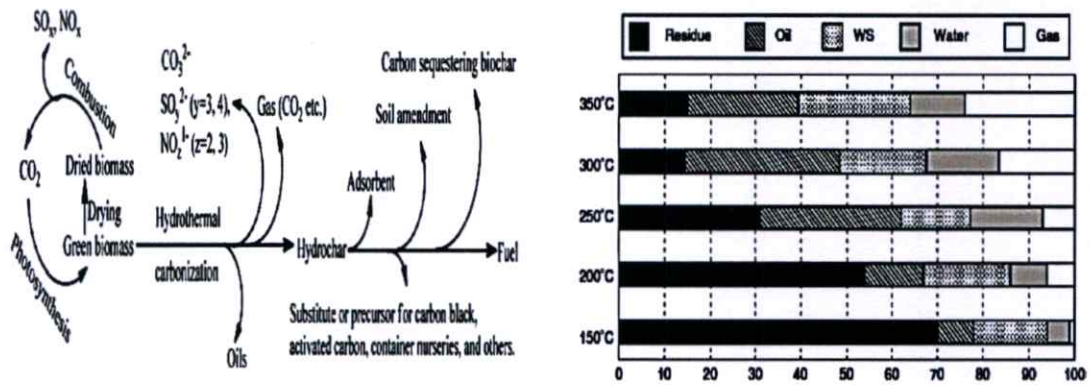
งานวิจัยฉบับนี้ได้กล่าวถึงการเลือกตัวรองรับสำหรับกระบวนการไฮโดรดีออกซิเจเนชัน โดยส่วนมากมักนิยมตัวรองรับอลูมินัมออกไซด์เนื่องจากมีพื้นที่ผิวที่เหมาะสม มีความเป็นกรดไม่มากเกินไป มีความคงทนแข็งแรง แต่มีข้อเสียคือมีโอกาสเกิดโค้กสูง ซึ่งทำให้การไฮโดรดีออกซิเจเนชันมีประสิทธิภาพที่ต่ำลง เนื่องจากในองค์ประกอบตัวรองรับมีสัดส่วนของออกซิเจนอยู่ด้วย ยิ่งมีออกซิเจนมากยิ่งมีโอกาสเกิดโค้กมาก ดังนั้นตัวรองรับที่มีความเหมาะสมมากที่สุดอีกชนิดก็คือตัวรองรับจากถ่านกัมมันต์หรือ activated carbon เนื่องจากมีความเป็นกรดต่ำ มีความเป็นคาร์บอนและพื้นที่ผิวสูง มีสัดส่วนของออกซิเจนต่ำ ทำให้โอกาสในการเกิดถ่านโค้กน้อยลง

N. Asikin-Mijan และคณะ [5] ได้กล่าวถึงการผลิตน้ำมันกรีนดีเซลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและโคบอลต์บนตัวรองรับ Multi-wall Carbon nanotubes (MWCNTs) นอกจากนี้ยังใช้นิกเกิล-โคบอลต์ ในรูปของ Bimetallic promoter สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการตีไฮโดรดีออกซิเจเนชันและแสดงให้เห็นว่ามีประสิทธิภาพให้การผลิตน้ำมันกรีนดีเซลที่ดีมากกว่าแบบไม่ใช่ Bimetallic โดยมีองค์ประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัวสูงถึง 80% และได้สัดส่วนของไฮโดรคาร์บอนในช่วง C₈-C₁₇ ยิ่งไปกว่านั้นงานวิจัยนี้ได้กล่าวถึงกลไกการเกิดน้ำมันกรีนดีเซลจาก

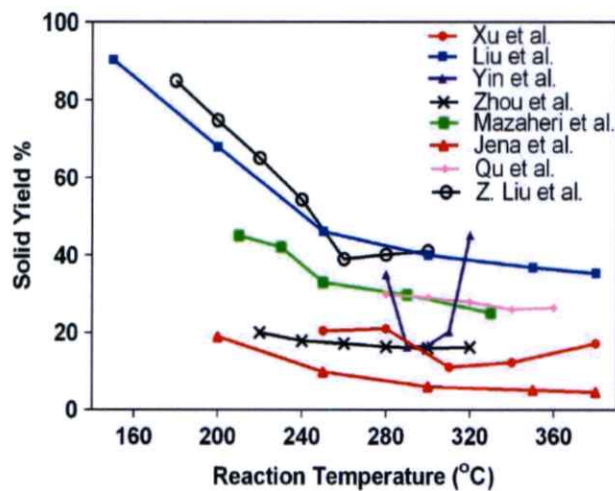
การเปลี่ยนโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและโคบอลต์บนตัวรองรับ MWCNTs กล่าวไว้ว่าโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันสบู่ดำได้รับไฮโดรเจนภายในกระบวนการจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและแตกโครงสร้างเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัว กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่ถูกแยกออกจากไตรกลีเซอไรด์จะเกิดการดีคาร์บอนิลเลชันเพื่อเปลี่ยนสภาพเป็นสารไฮโดรคาร์บอนในช่วง C₁₆-C₁₈ โดยการกำจัดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำออกไป โครงสร้างของไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะเกิดการแตกสลายโครงสร้างบางส่วน ส่งผลทำให้โครงสร้างของสารไฮโดรคาร์บอนมีสายโซ่ที่สั้นลง ในทำนองเดียวกันกรดไขมันอิสระที่หลงเหลือสามารถเกิดกระบวนการดีคาร์บอนิลเลชันและดีคาร์บอนิลเลชันได้อีก โดยการดีคาร์บอนิลเลชันจะทำการเปลี่ยนโครงสร้างกรดไขมันอิสระให้กลายเป็นไฮโดรคาร์บอนสายสั้น ส่งผลทำให้มีสัดส่วนของสารไฮโดรคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น

S. Nizamuddin และคณะ [13] ได้ทำการรีวิวก่อนเกี่ยวกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันกับชีวมวลผ่านการใช้ตัวแปรที่เกี่ยวข้องในกระบวนการอย่างอุณหภูมิ เวลาเป็นต้น รีวิวนี้ได้กล่าวถึงการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันกับวัสดุชีวมวลเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ไม่ซับซ้อนและได้ค่าความร้อนเทียบเท่าแหล่งพลังงานฟอสซิล ภายในโครงสร้างของชีวมวลมีองค์ประกอบหลักของลิกโนเซลลูโลสอย่างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ซึ่งมีโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมีและความแข็งแรงแตกต่างกัน การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันจะใช้อุณหภูมิในกระบวนการในช่วง 180-250 องศาเซลเซียส ความดันช่วง 2-10 MPa และใช้เวลาในการทำตั้งแต่ชั่วโมงน้อยไปชั่วโมงมาก เพื่อให้โครงสร้างของลิกโนเซลลูโลสเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชัน ส่งผลทำให้ชีวมวลมีองค์ประกอบของคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น

นอกจากนี้รีวิวนี้ได้กล่าวถึงปัจจัยหลักที่เกี่ยวข้องในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันจากผลของอุณหภูมิ ผลของเวลาในกระบวนการ เริ่มจากผลของอุณหภูมิมิรีวิวนี้ได้กล่าวอีกว่าผลของอุณหภูมิเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของชีวมวลโดยตรง เนื่องจากการใช้อุณหภูมิมากขึ้นจะทำให้มีพลังงานภายในระบบมากขึ้นและมีโอกาสที่จะทำให้โครงสร้างของลิกโนเซลลูโลส หากใช้อุณหภูมิในช่วงที่เป็นจุดย่อยสลายโครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ผลของเวลาที่ใช้มากขึ้นส่งผลทำให้โครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงเหมือนอุณหภูมิเช่นกันแต่ส่งผลไม่มากเทียบเท่า แต่การเพิ่มเวลาจะทำให้โครงสร้างที่เกิดการย่อยสลายมีโอกาสในการเปลี่ยนแปลงสถานะในระบบปิดได้มากกว่า ยิ่งใช้เวลามากสัดส่วนของแข็งจะมีปริมาณที่น้อยลงกว่าการใช้เวลาน้อยกว่า การใช้อุณหภูมิสูงสำหรับการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันส่งผลทำให้มีองค์ประกอบของออกซิเจนน้อยลง มีความเป็นคาร์บอนเพิ่มขึ้นแต่ไม่สูงมากนัก เนื่องจากโครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินบางส่วนจะถูกตัดสายโซ่พอลิเมอร์ให้เล็กลงเป็นหลายมอนอเมอร์ โครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดรูพรุนเพียงเล็กน้อยเท่านั้น



รูปที่ 2.43 กลไกการเกิดกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันของชีวมวล [13]



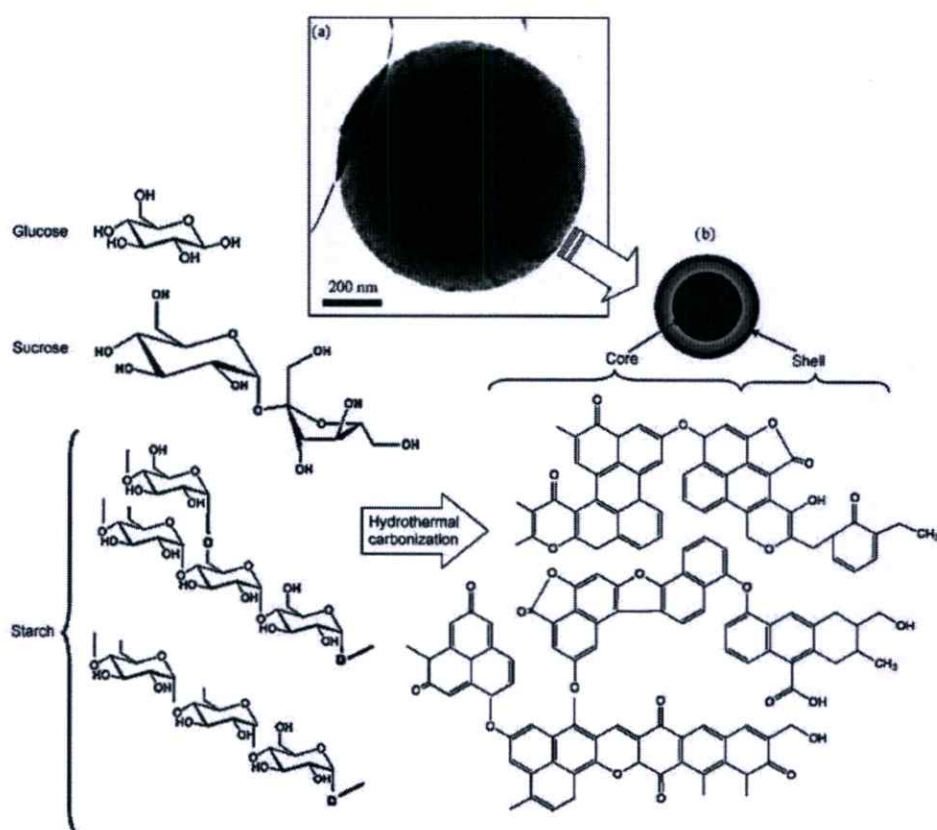
รูปที่ 2.44 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของของแข็งและอุณหภูมิหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน [13]

ส่วนผลของอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากรูปที่ 2.44 แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นสัดส่วนของแข็งที่เหลือจะค่อยๆ ลดลงอย่างรวดเร็วในช่วง 180-250 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 250 องศาเซลเซียสความชันของกราฟยิ่งน้อยลงมีความหมายว่าโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสได้ถูกย่อยสลายไปเกือบหมดสิ้นแล้ว สัดส่วนที่ลดอย่างช้าๆ จะเหลือเป็นโครงสร้างของลิกนินเป็นโครงสร้างหลักๆ เท่านั้น ยิ่งอุณหภูมิมากกว่า 300 องศาเซลเซียสความชันของกราฟยิ่งน้อยลงจนเกือบคงที่แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างลิกนินเกิดการย่อยสลายเป็นจำนวนมากแล้ว จากกราฟจะเห็นว่าที่อุณหภูมิก่อน 250 องศาเซลเซียสสัดส่วนของแข็งที่ได้จาก 90% จะลดเหลือประมาณ 45% ซึ่งสัดส่วนที่ได้จะขึ้นอยู่กับสัดส่วนของลิกโนเซลลูโลสในชีวมวลด้วย

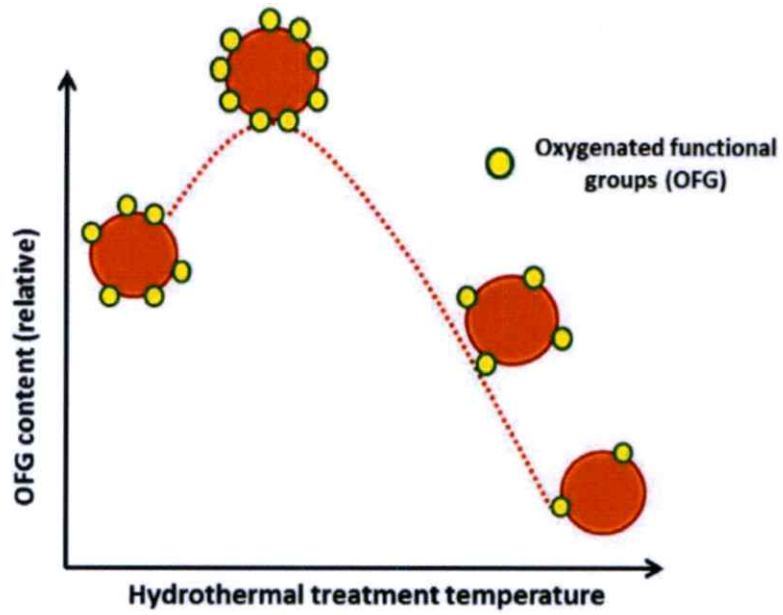
A. Jain และคณะ [21] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของชีวมวลให้อยู่ในรูปของถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน งานวิจัยนี้ได้กล่าวถึงช่วงอุณหภูมิและเวลาในแต่ละช่วงของกระบวนการที่ส่งต่อสัดส่วนของสถานะที่จะได้รับ โดยการ

ใช้อุณหภูมิในช่วง 180-200 องศาเซลเซียสจะได้สถานะของแข็งมากที่สุด เมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้นในช่วง 200-300 องศาเซลเซียสจะทำให้สัดส่วนของแข็งกลายเป็นของเหลวมากขึ้น ที่อุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียสขึ้นไปจะกลายเป็นสถานะแก๊ส โครงสร้างของชีวมวลที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจาก เซลลูโลสจะถูกการไฮโดรไลซิสและกลายเป็นน้ำตาลกลูโคส แดกเป็นโครงสร้างของน้ำตาลหลายโมเลกุลไม่ว่าจะเป็นเซลลูโบไอส เซลลูเพนโทส เป็นต้น ในขณะที่หมู่คาร์บอไฮเดรตในชีวมวลจะถูกเปลี่ยนและฟอร์มตัวเป็น Oxygenate functional groups (OFGs) มากขึ้น ส่วนลิกนินเมื่อได้รับอุณหภูมิสูงขึ้นโครงสร้างจะเกิดการแตกสลายเป็นหมู่ฟีนอลเพิ่มเติม

งานวิจัยฉบับนี้ได้กล่าวถึงหมู่ OFGs จากการแยกสลายของคาร์บอไฮเดรต เมื่อใช้อุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันมากขึ้นหมู่ OFGs จะเพิ่มสูงสุดจนถึง 200 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะลดลงอย่างรวดเร็ว โดยหมู่ OFGs นั้นมีคุณสมบัติของความมีขั้ว (Hydrophilic) เนื่องจากเกิดการรวมตัวของหมู่ฟังก์ชัน OH มากขึ้น เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 200 องศาเซลเซียสหมู่ OFGs จะค่อยๆ ย่อยสลายไปตามลำดับ



รูปที่ 2.45 องค์ประกอบทางเคมีหลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน [21]

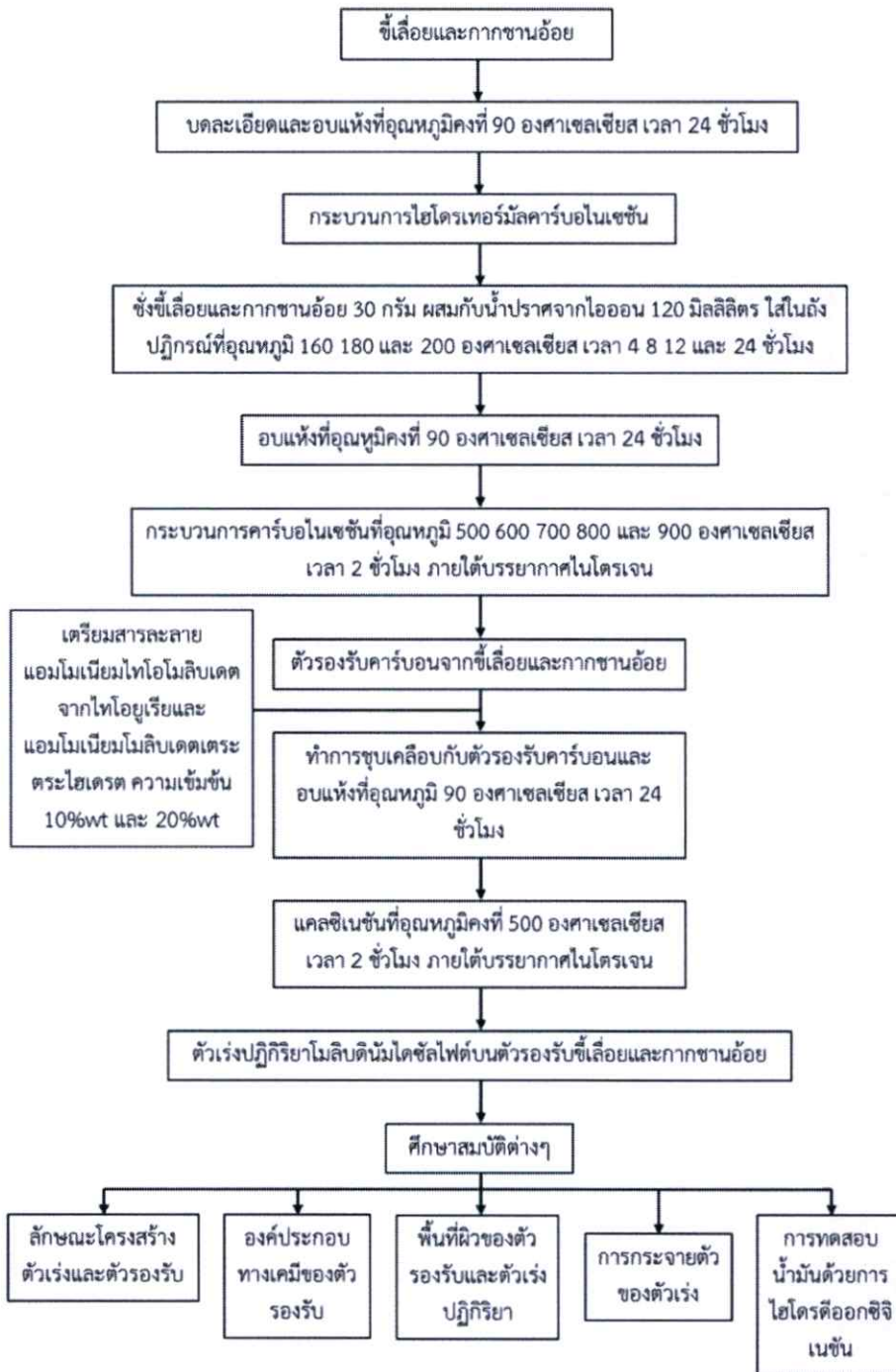


รูปที่ 2.46 กราฟความสัมพันธ์ของ OFG กับอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน [21]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน ประกอบด้วยวัสดุและอุปกรณ์ที่ดำเนินการในงานวิจัย สถานที่ในการดำเนินงานวิจัยและขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย จากรายละเอียดทั้งหมดสามารถแสดงเป็นแผนผังลำดับขั้นตอนในการทดลองได้ดังนี้



รูปที่ 3.1 แผนผังลำดับการทดลองพอสังเขป

3.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ดำเนินการในงานวิจัย

วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ ประกอบด้วยสารเคมีที่ใช้ในการศึกษา งานวิจัย อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

3.1.1 วัสดุตั้งต้นและสารเคมีที่เกี่ยวข้องในงานวิจัย

1. ซีลี้อยจากไม้ยางพาราสำหรับทำเฟอร์นิเจอร์จากบริษัทอินพร้อน เฟอร์นิเจอร์ จำกัด
2. กากขานอ้อยที่ถูกหีบส่วนของน้ำตาลจากอ้อยจากร้านขายน้ำอ้อย
3. น้ำมันสบู่ดำจากต้นสบู่ดำจากศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)
4. สารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์เป็นโมลลิบดินัมไดซัลไฟด์ประกอบด้วย ไทโอยูเรีย ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) และแอมโมเนียมไทโอโมลลิบเดต เตตระไฮเดรต ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) จากบริษัท CARLO ERBA REAGENTS
5. น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water) จากห้องปฏิบัติการนาโนพอรัส
6. สารละลาย Dodecane ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) สำหรับใช้งานร่วมกับน้ำมันกากสบู่ดำ
7. อะซีโตน ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)
8. เมทานอล (CH_3OH)

3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ถังปฏิกรณ์แบบภาชนะปิด (Closed-Reactor)
2. กระบอกสำหรับตวงปริมาตร 100 มิลลิลิตร
3. เตาปฏิกรณ์สำหรับการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน (สามารถตั้งอุณหภูมิได้สูงสุดเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส)
4. ปีกเกอร์ปริมาตร 100 และ 250 มิลลิลิตร
5. เครื่องให้ความร้อน (Hot Plate)
6. ช้อนตักสาร
7. แท่งแม่เหล็กสำหรับปั่นกวนสาร
8. บิวเรตแบบปรับปริมาตรได้
9. ถุงซิปล็อคและขวดขนาดเล็กสำหรับใส่ชิ้นงาน
10. เบ้าเรือเซรามิกส์ขนาด A (กว้าง 35 mm ยาว 100 mm สูง 18 mm)
11. เตาเผาปฏิกรณ์แบบท่อ สำหรับการคาร์บอนเซชันและแคลไซน์ (สามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุดถึง 1200 องศาเซลเซียส)
12. ถังแก๊สไนโตรเจนความบริสุทธิ์ 99.99%

13. เครื่อง Parr reactor สำหรับทำปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้นกับน้ำมันสบู่ดำ
14. ประแจสำหรับไขน็อตในเครื่อง Parr reactor
15. ถังปฏิกรณ์สำหรับเครื่อง Parr reactor
16. หลอดฉีดยาปริมาตร 10 มิลลิลิตร
17. ปิเปตสำหรับดูดสาร
18. ขวดแก้วขนาด 2 มิลลิลิตร
19. เข็มฉีดยาแบบไมโครลิตร
20. ที่กรองสารอเนกประสงค์
21. ถังแก๊สไฮโดรเจนความบริสุทธิ์ 99.99%

3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) EVO@MA10
2. เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR) PerkinElmer UATR Two
3. เครื่องชั่งมวลสาร
4. เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-Ray Diffractometry; XRD) ยี่ห้อ RIGAKU รุ่น SmartLab
5. เครื่องวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นที่ผิวด้วยการดูดซับไนโตรเจน (Surface Area Analyzer) ASAP 2460, Micromeritics Instrument Corporation
6. เครื่องทดสอบปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชั้น (Parr reactor) JICA JJ06-02
7. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatograph-Mass Spectrometry; GCMS) SHIMADZU รุ่น GCMS-QP2010 Series

3.2 สถานที่ในการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 ห้องปฏิบัติการวิจัยวัสดุพอร์นาโน (Nanoporous Material Research Laboratory)

ที่อยู่ : อาคารวิจัยนาโนเทคโนโลยีสิรินธร วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถนนฉลองกรุง แขวงลาดกระบัง เขต ลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

3.2.2 ห้องปฏิบัติการพลังงานทดแทน (Renewable Energy Laboratory)

ที่อยู่ : โรงงานต้นแบบศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC Pilot Plant) สำนักพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ อุทยานวิทยาศาสตร์ ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การเตรียมวัสดุตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอน

1. นำซีลี้อยและกากขานอ้อยอบให้แห้งสนิทที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นบดด้วยเครื่องปั่นให้มีขนาดเล็กเป็นลักษณะผง (powder)
2. ชั่งซีลี้อยและกากขานอ้อยจำนวน 30 กรัมผสมกับน้ำปราศจากประจุ (Deionized Water) ปริมาตร 120 มิลลิลิตร ใส่ลงในถังปฏิกรณ์แบบปิด คัดสัดส่วนของวัสดุตั้งต้นกับน้ำปราศจากไอออนเท่ากับ 1:4



รูปที่ 3.2 ซีลี้อยและกากขานอ้อยที่ผ่านการบดละเอียด

3. นำซีลี้อยและกากขานอ้อยในสัดส่วนต่างๆ บรรจุลงในถังปฏิกรณ์แบบปิดเข้าเตาปฏิกรณ์ ดังรูปที่ 3.2 เพื่อทำการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิและเวลา ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 อุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันของซีลี้อยและกากขานอ้อย

วัตถุดิบ	ไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน	
	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (hr)
ซีลี้อย	160, 180 และ 200 องศาเซลเซียส	4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง
	200 องศาเซลเซียส	48, 72 และ 96 ชั่วโมง
กากขานอ้อย	160, 180 และ 200 องศาเซลเซียส	4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง
	200 องศาเซลเซียส	48, 72 และ 96 ชั่วโมง

*ซีลี้อยและกากขานอ้อยจำนวน 30 กรัมต่อ 1 เงื่อนไซ

**วัตถุดิบต่อน้ำปราศจากไอออนคิดเป็นสัดส่วนเท่ากับ 1:4 ต่อ 1 เงื่อนไซ



รูปที่ 3.3 ถังปฏิกรณ์และเตาปฏิกรณ์สำหรับการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน

4. หลังจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน นำถังปฏิกรณ์แบบปิดไปลดความร้อนด้วยน้ำเย็น จากนั้นนำไปผลิตถ่านที่ได้อบแห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมงให้แห้งสนิท



รูปที่ 3.4 ไบโอชาร์ของซีลี้อยและกากชานอ้อย (จากช้ำไปชวา) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง

5. นำตัวรองรับที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน ทำการคาร์บอนไนเซชันเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและความเป็นคาร์บอนที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ใช้อัตราการให้ความร้อน (Heat rate) เท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 อุณหภูมิและเวลาในการคาร์บอนไนเซชันของไบโอชาร์ของซีลี้อยและกากชานอ้อย

ชนิดของไบโอชาร์	คาร์บอนไนเซชัน	
	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (hr)
ซีลี้อย	500, 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส	2 ชั่วโมง
กากชานอ้อย		

*ใช้แก๊สไนโตรเจน (N₂) ตลอดการทดลอง อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

**ใช้อัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 500 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

3.3.2 การสังเคราะห์สารตั้งต้นของโพลีไดซัลไฟด์

1. ชั่งไทโอยูเรีย ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) จำนวน 40 mmol และแอมโมเนียมโพลีโมลิบเดต เตตระไฮเดรต ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$) จำนวน 1 mmol ผสมกับน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 50 มิลลิลิตร



รูปที่ 3.5 ไทโอยูเรียและแอมโมเนียมโพลีโมลิบเดตเตตระไฮเดรต

2. ปั่นกวนสารให้เข้ากันที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมงเพื่อให้น้ำระเหยออกให้หมด ได้เป็นแอมโมเนียมโทโพลีโมลิบเดต ในรูปของแข็งตะกอนสีฟ้าคราม สามารถละลายน้ำได้
3. นำตะกอนที่ได้เก็บในขวดให้มิดชิด เก็บให้ปราศจากความชื้น



รูปที่ 3.6 แอมโมเนียมโทโพลีโมลิบเดต

3.3.3 การสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีออยและกากขานอ้อย

1. นำตัวอย่างจากข้อ 3.3.2.6 ชั่งน้ำหนักตัวรองรับคาร์บอนจำนวน 2 กรัม ใส่ในเบ้าเรือเซรามิกส์ขนาด A สำหรับคาร์บอนเซชันและนำเข้าเตาเผาคาร์บอนเซชันแบบท่อเซรามิกส์ที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนความบริสุทธิ์ 99.99% โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (Heat Rate) เท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่ออนาที ความเร็วของแก๊ส 500 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่ออนาที



รูปที่ 3.7 คูชิเบิลเซรามิกส์สำหรับการคาร์บอนเซชันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

3.3.3.2 หลังจากเผาคาร์บอนเซชันเสร็จ เก็บตัวอย่างและนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือในลำดับถัดไป



รูปที่ 3.8 เตาปฏิกรณ์สำหรับการคาร์บอนเซชันและแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนความบริสุทธิ์ 99.99%

3.3.4 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีออยและกากขานอ้อย

1. เตรียมตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีออยและกากขานอ้อยจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันและการคาร์บอนเซชันจากข้อ 3.3.3 จำนวน 2 กรัม

2. นำแอมโมเนียมไทโอมอลิบดีเตตผสมกับน้ำปราศจากไอออนที่ความเข้มข้น 10 wt% และ 20 wt% จากนั้นปั่นกวนให้ละลายที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 15 นาที

3. นำสารละลายที่ผสมเทใส่บิวเรตลงบนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลื้อยและกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและคาร์บอนไนเซชันด้วยการชุบเคลือบ (Impregnation) จากนั้นปั่นกวนสารละลายให้เข้ากันกับตัวรองรับคาร์บอนที่เตรียมไว้

4. จากนั้นนำตัวอย่างดังกล่าวไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง

5. นำตัวอย่างที่อบแห้งไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีและความเร็วการไหลของแก๊สเท่ากับ 500 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

6. เมื่อแคลไซน์เสร็จเรียบร้อยแล้ว เก็บตัวอย่างชิ้นงานในขวดมิดชิดและปราศจากความชื้น

3.3.5 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลื้อยและกากขานอ้อยด้วยน้ำมันกากสบู่ดำ

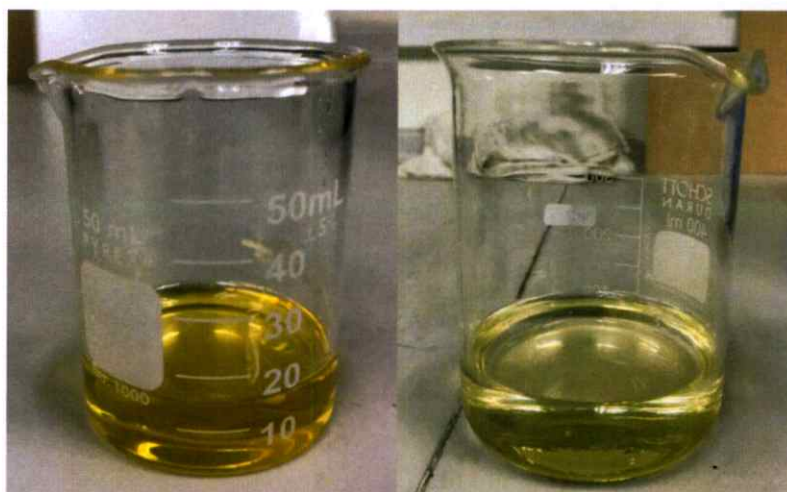
1. เตรียมสัดส่วนของน้ำมันกากสบู่ดำกับสารละลายปริมาตรสุทธิ 100 มิลลิลิตร มีรายละเอียดดังนี้

2. น้ำมันกากสบู่ดำต่อสารละลาย Dodecane ($C_{12}H_{26}$) เท่ากับ 1:9 และสัดส่วนของน้ำมันกากสบู่ดำต่อตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนเท่ากับ 10 กรัมต่อ 1 กรัม

3. อุณหภูมิสำหรับการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 320 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ที่ความดัน 50 บาร์ ใช้ความเร็วรอบในการปั่นกวนเท่ากับ 300 rpm



รูปที่ 3.9 สารละลาย Dodecane ($C_{12}H_{26}$)



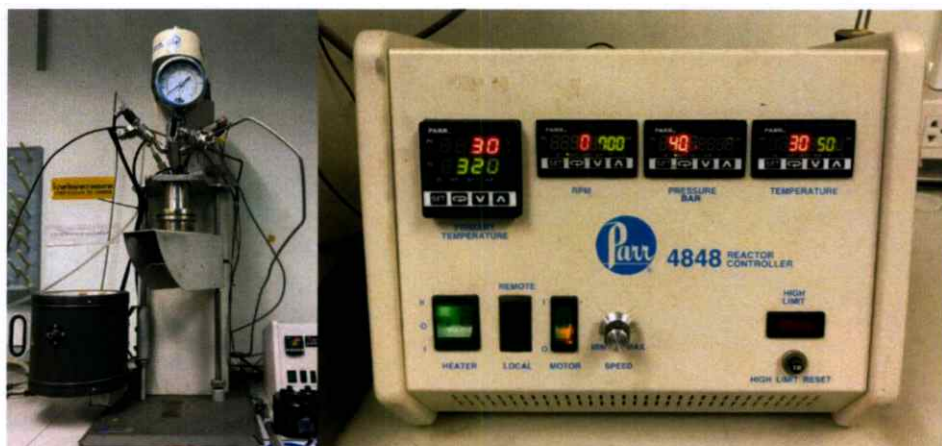
รูปที่ 3.10 น้ำมันกากสบู่ดำแบบไม่เติมตัวทำละลาย (ซ้าย) และแบบเติมตัวทำละลาย (ขวา)

4. เมื่อเตรียมสัปดาห์ดังกล่าวให้นำมาผสมให้เข้ากันใสในถังปฏิกรณ์และประกอบเข้ากับที่ยึดถังปฏิกรณ์ดังรูปที่ 3.11 ทำการไขน็อตทั้ง 8 ตัวให้แน่นสนิททุกชิ้น จากนั้นนำเข้ากับพารรีแอกเตอร์ (Parr reactor) ให้เรียบร้อย



รูปที่ 3.11 อุปกรณ์สำหรับยึดถังปฏิกรณ์ประกอบเข้าเครื่อง Parr reactor

5. เช็ควาล์วท่อ นำแก๊สไฮโดรเจนให้ทำการปรับความดันโดยปรับที่ 5-10 บาร์ก่อน โดยเปิดวาล์วแก๊สในช่องขาเข้าและปิดช่องขาออก ในระหว่างที่ปรับความดันให้ทำการเช็คความดันที่หน้าจอบ่อย เมื่อได้ความดันตามที่ต้องการให้ทำการปิดวาล์วท่อแก๊สขาเข้า เพื่อปรับสภาพความดันภายในถังปฏิกรณ์ให้คงที่



รูปที่ 3.12 เครื่อง Parr reactor และเครื่อง Parr 4848 reactor controller

6. รอประมาณ 5-10 นาทีเพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของความดัน ถ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงจากเดิมมากเกินไปแสดงให้เห็นว่าถึงปฏิกิริยาที่เซ็ไว้แล้วนั้นไม่มีการรั่วไหลของแก๊สไฮโดรเจนออกนอกระบบ

7. ทำการเปิดวาล์วออกก่อนเพื่อเริ่มปรับความดันใหม่อีกครั้ง จากนั้นให้ปรับความดันไปที่ 40 บาร์แล้วทำเหมือนข้อที่ 3.3.4.4 อีกครั้ง

8. เมื่อปรับค่าความดันแล้ว ให้ทำการตั้งค่าอุณหภูมิสำหรับการทำปฏิกิริยาและจำนวนรอบในการปั่นกววน จากนั้นกดปุ่ม motor และ Heat เพื่อเริ่มกระบวนการ (เวลาในการทำปฏิกิริยาจะต้องจับเวลาเอง เครื่องไม่สามารถคำนวณเวลาเองได้)

9. เมื่อครบเวลาที่กำหนด ให้กดปุ่ม Heat และ motor อีกครั้งเพื่อปิดการใช้งาน แล้วดึงหม้อให้ความร้อนลงจากถังปฏิกิริยาเพื่อระบายความร้อน จากนั้นทำการเก็บตัวอย่างน้ำมันแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากน้ำมันและนำส่วนของน้ำมันใส่ขวดปิดฝาให้มิดชิด

10. นำน้ำมันตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการมาทดสอบด้วยเครื่อง GCMS เพื่อดูองค์ประกอบของน้ำมันที่เปลี่ยนแปลง โดยทำการกรองน้ำมันแยกตัวเร่งปฏิกิริยากับน้ำมันออกจากกันด้วยหลอดฉีดยาและที่กรองอเนกประสงค์ประกอบเข้าด้วยกัน



รูปที่ 3.13 หลอดฉีดยา ที่กรองอเนกประสงค์และปิเปตตามลำดับ

11. นำปิเปตดูดสารน้ำมันตัวอย่างขึ้นมาใส่ในหลอดฉีดยาที่ประกอบเข้ากับที่กรองอเนกประสงค์ปริมาตร 2 มิลลิลิตร

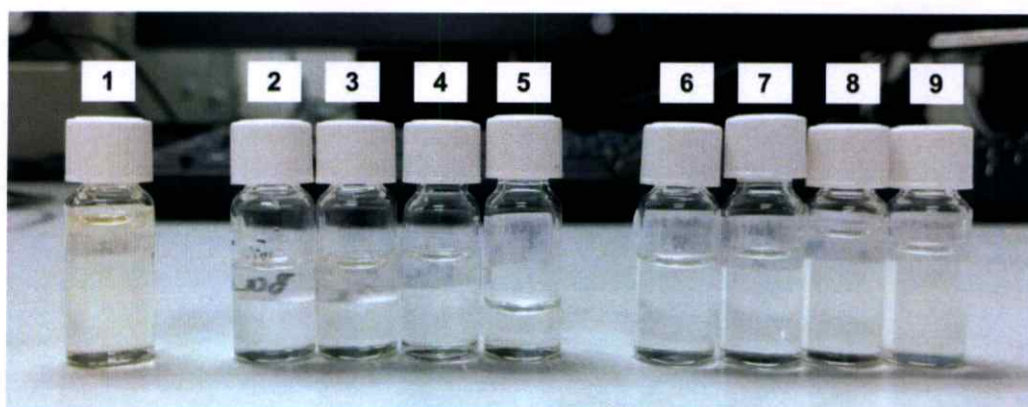
12. จากนั้นทำการฉีดน้ำมันในหลอดฉีดยาใส่ในขวดขนาดเล็ก โดยใช้เข็มฉีดยาขนาดไมโครลิตรทำความสะอาดหลอดก่อนด้วยสารละลายเมทานอลและอะซิโตนตามลำดับ จากนั้นจึงนำไปดูดสารละลายตัวอย่างจำนวน 1 ไมโครลิตรสำหรับการฉีดเข้าเครื่อง GCMS



รูปที่ 3.14 เข็มฉีดยาขนาดไมโครลิตรสำหรับใส่สารละลายเมทานอล (ซ้าย) อะซิโตน (กลาง) และน้ำมัน (ขวา) ตามลำดับ



รูปที่ 3.15 เครื่อง GCMS และบริเวณสำหรับฉีดของเหลวเข้าเครื่อง



รูปที่ 3.16 น้ำมันกากสบู่ดำก่อนและหลังทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา (1) น้ำมันกากสบู่ดำ (ไม่ได้ทำปฏิกิริยา) (2-5) ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับกากชานอ้อย และ (6-9) ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับซีลีออย

3.4 การตรวจวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ

นำตัวอย่างของตัวรองรับคาร์บอนจากซีลี้อยและกากขานอ้อยทั้งก่อนและหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันเพื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะและสมบัติต่างๆดังต่อไปนี้

3.4.1 การศึกษาโครงสร้างอัญฐานวิทยา (Morphology) และวิเคราะห์ธาตุและการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) และเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDX)

เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างของตัวรองรับคาร์บอนจากซีลี้อยและกากขานอ้อยที่เปลี่ยนแปลงทั้งก่อนและหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน โดยใช้กำลังขยาย 500 เท่าและ 1000 เท่า รวมถึงลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟต์บนตัวรองรับคาร์บอนที่ผ่านคาร์บอนเซชันและแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิและสภาวะต่างๆ และศึกษาแนวโน้มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟต์บนตัวรองรับคาร์บอนและปริมาณองค์ประกอบของธาตุที่เกี่ยวข้อง



รูปที่ 3.17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ EDX

ที่มา : <http://www.ilsentierocampus.com/en/microscopy/scanning-electron-microscope/>

3.4.2 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดเรดสเปคโตรสโคปี (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)

เพื่อศึกษาแนวโน้มหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของตัวรองรับคาร์บอนที่เปลี่ยนแปลงจากการไฮโดร

เทอร์มัลคาร์บอนเซชันและคาร์บอนเซชัน โดยใช้ช่วง Middle wavenumber ($4000-400\text{ cm}^{-1}$)

Scan rate เท่ากับ 16



รูปที่ 3.18 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี

ที่มา : <http://www.perkinelmer.com/product/spectrum-two-ft-ir-sp10-software-l160000a>

3.4.3 การศึกษาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟต์บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากขานอ้อยด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray diffraction; XRD)

เพื่อดูความเป็นผลึกของโมลิบดีนัมไดซัลไฟต์บนตัวรองรับคาร์บอนหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยใช้ช่วงของมุมตกกระทบในช่วง $10-80^\circ$



รูปที่ 3.19 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์

ที่มา : <https://kidskunst.info/linked/worlds-fastest-xray-benchtop-diffractometer-776f726c6473.htm>

3.4.4 การศึกษาพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจน (Brunauer-Emmett-Teller; BET)

เพื่อศึกษาแนวโน้มของพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนจากการไฮโดรเทอร์มัลและคาร์บอนเซชันของตัวรองรับคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากชีลื้อยและกากชานอ้อย

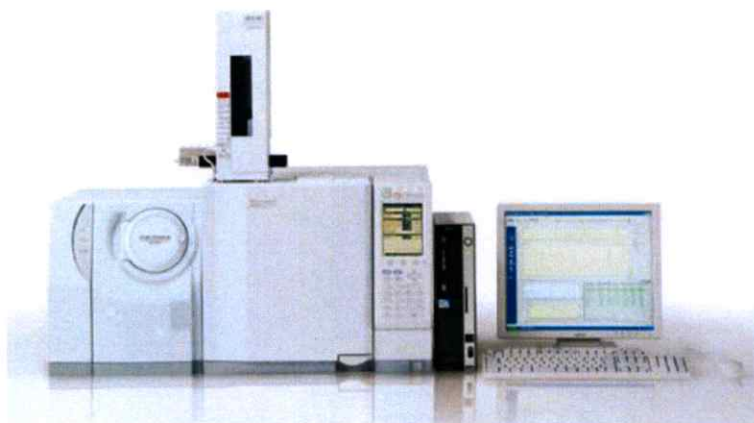


รูปที่ 3.20 เครื่องสำหรับทดสอบการดูดซับด้วยไนโตรเจน

ที่มา : <https://www.micromeritics.com/Product-Showcase/ASAP-2460-Surface-Area-and-Porosity-Analyzer.aspx>

3.4.5 การศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันกากสบู่ดำด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatograph - Mass Spectrometer; GCMS)

เพื่อศึกษาสัดส่วนของน้ำมันกากสบู่ดำที่เปลี่ยนแปลงจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน โดยใช้อุณหภูมิเตาในการเพิ่มความร้อนตั้งแต่ 40-280 องศาเซลเซียส ต่อ 1 ตัวอย่างและใช้ scan rate เท่ากับ 5 ใช้สารตัวอย่างครั้งละ 1 ไมโครลิตร ใช้เวลาสแกนเท่ากับ 50 นาทีต่อ 1 ตัวอย่าง



รูปที่ 3.21 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปคสเปคโตรมิเตอร์
ที่มา : [https://www.shimadzu.com/an/gcms/qp5042000005ykm-
img/qp5042000005yll.jpg](https://www.shimadzu.com/an/gcms/qp5042000005ykm-
img/qp5042000005yll.jpg)

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

จากผลการทดลองและอภิปรายผลข้างต้นสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอ์และกากชานอ้อย โดยจำแนกหัวข้อออกได้ดังต่อไปนี้

4.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของซีลีอ์และกากชานอ้อยสำหรับการสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอน

4.1.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันของซีลีอ์และกากชานอ้อย

4.1.2 ผลของการคาร์บอนในเซชันของซีลีอ์และกากชานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน

4.2 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอ์และกากชานอ้อย

4.2.1 ผลของตัวรองรับซีลีอ์และกากชานอ้อยที่ไม่ผ่านการคาร์บอนในเซชัน

4.2.2 ผลของตัวรองรับซีลีอ์และกากชานอ้อยที่ผ่านการคาร์บอนในเซชัน

4.2.3 พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอ์และกากชานอ้อย

4.3 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอ์และกากชานอ้อยกับน้ำมันสุปุดำ

4.3.1 องค์ประกอบของน้ำมันสุปุดำก่อนเกิดปฏิกิริยา

4.3.2 ผลการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันสุปุดำด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจเนชัน

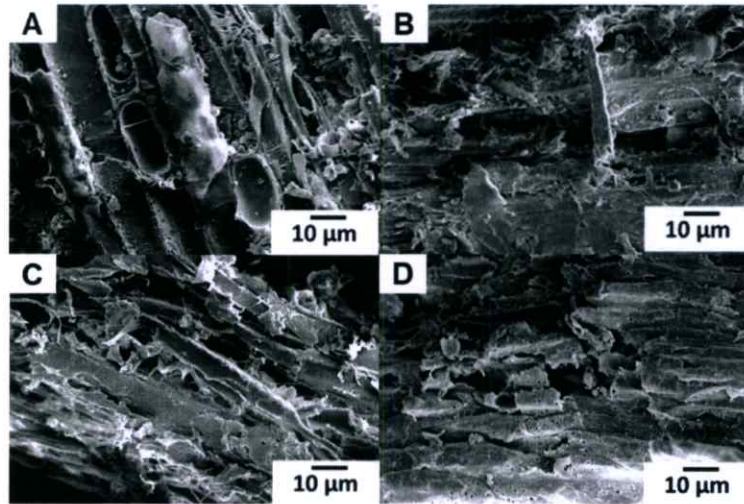
4.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของซีลีอ์และกากชานอ้อยสำหรับตัวรองรับคาร์บอน

จากการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวรองรับคาร์บอนด้วยการสังเคราะห์จากซีลีอ์และกากชานอ้อยโดยการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน (Hydrothermal carbonization; HTC) ในช่วงอุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส เวลาตั้งแต่ 4-96 ชั่วโมง มีจุดมุ่งหมายเพื่อทำการปรับปรุงโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของซีลีอ์และกากชานอ้อย ในขั้นตอนนี้จะศึกษาตัวแปรของอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน โดยแบ่งผลการทดลองดังต่อไปนี้

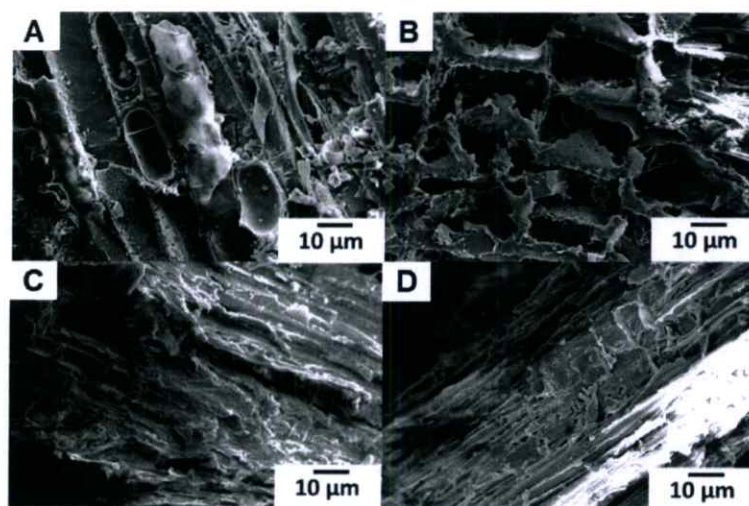
4.1.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันของซีเลื่อย และกากขานอ้อย

ผลของอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันของตัวรองรับคาร์บอนจากซีเลื่อยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันดังต่อไปนี้

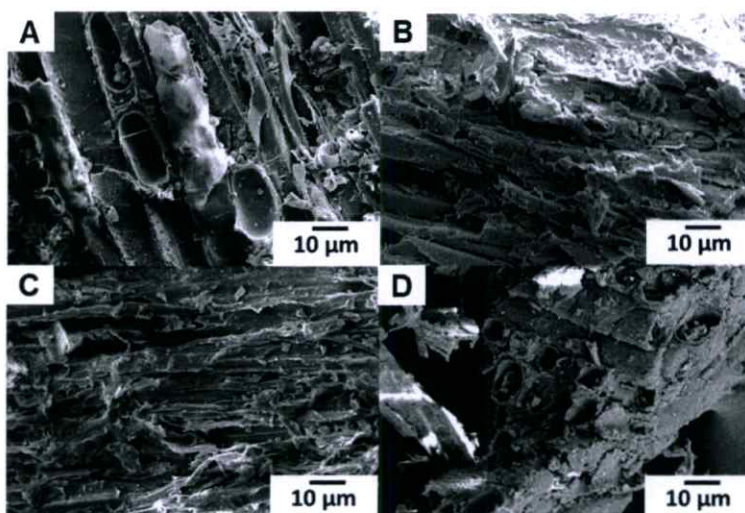
1. ซีเลื่อย



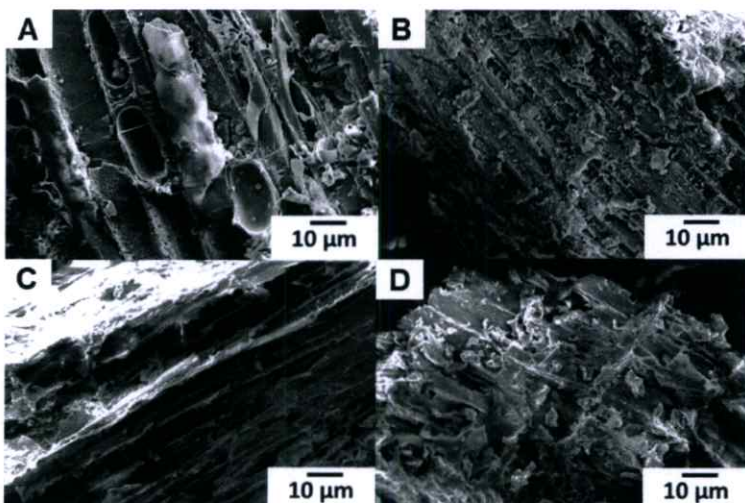
รูปที่ 4.1 โครงสร้างของซีเลื่อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลาคงที่ 4 ชั่วโมง กำลังขยาย 500X (รูป A) ซีเลื่อย (รูป B-D) ซีเลื่อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ



รูปที่ 4.2 โครงสร้างของซีเลื่อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลาคงที่ 8 ชั่วโมง กำลังขยาย 500X (รูป A) ซีเลื่อย (รูป B-D) ซีเลื่อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ



รูปที่ 4.3 โครงสร้างของซีลื้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลา 12 ชั่วโมง กำลังขยาย 500X (รูป A) ซีลื้อย (รูป B-D) ซีลื้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ



รูปที่ 4.4 โครงสร้างของซีลื้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลา 24 ชั่วโมง กำลังขยาย 500X (รูป A) ซีลื้อย (รูป B-D) ซีลื้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ

จากรูปที่ 4.1 แสดงถึงลักษณะของซีลื้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส เวลาคงที่ 4 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของซีลื้อยอย่างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสมีแนวโน้มเกิดการย่อยสลายโครงสร้างเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันยังน้อยเกินไป ทำให้โอกาสในการทำปฏิกิริยากับน้ำและเกิดการย่อยสลายโครงสร้างมีน้อย

เมื่อใช้อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส ที่เวลา 8 ชั่วโมงดังรูปที่ 4.2 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันมากขึ้น ลักษณะโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสมีโอกาสเกิดการย่อยสลายมากขึ้น แต่ยังไม่แตกต่างจากเวลาที่ 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสมากนัก เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันยังน้อยเกินไป ทำให้โอกาสน้อยในการทำปฏิกิริยากับน้ำและเกิดการย่อยสลายโครงสร้าง

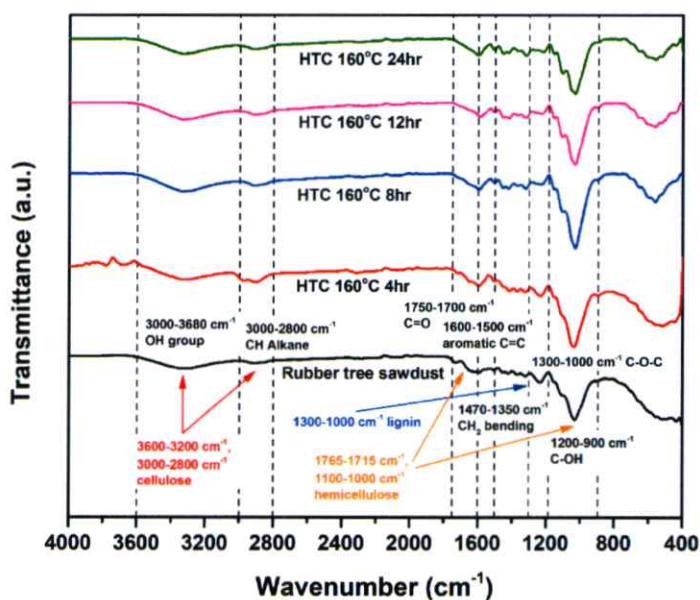
เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 12 ชั่วโมงจากรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่า ลักษณะโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสมีโอกาสเกิดการย่อยสลายมากขึ้นจากการเพิ่มเวลาและอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน โครงสร้างเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงมากขึ้นเมื่อเทียบกับเวลาที่ 4 และ 8 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันมีมากขึ้น ส่งผลทำให้โครงสร้างของชีเลื่อยมีโอกาสในการทำปฏิกิริยากับน้ำภายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันและเกิดการย่อยสลายโครงสร้างได้มากยิ่งขึ้น เมื่อเวลาที่ใช้มากขึ้นที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมงจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสยังเกิดการย่อยสลายเพิ่มมากขึ้น โครงสร้างของชีเลื่อยบางส่วนที่เกิดการย่อยสลายจะเกิดการแตกหักของชิ้นส่วนเป็นชิ้นเล็กกระจายอยู่บนพื้นผิวของโครงสร้าง

จากรูปที่ 4.4 เมื่อใช้อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส ที่เวลา 24 ชั่วโมง พบว่า ลักษณะโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของชีเลื่อยมีโอกาสเกิดการย่อยสลายจากเดิมเป็นอย่างมาก โครงสร้างที่เกิดการย่อยสลายมีลักษณะแตกละเอียดพื้นผิวของชีเลื่อย โดยทั่วไปโครงสร้างมีโอกาสเกิดการเปลี่ยนแปลงมากกว่าเวลาที่ 4 8 และ 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เวลา 24 ชั่วโมงในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันมีมากเพียงพอสำหรับการเกิดการปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันกับน้ำ เพื่อให้เกิดการทำลายพันธะโครงสร้างของพอลิเมอร์ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เนื่องจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นอย่างเชื่องช้าและต้องใช้เวลาที่นานเพื่อที่ทำให้โครงสร้างลิกโนเซลลูโลสอย่างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเกิดการเปลี่ยนแปลง

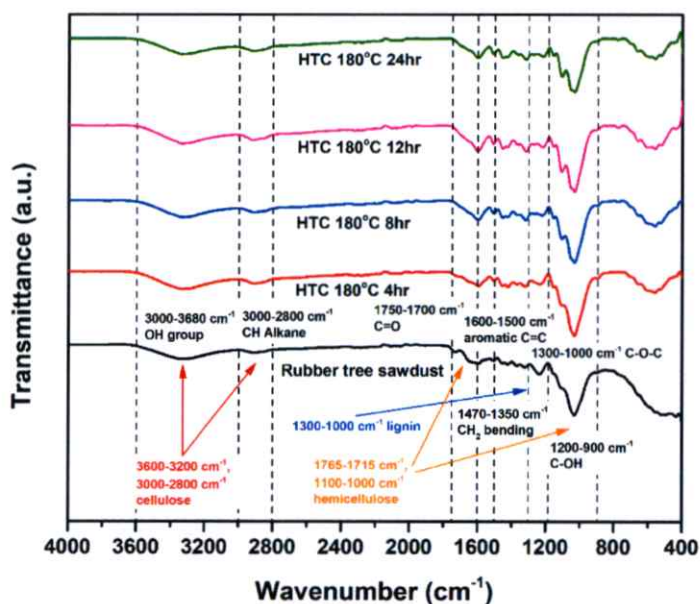
จากผลการวิเคราะห์ในภาพที่ 4.1 4.2 4.3 และ 4.4 แสดงให้เห็นว่าผลของการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันส่งผลทำให้โครงสร้างอสัญฐานของชีเลื่อยอย่างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน มีแนวโน้มเริ่มเกิดการย่อยสลายของโครงสร้างและย่อยสลายมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 180 องศาเซลเซียส เนื่องจากเฮมิเซลลูโลสมีลักษณะโครงสร้างแบบไม่เป็นระเบียบ (Amorphous) มีจุดย่อยสลายของโครงสร้างประมาณ 180 องศาเซลเซียส ในขณะที่เซลลูโลสมีจุดย่อยสลายโครงสร้างประมาณ 200 องศาเซลเซียส เนื่องจากโครงสร้างของเซลลูโลสมีความเป็น

ระเบียบ (Crystalline) ทำให้โครงสร้างมีความเสถียรและทำลายได้ยากกว่า อุณหภูมิและเวลาที่เพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มพลังงานในการทำลายโครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน น้ำที่เป็นตัวทำละลายจะเกิดการไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันกับโครงสร้างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ทำให้โครงสร้างเกิดการแตกสลายจากกลุ่มพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบโซ่กิ่งกลายเป็นโครงสร้างของกลุ่มมอนอเมอร์ การแตกสลายดังกล่าวส่งผลทำให้โครงสร้างเกิดรูพรุนเพียงบางส่วนและมีความเป็นคาร์บอนเพิ่มขึ้น แต่มีแนวโน้มเพิ่มไม่สูงมากนัก เนื่องจากใช้อุณหภูมิไม่สูงมากในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน

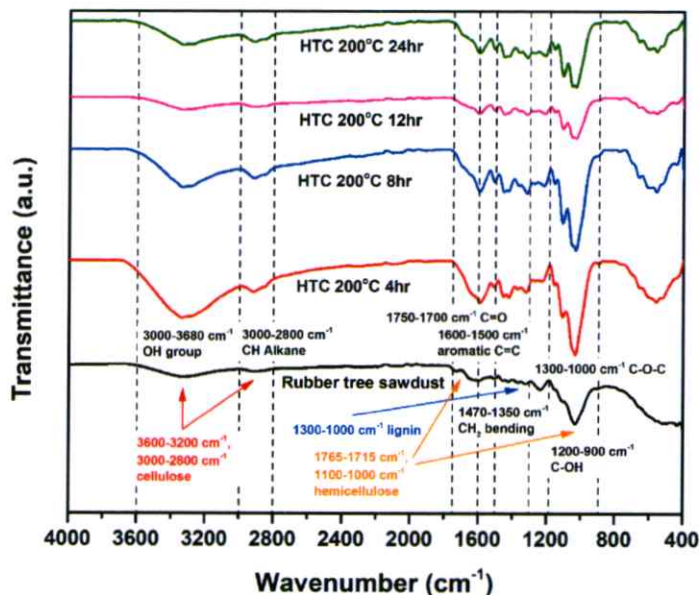
จากผลของอุณหภูมิและเวลาที่ส่งผลต่อการย่อยสลายโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของซีเลื่อยในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของลิกโนเซลลูโลสดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.5 หมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี (FTIR) ของซีเลื่อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 160 เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ



รูปที่ 4.6 หมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) ของซีเลื้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ



รูปที่ 4.7 หมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) ของซีเลื้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ

จากรูปที่ 4.5 4.6 และ 4.7 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของซีเลื้อยทั้งก่อนและหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน จากกราฟ FTIR ช่วงเลขคลื่น 1200-900 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-OH ที่เลขคลื่น 1300-1000 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-O-C ที่เลขคลื่น 1470-1350 cm^{-1} แสดง

ถึงพีคของ CH_2 bending ที่เลขคลื่น 1600-1500 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ aromatic $\text{C}=\text{C}$ ที่เลขคลื่น 1750-1700 cm^{-1} $\text{C}=\text{O}$ ที่เลขคลื่น 3000-2800 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ CH Alkane และที่เลขคลื่น 3680-3000 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ OH group นอกจากนี้บริเวณเลขคลื่นในช่วง 1765-1715 cm^{-1} และ 1100-1000 cm^{-1} แสดงถึงพีคที่เกี่ยวข้องของของเฮมิเซลลูโลสได้แก่บริเวณพันธะ $\text{C}=\text{O}$ และ $\text{C}-\text{OH}$ ของโครงสร้าง ที่เลขคลื่น 1300-1000 cm^{-1} แสดงถึงพีคที่เกี่ยวข้องกับลิกนินได้แก่บริเวณพันธะ $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ของโครงสร้างและที่เลขคลื่น 3600-3200 cm^{-1} และ 3000-2800 cm^{-1} แสดงถึงพีคที่เกี่ยวข้องกับเซลลูโลสได้แก่บริเวณพันธะ OH และ CH Alkane

ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง บริเวณเลขคลื่นที่ 1200-900 cm^{-1} , 3000-2800 cm^{-1} และ 3680-3000 cm^{-1} ที่แสดงถึงพีค $\text{C}-\text{OH}$ CH Alkane และ OH group ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส พบว่ามีแนวโน้มเกิดการเปลี่ยนแปลงของพีคเพียงเล็กน้อยและมีแนวโน้มลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น เนื่องจากช่วงอุณหภูมิที่ใช้เพียงแค่ 160 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ไม่สูงมากและยังไม่มีพลังงานที่มากเพียงพอในการแตกสลายโครงสร้าง จึงส่งผลทำให้โครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงจากเดิมมากนัก สำหรับเลขคลื่นในช่วง 1300-1000 cm^{-1} 1600-1500 cm^{-1} และ 1470-1350 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงพีคของ $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ และ Aromatic $\text{-C}=\text{C-}$ ตามลำดับของลิกนินและ CH_2 bending ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน พบว่าบริเวณพีคของ Aromatic $\text{-C}=\text{C-}$ ซึ่งเป็นโครงสร้างหลักของลิกนินยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด ในขณะที่บริเวณ CH_2 bending เกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่ 180 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง บริเวณเลขคลื่นที่ 1200-900 cm^{-1} , 3000-2800 cm^{-1} และ 3680-3000 cm^{-1} ที่แสดงถึงพีค $\text{C}-\text{OH}$ CH Alkane และ OH group ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส เกิดการเปลี่ยนแปลงของพีคเพิ่มมากขึ้นจากเดิมที่ใช้อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ช่วงอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเป็นช่วงอุณหภูมิที่โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสและเริ่มเกิดการย่อยสลายโครงสร้างอย่างช้าๆ จากอุณหภูมิที่ 180 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง สามารถสังเกตได้ว่าบริเวณของพีค $\text{-C}=\text{C-}$ Aromatic ของลิกนินยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด ในขณะที่พีคของ CH_2 bending ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงของพีคมากขึ้นเมื่อเทียบพีคเดียวกันที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ณ เวลาเดียวกัน

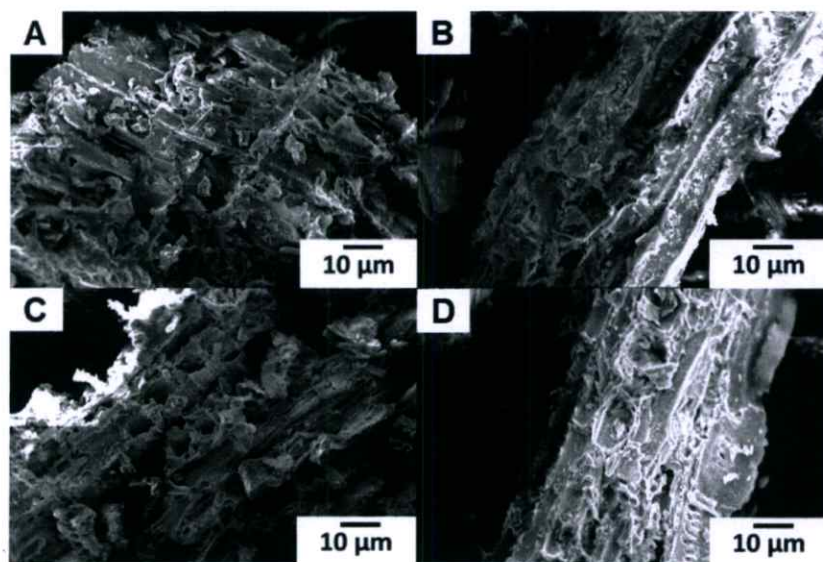
เมื่อใช้อุณหภูมิที่เพิ่มมากขึ้นที่ 200 องศาเซลเซียสที่เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง บริเวณเลขคลื่นที่ 1200-900 cm^{-1} , 3000-2800 cm^{-1} และ 3680-3000 cm^{-1} ที่แสดงถึงพีค $\text{C}-\text{OH}$ CH Alkane และ OH group ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส เกิดการเปลี่ยนแปลงของพีคเพิ่มมากขึ้น ในแต่ละพีค

เกิดการรวมตัวกันของหมู่ฟังก์ชันที่เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง เนื่องจากอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียสเป็นช่วงที่อุณหภูมิที่สูงมากเพียงพอที่จะทำให้เกิดการแตกสลายโครงสร้างและเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเนชันของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน การรวมตัวกันของหมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการแตกสลายของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ซึ่งมีโครงสร้างเป็นกลุ่มพอลิเมอร์ เมื่อน้ำในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเนชันเกิดการไฮโดรไลซิส การไฮโดรไลซิสน้ำจะเข้าทำลายพันธะสายโซ่ที่เป็นจุดเชื่อมต่อของพอลิเมอร์ได้แก่พันธะ 1-4 เบต้าไกลโคซิดิก (β -1,4 Glycosidic bond) ซึ่งอยู่บริเวณ C-O ของโครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน การแตกสลายจะให้ส่วนของโครงสร้างมอนอเมอร์ของเซลลูโลสเช่นน้ำตาลกลูโคส (Glucose) จากเฮมิเซลลูโลสเช่นน้ำแมนโนส (Manose) น้ำตาลอะรามิโนส (Araminose) น้ำตาลไซโรส (Xyrose) เป็นต้น เมื่อเวลาผ่านไปที่ 12 และ 24 ชั่วโมง ภาพรวมของพีคทั้งหมดมีแนวโน้มลดลงอีกครั้ง เนื่องจากการรวมตัวของหมู่ฟังก์ชันและถูกเปลี่ยนแปลงเนื่องจากเวลามากขึ้น

การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเนชันเป็นการใช้อุณหภูมิ เพื่อการปรับสภาพโครงสร้างของลิกนินเซลลูโลสภายใต้ อุณหภูมิ เวลา ความดัน ในสภาวะระบบปิด การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการไฮโดรไลซิสและการดีไฮเดรชันเพื่อทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ให้กลายเป็นโครงสร้างมอนอเมอร์ เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวเป็นสภาวะระบบปิด ในระหว่างกระบวนการทำให้มีโอกาสเกิดการรวมตัวกันของหมู่ฟังก์ชันเมื่อมีการย่อยสลายเกิดขึ้นมาก ส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างเพิ่มมากขึ้น การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดจากการรวมตัวในช่วงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ที่เวลา 4 และ 8 ชั่วโมงและมีแนวโน้มของพีคที่ลดลงอีกครั้งที่เวลา 12 ชั่วโมงจนถึง 24 ชั่วโมงตามลำดับ ทำให้สมบัติทางเคมีของซีลเยอหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเนชันเพิ่มขึ้นเช่น ความเป็นคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น มีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจน (Oxygenate functional group) เพิ่มขึ้น โครงสร้างของซีลเยอจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเนชันทำให้มีแนวโน้มของรูพรุนที่เพิ่มขึ้น แต่มีปริมาณไม่มากนักเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ไม่สูงมากเพียงพอที่จะทำให้โครงสร้างที่มีความเสถียรสูงอย่างลิกนินเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ โครงสร้างที่เกิดการเปลี่ยนแปลงนั้นมาจากเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสมากกว่าลิกนิน เนื่องจากโครงสร้างของลิกนินมีองค์ประกอบของหมู่ฟีนอลที่มีลักษณะเป็นวงอะโรมาติก มีความเสถียรทางโครงสร้างที่สูงมากกว่าโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ทำให้ต้องใช้พลังงานหรืออุณหภูมิสูงประมาณ 350 องศาเซลเซียสหรือมากกว่าเพื่อให้เกิดการย่อยสลายของโครงสร้าง

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างอัญฐานของภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดในรูปที่ 4.1 4.2 4.3 และ 4.4 และผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีในรูปที่ 4.5 4.6 และ 4.7 สามารถเห็นถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการ

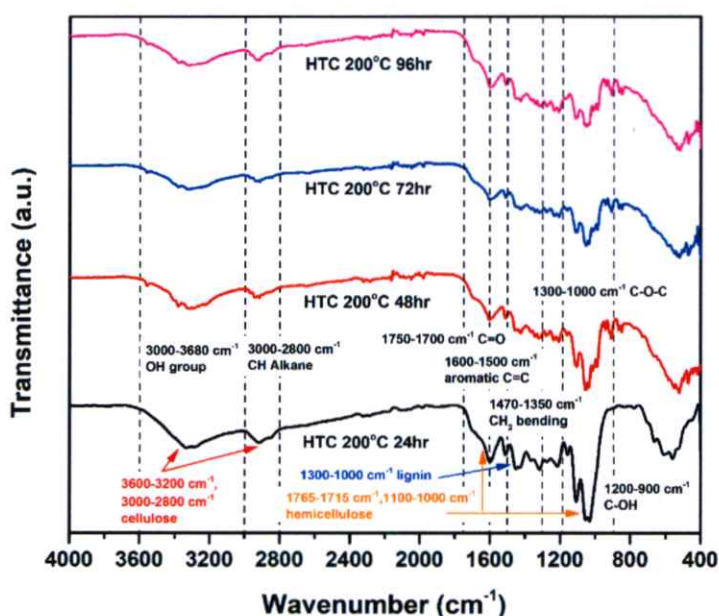
เพิ่มอุณหภูมิและเวลาของซีลื้อยในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน ยิ่งอุณหภูมิและเวลาที่มาก โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันยังมีโอกาสเปลี่ยนแปลงมาก ดังนั้นอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งเป็นอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสม เนื่องจากเป็นจุดที่การย่อยสลายของโครงสร้างเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลสมีโอกาสเกิดได้มากที่สุด จึงได้ทำการทดลองเพิ่มเติมโดยทำการเพิ่มระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันเป็นเวลา 24 48 72 และ 96 ชั่วโมงที่อุณหภูมิคงที่ 200 องศาเซลเซียส คงที่ เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงเพิ่มเติมของโครงสร้าง หมู่ฟังก์ชันเคมีที่เกี่ยวข้อง ปริมาณยิลด์ที่เหลือจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน ปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจนและออกซิเจนของซีลื้อย หลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน สำหรับการพิจารณาเลือกเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการนำไปใช้งานต่อการสำหรับการสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอนจากซีลื้อย



รูปที่ 4.8 แสดงลักษณะโครงสร้างของซีลื้อยจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของเวลาที่อุณหภูมิคงที่ 200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 500X (รูป A-D) เวลา 24 48 72 และ 96 ชั่วโมงตามลำดับ

จากรูปที่ 4.8 แสดงถึงลักษณะโครงสร้างของซีลื้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิคงที่ 200 องศาเซลเซียส โดยเปลี่ยนเวลาที่ใช้ตั้งแต่ 24 48 72 และ 96 ชั่วโมงตามลำดับ พบว่าที่ใช้ของอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสทำให้เกิดการย่อยสลายโครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินเป็นอย่างมาก แต่เมื่อใช้ของอุณหภูมิคงที่ 200 องศาเซลเซียสโดยเพิ่มเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่ 48 72 และ 96 ชั่วโมง พบว่าลักษณะโครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินเกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ไม่แตกต่างจากเงื่อนไขที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเวลา 24 ชั่วโมงมากนัก เนื่องจากใช้ของอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียสคงที่ทำให้พลังงานในการทำลายโครงสร้างคงที่ ส่งผลทำให้โครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลงไปอย่างช้าๆ ซึ่งถ้าต้องการให้

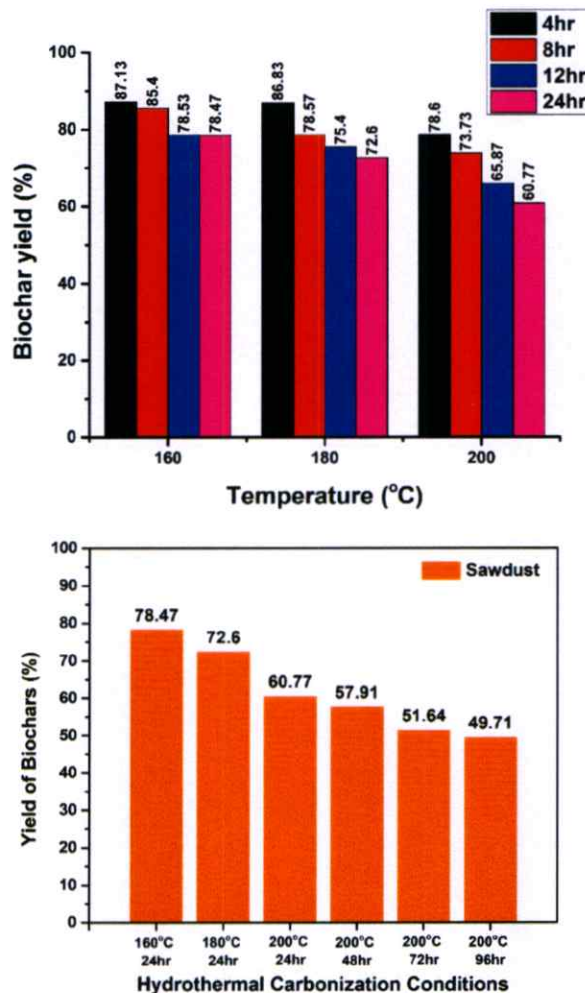
โครงสร้างเปลี่ยนแปลงมากขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ 200 องศาเซลเซียส อาจจะต้องใช้เวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันนานมากขึ้น เมื่อใช้เวลามากขึ้นนอกจากโครงสร้างของซีล้อยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากยังส่งผลทำให้ปริมาณยีสต์ที่ได้มีแนวโน้มน้อยลงมากกว่าเดิมด้วย ดังนั้นจากเงื่อนไขอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 48 72 และ 96 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบลักษณะโครงสร้างของซีล้อยที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมงเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมมากที่สุด สำหรับการนำไปใช้สังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอนในลำดับถัดไป



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานซฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) ของซีล้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิคงที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 48 72 และ 96 ชั่วโมงตามลำดับ

จากภาพที่ 4.9 แสดงถึงการเปลี่ยนของหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของซีล้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน จากกราฟ FTIR ช่วงเลขคลื่น 1200-900 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-OH ที่เลขคลื่น 1300-1000 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-O-C ที่เลขคลื่น 1470-1350 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ CH_2 bending ที่เลขคลื่น 1600-1500 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ aromatic C=C ที่เลขคลื่น 1750-1700 cm^{-1} C=O ที่เลขคลื่น 3000-2800 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ CH Alkane และที่เลขคลื่น 3680-3000 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ OH group นอกจากนี้บริเวณเลขคลื่นในช่วง 1765-1715 cm^{-1} และ 1100-1000 cm^{-1} แสดงถึงพีคที่เกี่ยวข้องของของเฮมิเซลลูโลสได้แก่บริเวณพันธะ C=O และ C-OH ของโครงสร้างที่เลขคลื่น 1300-1000 cm^{-1} แสดงถึงพีคที่เกี่ยวข้องกับลิกนินได้แก่บริเวณพันธะ C-O-C ของโครงสร้างและที่เลขคลื่น 3600-3200 cm^{-1} และ 3000-2800 cm^{-1} แสดงถึงพีคที่เกี่ยวข้องกับ

เซลลูโลสได้แก่บริเวณพันธะ OH และ CH Alkane จากกราฟที่แสดงจะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง ทุกพีคที่แสดงถึงพีคของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เกิดการเปลี่ยนแปลงของพีค มีการรวมตัวกันของหมู่ฟังก์ชันเนื่องจากการย่อยสลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เมื่อใช้เวลาเพิ่มขึ้นเป็น 48 72 และ 96 ชั่วโมง โดยเฉพาะบริเวณพีคเลขคลื่น $1200-900\text{ cm}^{-1}$ มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนมากที่สุดในทุกพีคที่เกี่ยวข้อง โดยภาพรวมของทุกพีคที่เกี่ยวข้อง แนวโน้มของหมู่ฟังก์ชันในแต่ละเลขคลื่นมีการเปลี่ยนแปลงของพีคที่ลดลงเพียงเล็กน้อย เนื่องจากพลังงานที่ใช้ในการสลายโครงสร้างคงที่ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจึงถูกเปลี่ยนแปลงอย่างเชื่องช้า ทำให้โครงสร้างที่เกิดขึ้นหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไอเซชันที่เวลามากกว่า 24 ชั่วโมงที่ 200 องศาเซลเซียสไม่มีความแตกต่างมากนัก



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงปริมาณไบโอชาร์ของซีเลื้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไอเซชัน

จากรูปที่ 4.10 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงไบโอชาร์ของซีเลื้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไอเซชันในช่วงอุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง โดยปริมาณ

ยิลต์ที่แสดงคิดสัดส่วนเป็นเปอร์เซ็นต์เทียบกับมวลตั้งต้นที่ 30 กรัมในสัดส่วนต่อน้ำปราศจากไอออน 120 มิลลิลิตร (อัตราส่วนมวลต่อตัวทำละลายเท่ากับ 1:4) จากผลการทดลองพบว่าปริมาณไบโอชาร์มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มเวลาและอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน

ช่วงอุณหภูมิที่ 160 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง มีปริมาณยิลต์ลดลงจากเดิมเพียงเล็กน้อย เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้สูงมากและเป็นช่วงอุณหภูมิที่ยังไม่ถึงจุดที่จะย่อยสลายโครงสร้างของซีลี้อย่างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส โดยปริมาณยิลต์ที่ลดลงจากมวลตั้งเดิม 30 กรัม ที่เวลา 4 ชั่วโมงเหลือยิลต์เท่ากับ 26.14 กรัม (87.13%) ที่เวลา 8 ชั่วโมงเหลือยิลต์เท่ากับ 25.62 กรัม (85.4%) ที่เวลา 12 ชั่วโมงเหลือยิลต์เท่ากับ 23.56 กรัม (78.53%) และที่เวลา 24 ชั่วโมงเหลือยิลต์เท่ากับ 28.54 กรัม (78.49%)

ช่วงอุณหภูมิที่ 180 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง มีปริมาณยิลต์ลดลงจากเดิมมากขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้สูงมากกว่า อุณหภูมิในช่วงนี้บางส่วนสามารถเริ่มทำลายโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสของซีลี้อย่างได้ ส่งผลทำให้ปริมาณยิลต์ที่ลดลงเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส จากมวลตั้งเดิม 30 กรัม ที่เวลา 4 ชั่วโมงเหลือยิลต์เท่ากับ 25.84 กรัม (86.83%) ที่เวลา 8 ชั่วโมงเหลือยิลต์เท่ากับ 23.57 กรัม (78.57%) ที่เวลา 12 ชั่วโมงเหลือยิลต์เท่ากับ 22.62 กรัม (75.40%) และที่เวลา 24 ชั่วโมงเหลือยิลต์เท่ากับ 21.78 กรัม (72.60%)

ช่วงอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง มีปริมาณยิลต์ลดลงจากเดิมเป็นอย่างมาก เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้สูงมากกว่าและอุณหภูมิในช่วงนี้เกินจุดที่สามารถมีพลังงานมากเพียงพอทำลายโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสของซีลี้อย่างได้ ส่งผลทำให้ปริมาณยิลต์ที่ลดลงมากกว่าที่อุณหภูมิ 160 และ 180 องศาเซลเซียส จากมวลตั้งเดิม 30 กรัม ที่เวลา 4 ชั่วโมงเหลือยิลต์เท่ากับ 23.58 กรัม (78.6%) ที่เวลา 8 ชั่วโมงเหลือยิลต์เท่ากับ 22.12 กรัม (73.73%) ที่เวลา 12 ชั่วโมงเหลือยิลต์เท่ากับ 19.76 กรัม (65.87%) และที่เวลา 24 ชั่วโมงเหลือยิลต์เท่ากับ 18.23 กรัม (60.77%)

จากกราฟแรกแสดงให้เห็นว่าการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันของซีลี้อยู่ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมงมีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างมากที่สุดเนื่องจากมีปริมาณยิลต์ที่เหลือน้อยที่สุด ดังนั้นในกราฟถัดไปแสดงถึงปริมาณยิลต์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยเพิ่มสัดส่วนของเวลาที่ใช้ตั้งแต่ 24 48 72 และ 96 ชั่วโมง พบว่าปริมาณไบโอชาร์มีแนวโน้มลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟแรก จากกราฟที่ 2 พบว่าปริมาณไบโอชาร์ของซีลี้อยู่จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสคงที่ เวลา 24

ชั่วโมงคงเหลือเท่ากับ 18.23 กรัม (60.77%) เวลา 48 ชั่วโมงเท่ากับ 17.37 กรัม (57.91%) เวลา 72 ชั่วโมงเท่ากับ 15.49 กรัม (54.91%) และเวลา 96 ชั่วโมงเท่ากับ 14.91 กรัม (49.71%)

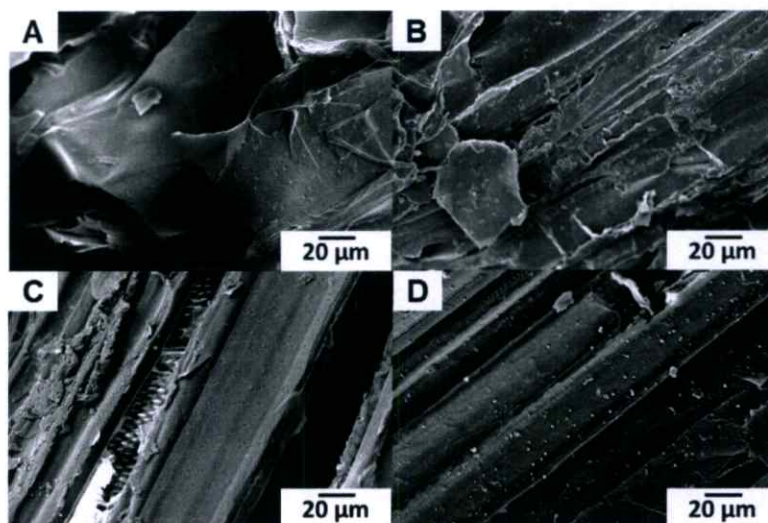
จากปริมาณไบโอชาร์ที่แสดงของซีลี้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันอย่างลักษณะโครงสร้าง หมู่ฟังก์ชันทางเคมีและปริมาณไบโอชาร์หลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสเป็นช่วงที่เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเพียงเล็กน้อย ในขณะที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสเป็นช่วงที่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสมากขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิที่ 180 องศาเซลเซียสเป็นจุดใกล้เคียงอุณหภูมิที่เป็นจุดย่อยสลายเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียสพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเป็นอย่างมาก เนื่องจากอุณหภูมินี้มีพลังงานมากเพียงพอที่จะทำให้โครงสร้างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสสามารถย่อยสลายได้

ในทางกลับกันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเมื่อเพิ่มเวลามากกว่า 24 ชั่วโมงจะส่งผลการย่อยสลายโครงสร้างไม่มากนัก เนื่องจากพลังงานที่ใช้ในการย่อยสลายนั่นคงที่ การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของซีลี้อยจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันจากน้ำ ทำให้โครงสร้างพอลิเมอร์ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเกิดการแตกสายโซ่กลายเป็นโครงสร้างมอนอเมอร์อย่างเช่น น้ำตาลกลูโคสซึ่งเป็นมอนอเมอร์ของเซลลูโลสหรือมอนอเมอร์ของเฮมิเซลลูโลสอย่างเช่น น้ำตาลแมนโนส เพนโตส เป็นต้น ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพมวลหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันขึ้นกลายเป็นสถานะของแข็งสีดำเรียกว่าไบโอชาร์ ส่วนที่เหลือจะถูกเปลี่ยนเป็นสถานะของเหลวและแก๊สซึ่งเกิดจากที่น้ำเข้าไปทำปฏิกิริยากับโครงสร้างและเกิดการละลายเป็นสถานะของเหลวเกิดขึ้น แก๊สที่เกิดขึ้นจะเกิดการรวมตัวกับของแข็งและของเหลวที่อยู่ภายใต้กระบวนไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันส่งผลทำให้เกิดการรวมตัวของหมู่ฟังก์ชัน ดังนั้นการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสที่เวลา 24 ชั่วโมงจึงเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากเป็นช่วงอุณหภูมิและเวลาที่ไม่นานไม่น้อยเกินไป ทำให้มีโอกาสย่อยสลายโครงสร้างของลิกโนเซลลูโลสได้มากที่สุด

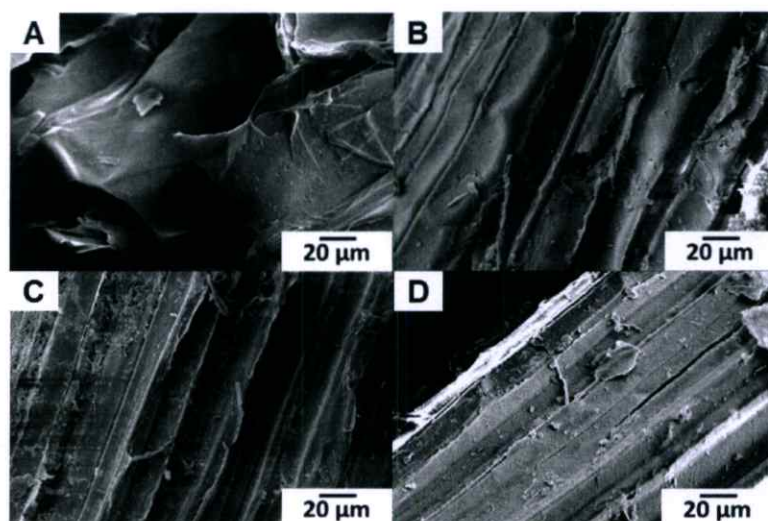
จากผลการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันทั้งหมดของซีลี้อย สาเหตุหลักคือน้ำเข้าไปทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสบริเวณพันธะ C-O ที่ถูกเชื่อมด้วยพันธะโควาเลนต์มีความแข็งแรงไม่สูงมาก ตำแหน่งดังกล่าวเป็นบริเวณที่เชื่อมต่อโครงสร้างของมอนอเมอร์ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส กลไกคือน้ำจะเข้าไปตัดพันธะโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสที่บริเวณพันธะ C-O ทำให้เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสถูกแยกโครงสร้างจากโครงสร้างของพอลิเมอร์กลายเป็นมอนอเมอร์ในรูปของน้ำตาลโมเลกุลเชิงเดี่ยวภายในระบบปิดในรูปของเหลวและแก๊ส

เมื่อใช้เวลานานขึ้นของเหลวที่เกิดการไฮโดรไลซิสจะเกิดการดีไฮเดรชันและเกิดการรวมตัวภายในระบบของโครงสร้างมอนอเมอร์ที่เกิดขึ้น จึงส่งผลทำให้เมื่อใช้เวลามากขึ้นทำให้มีสัดส่วนของฟังก์ชัน OH และ C-O เพิ่มขึ้นและมีแนวโน้มลดลงอย่างช้าๆตามลำดับ

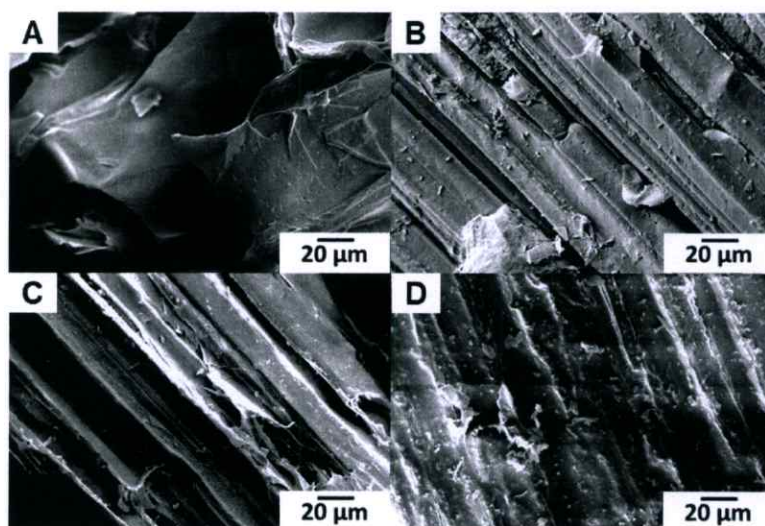
2. กากชานอ้อย



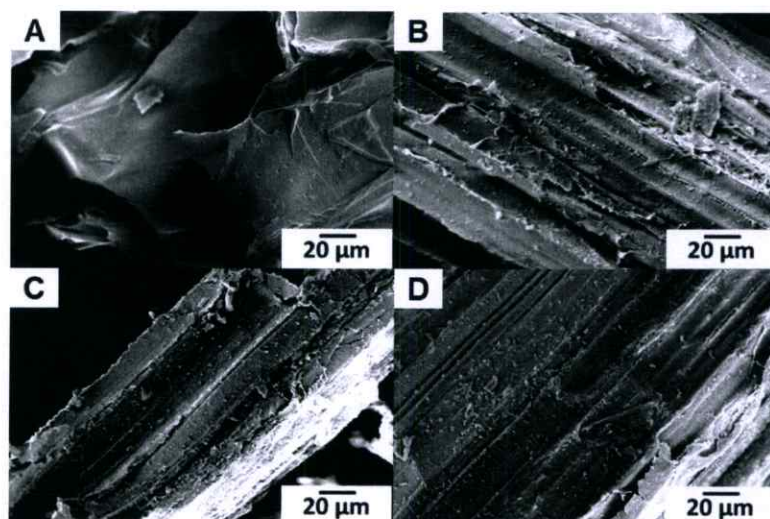
รูปที่ 4.11 แสดงลักษณะโครงสร้างของกากชานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเนชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลาคงที่ 4 ชั่วโมง (รูป A) กากชานอ้อย (รูป B-D) 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ



รูปที่ 4.12 แสดงลักษณะโครงสร้างของกากชานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเนชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลาคงที่ 8 ชั่วโมง (รูป A) กากชานอ้อย (รูป B-D) 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ



รูปที่ 4.13 แสดงลักษณะโครงสร้างของกากชานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลาคงที่ 12 ชั่วโมง (รูป A) กากชานอ้อย (รูป B-D) 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ



รูปที่ 4.14 แสดงลักษณะโครงสร้างของกากชานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของอุณหภูมิที่เวลาคงที่ 24 ชั่วโมง (รูป A) กากชานอ้อย (รูป B-D) 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสตามลำดับ

จากรูปที่ 4.11 4.12 4.13 และ 4.14 แสดงถึงลักษณะการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอัญฐานของกากชานอ้อยเมื่ออุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันเพิ่มขึ้น โดยทั่วไปลักษณะโครงสร้างของกากชานอ้อยจะมีลักษณะเป็นเส้นใย (Fiber) มีขนาดเรียงตัวยาวและเรียบ จากผลการทดลองพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน ส่งผลทำให้เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินของกากชานอ้อยเกิดการย่อยสลายของโครงสร้าง

จากรูปที่ 4.11 แสดงถึงลักษณะของกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอไนเซชันที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส เวลาคงที่ 4 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของกากขานอ้อยอย่างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสมีแนวโน้มเกิดการย่อยสลายโครงสร้างเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากเวลาน้อยเกินไปสำหรับการใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอไนเซชัน ทำให้โอกาสในการทำปฏิกิริยากับน้ำและเกิดการย่อยสลายโครงสร้างมีโอกาสน้อยกว่า ลักษณะโครงสร้างจึงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนัก โดยที่ 200 องศาเซลเซียสโครงสร้างมีอนุภาคทรงกลมเกิดขึ้นบนพื้นผิวเพียงเล็กน้อย

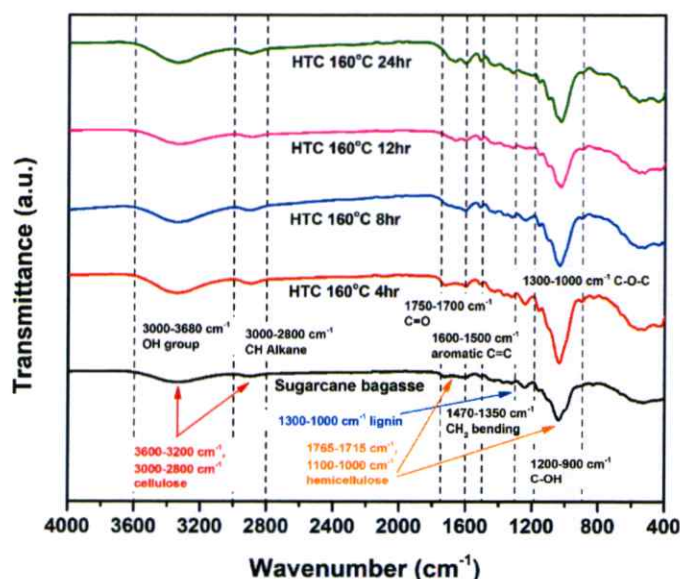
เมื่อใช้อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส ที่เวลา 8 ชั่วโมงดังรูปที่ 4.12 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอไนเซชันมากขึ้น ลักษณะโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสมีโอกาสเกิดการย่อยสลายมากขึ้น แต่ยังไม่แตกต่างจากเวลาที่ 4 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียสมากนัก เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอไนเซชันยังน้อยเกินไป ทำให้โอกาสน้อยในการทำปฏิกิริยากับน้ำและเกิดการย่อยสลายโครงสร้าง โดยในช่วงอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นที่เวลาคงที่พบว่าที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสมีอนุภาคทรงกลมเกิดขึ้นบนพื้นผิวของโครงสร้างมากขึ้นและมีมากกว่าที่เวลา 4 ชั่วโมง

เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 12 ชั่วโมงจากรูปที่ 4.13 แสดงให้เห็นว่าลักษณะโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสมีโอกาสเกิดการย่อยสลายมากขึ้นจากการเพิ่มเวลาและอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอไนเซชัน โครงสร้างเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงมากขึ้นเมื่อเทียบกับเวลาที่ 4 และ 8 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอไนเซชันมีมากขึ้น ส่งผลทำให้โครงสร้างของกากขานอ้อยโอกาสในการทำปฏิกิริยากับน้ำภายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอไนเซชันและเกิดการย่อยสลายโครงสร้างได้มากยิ่งขึ้น เมื่อเวลาที่ใช้มากขึ้นที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมงจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสยังเกิดการย่อยสลายเพิ่มมากขึ้น โครงสร้างของกากขานอ้อยบางส่วนที่เกิดการย่อยสลายจะเกิดการแตกหักของชิ้นส่วนเป็นชิ้นเล็กกระจายอยู่บนพื้นผิวของโครงสร้างและมีอนุภาคทรงกลมกระจายตัวบนพื้นผิวมากขึ้นที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส

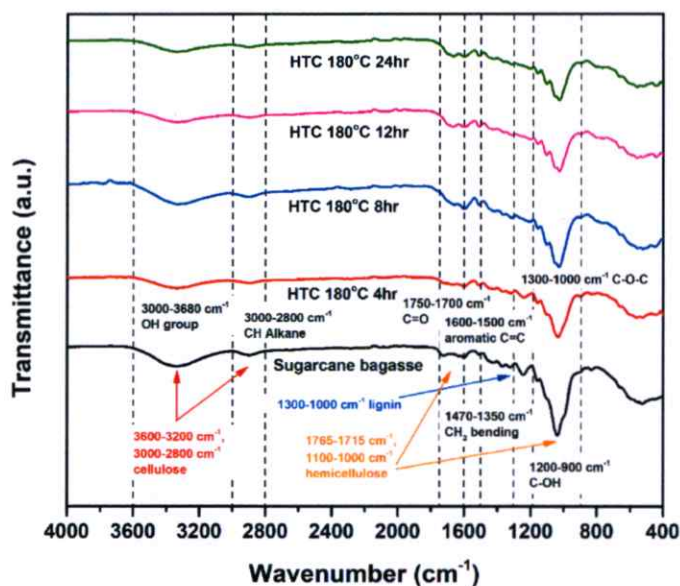
จากรูปที่ 4.14 เมื่อใช้อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส ที่เวลา 24 ชั่วโมง พบว่าลักษณะโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของกากขานอ้อยมีโอกาสเกิดการย่อยสลายจากเดิมเป็นอย่างมาก โครงสร้างที่เกิดการย่อยสลายมีลักษณะแตกละเอียดพื้นผิวของกากขานอ้อยและเกิดอนุภาคทรงกลมกระจายตัวบนพื้นผิวมากขึ้นที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส โดยทั่วไปโครงสร้างมีโอกาสเกิดการเปลี่ยนแปลงมากกว่าเวลาที่ 4 8 และ 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศา

เซลเซียส ทั้งนี้เวลา 24 ชั่วโมงในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันมีมากเพียงพอสำหรับการเกิดการ
การทำลายพันธะโครงสร้างของพอลิเมอร์ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไล
ซิสและดีไฮเดรชัน เนื่องจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นอย่าง
เชิงซ้ำและต้องใช้เวลาที่นานเพื่อที่ทำให้โครงสร้างลิกโนเซลลูโลสการเปลี่ยนแปลง

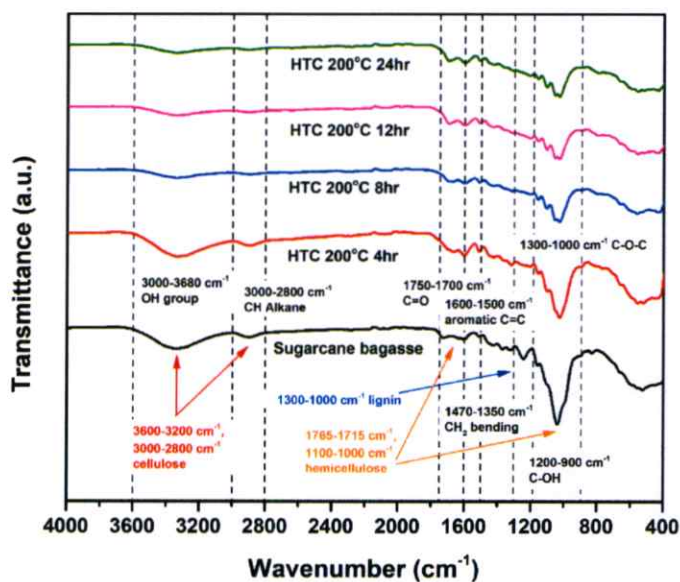
จากผลการวิเคราะห์ในภาพที่ 4.11 4.12 4.13 และ 4.14 แสดงให้เห็นว่าผลของการเพิ่ม
อุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันส่งผลทำให้โครงสร้างอัญฐานของกากชาน
อ้อยอย่างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เริ่มเกิดการย่อยสลายมากขึ้นที่อุณหภูมิมากกว่า 180
องศาเซลเซียส เนื่องจากเฮมิเซลลูโลสมีลักษณะโครงสร้างแบบไม่เป็นระเบียบ มีจุดย่อยสลายของ
โครงสร้างมากกว่า 180 องศาเซลเซียสทำให้โครงสร้างมีโอกาสเกิดการทำลายได้มากกว่า ในขณะที่
เซลลูโลสมีจุดย่อยสลายโครงสร้างมากกว่า 200 องศาเซลเซียส เนื่องจากโครงสร้างของเซลลูโลสมี
ความเป็นระเบียบ ทำให้โครงสร้างมีความเสถียรและทำลายได้ยากกว่า อุณหภูมิและเวลาที่เพิ่มขึ้น
เป็นการเพิ่มพลังงานในการทำลายโครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน น้ำที่เป็นตัวทำ
ละลายจะเกิดการไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันกับโครงสร้างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ทำให้
โครงสร้างเกิดการแตกสลายจากกลุ่มพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างพอลิเมอร์เป็นโครงสร้างของกลุ่มมอนอ
เมอร์ การแตกสลายดังกล่าวส่งผลทำให้โครงสร้างเกิดรูพรุนเพียงบางส่วนและมีความเป็นคาร์บอน
เพิ่มขึ้น แต่มีแนวโน้มเพิ่มไม่สูงมากนัก



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)
ของกากชานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 160 เซลเซียส เวลา 4 8 12 และ
24 ชั่วโมงตามลำดับ



รูปที่ 4.16 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) ของกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 180 เซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) ของกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 180 เซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ

จากรูปที่ 4.15 4.16 และ 4.17 แสดงถึงการเปลี่ยนของหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน จากกราฟ FTIR ช่วงเลขคลื่น $1200-900\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงพีค

ของ C-OH ที่เลขคลื่น 1300-1000 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-O-C ที่เลขคลื่น 1470-1350 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ CH_2 bending ที่เลขคลื่น 1600-1500 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ aromatic C=C ที่เลขคลื่น 1750-1700 cm^{-1} C=O ที่เลขคลื่น 3000-2800 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ CH Alkane และที่เลขคลื่น 3680-3000 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ OH group นอกจากนี้บริเวณเลขคลื่นในช่วง 1765-1715 cm^{-1} และ 1100-1000 cm^{-1} แสดงถึงพีคที่เกี่ยวข้องของของเฮมิเซลลูโลสได้แก่บริเวณพันธะ C=O และ C-OH ของโครงสร้าง ที่เลขคลื่น 1300-1000 cm^{-1} แสดงถึงพีคที่เกี่ยวข้องกับลิกนินได้แก่บริเวณพันธะ C-O-C ของโครงสร้างและที่เลขคลื่น 3600-3200 cm^{-1} และ 3000-2800 cm^{-1} แสดงถึงพีคที่เกี่ยวข้องกับเซลลูโลสได้แก่บริเวณพันธะ OH และ CH Alkane

จากรูปที่ 4.15 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง บริเวณเลขคลื่นที่ 1200-900 cm^{-1} , 3000-2800 cm^{-1} และ 3680-3000 cm^{-1} ที่แสดงถึงพีค C-OH CH Alkane และ OH group ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส เกิดการรวมตัวของหมู่ฟังก์ชันขึ้นตั้งแต่เวลา 4 ชั่วโมงและลดลงที่เวลา 8 และ 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นเกิดการรวมตัวอีกครั้งที่เวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสของกากขานอ้อย

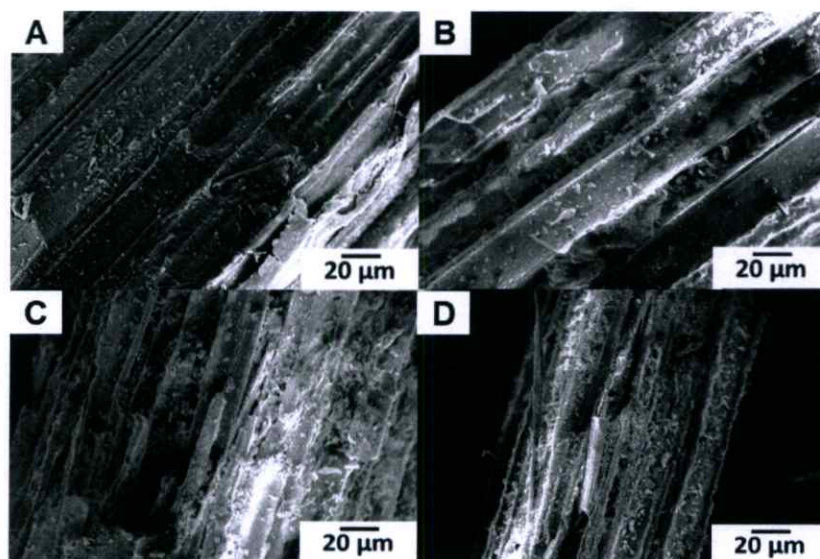
เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 180 องศาเซลเซียสในรูปที่ 4.16 เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงพบว่าที่เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมงเกิดการลดลงตามเวลาที่เพิ่มขึ้นของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสที่บริเวณพีคของ C-OH เลขคลื่นที่ 1200-900 cm^{-1} เลขคลื่นที่ 3000-2800 cm^{-1} และเลขคลื่นที่ 3680-3000 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ OH group เมื่อเวลาเพิ่มเป็น 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส พีคทั้งหมดเกิดการรวมตัวของหมู่ฟังก์ชันขึ้นอีกครั้ง

จากรูปที่ 4.17 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าเมื่อเวลาผ่านไป พีค C-O Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน พีคของ -C=C- Aromatic ของลิกนินและ CH_2 bending ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน พีคของ C-H Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน พีคของ OH Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน มีแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัดมากกว่าที่อุณหภูมิ 160 และ 180 องศาเซลเซียส

การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบกันพบว่าที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสเป็นช่วงที่พีคของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเริ่มเกิดการรวมตัวเมื่อได้รับอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลา การรวมตัวแสดงให้เห็นถึงการเริ่มเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจากน้ำที่เข้าทำปฏิกิริยาภายในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน กล่าวคือบริเวณตำแหน่งของ C-O ซึ่งเป็นบริเวณเชื่อมต่อโครงสร้างของพอลิเมอร์ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสหรือเรียกว่าพันธะเบต้ากลูโคซิดิก เริ่มถูกทำลายโครงสร้างกลายเป็น

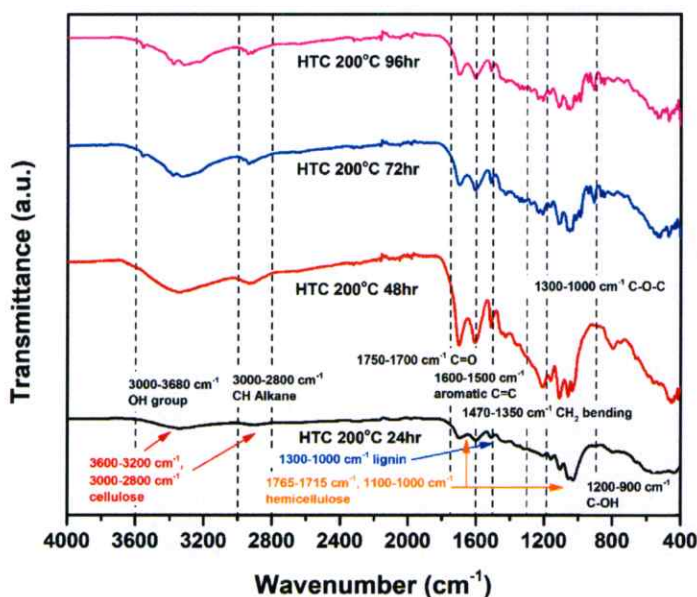
โครงสร้างของมอนอเมอร์เกิดขึ้น โครงสร้างพอลิเมอร์ที่ถูกตัดสายโซ่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของพีคเกิดขึ้นส่งผลทำให้เกิดการรวมตัวของหมู่ฟังก์ชัน เมื่อเวลามากขึ้นหมู่ฟังก์ชันที่เกิดการรวมตัวก็จะเกิดการย่อยสลาย ทำให้บริเวณพีคที่เกี่ยวข้องดังกล่าวมีแนวโน้มที่ลดลง เมื่ออุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียสแสดงให้เห็นว่าทุกพีคเกิดการลดลงอย่างชัดเจนมากกว่าที่อุณหภูมิ 160 และ 180 องศาเซลเซียส เนื่องจากโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสจากกากชานอ้อยมีจุดย่อยสลายโครงสร้างในช่วง 180 องศาเซลเซียสสำหรับเฮมิเซลลูโลสและช่วง 200 องศาเซลเซียสสำหรับเซลลูโลส ดังนั้นที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสจึงมีโอกาสที่จะทำให้โครงสร้างของลิกโนเซลลูโลสอย่างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเกิดการเปลี่ยนแปลงได้มากกว่าที่อุณหภูมิ 160 และ 180 องศาเซลเซียส

จากผลการทดลองในภาพที่ 4.11 ถึง 4.17 สามารถเห็นถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาของกากชานอ้อยในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน ดังนั้นจากอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นอุณหภูมิที่อยู่ในช่วงการย่อยสลายของโครงสร้างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสและนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของกากชานอ้อยได้มากกว่า จึงได้ทำการทดลองเพิ่มเติมโดยทำการเพิ่มระยะเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันเป็นเวลา 24 48 72 และ 96 ชั่วโมงที่อุณหภูมิคงที่ 200 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกับการทดลองของซีเลีย



รูปที่ 4.18 แสดงลักษณะโครงสร้างของกากชานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันจากผลของเวลาที่อุณหภูมิคงที่ 200 องศาเซลเซียส กำลังขยาย 500X (รูป A-D) 24 48 72 และ 96 ชั่วโมงตามลำดับ

จากรูปที่ 4.18 แสดงถึงลักษณะโครงสร้างของกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนใน เซชันที่ 200 องศาเซลเซียส ที่เวลา 24 48 72 และ 96 ชั่วโมงตามลำดับ จากภาพจะพบว่าที่การใช้ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสทำให้เกิดการย่อยสลายโครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เป็นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่ใช้น้อยกว่า การเพิ่มเวลาในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน ที่ 48 72 และ 96 ชั่วโมง โดยให้อุณหภูมิคงที่จะทำให้โครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ไม่แตกต่างจากเงื่อนไขที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเวลา 24 ชั่วโมงมากนัก เนื่องจากใช้อุณหภูมิคงที่ มีพลังงานในการทำลายโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิ เซลลูโลสคงที่ ทำให้เมื่อใช้เวลานานในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเพิ่มขึ้นจึงมีการเปลี่ยนแปลงของ โครงสร้างดังกล่าวเพียงเล็กน้อย

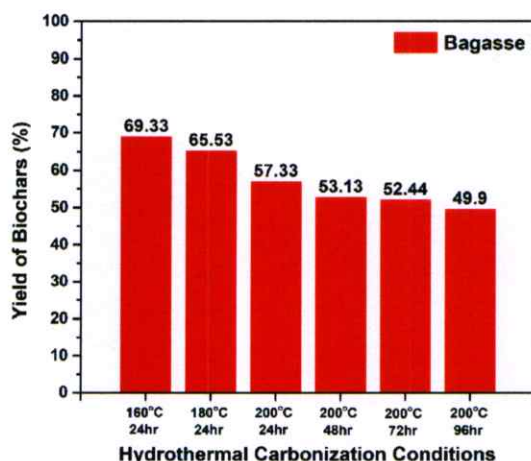
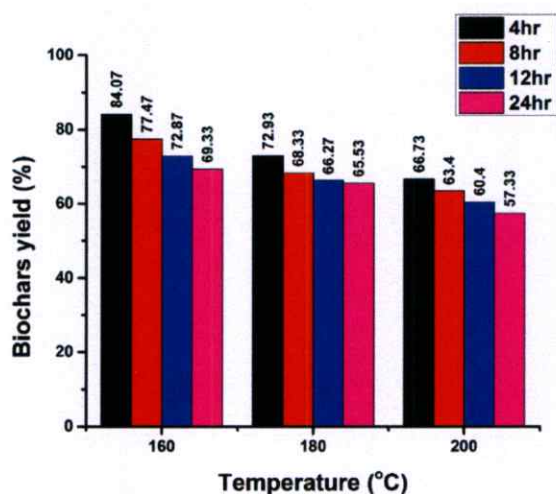


รูปที่ 4.19 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานซฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี (FTIR) ของกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิคงที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 48 72 และ 96 ชั่วโมงตามลำดับ

จากผลการทดลองรูปที่ 4.19 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของกากขาน อ้อยทั้งก่อนและหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน บริเวณเลขคลื่นที่ 1200-900 cm^{-1} , 3000-2800 cm^{-1} และ 3680-3000 cm^{-1} ที่แสดงถึงพีก C-OH CH Alkane และ OH group ของเซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส

ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง เลขคลื่นที่ 1200-900 cm^{-1} 1600-1500 cm^{-1} 3000-2800 cm^{-1} และ 3680-3000 cm^{-1} ที่แสดงถึงพีกของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน

เกิดการเปลี่ยนแปลงของพีค มีการรวมตัวกันของหมู่ฟังก์ชันเนื่องจากการย่อยสลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เมื่อใช้เวลาเพิ่มขึ้นเป็น 48 72 และ 96 ชั่วโมง แนวโน้มของหมู่ฟังก์ชันในแต่ละเลขคลื่นมีการเปลี่ยนแปลงของพีคที่ลดลงจากเวลา 24 ชั่วโมงไม่มาก โดยเฉพาะบริเวณเลขคลื่นที่ $1200-900\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นพีคหลักของเฮมิเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส เนื่องจากพลังงานที่ใช้ในการสลายโครงสร้างคงที่ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจึงถูกเปลี่ยนแปลงอย่างเชื่องช้า ทำให้โครงสร้างที่เกิดขึ้นหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเนชันที่เวลามากกว่า 24 ชั่วโมงที่ 200 องศาเซลเซียสไม่มีความแตกต่างมากนัก



รูปที่ 4.20 กราฟแสดงปริมาณของแข็งของไบโอชาร์ของกากชานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเนชัน

จากรูปที่ 4.20 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของแข็งไบโอชาร์ของกากชานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเนชันในช่วงอุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่แสดงคิดสัดส่วนเป็นเปอร์เซ็นต์เทียบกับมวลตั้งต้นที่ 30 กรัมในสัดส่วน

ต่อน้ำปราศจากไอออน 120 มิลลิลิตร (อัตราส่วนมวลต่อตัวทำละลายเท่ากับ 1:4) จากผลการทดลองพบว่าปริมาณยีสต์มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มเวลาและอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน

ช่วงอุณหภูมิที่ 160 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง มีปริมาณไบโอชาร์ลดลงจากเดิมเพียงเล็กน้อย เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ไม่สูงมากและเป็นช่วงอุณหภูมิที่ยังไม่ถึงจุดที่จะย่อยสลายโครงสร้างของซีลื้ออย่างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส โดยปริมาณยีสต์ที่ลดลงจากมวลดั้งเดิม 30 กรัม ที่เวลา 4 ชั่วโมงเหลือยีสต์เท่ากับ 25.22 กรัม (84.07%) ที่เวลา 8 ชั่วโมงเหลือยีสต์เท่ากับ 23.24 กรัม (77.47%) ที่เวลา 12 ชั่วโมงเหลือยีสต์เท่ากับ 21.86 กรัม (72.87%) และที่เวลา 24 ชั่วโมงเหลือยีสต์เท่ากับ 20.79 กรัม (69.33%)

ช่วงอุณหภูมิที่ 180 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง มีปริมาณยีสต์ลดลงจากเดิมมากขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้สูงมากกว่า อุณหภูมิในช่วงนี้บางส่วนสามารถเริ่มทำลายโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสของซีลื้อได้ ส่งผลทำให้ปริมาณยีสต์ที่ลดลงเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส จากมวลดั้งเดิม 30 กรัม ที่เวลา 4 ชั่วโมงเหลือยีสต์เท่ากับ 21.88 กรัม (72.93%) ที่เวลา 8 ชั่วโมงเหลือยีสต์เท่ากับ 20.50 กรัม (68.33%) ที่เวลา 12 ชั่วโมงเหลือยีสต์เท่ากับ 19.88 กรัม (66.27%) และที่เวลา 24 ชั่วโมงเหลือยีสต์เท่ากับ 19.66 กรัม (65.53%)

ช่วงอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง มีปริมาณยีสต์ลดลงจากเดิมเป็นอย่างมาก เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้สูงมากกว่าและอุณหภูมิในช่วงนี้เกินจุดที่สามารถมีพลังงานมากเพียงพอทำลายโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสของซีลื้อได้ ส่งผลทำให้ปริมาณยีสต์ที่ลดลงมากกว่าที่อุณหภูมิ 160 และ 180 องศาเซลเซียส จากมวลดั้งเดิม 30 กรัม ที่เวลา 4 ชั่วโมงเหลือยีสต์เท่ากับ 20.02 กรัม (66.73%) ที่เวลา 8 ชั่วโมงเหลือยีสต์เท่ากับ 19.02 กรัม (63.40%) ที่เวลา 12 ชั่วโมงเหลือยีสต์เท่ากับ 18.12 กรัม (60.40%) และที่เวลา 24 ชั่วโมงเหลือยีสต์เท่ากับ 17.20 กรัม (57.33%)

จากกราฟแรกแสดงให้เห็นว่าการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันของกากชานอ้อยที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมงมีการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างมากที่สุดเนื่องจากมีปริมาณยีสต์ที่เหลือน้อยที่สุด ดังนั้นในกราฟถัดไปแสดงถึงปริมาณยีสต์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยเพิ่มสัดส่วนของเวลาที่ใช้ตั้งแต่ 24 48 72 และ 96 ชั่วโมง พบว่าปริมาณยีสต์มีแนวโน้มลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟแรก จากกราฟที่ 2 พบว่าปริมาณไบโอชาร์ของกากชานอ้อยจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสคงที่เวลา 24 ชั่วโมงคงเหลือเท่ากับ 17.20 กรัม (57.33%) เวลา 48 ชั่วโมงเท่ากับ 15.94 กรัม (53.13%) เวลา 72 ชั่วโมงเท่ากับ 15.73 กรัม (52.44%) และเวลา 96 ชั่วโมงเท่ากับ 14.97 กรัม (49.90%)

จากผลการทดลองของกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน เช่นลักษณะโครงสร้าง หมู่ฟังก์ชันทางเคมีและปริมาณยิลต์หลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันแสดงให้เห็นว่าในช่วงอุณหภูมิ 160-180 องศาเซลเซียสเป็นช่วงที่เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเนื่องจากช่วงอุณหภูมิดังกล่าวอยู่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิจะสามารถทำให้โครงสร้างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสย่อยสลายได้ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 200 องศาเซลเซียสพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นอย่างมาก เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้เกินจุดย่อยสลายโครงสร้างเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสแล้ว ในขณะที่เดียวกันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเมื่อเพิ่มเวลามากกว่า 24 ชั่วโมงจะส่งผลการย่อยสลายโครงสร้างไม่มากนักเนื่องจากพลังงานที่ใช้ในการย่อยสลายนั้นคงที่และโครงสร้างไม่เกิดการเปลี่ยนจากเวลา 24 ชั่วโมงมากนัก การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของซีลี้อยจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันจากน้ำ ซึ่งเป็นตัวทำละลายและเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการ จะทำให้โครงสร้างพอลิเมอร์ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเกิดการแตกสายโซ่กลายเป็นโครงสร้างมอนอเมอร์อย่างเช่น น้ำตาลกลูโคสซึ่งเป็นมอนอเมอร์ของเซลลูโลส หรือมอนอเมอร์หลายกลุ่มของเฮมิเซลลูโลสอย่างเช่น น้ำตาลแมนโนส เพนโตส เป็นต้น การย่อยสลายของโครงสร้างพอลิเมอร์ของลิกโนเซลลูโลสจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชัน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพมวลหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันขึ้นกลายเป็นสถานะของแข็งสีดำเรียกว่าไบโอชาร์ ส่วนที่เหลือจะถูกเปลี่ยนเป็นสถานะของเหลวและแก๊สซึ่งเกิดจากที่น้ำเข้าไปทำปฏิกิริยากับโครงสร้างและเกิดการละลายเป็นสถานะของเหลวเกิดขึ้น ส่วนสถานะแก๊สเนื่องจากทำในสภาวะปิด แก๊สที่เกิดขึ้นจะเกิดการรวมตัวกับของแข็งและของเหลวที่อยู่ภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน จึงส่งผลทำให้เกิดการรวมตัวของหมู่ฟังก์ชัน ดังนั้นการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันของกากขานอ้อยสำหรับตัวรองรับคาร์บอนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสที่เวลา 24 ชั่วโมงจึงเป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากเป็นช่วงอุณหภูมิและเวลาที่ไม่นานเกินไป รวมถึงมีโอกาสย่อยสลายโครงสร้างของลิกโนเซลลูโลสได้มากที่สุด

ตารางที่ 4.1 CHN Analysis ของซีลี้อยและกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน

HTC Conditions	%N	%C	%H	%O	H:C	O:C
Sawdust (Raw)	2.78	43.23	5.86	48.13	1.63	0.83
Sawdust 200°C 24hr	3.32	54.65	6.22	35.82	1.37	0.49
Bagasse (Raw)	0.20	43.35	6.38	50.07	1.77	0.87
Bagasse 200°C 24hr	0.58	57.53	5.41	36.49	1.13	0.48

จากตารางที่ 4.1 แสดงถึงสัดส่วนของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นของซีลี้อยและกากขานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน พบว่าซีลี้อยมีสัดส่วนของคาร์บอนเพิ่มขึ้นจากเดิม 43.23% เป็น 54.65% มีองค์ประกอบของออกซิเจนลดลงจากเดิม 48.13% เหลือ 35.82% ในขณะที่กากขานอ้อยมีสัดส่วนของคาร์บอนเพิ่มขึ้นจากเดิม 43.35% เป็น 57.53% มีองค์ประกอบของออกซิเจนลดลงจากเดิม 50.07% เหลือ 36.49%

การเพิ่มขึ้นของคาร์บอนและการลดลงของออกซิเจนแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน ส่งผลทำให้เซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเกิดการแตกสลายโครงสร้างกลายเป็นน้ำตาลโมเลกุลเชิงเดี่ยวเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้มีสัดส่วนของคาร์บอนในไบโอชาร์หลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันมากขึ้น จากตารางจะเห็นว่าสัดส่วนของคาร์บอนของซีลี้อยมีปริมาณที่น้อยกว่ากากขานอ้อยในทุกเงื่อนไข เป็นผลมาจากกากขานอ้อยมีสัดส่วนของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสที่มากกว่าซีลี้อย ทำให้มีโอกาสที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันได้มากกว่าและส่งผลทำให้ไบโอชาร์ที่ได้จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันมีปริมาณคาร์บอนมากกว่าไบโอชาร์ที่มาจากซีลี้อย

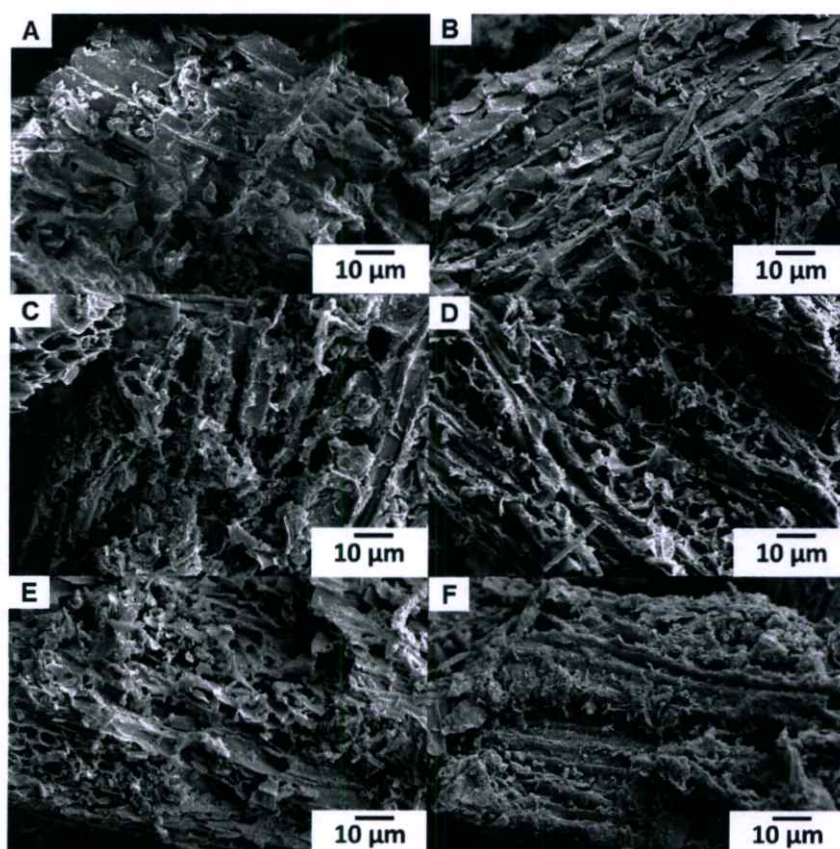
ผลจากการเพิ่มขึ้นของคาร์บอนและลดลงของออกซิเจนยังส่งผลต่ออัตราส่วนของ H:C และ O:C ของไบโอชาร์หลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน เนื่องจากมีสัดส่วนของออกซิเจนลดลงทำให้อัตราส่วน H:C และ O:C มีค่าลดลง อัตราส่วนของค่าทั้งสองแสดงให้เห็นถึงสมบัติความมีขี้และไม่มีขี้ของไบโอชาร์ กล่าวคือยังมีค่าอัตราส่วนของ H:C และ O:C น้อย ไบโอชาร์ก็จะมีคุณสมบัติความไม่ชอบน้ำมากขึ้น เนื่องจากมีหมู่ไฮดรอกซิล (R-OH) เป็นองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนน้อย [20] โดยงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังกล่าวให้เหตุผลว่าไบโอชาร์ที่มีสัดส่วนของออกซิเจนที่น้อย ส่งผลทำให้มีการปริมาณคาร์บอนสูง มีความไม่ชอบน้ำมากและมีประสิทธิภาพในการเผาไหม้ดีมากกว่าไบโอชาร์ที่มีสัดส่วนของออกซิเจนมากกว่า

จากตารางที่ 2.8 สามารถเห็นได้ว่าการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นอย่างเชิงซ้ำ โดยสังเกตจากเวลาที่ใช้ในกระบวนการเทียบกับสัดส่วนของคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นจากเดิมที่เวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งเพิ่มสัดส่วนของคาร์บอนจากเดิมประมาณ 15% และคิดเป็นผลรวมของคาร์บอนไม่ถึง 60% ซึ่งถือว่าเป็นสัดส่วนของคาร์บอนไม่สูงมากนัก สัดส่วนที่เหลืออีกประมาณ 40% สำหรับการเพิ่มปริมาณคาร์บอนของตัวรองรับอยู่ที่โครงสร้างของลิกนินที่ยังไม่เกิดการย่อยสลายโครงสร้างจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน เนื่องจากช่วงอุณหภูมิในกระบวนการมีพลังงานไม่เพียงพอต่อการทำลายโครงสร้างของลิกนิน

4.1.2 ผลของการคาร์บอนไนเซชันของซีลี้อยและกากชานอ้อยหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน

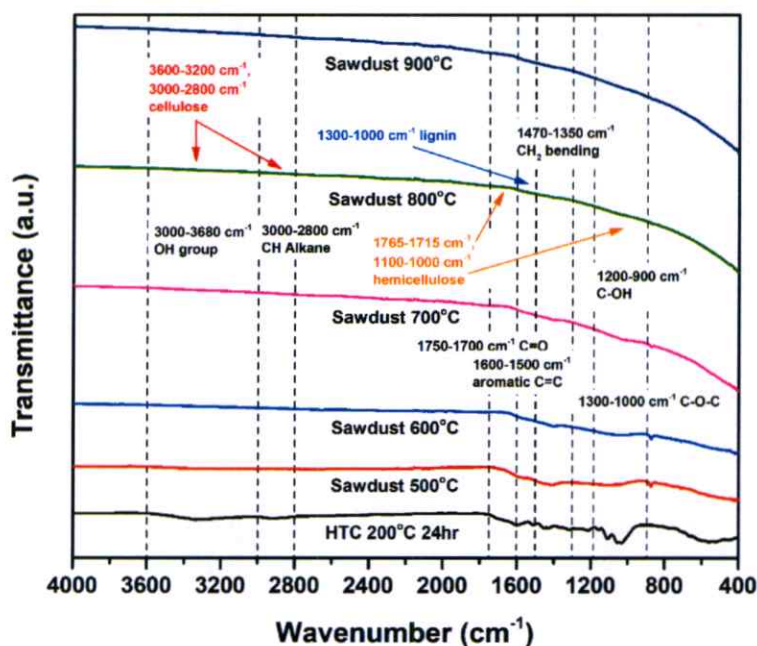
จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีจากการปรับปรุงโครงสร้างของซีลี้อยและกากชานอ้อยด้วยการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและได้เงื่อนไขสำหรับสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งจะนำเงื่อนไขดังกล่าวมาใช้ในการคาร์บอนไนเซชันเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวและความเป็นคาร์บอนมากขึ้น โดยศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการคาร์บอนไนเซชันตั้งแต่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลาคงที่ 2 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน ใช้อัตราให้ความร้อน (Heating rate) เท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่ส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างอัญฐานและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของตัวรองรับคาร์บอนจากซีลี้อยและกากชานอ้อย

1. ผลของการคาร์บอนไนเซชันตัวรองรับคาร์บอนของซีลี้อย



รูปที่ 4.21 แสดงลักษณะโครงสร้างของซีลี้อยที่กำลังขยาย 500X โดย (ภาพ A) ซีลี้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (ภาพ B-F) ซีลี้อยหลังจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและการคาร์บอนไนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ

จากรูปที่ 4.21 ภาพ B-F แสดงถึงโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงหลังจากการคาร์บอนไอเซชันที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียสตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับที่เปลี่ยนแปลงจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไอเซชันที่ภาพ A พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในคาร์บอนไอเซชันมีการพังทลายของโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสมากขึ้น เนื่องจากการคาร์บอนไอเซชันที่อุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียสส่งผลทำให้เกิดการย่อยสลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของลิกโนเซลลูโลสอย่างเช่นเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินจะถูกเปลี่ยนแปลงเป็นอย่างมากให้กลายเป็นโครงสร้างมอนอเมอร์ ทำให้โครงสร้างมีลักษณะเป็นรูพรุนและถูกเปลี่ยนเป็นสถานะของแข็งในรูปของคาร์บอน มีลักษณะเป็นผงสีดำละเอียดคล้ายถ่าน จากภาพแสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิในการคาร์บอนไอเซชันของตัวรองรับคาร์บอนเพิ่มขึ้นที่ 500 และ 600 องศาเซลเซียส โครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเกิดการย่อยสลายเป็นอย่างมากและยังเหลือเพียงโครงสร้างของลิกนินเพียงบางส่วน เนื่องจากอุณหภูมิในช่วง 500-600 องศาเซลเซียสเป็นช่วงที่มีพลังงานมากเพียงพอที่ทำให้โครงสร้างของลิกนินเกิดการย่อยสลายได้ โครงสร้างของลิกโนเซลลูโลสรวมถึงลิกนินจะเกิดรูพรุนขึ้นบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน ในขณะที่อุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียส โครงสร้างของลิกนินเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นอย่างมาก ทำให้เกิดเป็นชั้นส่วนที่มีอนุภาคเล็กกระจายบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนและเกิดเป็นรูพรุนบนโครงสร้างมากขึ้น



รูปที่ 4.22 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีของตัวรองรับคาร์บอนจากที่เปลี่ยนแปลงจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไอเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง และการคาร์บอนไอเซชันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.22 แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันเคมีของตัวรองรับคาร์บอนจากซีเลียมที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและการคาร์บอนไนเซชัน ที่เลขคลื่น $950-1200\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงพีคของ C-O Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น $1328-1634\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงพีคของ -C=C- Aromatic ของลิกนินและ CH_2 bending ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ที่เลขคลื่น 2922 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-H Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน และเลขคลื่น 3350 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ OH Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน

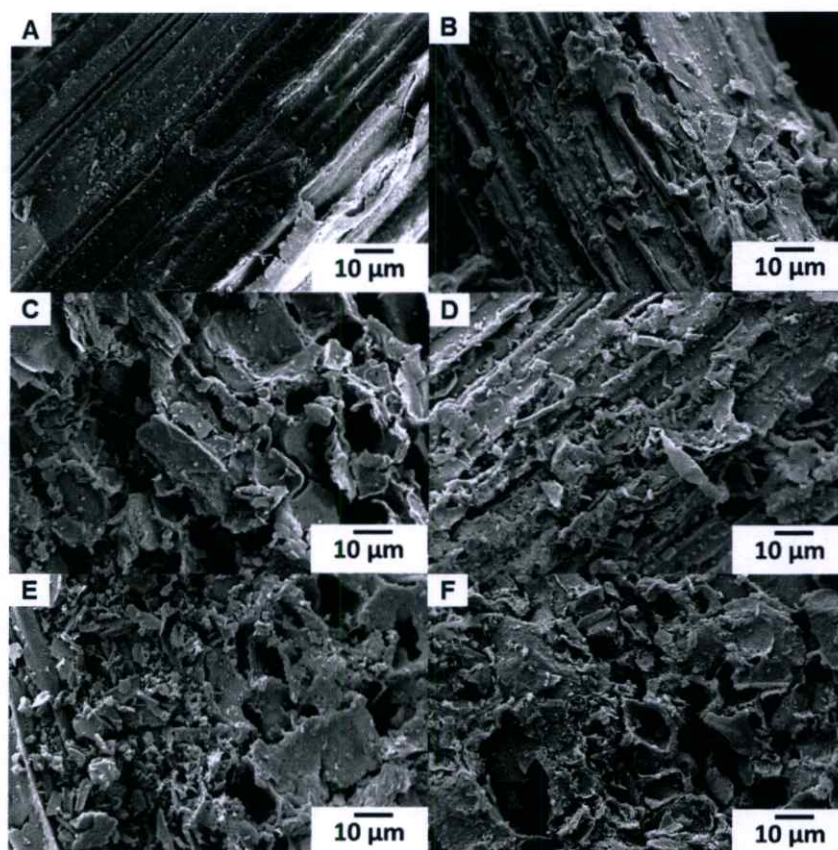
จากกราฟฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิในการคาร์บอนไนเซชันที่ 500 องศาเซลเซียส พีคบริเวณเลขคลื่น $950-1200\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงพีคของ C-O Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น $1328-1634\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงพีคของ -C=C- Aromatic ของลิกนินและ CH_2 bending ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น 2922 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-H Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน และเลขคลื่น 3350 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ OH Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน มีการลดลงเป็นอย่างมากในทุกพีคที่เกิดขึ้นโดยบริเวณพีค C-O Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินยังคงเหลือปริมาณเพียงเล็กน้อย ยังคงเหลือเพียงบางส่วนจากโครงสร้างของลิกนินที่ยังย่อยสลายไม่หมด นอกจากนี้บริเวณพีคของ -C=C- Aromatic ของลิกนินมีแนวโน้มที่ลดลงเช่นกัน เนื่องจากผลของอุณหภูมิที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นช่วงอุณหภูมิที่มากกว่าอุณหภูมิที่โครงสร้างของลิกนินเริ่มเกิดการย่อยสลาย ในขณะที่เดียวกันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แนวโน้มของพีคจะลดลงมากกว่าและมีความคล้ายกันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส แนวโน้มของพีคบริเวณเลขคลื่น $950-1200\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงพีคของ C-O Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น $1328-1634\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงพีคของ -C=C- Aromatic ของลิกนินและ CH_2 bending ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น 2922 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-H Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน และเลขคลื่น 3350 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ OH Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน มีแนวโน้มลดลงมากกว่าที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส เหลือเพียงพีคของ C-O Stretch และ -C=C- Aromatic เพียงบางส่วนเท่านั้น พีคดังกล่าวที่แสดงที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นพีคที่แสดงถึงโครงสร้างที่เหลืออยู่ ซึ่งจะเหลือเพียงโครงสร้างของลิกนินเท่านั้น เนื่องจากโครงสร้างอื่นอย่างเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสเกิดการย่อยสลายโครงสร้างหมดเรียบร้อยแล้ว

ยิ่งไปกว่านั้นที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส แนวโน้มของพีคบริเวณเลขคลื่น $950-1200\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงพีคของ C-O Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น $1328-$

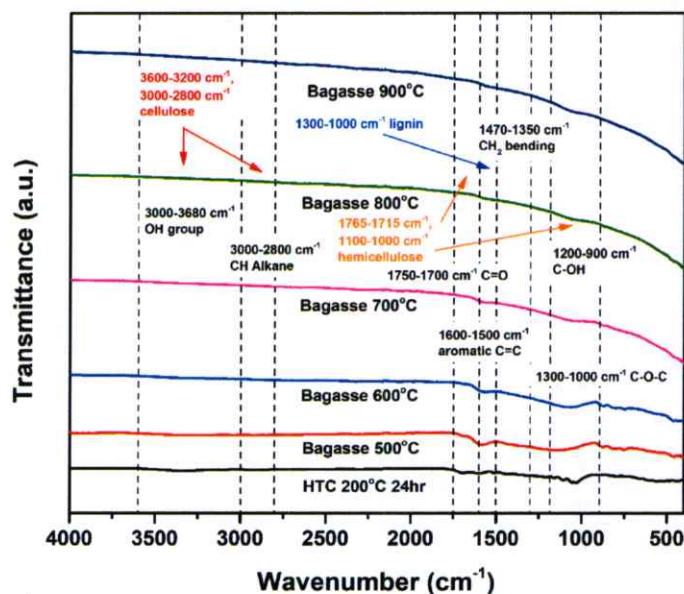
1634 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ -C=C- Aromatic ของลิกนินและ CH_2 bending ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น 2922 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-H Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน และเลขคลื่น 3350 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ OH Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน แนวโน้มของพีคมีการลดลงจนหมดสิ้นทุกพีค ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสอย่างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ได้ถูกย่อยสลายเรียบร้อยแล้ว ส่งผลทำให้ตัวรองรับคาร์บอนมีองค์ประกอบของคาร์บอนและพื้นที่ผิวจากรูพรุนเพิ่มขึ้นมากกว่าที่เงื่อนไขอุณหภูมิต่ำ ดังนั้นจากการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียสเพื่อต้องการตัวรองรับคาร์บอนที่มีความเป็นคาร์บอนและพื้นที่ผิวสูงสำหรับการนำไปสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งานได้แก่อุณหภูมิที่ 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง

2. ผลของการคาร์บอนไนเซชันตัวรองรับคาร์บอนของกากขานอ้อย



รูปที่ 4.23 แสดงลักษณะโครงสร้างของกากขานอ้อยที่กำลังขยาย 500X โดย (ภาพ A) กากขานอ้อย ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (ภาพ B-F) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและการคาร์บอนไนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ

จากรูปที่ 4.19 ภาพ B-F แสดงถึงโครงสร้างกากชานอ้อยจากการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียสตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับกากชานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่รูป A พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการคาร์บอนไนเซชันมีการพังทลายของโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสมากขึ้น เนื่องจากการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียสส่งผลทำให้เกิดการย่อยสลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของลิกโนเซลลูโลสอย่างเช่นเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินจะถูกเปลี่ยนแปลงเป็นอย่างมากให้กลายเป็นโครงสร้างมอนอเมอร์ ทำให้โครงสร้างมีลักษณะเป็นรูพรุนและถูกเปลี่ยนเป็นสถานะของแข็งในรูปของคาร์บอน มีลักษณะเป็นผงสีดำละเอียดคล้ายถ่าน จากภาพแสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิในการคาร์บอนไนเซชันของตัวรองรับคาร์บอนเพิ่มขึ้นที่ 500 และ 600 องศาเซลเซียส โครงสร้างของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเกิดการย่อยสลายเป็นอย่างมากและยังเหลือเพียงโครงสร้างของลิกนินเพียงบางส่วน เนื่องจากอุณหภูมิในช่วง 500-600 องศาเซลเซียสเป็นช่วงที่มีพลังงานมากเพียงพอที่ทำให้โครงสร้างของลิกนินเกิดการย่อยสลายได้ โครงสร้างของลิกโนเซลลูโลสรวมถึงลิกนินจะเกิดรูพรุนขึ้นบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน ในขณะที่อุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียส โครงสร้างของลิกนินเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นอย่างมาก ทำให้เกิดเป็นชั้นส่วนที่มีอนุภาคเล็กกระจายบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนและเกิดเป็นรูพรุนบนโครงสร้างมากขึ้น ในขณะที่ทำการคาร์บอนไนเซชันพบว่าเกิดอนุภาคทรงกลมเพิ่มขึ้นบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนและเกิดกระจายตัวเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิคาร์บอนไนเซชันเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.24 กราฟแสดงหมู่ฟังก์ชันทางเคมีจากฟูเรียร์ทรานซฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีของตัวรองรับคาร์บอนจากกากชานอ้อยจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง และการคาร์บอนไนเซชันภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.24 แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันเคมีของตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันและการคาร์บอนเซชัน จากกราฟที่แสดงบริเวณเลขคลื่น 950-1200 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-O Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น 1328-1634 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ -C=C- Aromatic ของลิกนินและ CH_2 bending ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น 2922 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-H Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน และเลขคลื่น 3350 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ OH Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน

จากกราฟฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิในการคาร์บอนเซชันที่ 500 องศาเซลเซียส พีคบริเวณเลขคลื่น 950-1200 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-O Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น 1328-1634 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ -C=C- Aromatic ของลิกนินและ CH_2 bending ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น 2922 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-H Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน และเลขคลื่น 3350 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ OH Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน มีการลดลงเป็นอย่างมากในทุกพีคที่เกิดขึ้นโดยบริเวณพีค C-O Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินยังคงเหลือปริมาณเพียงเล็กน้อย ยังคงเหลือเพียงบางส่วนจากโครงสร้างของลิกนินที่ย่อยสลายไม่หมด นอกจากนี้บริเวณพีคของ -C=C- Aromatic ของลิกนินมีแนวโน้มที่ลดลงเช่นกัน เนื่องจากผลของอุณหภูมิที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นช่วงอุณหภูมิที่มากกว่าอุณหภูมิที่โครงสร้างของลิกนินเริ่มเกิดการย่อยสลาย ในขณะที่เดียวกันที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แนวโน้มของพีคจะลดลงมากกว่าและมีความคล้ายกันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส แนวโน้มของพีคบริเวณเลขคลื่น 950-1200 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-O Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น 1328-1634 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ -C=C- Aromatic ของลิกนินและ CH_2 bending ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น 2922 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-H Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน และเลขคลื่น 3350 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ OH Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน มีแนวโน้มลดลงมากกว่าที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียส เหลือเพียงพีคของ C-O Stretch และ -C=C- Aromatic เพียงบางส่วนเท่านั้น พีคดังกล่าวที่แสดงที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นพีคที่แสดงถึงโครงสร้างที่เหลืออยู่ ซึ่งจะเหลือเพียงโครงสร้างของลิกนินเท่านั้น เนื่องจากโครงสร้างอื่นอย่างเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสเกิดการย่อยสลายโครงสร้างหมดเรียบร้อยแล้ว

ยิ่งไปกว่านั้นที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส แนวโน้มของพีคบริเวณเลขคลื่น 950-1200 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-O Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น 1328-

1634 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ -C=C- Aromatic ของลิกนินและ CH_2 bending ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เลขคลื่น 2922 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ C-H Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน และเลขคลื่น 3350 cm^{-1} แสดงถึงพีคของ OH Stretch ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน แนวโน้มของพีคมีการลดลงจนหมดสิ้นทุกพีค ลักษณะของพีคที่แสดงมีลักษณะเป็นเส้นตรง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสอย่างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ได้ถูกย่อยสลายจนหมดเรียบร้อยแล้ว ส่งผลทำให้ตัวรองรับคาร์บอนมีองค์ประกอบของคาร์บอนและพื้นที่ผิวจากรูพรุนเพิ่มขึ้นมากกว่าที่เงื่อนไขอุณหภูมิต่ำ ดังนั้นจากการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียสเพื่อต้องการตัวรองรับคาร์บอนที่มีความเป็นคาร์บอนและพื้นที่ผิวสูงสำหรับการนำไปสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน เงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งานได้แก่อุณหภูมิที่ 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง

4.2 ผลการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอน

จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 4.1 ซึ่งได้ทำการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากชีเลื่อยและกากขานอ้อยด้วยการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมงและคาร์บอนไนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากผลการทดลองข้างต้นเมื่อนำตัวรองรับมาสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ด้วยการแคลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที สามารถแบ่งขั้นตอนการทดลองออกเป็น 2 วิธีดังต่อไปนี้

1. ตัวรองรับหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ไม่ผ่านการคาร์บอนไนเซชัน

ชีเลื่อย กากขานอ้อย --> Hydrothermal carbonization (HTC) -->

Impregnation MoS_2 --> Calcination 300-900 องศาเซลเซียส

2. ตัวรองรับหลังการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชัน

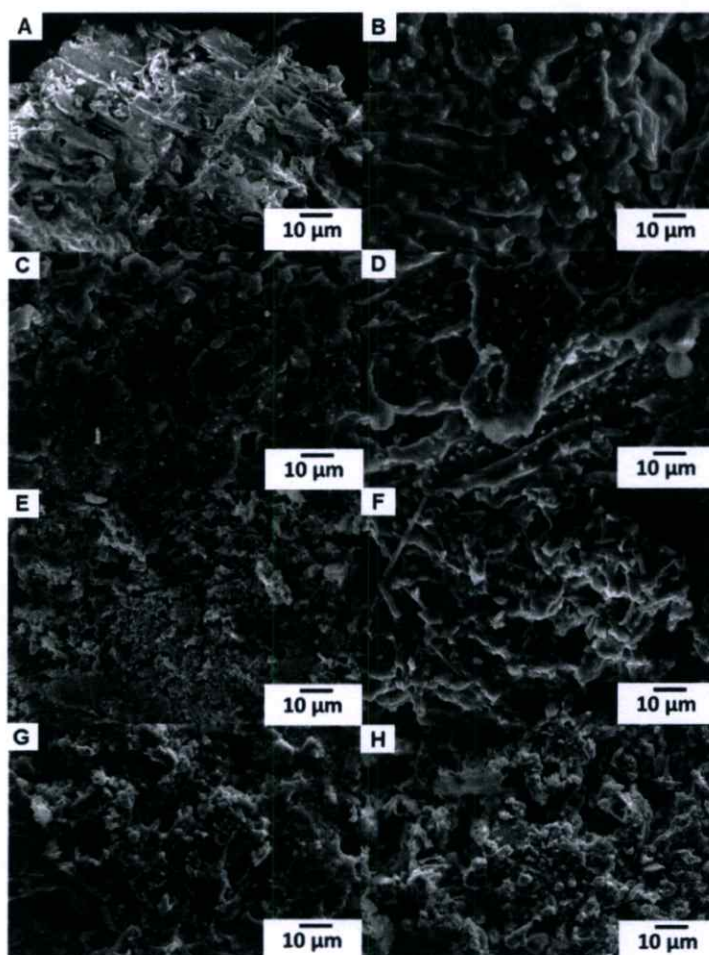
ชีเลื่อย กากขานอ้อย --> Hydrothermal Carbonization (HTC) -->

Carbonization --> Impregnation MoS_2 --> Calcination 500 องศาเซลเซียส

4.2.1 ผลของตัวรองรับชีเลื่อยและกากขานอ้อยที่ไม่ผ่านการคาร์บอนไนเซชัน

การสังเคราะห์ตัวรองรับชีเลื่อยและกากขานอ้อยเพื่อเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ โดยใช้การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวรองรับดังกล่าวมาทำการชุบเคลือบกับสารละลายแอมโมเนียมไทโอโมลิบเดตที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 10%wt และนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 400 500 600 700 800 และ 900

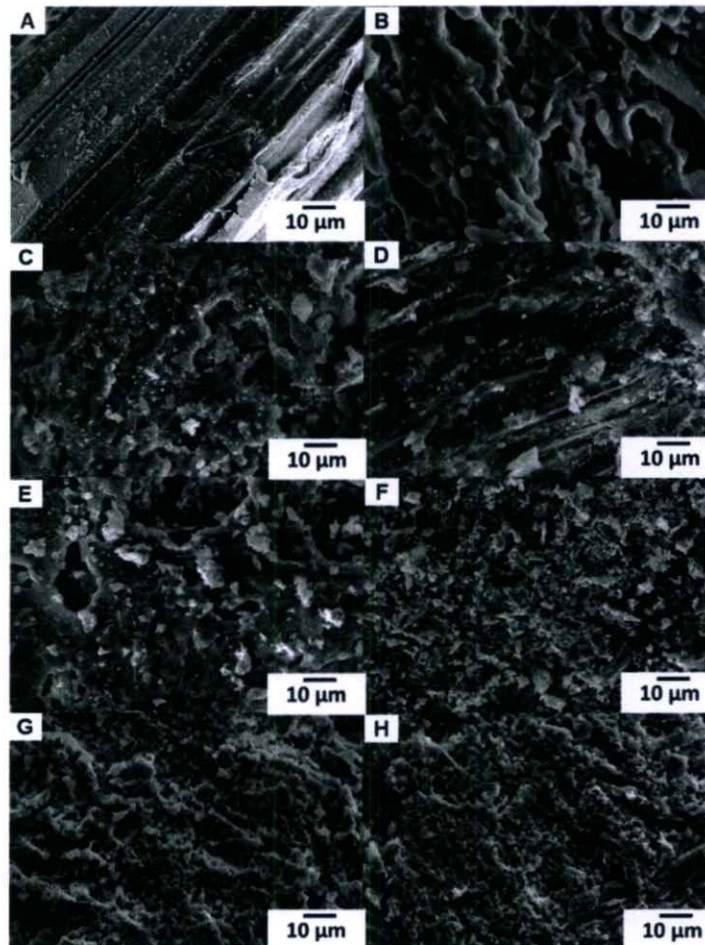
องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (Heat rate) ที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาทีและแบ่งขั้นตอนการทดลองดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.25 แสดงลักษณะโครงสร้างของตัวเรซินปฏิกิริยาโพลิอิมิดิน้ำไดซัลไฟด์บนตัวรองรับซีลื้อยที่กำลังขยาย 1000X โดย (รูป A) ซีลื้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (รูป B-H) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันและการแคลไซน์ที่ 300 400 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ

จากรูปที่ 4.25 แสดงให้เห็นลักษณะโครงสร้างของซีลื้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมงแล้วนำไปโหลดสารละลายแอมโมเนียมไทโอโพลีเบต จากนั้นนำไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 400 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบว่าลักษณะของตัวเรซินปฏิกิริยาโพลิอิมิดิน้ำไดซัลไฟด์เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ตัวเรซินปฏิกิริยาโพลิอิมิดิน้ำไดซัลไฟด์เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (Cluster) มากขึ้นที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสขึ้นไป

เนื่องจากในการแคลไซน์ได้เลือกใช้อัตราการให้ความร้อนน้อยเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อ นาที การใช้อัตราการให้ความร้อนที่น้อยจะส่งผลทำให้ต้องใช้เวลาในการเพิ่มความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ใช้แคลไซน์มากขึ้น อีกทั้งตัวรองรับจากซีลี้อยู่รูปที่ 4.25 เป็นตัวรองรับที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมงแล้วนำมาโหลดกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์เลย โดยที่ยังไม่ทำการคาร์บอนไนเซชันตัวรองรับจากซีลี้อยู่ก่อน ส่งผลทำให้พื้นที่ผิวของตัวรองรับมีน้อย เนื่องจากอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันน้อยและกระบวนการดังกล่าวเป็นแค่การปรับปรุงคุณสมบัติทางเคมีเบื้องต้นของตัวรองรับเท่านั้น



รูปที่ 4.26 แสดงลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับกากขานอ้อยที่กำลังขยาย 1000X โดย (รูป A) ซีลี้อยู่ที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (รูป B-H) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและการแคลไซน์ที่ 300 400 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ

จากรูปที่ 4.26 แสดงให้เห็นลักษณะโครงสร้างของกากขานอ้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมงแล้วนำไปซุบเคลือบกับสารละลายยาแอมโมเนียมไทโอมอลิเบต จากนั้นนำไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 400 500 600 700 800

และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากผลการทดลองพบว่า เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (Cluster) มากขึ้นที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสขึ้นไป

เนื่องจากในการแคลไซน์ได้เลือกใช้อัตราการใช้ความร้อนน้อยกว่า 5 องศาเซลเซียสต่อ นาที การใช้อัตราการใช้ความร้อนที่น้อยจะส่งผลทำให้ต้องใช้เวลาในการเพิ่มความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ใช้แคลไซน์มากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นตัวรองรับที่ใช้งานผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมงแล้วนำมาโหลดกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์เลย โดยที่ยังไม่ทำการคาร์บอนในเซชันตัวรองรับจากกากขานอ้อยก่อน ส่งผลทำให้พื้นที่ผิวของตัวรองรับมีน้อย

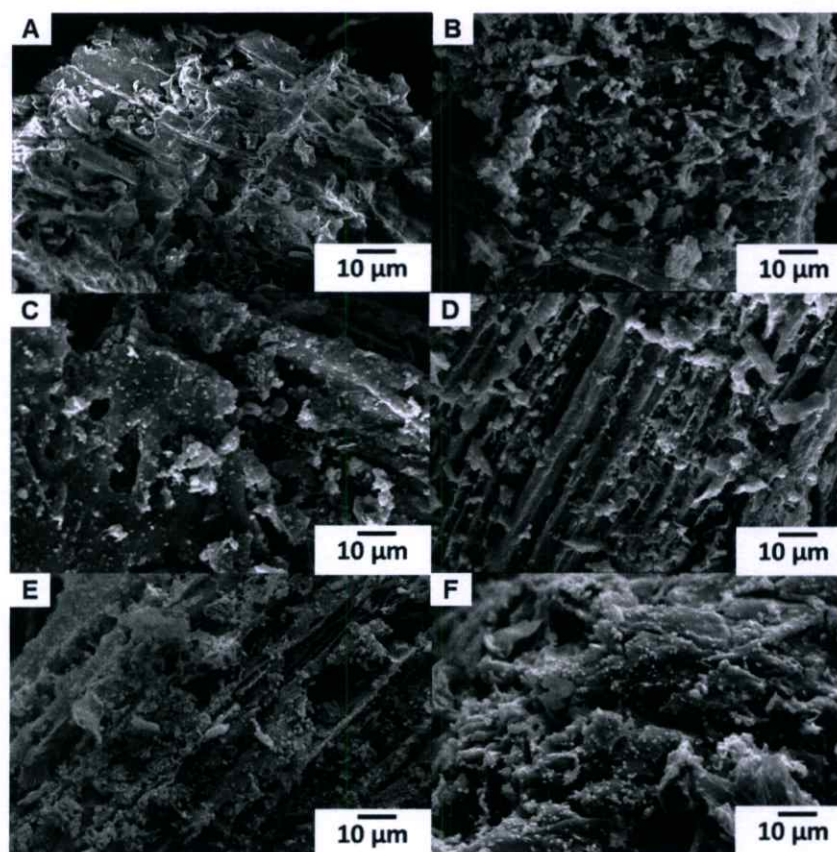
จากผลการทดลองการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับซีลีเยอและกากขานอ้อยจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน โดยไม่ผ่านการคาร์บอนในเซชันที่ตัวรองรับ พบว่า การใช้อัตราการใช้ความร้อนที่น้อย ส่งผลทำให้เวลาในการสังเคราะห์นานขึ้น จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์มีโอกาสในการฟอร์มตัวมากขึ้น จากเหตุผลดังกล่าวทำให้ที่อุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียสของตัวรองรับทั้งสองชนิดยังไม่เกิดการรวมกัน ที่อุณหภูมิ 300 และ 400 องศาเซลเซียสมีการฟอร์มตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มากเพียงพอเนื่องจากอุณหภูมिन้อยเกินไป ในขณะที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียสพบว่ามีโอกาสรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์อย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะกากขานอ้อย เมื่อเปรียบเทียบ ณ ที่อุณหภูมิเดียวกันกากขานอ้อยกลับมีการรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากกว่าซีลีเยอ เนื่องจากโครงสร้างของกากขานอ้อยถูกพังทลายน้อยกว่าซีลีเยอในขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน

ดังนั้นจากรูปที่ 4.25 และ 4.26 แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับซีลีเยอและกากขานอ้อยควรผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชันเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวรองรับ ก่อนที่จะนำมาโหลดกับสารละลายแอมโมเนียมไทโอโมลิเบตเพื่อสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ในการแคลไซน์ นอกจากนี้การแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ควรใช้อุณหภูมิสูงเกินไปเพราะมีโอกาสเกิดการรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ยิ่งไปกว่านั้นตัวรองรับที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันเพียงขั้นตอนนี้ นอกจากจะมีพื้นที่ผิวที่ต่ำมากแล้ว ยังมีความเป็นคาร์บอนต่ำและมีองค์ประกอบของออกซิเจนหลงเหลืออยู่ เมื่อนำไปคาร์บอนในเซชันองค์ประกอบของลิแกนด์ที่หลงเหลือในตัวรองรับ ซึ่งประกอบด้วยหมู่ฟีนอลที่มีออกซิเจนและหมู่อะโรมาติก จะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับสารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ ส่งผลทำให้เกิดการปนเปื้อนของสารตัวเร่งและไม่สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากการโหลดสารละลาย

แอมโมเนียมไทโอโมลิบเดตด้วยวิธีชุบเปียกได้ จากเหตุผลข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไม่เหมาะสมในการใช้งาน

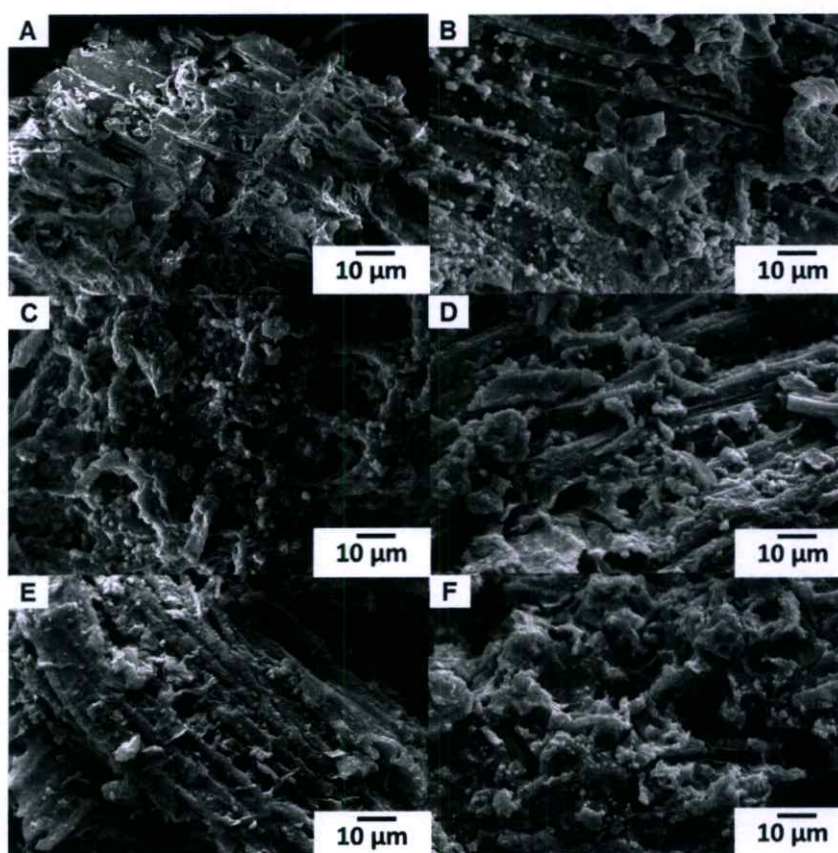
4.2.2 ผลของตัวรองรับซีลีเยและกากขานอ้อยที่ผ่านการคาร์บอนเซชัน

ในขั้นตอนนี้จะแตกต่างจากขั้นตอนการสังเคราะห์ในหัวข้อที่ 4.2.1 โดยขั้นตอนนี้จะเป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับซีลีเยและกากขานอ้อย โดยใช้การไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวรองรับดังกล่าวมาทำการชุบเคลือบกับสารละลายแอมโมเนียมไทโอโมลิบเดตที่ความเข้มข้นเท่ากับ 10%wt และ 20%wt และนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (Heat rate) ที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และแบ่งขั้นตอนการทดลองดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.27 แสดงลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 10%wt บนตัวรองรับซีลีเยที่กำลังขยาย 1000X โดย (รูป A) ซีลีเยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (รูป B-H) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน การคาร์บอนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงและแคลไซน์ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง

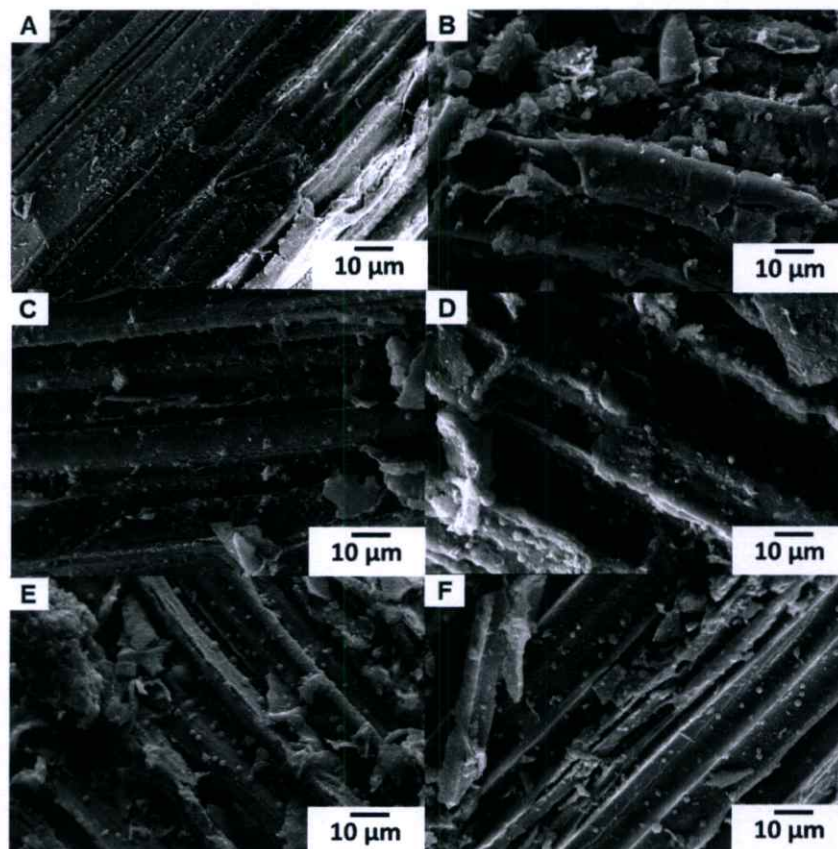
จากรูปที่ 4.27 แสดงให้เห็นลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับซีลี้อยู่ โดยตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอนั้นผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ดังรูป B-H ก่อนที่จะโหลดสารละลายแอมโมเนียมไทโอโมลิบเดตแล้วไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอมีการกระจายตัวมากขึ้นและมีการรวมตัวน้อยลง ตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิสูงขึ้น การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ยิ่งมากขึ้นและมีความเป็นระเบียบที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.28 แสดงลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 20%wt บนตัวรองรับซีลีอที่กำลังขยาย 1000X โดย (รูป A) ซีลีอที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (รูป B-H) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน การคาร์บอนไนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงและแคลไซน์ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.28 แสดงให้เห็นลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับซีลีอ โดยตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอนั้นผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ดังรูป B-H ก่อนที่จะโหลดสารละลายแอมโมเนียมไทโอโมลิบเดตแล้ว

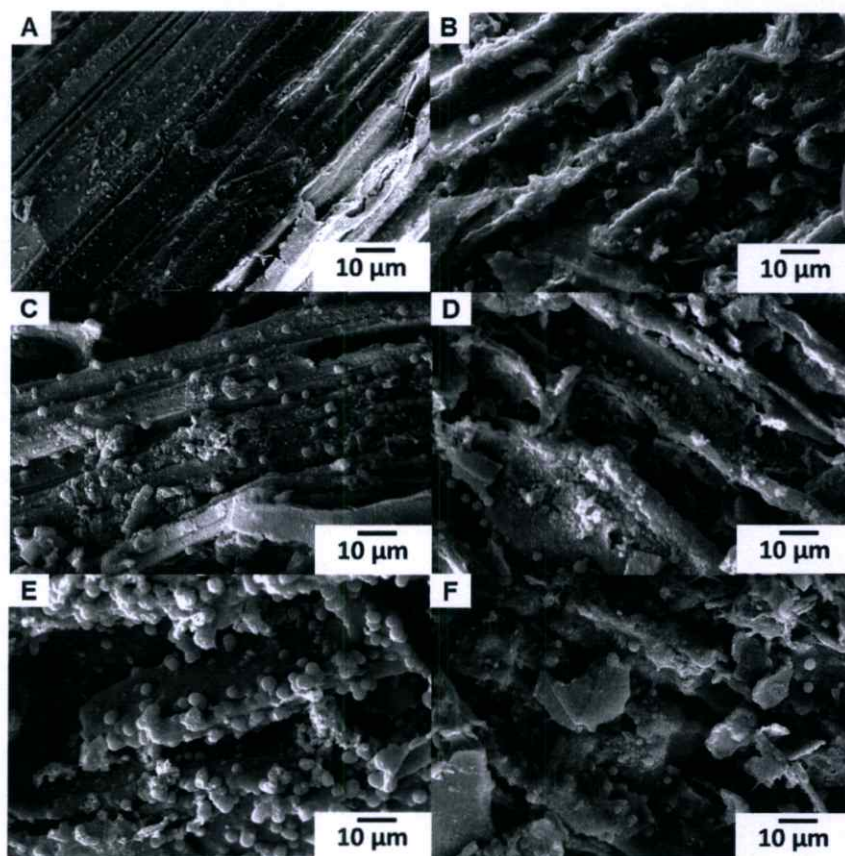
ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลื้อมีการกระจายตัวมากขึ้นและมีการรวมตัวน้อยลง ตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิสูงขึ้น การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ยิ่งมากขึ้นและมีความเป็นระเบียบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากการทดลองจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มเกิดการรวมตัวกันเนื่องจากใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ 20%wt



รูปที่ 4.29 แสดงลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 10%wt บนตัวรองรับกากขานอ้อยที่กำลังขยาย 1000X โดย (รูป A) ซีลื้อที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (รูป B-H) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชัน การคาร์บอนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงและแคลไซน์ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.29 แสดงให้เห็นลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับกากขานอ้อย โดยตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อยนั้นผ่านการคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ดังรูป B-H ก่อนที่จะโหลดสารละลายแอมโมเนียมไทโอโมลิบเดตแล้วไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม

ไคซัลไฟต์บนตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อยมีการกระจายตัวมากขึ้นและมีการรวมตัวน้อยลง ตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิสูงขึ้น การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไคซัลไฟต์ยิ่งมากขึ้นและมีความเป็นระเบียบที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.30 แสดงลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไคซัลไฟต์ความเข้มข้น 20%wt บนตัวรองรับกากขานอ้อยที่กำลังขยาย 1000X โดย (รูป A) ซีลี้อยที่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง (รูป B-H) หลังผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน การคาร์บอนไนเซชันที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมงและแคลไซน์ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง

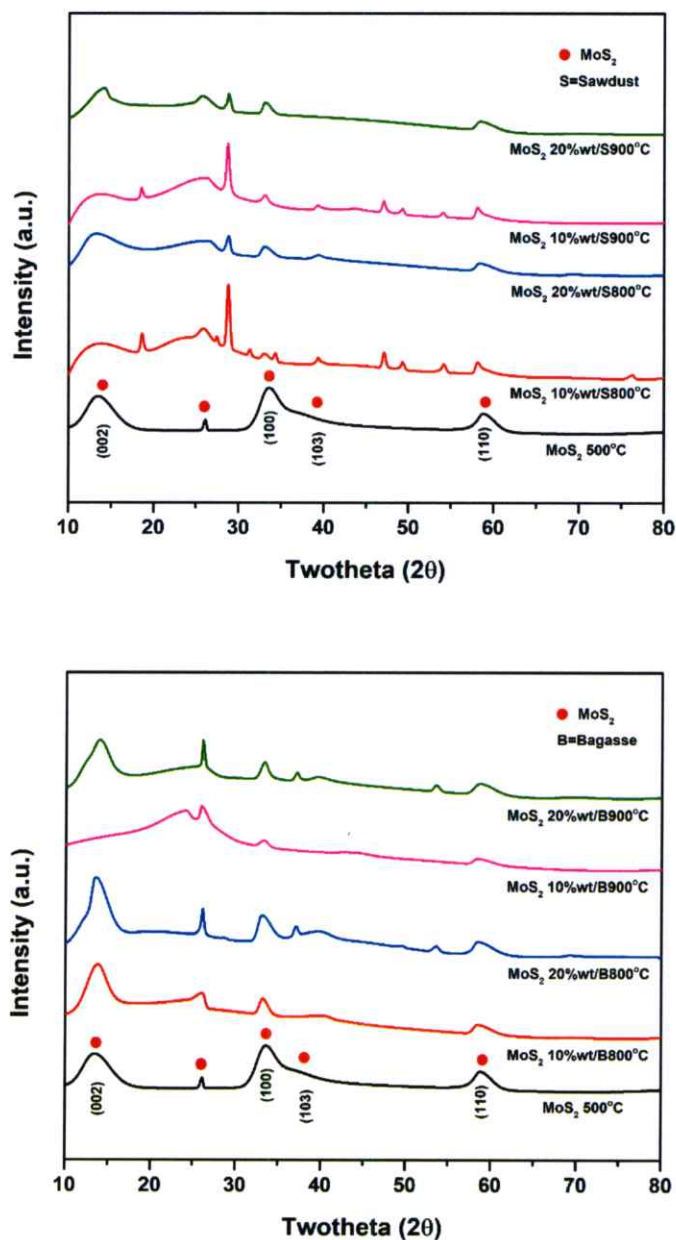
จากรูปที่ 4.30 แสดงให้เห็นลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไคซัลไฟต์บนตัวรองรับกากขานอ้อย โดยตัวรองรับคาร์บอนจากซีลี้อยนั้นผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส ดังรูป B-H ก่อนที่จะไหลตสารละลายแอมโมเนียมไทโอโมลิเบตแล้วไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิคงที่ 500 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไคซัลไฟต์บนตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อยมีการกระจายตัวมากขึ้นและมีการรวมตัวน้อยลง ตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิสูงขึ้น การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไคซัลไฟต์ยิ่งมากขึ้น จากการทดลองจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไคซัลไฟต์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

ตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มเกิดการรวมตัวกันเนื่องจากใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ 20%wt

ผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับซีลี้อยู่ในรูปที่ 4.27 และ 4.28 ตัวรองรับกากขานอ้อยในรูปที่ 4.29 และ 4.30 แสดงให้เห็นว่าการคาร์บอนเซชันกับตัวรองรับก่อนการโพลีเมอร์ละลายแอมโมเนียมไทโอมอลิเบตค่อนข้างเห็นความแตกต่างอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับการทดลองในหัวข้อ 4.2.1 ที่ไม่ได้ผ่านการคาร์บอนเซชันกับตัวรองรับมาก่อน เนื่องจากการคาร์บอนเซชันเป็นการใช้อุณหภูมิสูง ส่งผลทำให้โครงสร้างของตัวรองรับซีลี้อยู่จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนเซชันที่ยังมีโครงสร้างของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินหลงเหลืออยู่ให้อยู่ในรูปของคาร์บอนมากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดการพังทลายโครงสร้างและเกิดพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมากและมากเพียงพอที่จะทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์สามารถยึดเกาะกับตัวรองรับคาร์บอนได้ ในทางกลับกันสัดส่วนความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับของซีลี้อยู่แสดงให้เห็นว่า ที่ความเข้มข้นมากขึ้นบนตัวรองรับคาร์บอนที่อุณหภูมิเดียวกันจะเพิ่มโอกาสในการรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอน

การรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์มีปัจจัยอื่นที่เกี่ยวข้องได้ในหลายกรณี นอกจากความเป็นคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นและออกซิเจนที่ลดลงเป็นอย่างมากจากการคาร์บอนเซชันอย่างเช่นขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวรองรับคาร์บอน พื้นที่ผิวของตัวรองรับคาร์บอนเป็นต้น กล่าวคือขนาดของรูพรุนเฉลี่ยของตัวรองรับคาร์บอนจะต้องมีค่าที่มากกว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ เพื่อที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเข้าไปในรูพรุนและมีการกระจายบนพื้นผิวที่ตีและลดโอกาสการรวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปแล้วตัวรองรับคาร์บอนมีช่วงของขนาดรูพรุนที่เหมาะสมอยู่ช่วงของรูพรุนแบบมีโซพอร์ [7] โดยในงานวิจัยนี้ได้กล่าวไว้ว่ารูพรุนที่เหมาะสมสำหรับเป็นตัวรองรับสำหรับเกิดการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชันจะอยู่ในช่วงของมีโซพอร์ เนื่องจากมีช่วงขนาดรูพรุนที่กว้างตั้งแต่ 2-50 นาโนเมตร ซึ่งโดยทั่วไปแล้วขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีขนาดเฉลี่ยไม่เกิน 10 นาโนเมตร ขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์สารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ในทางกลับกันถ้าขนาดรูพรุนมีขนาดใหญ่เกินไปหรืออยู่ในช่วงมาโครพอร์ที่มีช่วงของขนาดรูพรุนเฉลี่ยมากกว่า 50 นาโนเมตรขึ้นไป เมื่อขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวรองรับและขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกันเกินไปจะส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมตัวกันมากขึ้น เนื่องจากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เล็กสามารถลงเข้าไปในรูพรุนได้ง่ายมากขึ้นและเกิดการขังในรูพรุน เมื่อได้รับผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกขังในบริเวณดังกล่าวจะเกิดการรวมตัวได้ ยิ่งไปกว่านั้นตัวรองรับที่มีความเป็นคาร์บอนที่ต่ำหรือมีองค์ประกอบอื่นๆเจือปนเช่นออกซิเจนในตัวรองรับคาร์บอน [54] ในงานวิจัยฉบับนี้ได้กล่าวเอาไว้ว่าตัวรองรับที่มีสัดส่วนของออกซิเจนที่สูง เมื่อนำไปทำปฏิกิริยาที่ใช้

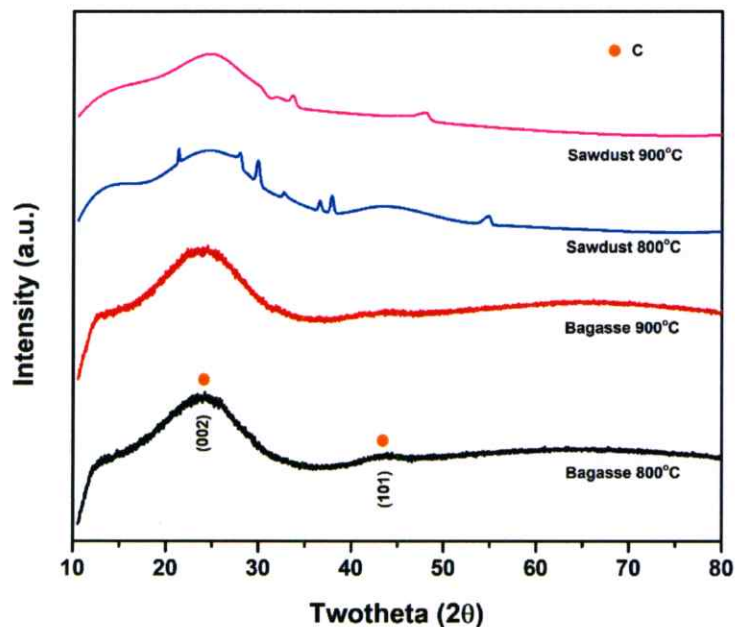
ความร้อนสูง องค์ประกอบภายในตัวรองรับที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบจะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวรองรับและส่งผลให้เกิดการเจือปนเกิดขึ้น ส่งผลทำให้การนำตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับคาร์บอนมีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชั้นที่ต่ำลง



รูปที่ 4.31 กราฟ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับซีเลื้อยและกากชานอ้อย ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

จากรูปที่ 4.31 แสดงให้เห็นถึงพีคของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บริเวณมุมตกกระทบที่ 13.78° 26.1° 33.18° 40.54° และ 58.54° โดยตัวเลขอุณหภูมิหมายถึงอุณหภูมิในการคาร์บอนไนเซชันของตัวรองรับคาร์บอนที่ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง เมื่อทำการซูปเคลือบ

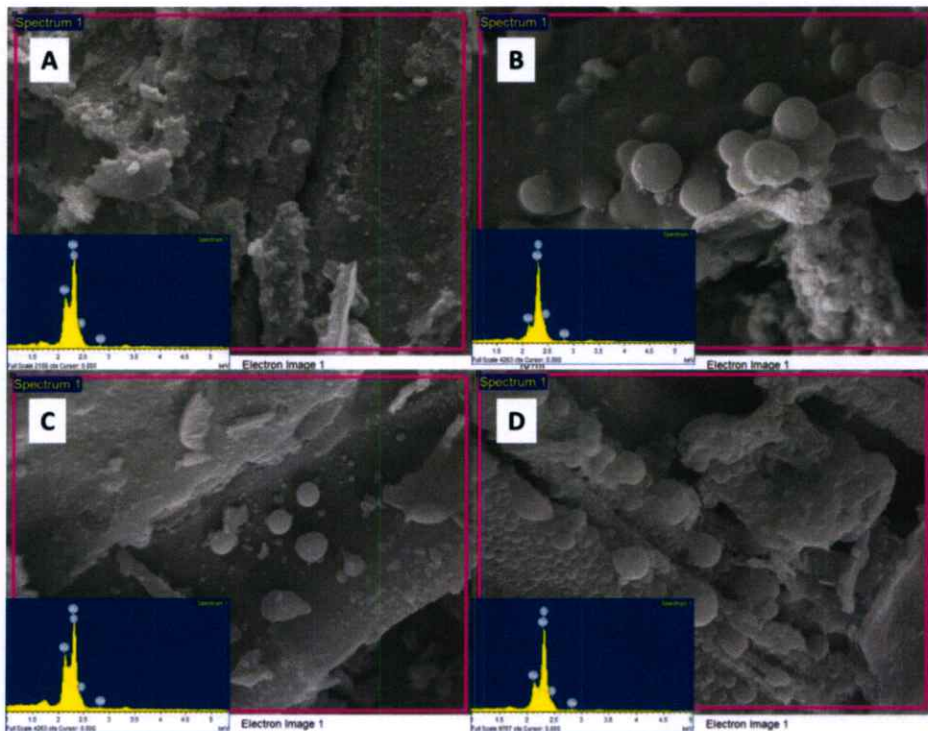
บนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อยพบว่าพีคของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับของกากชานอ้อยมีความชัดเจนมากกว่าตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อย ณ ที่ความเข้มข้นเดียวกันและมีความชัดเจนของพีคมากที่สุดที่เงื่อนไข MoS_2 20%wt/B900°C โดยภาพรวมที่ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อยที่ 20%wt สามารถแสดงความชัดเจนของพีคได้มากกว่าที่ความเข้มข้น 10%wt ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยมีแนวโน้มของพีคโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ขึ้นเช่นกัน แต่ไม่ชัดเจนเนื่องจากผลของตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิแตกต่างกัน กล่าวคือตัวรองรับคาร์บอนของขี้เลื่อยที่อุณหภูมิคาร์บอนเซชันที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อพื้นที่ผิวของตัวรองรับและส่งผลต่อการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ อุณหภูมิในการคาร์บอนเซชันน้อยจะทำให้พื้นที่ผิวของตัวรองรับน้อย ทำให้มีโอกาสที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับเกิดการรวมตัวกันมากขึ้น



รูปที่ 4.32 กราฟ XRD ของตัวรองรับขี้เลื่อยและกากชานอ้อยที่ผ่านการคาร์บอนเซชันอุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

จากรูปที่ 4.32 แสดงถึงพีคของตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อยที่ผ่านการคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง พบว่ามีพีคใกล้เคียงกับตัวรองรับที่เป็น Activated carbon [56] ที่มีมุมตกกระทบที่ 24.26° และ 33.1° ในขณะที่ตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยยังมีแนวโน้มของพีคใกล้เคียงไม่เท่ากับตัวรองรับคาร์บอนจากกากชานอ้อย จากการเปรียบเทียบจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าพีคไม่ได้เหมือนกันโดยตรงทุกประการ เนื่องจากตัวรองรับ

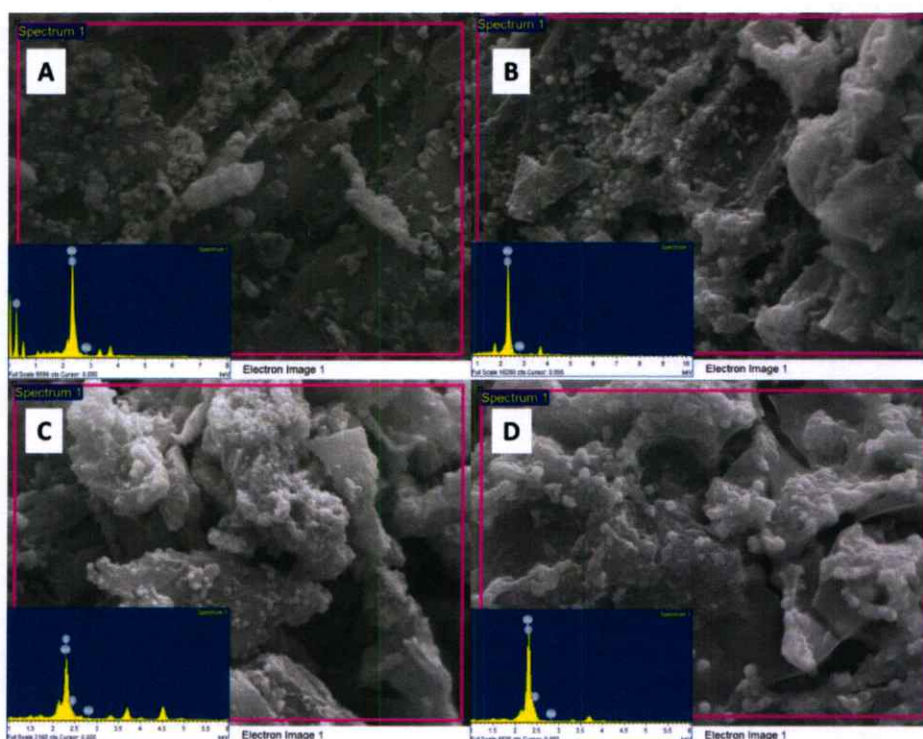
คาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากขานอ้อยที่มาจากการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส ใช้อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที อาจจะมีอัตราการให้ความร้อนสูงเกินไปทำให้การฟอร์มตัวเป็นรูพรุนเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวที่ได้รับพลังงานในการเปลี่ยนโครงสร้างเร็วจนเกินไปและส่งผลทำให้โครงสร้างรูพรุนบางส่วนเสียหายไป จึงทำให้พีคของตัวรองรับคาร์บอนไม่ใกล้เคียงกับพีคของ activated carbon อย่างที่ควรจะเป็น



รูปที่ 4.33 ภาพ SEM ในโหมด EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนกากขานอ้อยที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส โดยที่ (ภาพ A-B) ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 10%wt และ 20%wt บนตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่ 800 องศาเซลเซียสเวลา 2 ชั่วโมง (ภาพ C-D) ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 10%wt และ 20%wt บนตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่ 900 องศาเซลเซียสเวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.33 แสดงให้เห็นถึงสัดส่วนของธาตุที่เกี่ยวข้องอย่างโมลิบดีนัม (Mo) ซัลเฟอร์ (S) ที่พบบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อย โดยแต่ละเงื่อนไขในภาพ A และภาพ B เป็นสัดส่วนความเข้มข้นเท่ากับ 10%wt และ 20%wt บนตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อยที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าภาพ A มีสัดส่วนของโมลิบดีนัมเท่ากับ 6.51% ซัลเฟอร์เท่ากับ 12.41% และคาร์บอนเท่ากับ 81.08% ภาพ B พบสัดส่วนของโมลิบดีนัมเท่ากับ 14.58% ซัลเฟอร์เท่ากับ 4.53% และคาร์บอนเท่ากับ 80.90% ตามลำดับ

ในขณะที่ภาพ C และภาพ D เป็นสัดส่วนความเข้มข้นเท่ากับ 10%wt และ 20%wt บนตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อยที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าภาพ A มีสัดส่วนของโมลิบดีนัมเท่ากับ 2.13% ซัลเฟอร์เท่ากับ 7.08% และคาร์บอนเท่ากับ 90.79% ภาพ B พบสัดส่วนของโมลิบดีนัมเท่ากับ 6.44% ซัลเฟอร์เท่ากับ 11.07% และคาร์บอนเท่ากับ 82.49% ตามลำดับ



รูปที่ 4.34 ภาพ SEM ในโหมด EDX ของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนที่เคลือบที่ผ่านการแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียส โดยที่ (ภาพ A-B) ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 10%wt และ 20%wt บนตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่ 800 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง (ภาพ C-D) ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ความเข้มข้น 10%wt และ 20%wt บนตัวรองรับที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่ 900 องศาเซลเซียสเวลา 2 ชั่วโมง

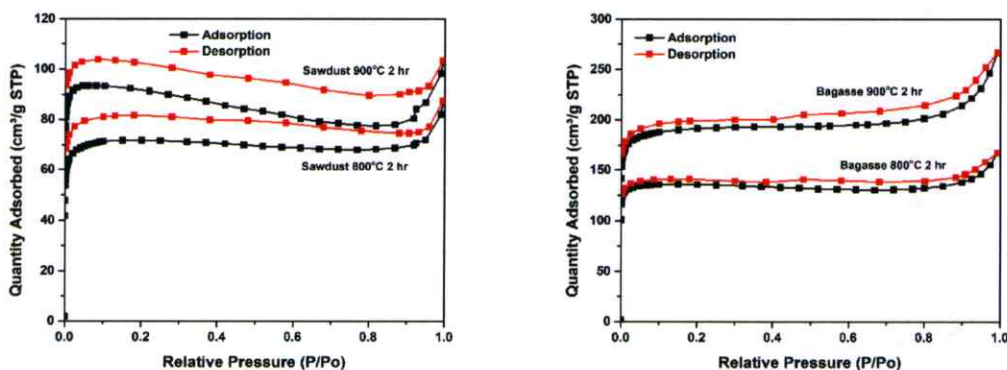
จากรูปที่ 4.34 แสดงให้เห็นถึงสัดส่วนของธาตุที่เกี่ยวข้องอย่างโมลิบดีนัม (Mo) ซัลเฟอร์ (S) ที่พบบนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อย โดยแต่ละเงื่อนไขในภาพ A และภาพ B เป็นสัดส่วนความเข้มข้นเท่ากับ 10%wt และ 20%wt บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าภาพ A มีสัดส่วนของโมลิบดีนัมเท่ากับ 2.13% ซัลเฟอร์เท่ากับ 7.08% และคาร์บอนเท่ากับ 90.79% ภาพ B พบสัดส่วนของโมลิบดีนัมเท่ากับ 6.44% ซัลเฟอร์เท่ากับ 11.07% และคาร์บอนเท่ากับ 82.49% ตามลำดับ

ในขณะที่ภาพ C และภาพ D เป็นสัดส่วนความเข้มข้นเท่ากับ 10%wt และ 20%wt บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยที่ผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าภาพ A มีสัดส่วนของโมลิตินัมเท่ากับ 7.80% ซัลเฟอร์เท่ากับ 5.10% และคาร์บอนเท่ากับ 87.09% ภาพ B พบสัดส่วนของโมลิตินัมเท่ากับ 17.74% ซัลเฟอร์เท่ากับ 11.06% และคาร์บอนเท่ากับ 71.20% ตามลำดับ

4.2.3 พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อย

1. ตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อย

จากการใช้วัสดุตั้งต้นอย่างขี้เลื่อยและกากชานอ้อยเพื่อสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอนด้วยการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมงและการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากกราฟที่แสดงดังต่อไปนี้เป็นตัวรองรับคาร์บอนที่ถูกเลือกอุณหภูมิในช่วง 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง เนื่องจากเป็นช่วงอุณหภูมิที่โครงสร้างของลิกโนเซลลูโลสถูกย่อยสลายและเปลี่ยนอยู่รูปของคาร์บอนเรียบร้อยแล้ว โดยแสดงผลการทดลองดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.35 กราฟไอโซเทอมการดูดซับด้วยไนโตรเจนของตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อยจากการคาร์บอนไนเซชันที่ 800 และ 900 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.35 แสดงให้เห็นถึงลักษณะการดูดซับของไนโตรเจน โดยเป็นการทดสอบหาค่าการดูด (adsorption) และการคาย (Desorption) ของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่สามารถเข้าไปในรูพรุนบนตัวรองรับคาร์บอนและเกิดการดูดและคายออกมา จากกราฟแสดงให้เห็นลักษณะของกราฟไอโซเทอมของตัวรองรับคาร์บอนของกากชานอ้อยมีแนวโน้มของการดูดและคายของโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนอยู่บริเวณที่ใกล้เคียงกัน ในขณะที่กราฟไอโซเทอมของตัวรองรับคาร์บอนของขี้เลื่อยมีแนวโน้มการดูดและคายของโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนที่มีช่วงกว้างมากกว่ากากชานอ้อย นอกจากนี้

ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ดูดซับของตัวรองรับคาร์บอนของกากชานอ้อยมีค่ามากกว่าตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อย กล่าวคือค่าการดูดซับโมเลกุลที่มากกว่า ส่งผลทำให้แนวโน้มของพื้นที่ผิวบนตัวรองรับมีมากกว่า รวมถึงขนาดรูพรุนเฉลี่ยด้วยเช่นกัน

จากค่าการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนเมื่อเปรียบเทียบในแต่ละเงื่อนไขที่ตัวรองรับคาร์บอนชนิดเดียวกัน พบว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส มีค่าการดูดซับของไนโตรเจนที่มากกว่าตัวรองรับที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ที่ตัวรองรับคาร์บอนชนิดเดียวกัน โดยตัวรองรับคาร์บอนจากกากชานอ้อยมีค่าการดูดซับของไนโตรเจนที่สูงกว่าตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อย แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับคาร์บอนจากกากชานอ้อยสามารถเกิดการดูดและคายของแก๊สไนโตรเจนได้ดีมากกว่าตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อย เนื่องจากมีค่าการดูดซับที่สูงกว่าและช่วงของกราฟดูดและกราฟคายที่แคบกว่า สาเหตุที่ทำให้ตัวรองรับคาร์บอนจากกากชานอ้อยมีลักษณะกราฟดูดและคายที่คงที่มากกว่าตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยมาจากสัดส่วนของลิกนินของกากชานอ้อยที่มีน้อยกว่าขี้เลื่อย เนื่องจากลิกนินเป็นโครงสร้างที่มีความแข็งแรงสูงและมีองค์ประกอบของหมู่อะโรมาติกจำนวนมากและเมื่อเกิดการย่อยสลายจะแตกโครงสร้างอยู่รูปของหมู่ฟีนอล เมื่อมีสัดส่วนของลิกนินมากกว่าที่อุณหภูมิสำหรับเกิดการย่อยสลายจากการคาร์บอนในเซชันของกากชานอ้อยและขี้เลื่อย ทำให้ขี้เลื่อยมีความบริสุทธิ์และมีความเป็นคาร์บอนที่น้อยกว่ากากชานอ้อยและส่งผลทำให้ลักษณะโครงสร้างของพื้นที่ผิวตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยมีพื้นที่ผิวน้อยกว่า เมื่อมีพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนน้อยกว่า จึงส่งผลทำให้การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนมีช่วงของกราฟที่กว้างและไม่ซ้อนทับกัน

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อยที่อุณหภูมิคาร์บอนในเซชันที่ 800 และ 900 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง

Support Materials	BET surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)
S800	390.18	1.38
S900	290.17	1.54
B800	560.25	1.62
B900	765.14	1.87

*S คือ ขี้เลื่อย (Sawdust) และ B คือ กากชานอ้อย (Bagasse)

จากตารางที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าค่าพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนเฉลี่ยจากตัวรองรับคาร์บอนของขี้เลื่อยและกากชานอ้อยที่อุณหภูมิเดียวกัน ที่ตัวรองรับคาร์บอนจากกากชานอ้อยมีค่าพื้นที่ผิวที่สูงกว่ามากในทุกเงื่อนไขอุณหภูมิเมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อย ขนาดรูพรุนเฉลี่ยจากตัวรองรับคาร์บอนขี้เลื่อยและกากชานอ้อยพบว่าขนาดรูพรุนที่เล็กมากและอยู่ในช่วงน้อยกว่า 2 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงของไมโครพอร์ (Micropore) โดยทั่วไปแล้วขนาดรูพรุนเฉลี่ยสำหรับ

ตัวรองรับคาร์บอนที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานจะมีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงของมีโซพอร์ (Mesopore) มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยในช่วง 2-50 นาโนเมตร ซึ่งมีช่วงของขนาดรูพรุนที่กว้างมากกว่ารูพรุนขนาดเล็กแบบไมโครพอร์ จากตารางเนื่องจากมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวรองรับคาร์บอนในช่วงไมโครพอร์ เนื่องจากในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน ได้เลือกใช้น้ำเป็นสารเกิดปฏิกิริยาทางเคมี สำหรับการเปิดรูพรุนโครงสร้าง ยังไม่มีปฏิกิริยาทางเคมีกับโครงสร้างลิกโนเซลลูโลสที่มากเพียงพอที่จะทำให้เกิดรูพรุนเพิ่มขึ้นเท่ากับการเลือกใช้น้ำละลายกรดและเบส ดังนั้นขนาดรูพรุนเฉลี่ยที่เกิดขึ้นหลังจากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชันและการคาร์บอนไนเซชันจึงมีขนาดรูพรุนที่เล็กกว่าช่วงของมีโซพอร์

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อย

จากการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อย โดยใช้วิธีชุบเปียก (Wet impregnation) ที่ความเข้มข้นที่ 10%wt และ 20%wt และส่งผลต่อพื้นที่ผิวดังต่อไปนี้

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อย

Catalyst / Support Materials	BET surface area (m ² /g)
MoS ₂ 10%wt/S900	21.64
MoS ₂ 20%wt/S900	7.42
MoS ₂ 10%wt/B900	140.40
MoS ₂ 20%wt/B900	29.80
MoS ₂	20.12

*S คือ ขี้เลื่อย (Sawdust) และ B คือ กากชานอ้อย (Bagasse)

จากตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการชุบเคลือบด้วยวิธีชุบเปียกลงบนตัวรองรับคาร์บอนของขี้เลื่อยและกากชานอ้อยและนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง มีค่าพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับน้อยลงมาก เมื่อเทียบกับค่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับก่อนทำการชุบเปียก โดยภาพรวมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากกากชานอ้อยมีพื้นที่ผิวที่มากกว่าตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อย จากตารางที่ 2.14 สังเกตได้ว่าค่าพื้นที่ผิวลดลงเป็นอย่างมาก เนื่องจากการสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อยมีขนาดรูพรุนเฉลี่ยอยู่ในช่วงของไมโครพอร์ (มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยน้อยกว่า 2 นาโนเมตร) ซึ่งมีขนาดที่น้อยมาก โดยช่วงของขนาดรูพรุนที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วงของมีโซพอร์

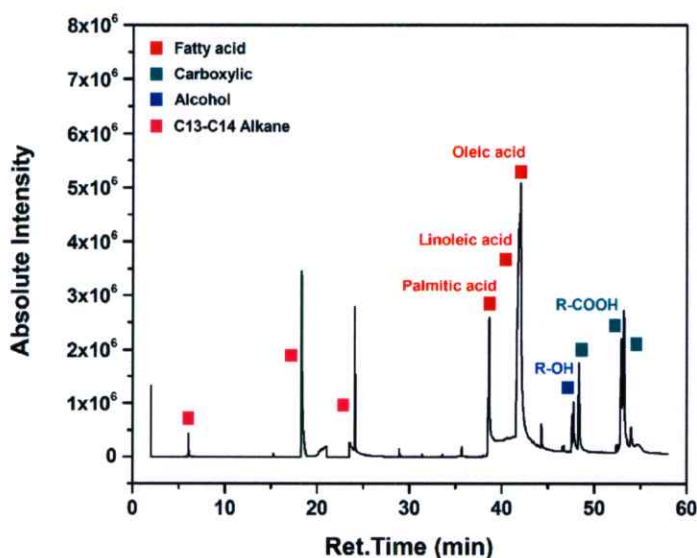
(มีขนาดรูพรุนเฉลี่ยในช่วง 2-50 นาโนเมตร) ดังนั้นเมื่อขนาดรูพรุนของตัวรองรับมีขนาดเล็ก ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่เกิดการฟอร์มตัวบนตัวรองรับในกระบวนการแคลไซน์ที่มีขนาดใหญ่กว่านั้น (เฉลี่ยประมาณ 5 นาโนเมตร) มีขนาดใหญ่มากกว่าขนาดรูพรุนของตัวรองรับ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บางส่วนไม่สามารถกระจายลงไปตามรูพรุนของตัวรองรับได้ทั้งหมด ทำให้ส่วนใหญ่จะอยู่บนพื้นผิวของตัวรองรับคาร์บอนและเมื่อเกิดการฟอร์มตัว อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์จะเกิดการรวมตัวบนพื้นผิวและบดบังบริเวณรูพรุนของตัวรองรับคาร์บอนขึ้น ส่งผลทำให้พื้นที่ผิวมีค่าลดลงและลดลงมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น

นอกจากขนาดรูพรุนของตัวรองรับที่อยู่ในช่วงของไมโครพอร์แล้ว การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยวิธีซุบเปียก การใช้วิธีซุบเปียกเป็นวิธีที่ง่าย ไม่ซับซ้อน แต่มีข้อด้อยคือสารละลายที่ใช้มีความหนืด เกิดการแพร่ได้ช้า ทำให้สารละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับได้ไม่ทั่วถึง ส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์มีการกระจายตัวบนตัวรองรับต่ำและมีโอกาสในการรวมตัวสูง ดังนั้นวิธีแก้ไขอาจจำเป็นที่จะเลือกใช้วิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคอื่นนอกเหนือจากการซุบเปียกเช่น การซุบแห้ง (Dye impregnation) เป็นต้น

4.3 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนกับน้ำมันสุปุดำ

4.3.1 องค์ประกอบของน้ำมันสุปุดำก่อนเกิดปฏิกิริยา

จากการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับซีลีย์และกากชานอ้อยกับน้ำมันสุปุดำที่ได้จากการหีบน้ำมันและมีองค์ประกอบหลักทางเคมีเป็นโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ที่ประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวอย่างกรดโอเลอิกและกรดไลโนเลอิก รวมถึงกรดไขมันอิ่มตัวอย่างกรดปาล์มิติก วิธีการทดสอบเริ่มจากนำน้ำมันสุปุดำผสมกับสารละลาย dodecane และนำส่วนของน้ำมันที่ผสมนั้นไปฉีดเข้าเครื่อง GCMS และได้ผลแสดงในรูปที่ 4.35

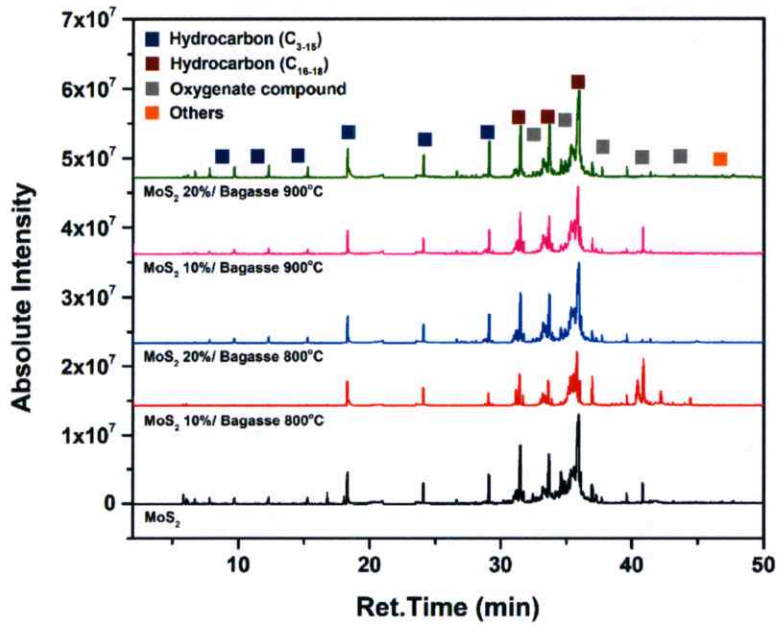


รูปที่ 4.36 องค์ประกอบของน้ำมันสบู่ดำ

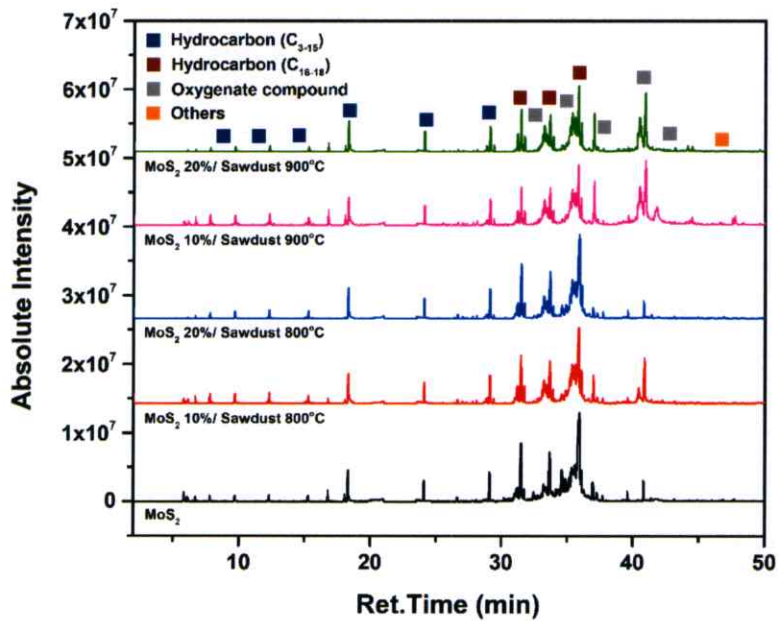
จากรูปที่ 4.36 แสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบหลักของน้ำมันสบู่ดำที่ประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวอย่างกรดโอเลอิกและกรดไลโนเลอิก กรดไขมันอิ่มตัวอย่างกรดปาล์มิติก ซึ่งมีองค์ประกอบค่อนข้างสูง ในเวลาช่วง 38-45 นาที โดยกรดไขมันไม่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัวที่ปรากฏนั้นจะมีองค์ประกอบของหมู่ออกซิเจนจากหมู่คาร์บอกซิลและมีตำแหน่งของพันธะคู่ที่โครงสร้างของกรดไขมันไม่อิ่มตัว ซึ่งบริเวณที่เป็นพันธะคู่จะเป็นตำแหน่งที่เกิดการออกซิไดส์ได้ง่าย รวมถึงเกิดประสิทธิภาพการเผาไหม้และได้ค่าความร้อนในการใช้งานน้อย เนื่องจากโครงสร้างของกรดไขมันไม่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัวเป็นโครงสร้างที่ใหญ่ มีสายโซ่ยาว จุดเดือดของโครงสร้างจะยิ่งมากตามมวลโมเลกุลของกรดไขมันไม่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัว นอกจากนี้ในน้ำมันสบู่ดำยังมีองค์ประกอบที่มีออกซิเจนเพิ่มเติมเช่น หมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์ หมู่คาร์บอกซิลของกรดคาร์บอกซิลิกและมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่สั้นอัลเคนเพียงเล็กน้อย

4.3.2 ผลการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันสบู่ดำด้วยปฏิกิริยาไฮโดรตีออกซิเจนชัน

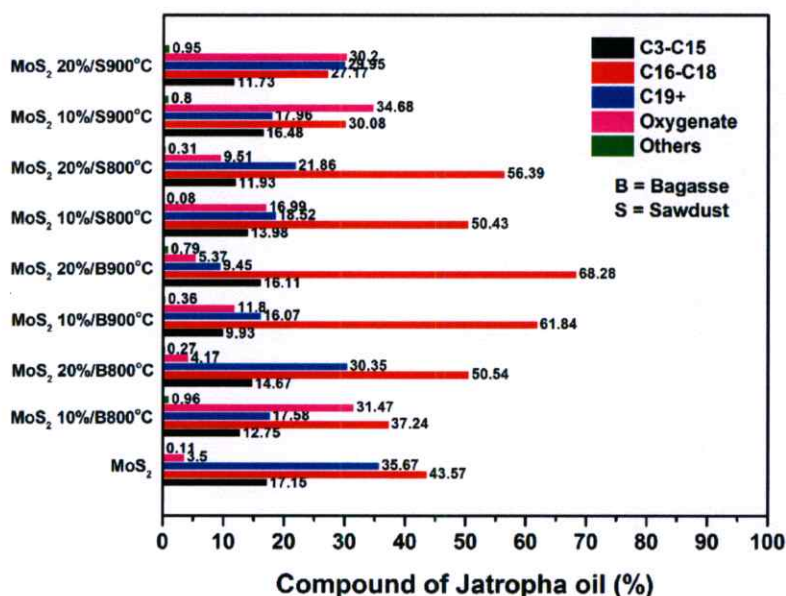
จากรูปที่ 4.36 ดังกล่าวเมื่อนำน้ำมันสบู่ดำไปทดสอบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีเยและกากชานอ้อยเพื่อเกิดปฏิกิริยาไฮโดรตีออกซิเจนชันกับน้ำมันสบู่ดำและได้ผลการเปลี่ยนแปลงดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.37 กราฟแสดง GCMS Chromatogram ของน้ำมันสบูดำหลังเกิดปฏิกิริยาไฮโดรตีออกซิเจน
 ชันกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากกากชานอ้อย



รูปที่ 4.38 กราฟแสดง GCMS Chromatogram ของน้ำมันสบูดำหลังเกิดปฏิกิริยาไฮโดรตีออกซิเจน
 ชันกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อย



รูปที่ 4.39 กราฟแสดงองค์ประกอบที่เปลี่ยนแปลงหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันของน้ำมันสบู่ดำกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อย

จากรูปที่ 4.36 4.37 4.38 และ 4.39 แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของน้ำมันสบู่ดำก่อนและหลังทำปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อย จากรูปที่ 4.36 แสดงให้เห็นว่าก่อนทำปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันองค์ประกอบของน้ำมันประกอบไปด้วยไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวจำนวนมากอย่างกรดโอเลอิก กรดปาล์มิติกและกรดไลโนเลอิก เมื่อน้ำมันสบู่ดำได้ถูกทำปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่เงื่อนไขต่างๆ พบว่าโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวถูกเปลี่ยนรูปกลายเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นจำนวนมาก โดยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วงของ C₃-C₁₈ โดยแบ่งเป็นช่วงของไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่จำนวน C น้อยไปถึง C มากได้แก่ช่วง C₃-C₁₅, C₁₆-C₁₈ พบว่าช่วงที่สนใจคือช่วง C₁₆-C₁₈ เป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่พบในน้ำมันดีเซลเป็นส่วนมากอยู่ช่วง reaction time ประมาณ 30-40 นาที ในช่วงระยะเวลาดังกล่าวอาจมีบางโครงสร้างที่เป็นองค์ประกอบของออกซิเจนเพิ่มเติม แต่เป็นเพียงส่วนเล็กน้อยเท่านั้นดังรูปที่ 4.37 และ 4.38 นอกจากนี้ยังมีองค์ประกอบอื่นๆเพิ่มเติมเล็กน้อยเช่น หมู่ซัลเฟอร์ ไนโตรเจนในรูปที่ 4.39

จากรูปที่ 4.37 4.38 และ 4.39 แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจเนชันของน้ำมันสบู่ดำกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากขี้เลื่อยและกากชานอ้อย จากรูปที่ 4.39 พบว่าที่เงื่อนไข MoS₂ 20%wt/B900°C สามารถเพิ่มองค์ประกอบของ

ไฮโดรคาร์บอนในช่วง C16-C18 ได้มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์มีการกระจายตัวบนตัวรองรับของกากชานอ้อยได้ดีมากกว่าเงื่อนไขอื่นและเมื่อเปรียบกับตัวรองรับที่ต่างชนิดกัน ณ ที่ความเข้มข้นเดียวกันอย่างเงื่อนไข MoS₂ 20%wt/S900°C ของซีลีย์พบว่าประสิทธิภาพต่ำกว่า เนื่องจากตัวรองรับซีลีย์ที่อุณหภูมิคาร์บอนในเซชันที่ 900 องศาเซลเซียสสูงมากเกินไปทำให้พื้นที่ผิวของตัวรองรับซีลีย์ต่ำลง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์เกิดการรวมตัวกัน

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับซีลีย์พบว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดคือ MoS₂ 20%wt/S800°C สามารถเพิ่มสัดส่วนของสารไฮโดรคาร์บอนในช่วง C16-C18 ได้มากที่สุด เนื่องจากที่ตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีย์ที่อุณหภูมิคาร์บอนในเซชันที่ 800 องศาเซลเซียสมีความพื้นที่ผิวเหมาะสมมากกว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ส่งผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์สามารถทำปฏิกิริยาได้มีประสิทธิภาพมากกว่าเงื่อนไขอื่น

เมื่อนำเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดจาก 2 ตัวรองรับได้แก่ MoS₂ 20%wt/B900°C และ MoS₂ 20%wt/S800°C เมื่อนำทั้งสองเงื่อนไขมาทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเปลี่ยนกรดไขมันไม่อิ่มตัวให้กลายเป็นไฮโดรคาร์บอนกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับคาร์บอน แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับมีสัดส่วนของไฮโดรคาร์บอนหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชันได้น้อยกว่าเงื่อนไขที่มีตัวรองรับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับมีการรวมตัวกันบนพื้นผิว ทำให้มีพื้นที่ผิวน้อยและไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีเทียบเท่ากับเงื่อนไขที่มีตัวรองรับ

หากเปรียบเทียบกับตารางที่ 4.2 และ 4.3 ที่แสดงถึงพื้นที่ผิวของตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีย์กับกากชานอ้อยและตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีย์และกากชานอ้อยพบว่าพื้นที่ผิวที่ลดน้อยลงที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้น กล่าวคือพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชัน แต่เนื่องจากพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับมีแนวโน้มลดลงเป็นอย่างมากเป็นผลมาจากขนาดรูพรุนเฉลี่ยของตัวรองรับคาร์บอนทั้ง 2 ชนิดที่มีขนาดเล็กเกินไป ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมตัวและขัดขวางบริเวณรูพรุนของตัวรองรับ สาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ความเข้มข้นมากกว่าบนตัวรองรับคาร์บอนมีแนวโน้มเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชันได้ดีกว่า ทั้งที่มีพื้นที่ผิวไม่สูงมากจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ เนื่องจากตัวรองรับคาร์บอนจะช่วยให้มีการกระจายของตัวเร่งบนพื้นผิวได้ดีมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับ ทำให้มีโอกาสที่จะเกิดการสัมผัสและเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไดออกซิเจนชันทำให้เปลี่ยนโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ให้อยู่ใน

รูปของไฮโดรคาร์บอน C_{16} - C_{18} ได้ ทั้งนี้ทั้งนั้นถ้าตัวรองรับคาร์บอนมีช่วงของขนาดรูพรุนที่กว้างกว่านี้ จะสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนเกิดการกระจายตัวได้ดี มากกว่านี้และเมื่อเกิดการกระจายตัวดีมากกว่าเดิม สัดส่วนของความเข้มข้นของโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนอาจไม่จำเป็นต้องใช้ถึง 20%wt เนื่องจากยังใช้ความเข้มข้นเยอะ ยังมีโอกาสที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการรวมตัวมากขึ้น

จากรูปที่ 4.39 แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของไฮโดรคาร์บอน C_{16} - C_{18} มีความแตกต่างกันค่อนข้างมากและชัดเจนจากตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับสามารถเพิ่มไฮโดรคาร์บอนได้ประมาณ 43.57% ในขณะที่เงื่อนไขที่มีตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีโอและกากขานอ้อยสามารถเพิ่มไฮโดรคาร์บอนได้ประมาณ 56.39% และ 68.28% ตามลำดับ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและแนวทางการพัฒนา

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองเบื้องต้นในบทที่ 4 การสังเคราะห์ตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอียและกากขานอ้อยโดยผ่านการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน เพื่อปรับปรุงสมบัติเบื้องต้นให้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีเช่น ความเป็นรูพรุน ความเป็นคาร์บอนเพิ่มขึ้น โดยได้ทำการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันระหว่างอุณหภูมิ 160 180 และ 200 องศาเซลเซียส เวลาตั้งแต่ 4 8 12 และ 24 ชั่วโมง พบว่าเมื่ออุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันมากขึ้น โครงสร้างลิกโนเซลลูโลสของซีลีอียและกากขานอ้อยถูกย่อยสลายและมีโอกาสย่อยสลายมากขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ หมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่เกี่ยวข้องมีแนวโน้มลดลงและมีการเกิดการรวมตัวขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 160 และ 180 องศาเซลเซียส การย่อยสลายของโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันทางเคมีเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและดีไฮเดรชันในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันจากน้ำที่เป็นตัวทำละลาย การเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสถานะมวลและได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของแข็ง มวลที่เปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับปริมาณอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชัน โดยปริมาณมวลที่เปลี่ยนแปลงมีปริมาณที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินของซีลีอียและกากขานอ้อย จากการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนในเซชันพบว่าที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสมกับการนำไปสังเคราะห์เป็นตัวรองรับคาร์บอนและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ด้วยกระบวนการคาร์บอนในเซชันและแคลซิเนชันตามลำดับ

เมื่อนำตัวรองรับซีลีอียและกากขานอ้อยที่ 200 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมงมาทำการคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียสเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศพบว่ามีความเป็นคาร์บอนเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก สัดส่วนของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินลดลงและหายไปอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียสและนำไปชุบเคลือบกับสารละลายแอมโมเนียมไทโอโมลิบเดตที่ความเข้มข้น 10%wt และ 20wt% และนำไปเผาแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสคงที่ เวลา 2 ชั่วโมงและได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอียและกากขานอ้อย จากนั้นนำไปทดสอบกับน้ำมันสบู่ดำด้วยปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิเจเนชันเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ที่ไม่มีตัวรองรับ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับสามารถเปลี่ยนโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันสบู่ดำและเพิ่มสัดส่วนของไฮโดรคาร์บอนได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวรองรับ เนื่องจากตัวรองรับจะช่วยยึดเกาะตัวเร่ง

ปฏิกิริยาไม่ให้เกิดการรวมตัวกัน ซึ่งการรวมตัวส่งผลทำให้พื้นที่ผิวน้อยและไม่สามารถเกิดประสิทธิภาพได้เต็มที่ เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอ์และกากขานอ้อยพบว่าตัวรองรับจากกากขานอ้อยสามารถให้การกระจายตัวกับตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ได้ดีมากกว่าตัวรองรับคาร์บอนจากซีลีอ์และให้ประสิทธิภาพในการทดสอบน้ำมันสุดำด้วยปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันได้ดีกว่า ดังนั้นที่เงื่อนไขตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนจากกากขานอ้อยที่อุณหภูมิคาร์บอนไนเซชันที่ 900 องศาเซลเซียสที่ความเข้มข้น 20%wt เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด

5.2 แนวทางการพัฒนา

จากผลการทดลองทั้งหมดควรศึกษาการสังเคราะห์ตัวรองรับเพิ่มเติมและการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนใหม่ๆ เช่น การใช้ตัวสนับสนุน (Promoter) กับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรต็อกซิเจนชันมากขึ้น สำหรับตัวรองรับอาจปรับเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์เพิ่มเติมเช่น ลดอัตราการให้ความร้อนให้น้อยลง ลดอุณหภูมิในการคาร์บอนไนเซชันและการแคลซิเนชัน ใช้สารละลายกรดและเบสในการไฮโดรเทอร์มัลคาร์บอนไนเซชัน รวมถึงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์บนตัวรองรับคาร์บอนด้วยเทคนิคอื่นที่นอกเหนือจากการชุบเปียก เช่นการชุบแห้ง (Dye impregnation) เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] Bridgwater A.V., “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading” , *biomass and bio energy*, vol. 38, pp. 68-94, 2012.
- [2] Joon Ching Juan et al., “Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches: An overview” *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 452–460, 2011.
- [3] Naveenji Arun et al., “Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 48, pp. 240–255, 2015.
- [4] Jefferson S. de Oliveira et al., “Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production”, *biomass and bioenergy*, vol. 33, pp. 449–453, 2009.
- [5] N. Asikin-Mijan et al., “Production of green diesel via cleaner catalytic deoxygenation of *Jatropha curcas* oil”, *Journal of Cleaner Production*, pp. 1-12, 2016.
- [6] Yaseen E. et al., “Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts”, *Fuel Processing Technology*, vol. 123, pp. 11–18, 2014.
- [7] Zhong H., Xianqin W., “Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading”, *Catalysis for Sustainable Energy*, pp. 28-52, 2013.
- [8] Zhan Si et al., “An Overview on Catalytic Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil and Its Model Compounds”, *Catalysts*, vol. 7, pp.1-22, 2017.
- [9] Vorranutch I. et al., “A facile and low-cost synthesis of MoS₂ for hydrodeoxygenation of phenol”, *Catalysis Communications*, vol. 68, pp. 31–35, 2015.

- [10] E. Auer et al., "Carbons as supports for industrial precious metal catalysts", *Applied Catalysis A: General*, vol. 173, pp. 259–271, 1998.
- [11] W.S. Wan Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review", *Bioresource Technology*, vol. 99, pp. 3935–3948, 2008.
- [12] Natthanan R. et al., "Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process", *Bioresource Technology*, vol. 226, pp. 164–172, 2017.
- [13] Sabzoi N. et al., "An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 87, pp. 1289–1299, 2017.
- [14] Xiaowei Lu et al., "Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose", *Bioresource Technology*, vol. 138, pp. 180–190, 2013.
- [15] Kubilay T. et al., "A review of hydrothermal biomass processing", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 40, pp. 673–687, 2014.
- [16] Masa K. et al., "Hydrothermal treatment of biomass for energy and chemicals", *Energy*, vol. 116, pp. 1312–1322, 2016.
- [17] Kristaps M., "Production of bio-oil via hydrothermal liquefaction of birch sawdust", *Energy Conversion and Management*, vol. 144, pp. 243–251, 2017.
- [18] M. Sevilla, A.B. Fuertes, "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose", *Carbon*, vol. 47, pp. 2281–2289, 2009.
- [19] Xiaowei Lu et al., "Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization: Comparison of carbonization products to products from current waste management techniques" *Waste Management*, vol. 32, pp. 1353–1365, 2012.

- [20] Zhengang Liu et al., "Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization", *Fuel*, vol. 103, pp. 943–949, 2013.
- [21] Akshay J. et al., "Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review", *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 789–805, 2016.
- [22] Zuoli H. et al., "Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction", *Applied Materials Today*, vol. 3, pp. 23–56, 2016.
- [23] A. A. Boateng et al., "Producing Stable Pyrolysis Liquids from the Oil-Seed Presscakes of Mustard Family Plants: Pennycress (*Thlaspi arvense* L.) and Camelina (*Camelina sativa*)", *Energy Fuels*, vol. 24, pp. 6624–6632, 2010.
- [24] Zhengang L. et al., "Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): A comparative evaluation", *Applied Energy*, vol. 114, pp. 857–864, 2014.
- [25] Juan R. et al., "Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication", *Applied Catalysis A: General*, vol. 503 pp. 1–8, 2015.
- [26] Li Xiaoyun et al., "Synthesis and applications of hierarchically porous catalysts", *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 34, pp. 22–47, 2013.
- [27] Peiqin S. et al., "Direct liquefaction of paulownia in hot compressed water: Influence of catalysts", *Energy*, vol. 35, pp. 5421–5429, 2010.
- [28] Hua-Min L. et al., "Hydrothermal liquefaction of cypress: Effects of reaction conditions on 5-lump distribution and composition", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 94, pp. 177–183, 2012.
- [29] Saidatul S. et al., "The effect of the hydrothermal carbonization process on palm oil empty fruit bunch", *biomass and bioenergy*, vol. 47, pp. 82–90, 2012.

- [30] S. Norsuraya et al., "Sugarcane Bagasse as a Renewable Source of Silica to Synthesize Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15)", *Procedia Engineering*, vol. 148, pp. 839–846, 2016.
- [31] A. M. Usman et al., "A Study on Silica and Alumina Potential of the Savannah Bagasse Ash", *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, vol. 11 issue 3, pp. 48-52, 2014.
- [32] Ian Randy L. et al., "Silica Extraction from Sugarcane Bagasse As Green Corrosion Inhibitor", *Asian Transactions on Basic & Applied Sciences (ATBS ISSN 2221-4291)*, vol. 5 issue 5, pp. 1-3, 2015.
- [33] Min Min A. et al., "Synthesis and characterization of Jatropha (*Jatropha curcas* L.) oil-based polyurethane wood adhesive", *Industrial Crops and Products*, vol. 60, pp. 177–185, 2014.
- [34] Shinyoung O. et al., "Storage performance of bio-oil after hydrodeoxygenative upgrading with noble metal catalysts", *Fuel*, vol. 182, pp. 154–160, 2016.
- [35] Shinyoung O. et al., "The effects of noble metal catalysts on the bio-oil quality during the hydrodeoxygenative upgrading process" *Fuel*, vol. 153, pp. 535–543, 2015.
- [36] Boonyawan Y. et al. "Unsupported MoS_2 and CoMoS_2 catalysts for hydrodeoxygenation of phenol", *Chemical Engineering Science*, vol. 79, pp. 1–7, 2012.
- [37] Atthapon S. et al., "Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over $\text{NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst", *Bioresource Technology*, vol. 158, pp. 81–90, 2014.
- [38] M. Guiotoku et al., "Microwave-assisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials", *Materials Letters*, vol. 63, pp. 2707–2709, 2009.
- [39] E. Benavente et al., "Intercalation chemistry of molybdenum disulfide", *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 224, pp. 87–109, 2002.

- [40] Wesley L. et al., "Synthesis of Nanoporous Metals, Oxides, Carbides, and Sulfides: Beyond Nanocasting", *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, pp. 1351–1358, 2016.
- [41] Bingyang B. et al., "Progress in research on catalysts for catalytic oxidation of Formaldehyde", *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, pp. 102–122, 2016.
- [42] Moriyasu N. et al., "Upgrading of low rank coal and woody biomass mixture by hydrothermal treatment", *Fuel*, vol. 90, pp. 2578–2584, 2011.
- [43] Monica T. et al., " γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects", *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 3393–3403, 2005.
- [44] Kelun Li et al., "Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni₂P, MoP, and NiMoP Catalysts", *Energy Fuels*, vol. 25, pp. 854–863, 2011.
- [45] Maria F. et al., "Influence of the impregnation order of molybdenum and cobalt in carbon-supported catalysts for hydrodeoxygenation reactions", *Carbon*, vol. 40, pp. 497–511, 2002.
- [46] Shailesh J et al., "Production of Hydrotreated Jatropha Oil Using Co–Mo and Ni–Mo Catalysts and Its Blending with Petroleum Diesel", *Energy Fuels*, vol. 32, pp. 1812–1821, 2018.
- [47] Guangtao W. et al., "Catalytic upgrading of Jatropha oil biodiesel by partial hydrogenation using Raney-Ni as catalyst under microwave heating", *Energy Conversion and Management*, vol. 163, pp. 208–218, 2018.
- [48] Lianguang C. et al., "Catalytic hydroprocessing of fatty acid methyl esters to renewable alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalyst", *Catalysis Today*, vol. 259 Part 2, pp. 266–276, 2016.
- [49] Coumans, A.E., "Catalytic hydrodeoxygenation of biomass to sustainable fuels", Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2016.
- [50] สวรรชย์ ด่านพิทักษ์กุล. การทดสอบปฏิกิริยาดีออกซิจีเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา. สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

- [51] T Rodseanglung et al., "Biofuel Production from Jatropha Bio-Oil Derived Fast Pyrolysis: Effect and Mechanism of CoMoS Supported on Al_2O_3 ", *Materials Science and Engineering*, vol. 317, pp.1-5, 2018.
- [52] Ankit S. et al., "Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: A review", *Journal of the Energy Institute*, pp. 1-17, 2017.
- [53] Juan T. et al., "NiMo-sulde supported on activated carbon to produce renewable diesel", *Universitas Scientiarum*, Vol. 22 (1), pp. 71-85, 2017.
- [54] P.E. Ruiz et al., "Guaiacol hydrodeoxygenation on MoS_2 catalysts: Influence of activated carbon supports", *Catalysis Communications*, vol. 27, pp. 44-48, 2012.
- [55] Steliana C. et al., "Hydrodeoxygenation of Triglycerides over Ni-Mo Catalyst", *REV. CHIM. (Bucharest)*, vol. 66, pp. 404-407, 2015.

ภาคผนวก



Research Article

Effect of temperature and times by hydrothermal carbonization process from sawdust and bagasse for carbon materials supporter

Peerawith Sumtong^{1*}, Nuwong Chollacoop² and Apiluck Eiad-ua¹

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

²National Metal and Materials Technology (MTEC), Pathum Thani, Thailand

*E-mail: p.sumtong@gmail.com

Abstract

Carbon supporter from biomass has been fabricated by hydrothermal carbonization due to this process changes the structure of lignocellulose including cellulose, hemicellulose and lignin. The applications from carbon support are gaining in importance due to decreasing supply of fossil fuels and growing environmental concerns. Hydrothermal carbonization process was used to upgrade biomass such as sawdust and bagasse varying temperature at 160 to 200 °C and varying times at 4 to 24 hr with deionized water 120 ml and 60 ml, respectively. The biochars from sawdust and bagasse under hydrothermal carbonization conditions were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). It showed that the most hydroxyl group from this samples was decreased due to cellulose and hemicellulose from biochars were decomposed over than 200°C. The Biochars yield from sawdust and bagasse by hydrothermal carbonization conditions was determined from weight loss after hydrothermal carbonization process, which is Biochars yield were decreased with increasing hydrothermal carbonization temperature because lignocellulose was decomposed at high temperature and time. The morphology of Biochars were investigated by scanning electron microscope (SEM). It represented the porous structure was inflated to increasing hydrothermal carbonization temperature.

Keywords: hydrothermal carbonization, biomass, sawdust, bagasse, carbon supporter

Introduction

The fossil fuel consumption rate has been increased to industry and household by using from coal, petroleum and natural gas. From this fuel, the disadvantage to environment such as toxic pollution will be causing the global warming. Moreover, the energy derived from fossil fuel will decreasing nowadays and high cost. So, it was interesting trends in the renewable energy are numerous.

The waste biomass was interesting in recent years because the lignocellulose has enormous potential as a feedstock for the production of fuel, heat and electrical power approximate to coal (Liu et al., 2017). Biochemical and thermochemical conversion are two parts techniques used to lignocellulose from waste biomass. Compared with biochemical conversion technique, thermochemical has several advantages such as short processing times and high product yields (Tekin et al., 2014). In addition, thermochemical conversion methods, direct combustion and co-combustion have less risk and inexpensive. From reviews on waste biomass direct combustion conclude that is not a satisfying option due to natural properties of biomass feedstocks such as high moisture and oxygen contents. For example, during combustion to biomass, the high moisture will affect to lowers combustion temperature as well as increase carbon monoxide (CO) emission (Khan et al., 2009; Haykırı-Açma, 2003) causing serious air pollution in atmosphere.

Hydrothermal carbonization is thermochemical conversion for transformation lignocellulose structure including cellulose, hemicellulose, lignin and extractives in waste biomass to obtain biochars with high temperature between 140-220 °C (Liu et al., 2013; Tekin et al., 2014) and vary times, pressure approximate 10 mbar. It can be generate liquid (bio-oil), gaseous (mainly carbon dioxide), aqueous, and solid products (biochar) (Akhtar & Amin, 2011). In present most attention is paid to the liquid and gaseous products, but the bio-oil from hydrothermal carbonization cannot be used directly because it is

the high acidity, complex composition and viscosity. Compared to bio-oil and gaseous products, only a few investigations have been carried out on solid biochar. The biochar is generally produced as a byproduct from waste biomass and high hydrophobicity (Liu et al., 2013; Tekin et al., 2014).

Sawdust is a byproduct of sawmilling. It is a fine powder and toxic waste in factory. Moreover, it can be utilized for example Paul blakeney and fir trees that reacts with NaOH and Na_2CO_3 adsorption of copper (Cu) and zinc (Zn). Moreover, coconut trees that reacts with H_2SO_4 absorbs nickel (Ni) and mercury (Hg) (Ngah & Hanafiah, 2008). Bagasse is a similar fiber. It used in the biofuel or the paper industry. In this work, we study the effect of hydrothermal carbonization by varying temperature and time from sawdust and bagasse for carbon supporter.

Materials and methods

Materials

Sawdust and bagasse were selected as the representative waste biomass. The biomass was crushed to less than 5 mm and dried at 90 °C for 24 hr for hydrothermal carbonization process.

Preparation

The biochars from waste biomass (sawdust/bagasse) was prepared by around 30 g and 15 g was loaded with 120 ml and 60 ml deionized water into reactor for hydrothermal carbonization. This process was varying temperatures at 160 to 200 °C and times at 4 to 24 hr. After that the biochars were quickly cooled down at room temperature and dried at 90 °C for 24 hr.

Characterization

The morphology of biochars (sawdust and bagasse) were characterized by scanning electron microscope (SEM) on EVO® MA10. The functional group were determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) technique in the wave number range of 4000-400 cm^{-1} . The yield of biochars were calculated from weight loss of biochars under hydrothermal carbonization process compared with weight of raw biomass. Finally, the carbon content of biochars were investigated via CHN analyser.

Results and discussion

The Morphology of biochars under hydrothermal carbonization were characterized by SEM images. Figure 1 and Figure 2 show SEM images of sawdust biochar and bagasse biochar with different temperature from 160-200°C for 24 hr. Change in temperature were found to affect the morphology such as larger porous structure at increase temperature and time (Deng et al., 2016). This is because of increasing temperature and time in process will decompose the lignocellulose in biomass (Tekin et al., 2014). Cellulose and hemicellulose structures can be eliminated from the surface by hydrolysis reaction (Zhao et al., 2014; Kapu and Trajano, 2014) in hydrothermal process.

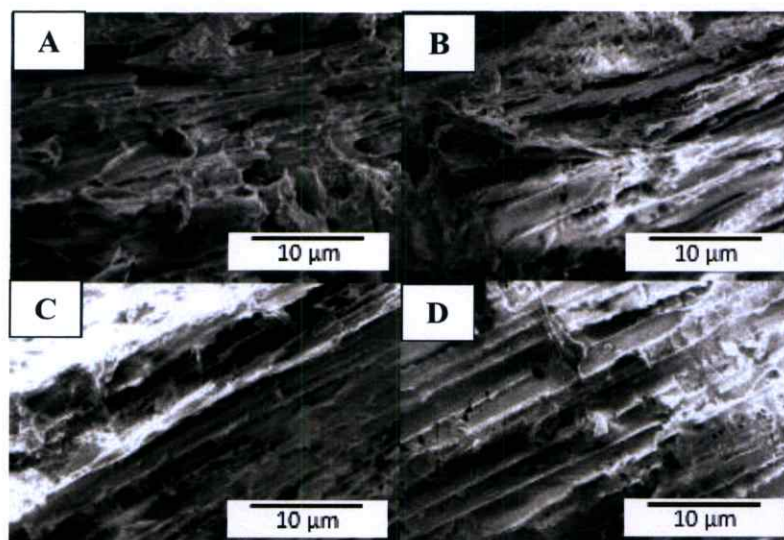


Figure 1. The biochars (sawdust) from hydrothermal carbonization conditions at (A) raw, (B) 160°C, (C) 180°C, and (D) 200°C for 24 hr.

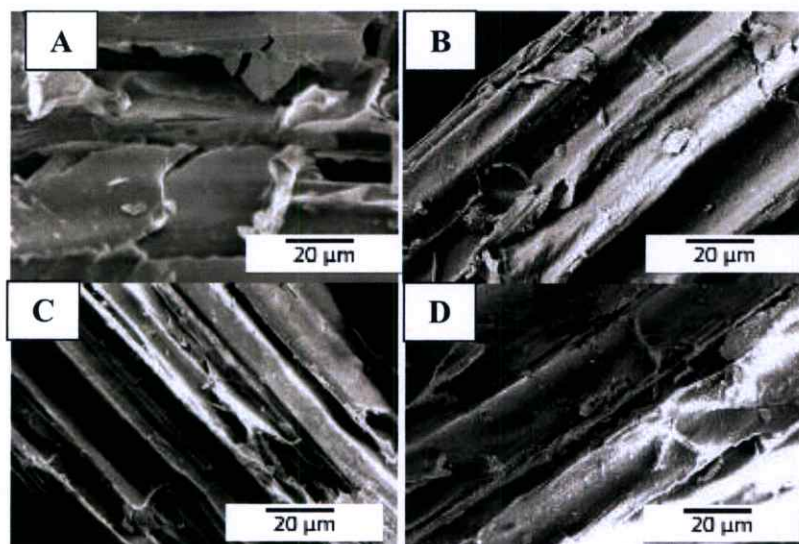


Figure 2. The biochars (bagasse) via hydrothermal carbonization conditions at (A) raw, (B) 160°C (C) 180°C, and (D) 200°C for 24hr.

The functional group in biochars were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Figure 3 show the functional group of sawdust and bagasse at different hydrothermal carbonization from 160-200°C for 24 hr. At 3680-3000 cm^{-1} was indicated to OH group of cellulose, hemicellulose and lignin. At 2917 cm^{-1} indicated to -CH alkane group of lignin peak. At 1715 cm^{-1} indicated to C=O group of hemicellulose. At 1634-1328 cm^{-1} indicated to lignin peak. At 1210-1080 cm^{-1} indicated to bending of C-O peak in hemicellulose. Increasing of time and temperature resulted in hydroxyl group, Lignin and C-O peak decreased. The hydroxyl group (-OH) of cellulose, hemicellulose and lignin were decreased with hydrothermal temperature due to deoxygenation and dehydration reaction. It can be eliminated O_2 and H_2O contents for biochar production. As a result biochars are increase hydrophobicity (Liu et al., 2013). Lignin peak at 1634-1328 cm^{-1} is slightly change from aromatization reaction because lignin consists of the most aromatic rings is high stability and degradation approximate 300°C. While bending of C-O peak of hemicellulose at 1210-1080 cm^{-1} was reduced dramatically due to hemicellulose is less stable than lignin. Moreover, the C-O peak component are depend on the type of biomass.

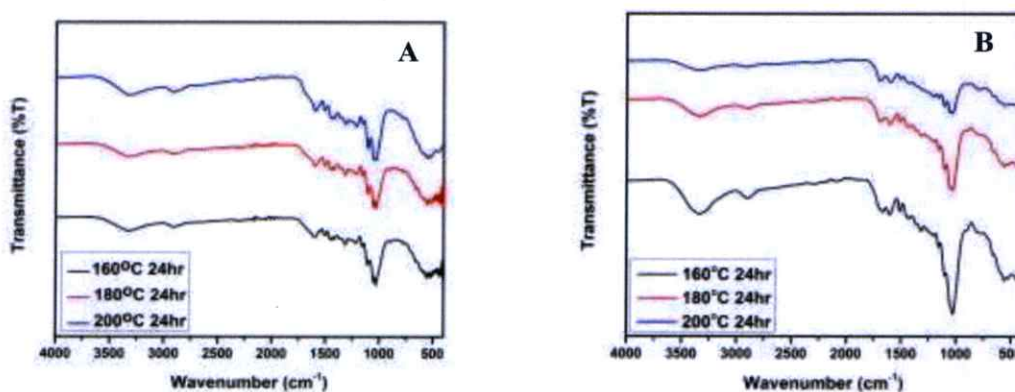


Figure 3. FT-IR spectrum after hydrothermal carbonization conditions by vary times and temperatures (A) sawdust and (B) bagasse.

The biochars yield from sawdust and bagasse in Figure 4 were slightly decreased with increasing of hydrothermal carbonization temperature from 160 to 200 °C and time from 4 to 24 hr. Due to cellulose and hemicellulose contents in lignocellulose were decomposed and eliminated during hydrothermal carbonization by hydrolysis reaction. Hydrolysis can be destroyed structure and chemical composition of cellulose and hemicellulose (polymer structure) to monomer structure (Zhao et al., 2014; Kapa & Trajano, 2014). Furthermore, the loss yields from biochars with hydrolysis reaction can be converted to solid liquid and gas (Tekin et al., 2014).

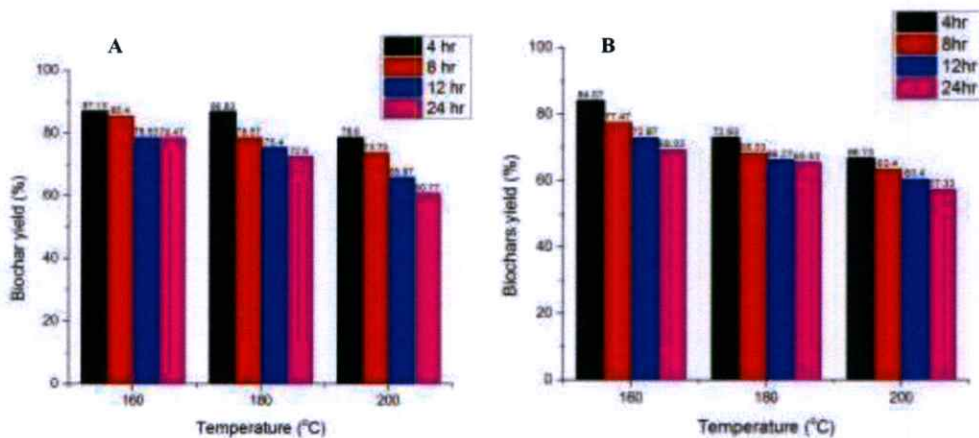


Figure 4. Yield of biochars from hydrothermal carbonization with different temperature and time (A) sawdust and (B) bagasse.

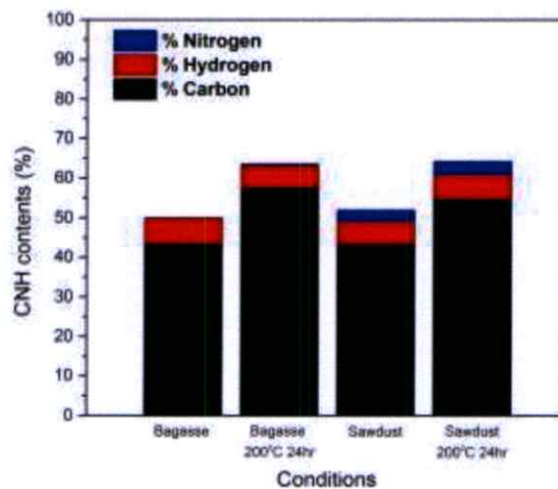


Figure 5. CHN elemental analyzer of biochars with hydrothermal carbonization.

The CHN element of biochars were reported about increasing carbon content via using hydrothermal carbonization. In Figure 5, carbon content of bagasse conditions (raw and 200 °C 24 hr) were 43.35% and 57.53%, respectively while sawdust conditions were 43.23% and 54.65%, respectively. Increasing carbon content is due to the different chemical composition of sawdust and bagasse also cellulose, hemicellulose and lignin (Garrote et al., 1999).

Conclusion

Biochars from using sawdust and bagasse have been successfully produced with hydrothermal carbonization process. Yield of biochars under hydrothermal carbonization were decreased due to cellulose and hemicellulose in lignocellulose were almost totally decomposed with increasing temperature and time. Deoxygenation and dehydration reaction causes biochars to have hydroxyl group decreased. But lignin content has slightly changed because the temperature is too low. Finally,



the optimum conditions from hydrothermal carbonization is bagasse 200°C for 24 hr because it is the less hydroxyl group, C-O peak of hemicellulose and carbon content.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Research and Researcher for Industry (RRI), The Thailand Research Fund (TRF) and also thankful to Nanoporous Materials Research Laboratory at College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their supporting.

References

- [1] Akhtar, J. & Amin, N. A. S. (2011). A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1615-1624.
- [2] Deng, J., Xiong, T., Wang, H., Zheng, A. & Wang, Y. (2016). Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the structure and morphology of porous carbons. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(7), 3750-3756.
- [3] Garrote, G., Dominguez, H. & Parajo, J. C. (1999). Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *European Journal of Wood and Wood Products*, 57(3), 191-202.
- [4] Haykırı-Açma, H. (2003). Combustion characteristics of different biomass materials. *Energy Conversion and Management*, 44(1), 155-162.
- [5] Sella Kapu, N. & Trajano, H. L. (2014). Review of hemicellulose hydrolysis in softwoods and bamboo. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 8(6), 857-870.
- [6] Khan, A. A., De Jong, W., Jansens, P. J. & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies. *Fuel processing technology*, 90(1), 21-50.
- [7] Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S. K. & Balasubramanian, R. (2013). Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103, 943-949.
- [8] Ngah, W. W. & Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*, 99(10), 3935-3948.
- [9] Tekin, K., Karagöz, S. & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and sustainable Energy reviews*, 40, 673-687.
- [10] Zhao, Y., Lu, W., Chen, J., Zhang, X. & Wang, H. (2014). Research progress on hydrothermal dissolution and hydrolysis of lignocellulose and lignocellulosic waste. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 8(2), 151-161.

Effect of Molybdenum disulfide (MoS₂) on carbon support from sawdust via hydrothermal carbonization for jatropha oil residue upgrading

Peerawith Sumtong¹, Vituruch Goodwin², Nuwong Chollacoop² and Apiluck Eia-dua^{1*}

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

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

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

Abstract:

The oxygenated compounds in jatropha oil residue has been improved upgraded by using molybdenum disulfide (MoS₂) catalyst on carbon support from sawdust obtained via hydrothermal carbonization and pyrolysis processes. The lignocellulosic biomass composed of cellulose, hemicellulose and lignin from sawdust were hydrothermally carbonized between 160 - 200°C for 24 hr. The MoS₂ catalyst was prepared with mixing between thiourea and ammonium molybdate tetrahydrate and impregnated on carbon supported materials. The lignocellulosic structure were decomposed at temperature higher than 180°C from hydrothermal carbonization and pyrolysis. These processes decrease cellulose, hemicellulose and lignin in carbon support with increasing of temperature and time of hydrothermal carbonization. Jatropha oil residue was upgraded via catalytic deoxygenation to decrease oxygenated compounds using MoS₂ on carbon support carbonized at 200°C. The upgrading process was performed using pyrolyzer gas chromatography mass spectroscopy (Py-GC/MS). It showed that the MoS₂ on carbon support carbonized at 200°C can deoxygenate oxygenated compounds in jatropha oil residue more than carbon support carbonized at other conditions.

1. Introduction

At present, the problem of energy shortages from fossil results in demand for renewable energy such as bio-oil. Jatropha bio-oil is generated from jatropha oil residue by fast pyrolysis process at high temperature rapidly and give bio-oil yield more than 75%¹. However, the chemical properties of jatropha bio-oil is less stable than petroleum fuel because it has high oxygen content, viscosity and acidity.² Hydrodeoxygenation (HDO)³ is the process of removal oxygen atoms in a form of water molecules which improves chemical stability of jatropha bio-oil. The molybdenum disulfide (MoS₂) catalyst was used in hydrodeoxygenation process due to its activity and cost effectiveness, most

often supported on γ -Al₂O₃ but this support material is highly acid and accelerates coking reaction.⁴ The carbon support from natural materials are good candidates as catalyst support due to their diverse porous structure, good resistance to acid, abundant source, low cost and no coking. Sawdust is a by-product of sawing which is a fine wood powder. Sawdust contains mostly organic compounds including cellulose, hemicellulose and lignin that contains polyphenols. For example, sawdust from pines and fir trees reacted with sodium hydroxide and sodium carbonate was used to absorb copper and zinc. Sawdust from coconut trees was converted by hydrothermal carbonization and reacted with sulfuric acid to absorb nickel and

mercury.⁵ Hydrothermal carbonization (HTC) is a thermochemical conversion process with temperature, pressure and duration time range from 160 to 250°C in close system. Hydrothermal carbonization converts lignocellulosic biomass including cellulose, hemicellulose and lignin to producing carbon support materials by hydrolysis and dehydration reaction.^{6,7} The lignocellulosic structure in biomass was removed and gave porosity on carbon materials. In this research, sawdust from wood furniture was synthesized into carbon support materials by hydrothermal carbonization at 160-200°C. The MoS₂ catalyst for jatropha oil residue upgrading was prepared by loading MoS₂ on carbon support materials via impregnation and pyrolysis technique at 300-500°C in N₂ atmosphere.

2. Materials and Methods

2.1 Sawdust pre-treatment

Sawdust from wood furniture was milled and dried at 90°C for 24 hr. Mixing 30 g of sawdust with 120 ml of deionized water (water to biomass ratios of 4:1) and loaded into reactor for HTC. The temperature for sawdust treatment was set at 200°C for 24 hr. The reactor was quenching in water to stop the reaction immediately then the products were dried at 90°C for 24 hr.

2.2 Catalyst preparation

Molybdenum disulfide catalyst was prepared by mixing between 40 mmol of thiourea (CH₄N₂S) and 1 mmol in deionized water of ammonium molybdate tetrahydrate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O). The precursor catalyst was loaded on carbon support materials by impregnation process at 80°C and dried at 90°C for 24 hr. MoS₂ was formed with pyrolysis at 300-500°C for 2 hr under N₂ atmosphere.

2.3 Measurement

The morphology of carbon support by hydrothermal carbonization (HTC) and

pyrolysis were characterized by scanning electron microscope (SEM) and the functional group in lignocellulosic under HTC treatment were investigated by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Finally, jatropha oil residue upgrading were analyzed oxygenated, fatty acid and hydrocarbon compounds by pyrolyzer gas chromatography mass spectroscopy (Py-GC/MS).

3. Results & Discussion

3.1 Hydrothermal carbonization and pyrolysis of carbon support material

Figure.1 shows the functional group from FT-IR analysis of sawdust under hydrothermal carbonization. At 3350 cm⁻¹ indicates OH stretch in cellulose, hemicellulose and lignin. At 2922 cm⁻¹ indicates CH stretch in cellulose. At 1634-1328 cm⁻¹ indicates C=C aromatic and CH₂ bending of lignin. At 1200-950 cm⁻¹ indicates C-O stretch in hemicellulose. At 900-700 cm⁻¹ indicates CH bending. The C-O peak has been decreased and disappeared in pyrolysis under N₂ air by using high temperature. Decreasing of OH and C-O peak show that hemicellulose in lignocellulosic has been decomposed with hydrolysis and dehydration reaction in HTC reaction over than 180°C. At C=C aromatic and CH₂ bending peaks has been changed slightly because both peaks are lignin structures and high stability.

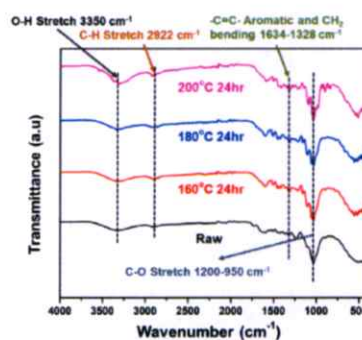


Figure 1. FTIR Analysis of sawdust after hydrothermal carbonization at 160, 180 and 200°C for 24hr

Figure.2 shows the functional group from FT-IR analysis of sawdust under pyrolysis process. At 3350 cm^{-1} indicates OH stretch in cellulose, hemicellulose and lignin. At 2922 cm^{-1} indicates CH stretch in cellulose. At $1634\text{-}1328\text{ cm}^{-1}$ indicates C=C aromatic and CH_2 bending of lignin. At $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ indicates C-O stretch in hemicellulose. At $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ indicates CH bending. The C-O, C=C, CH_2 bending, CH stretch and OH stretch peak has been decreased dramatically in pyrolysis under N_2 air by using high temperature. Decreasing of all peaks show that increasing of carbon content and porosity on sawdust from decompose of lignocellulosic structure in pyrolysis process.

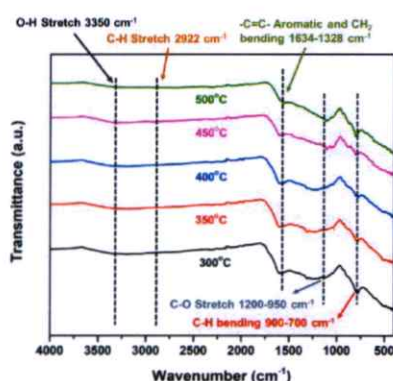


Figure 2. FTIR Analysis of sawdust after hydrothermal carbonization at 200°C for 24hr and pyrolysis at different temperature for 2hr

Figure.3 shows the morphology of catalyst from hydrothermal carbonization and pyrolysis process. The lignocellulosic structure was decomposed by increasing of temperature in HTC and pyrolysis reaction. The MoS_2 particle has been appeared on the surface of carbon support materials. SEM micrograph reveals that the average particle size measure by ImageJ software are $2.73, 2.77, 2.79, 2.22$ and $1.28\ \mu\text{m}$ in A, B, C, D and E image, respectively. The MoS_2 particle size was decreased due the increasing of temperature in pyrolysis reaction. in Table.1

Table.1 Percentage of Molybdenum (Mo) and Sulfur (S) in MoS_2 on carbon support materials

Pyrolysis	Mo (%wt)	S (%wt)
300°C	3.04	2.45
350°C	5.77	1.67
400°C	7.54	2.64
450°C	7.52	2.77
500°C	8.22	3.89

Table.1 indicate that the increasing percentage of molybdenum and sulfur in MoS_2 at high temperature in pyrolysis reaction. Increasing of pyrolysis temperature results in more dispersion of the particles on the surface because the carbon support is high porosity from decomposing of lignocellulosic in pyrolysis reaction

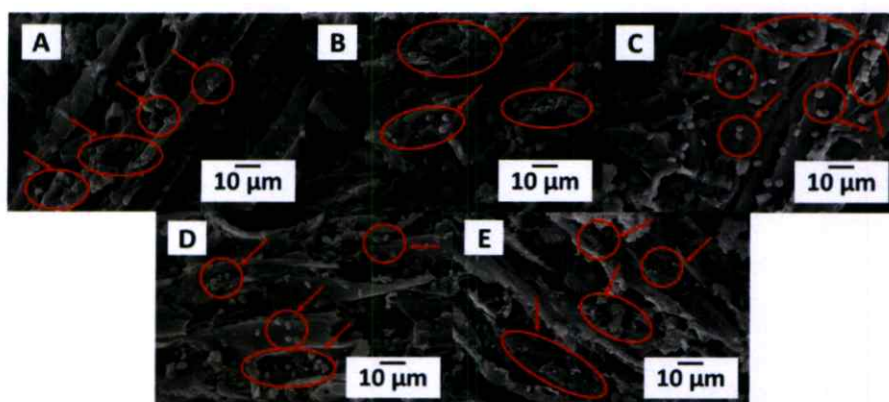


Figure 3. SEM image (1000X) of catalyst on sawdust from hydrothermal carbonization at 200°C for 24 hr and pyrolysis under N_2 atmosphere for 2 hr (A) 300°C (B) 350°C (C) 400°C (D) 450°C and (E) 500°C

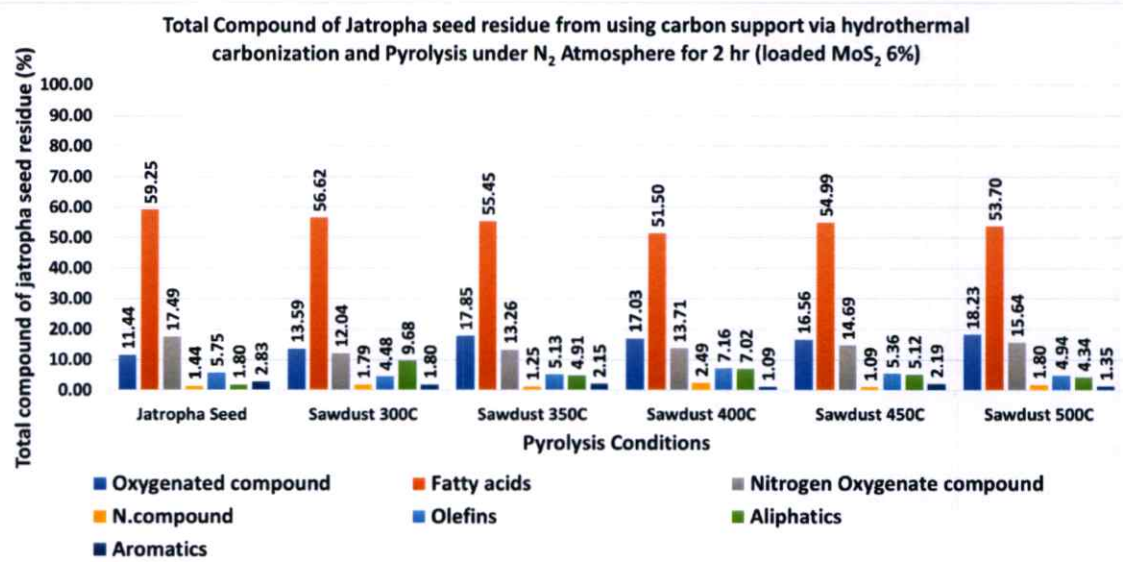


Figure 4. The total compound of jatropha oil residue by using MoS₂ catalyst (loaded on carbon support) from pyrolysis under N₂ atmosphere for 2 hr

3.2 Jatropha oil residue upgrading

Figure.4 shows the organic compounds in jatropha oil residue after catalytic pyrolysis using MoS₂ (loaded on carbon support) by pyrolyzer gas chromatography mass spectroscopy (Py-GC/MS). The total oxygenated compound including fatty acid, ketone, alcohol, aldehyde, and nitrogen oxygenated compounds in jatropha oil residue upgrading were decreased by using MoS₂ loaded on carbon support. In contrast, the total hydrocarbon compounds including aliphatics, olefins and aromatics were increased. As a result, sawdust pyrolyzed at 400°C can reduce fatty acid compounds about 8%. Decreasing of the total oxygenated compound indicate that the hydrodeoxygenation reaction between MoS₂ catalyst. Molybdenum disulfide remove oxygen molecule in total oxygenated compound with hydrogenation and hydrogenolysis in hydrodeoxygenation reaction. As a result, hydrocarbon compound (aliphatics, olefins and aromatic) has been increased and the quality of jatropha oil is high stability.

4. Conclusion

The MoS₂ catalysts have been successfully synthesized and loaded on carbon support materials from sawdust via hydrothermal carbonization and pyrolysis reaction. Fatty acid compounds in jatropha oil residue were transformed to hydrocarbons via catalytic pyrolysis using MoS₂ catalyst supported on carbon. Approximately 8% of fatty acid compounds were reduced after catalytic pyrolysis process compare to 59.25% of fatty acid compounds in the original jatropha oil residue.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Research and Researcher for Industry (RRi), The Thailand Research Fund (TRF) and thankful to Nanoporous Research Laboratory at College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for their supporting.

References

1. Bridgwater, A.V.; *biomass and bio energy*. **2012**, *38*, 68-94.
2. Sabzoi, N.; Humair, A.; Griffina, G.J.; Mubarak, N.M.; Abdul, W.; Rashid, A.; Shaukat, A.; Brahim, S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**, *87*, 1289-1299.

3. Yaseen, E.; Charles, A. M.; Anna, L.; Akwasi, A.B. *Fuel Processing Technology*. 2014, *123*, 11-18.
4. Vorranutch, I.; Chalita, R.; Masaki, O.; Kajornsak, F. *Catalysis Communications*. **2015**, *68*, 31-35.
5. Ngah, W.S.; Hanafiah, M.A.K.M. *Bioresource Technology*. **2008**, *99*, 3935-3948.
6. Zhengang, L.; Augustine, Q.; Kent Hoekman, S.; Balasubramanian, R. *Fuel*. **2013**, *103*, 943-949.
7. Lu, W.; Marta, S.; Antonio, B. F.; Robert, M.; Gleb, Y. *Advanced energy materials*. 2011, *1*, 356-361.

Influence of Molybdenum Disulfide (MoS₂) Catalyst on Carbon from Sugarcane Bagasse Via Hydrothermal Carbonization for Jatropha Oil Residue Upgrading

Peerawith Sumtong^a, Vituruch Goodwin^b, Nuwong Collacoop^b, Masayoshi Fuji^c, Apiluck Eiad-ua^{a,*}

^a College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok, 10520 Thailand

^b National Metal and Materials Technology (MTEC) 114 Thailand Science Park (TSP), Phahonyothin Road, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathumthani, 12120 Thailand

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

Received 11 May 2018; Revised 30 August 2018; Accepted 11 September 2018

Abstract

Molybdenum disulfide (MoS₂) catalyst has been successfully synthesized for carbon support from lignocellulosic in sugarcane bagasse using hydrothermal carbonization and calcination techniques. The hydrothermal carbonization of lignocellulosic material into carbon support was studied between 160 to 200 °C for 24 h. The MoS₂ precursor is prepared by mixing thiourea and ammonium molybdate tetrahydrate then impregnate on carbon support. Surface area and carbon content from lignocellulosic structure as hemicellulose and cellulose were improved at high temperature via hydrothermal carbonization and calcination. The hydrodeoxygenation reaction in molybdenum disulfide catalytic upgrading was studied oxygenated compounds in jatropha oil residue using pyrolyzer gas chromatography mass spectroscopy (Py-GC/MS). It showed that the molybdenum disulfide on carbon support from sugarcane bagasse prepared at 200 °C for 24 h can reduce oxygenated compounds in jatropha oil residue.

KEYWORDS: Molybdenum disulfide; Hydrothermal carbonization; Sugarcane bagasse; Pyrolysis

* Corresponding authors; e-mail: apiluck.ei@kmitl.ac.th

Introduction

At present, renewable energy sources such as biofuels are more important from the shortage of energy sources such as fossil fuel and environmental pollution awareness. Bio-oil can be extracted from lignocellulosic structure in biomass by fast pyrolysis process at high temperature rapidly and give bio-oil yield approximately 75% [1]. The bio-oil characteristics are dark brown, high viscosity and contained many complex elements from biomass materials. Jatropha oil is a kind of biofuel that can be extracted from jatropha seed residue [2]. There is a tendency to utilize bio-oil in place of biodiesel because the heating value is similarly. However, utilization of bio-oil in engine directly is not suitable due to its high acidity and oxygen content [3 – 4]. Hydrodeoxygenation (HDO) is the process of removal oxygen atoms in a form of water molecules using metal catalyst, hydrogen in pressure range of

2 – 10 MPa and temperature between 300 – 450 °C which improves chemical stability of bio-oil [5–6]. The molybdenum disulfide (MoS₂) is a metal catalyst used in industrial applications for improvement of bio-oil via hydrodeoxygenation reaction because of its high activity and low cost. The molybdenum disulfide (MoS₂) catalyst is most often supported on γ -Al₂O₃. This support has high surface area and strong bonding from Al-O but the disadvantage is high acidity and coking reaction which result in reduced efficiency in hydrodeoxygenation [6 – 7]. The carbon support from biomass are good candidates as catalyst support due to its diverse porous characteristic, high resistance to acid, abundant sources and no coking reaction in hydrodeoxygenation. Sugarcane bagasse is a by-product agricultural waste from sugarcane extraction. It contains mostly lignocellulosic compound including cellulose, hemicellulose, lignin and extractives that contain polyphenol. Sugarcane bagasse can be used in

paper production, wood furniture and support for metal catalyst. For example, sugarcane bagasse was used to synthesis magnetic carbon composites for absorption of tetracycline by hydrothermal carbonization [8]. Hydrothermal carbonization (HTC) is a thermochemical conversion process using temperature between 160 – 250 °C, and pressure at 4 – 22 MPa in closed-system. This process converts lignocellulosic structure with hydrolysis and dehydration reactions to produce carbon support [9 – 10]. The lignocellulosic as cellulose and hemicellulose were changed to monomer-chains and gave porous structure on carbon support. In this research, sugarcane bagasse was synthesized into carbon support by hydrothermal carbonization using temperature between 160 – 200 °C. Molybdenum disulfide catalyst was used for jatropa oil residue upgrading. The catalyst was prepared by loading MoS₂ on carbon support via impregnation and pyrolysis at 300 – 500 °C under N₂ atmosphere.

Materials and Methods

Sugarcane bagasse was milled and dried at 90 °C for 24 h. 30 g of sugarcane bagasse was mixed with 120 ml of deionized water (water to biomass

ratios of 4:1) and loaded into reactor for HTC. The temperature for sugarcane bagasse treatment was applied at 160 – 200 °C for 4 – 24 h. After HTC, the reactor was quenched in water to stop the reaction immediately then the products were dried at 90 °C for 24 h. Molybdenum disulfide catalyst was prepared by mixing 40 mmol of thiourea (CH₄N₂S) and 1 mmol of ammonium molybdate tetrahydrate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) in deionized water. The precursor catalyst was loaded on carbon support materials by impregnation process at 80 °C and dried at 90 °C for 24 h. MoS₂ was formed with pyrolysis at 300 – 500 °C for 2 h under N₂ atmosphere heating rate 10 °C min⁻¹. The morphology of carbon support by hydrothermal carbonization (HTC) and pyrolysis were characterized by scanning electron microscope; SEM (EVO@MA10) and the functional group in lignocellulosic under HTC treatment were investigated by fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR (Perkin Elmer UATR Two). Finally, jatropa oil residue upgrading products were analyzed for oxygenated, fatty acid and hydrocarbon compounds by pyrolyzer gas chromatography mass spectroscopy; Py-GC/MS (Shinmadzu GCMS-QP2010 Plus) and pyrolyzer (Py-2020).

Results and Discussion

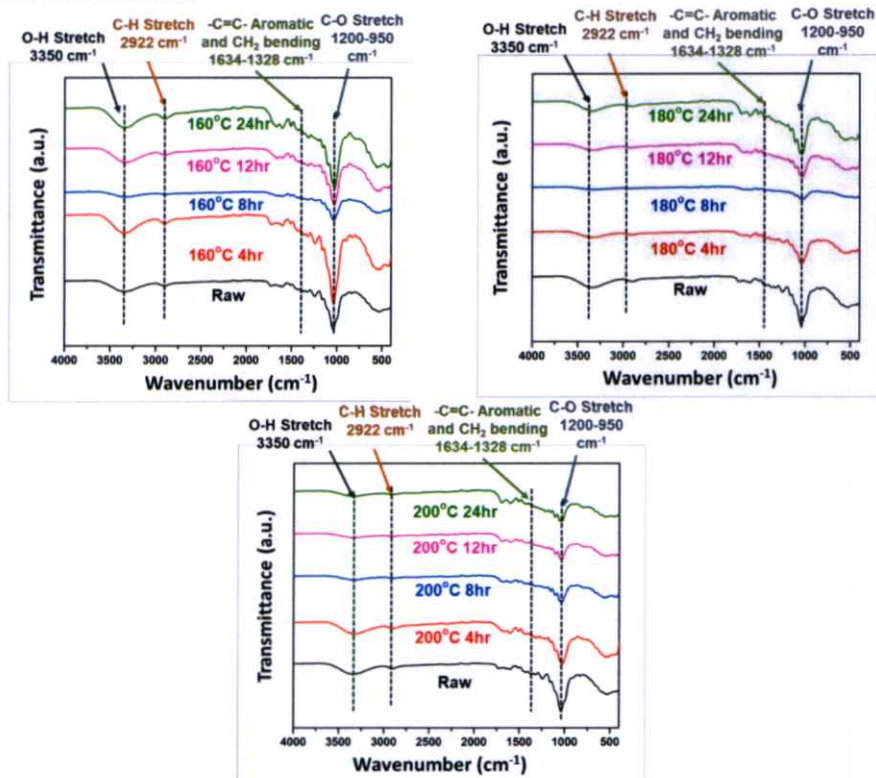


Fig. 1 FTIR Analysis of sugarcane bagasse after hydrothermal carbonization at 160, 180 and 200 °C for 4, 8, 12 and 24 h

Fig. 1 shows the functional group from FT-IR analysis of sugarcane bagasse under hydrothermal carbonization. At 3350 cm^{-1} indicates OH stretch peak in cellulose, hemicellulose and lignin. At 2922 cm^{-1} indicates CH stretch peak in cellulose. At $1634 - 1328\text{ cm}^{-1}$ indicates C=C aromatic and CH_2 bending peak of lignin. At $1200 - 950\text{ cm}^{-1}$ indicates C-O stretch peak in hemicellulose. At $900 - 700\text{ cm}^{-1}$ indicates CH bending peak. The OH and C-O stretch at $160\text{ }^\circ\text{C}$ has been slightly

changed because HTC temperature is too low for decomposition. At $180\text{ }^\circ\text{C}$, The C-O and OH peak has been decreased and reduced dramatically at $200\text{ }^\circ\text{C}$. Decreasing of OH and C-O peak show that hemicellulose in lignocellulosic has been decomposed with hydrolysis and dehydration reaction in HTC reaction. At C=C aromatic and CH_2 bending peaks has been slightly changed because both peaks are lignin structures and high stability.

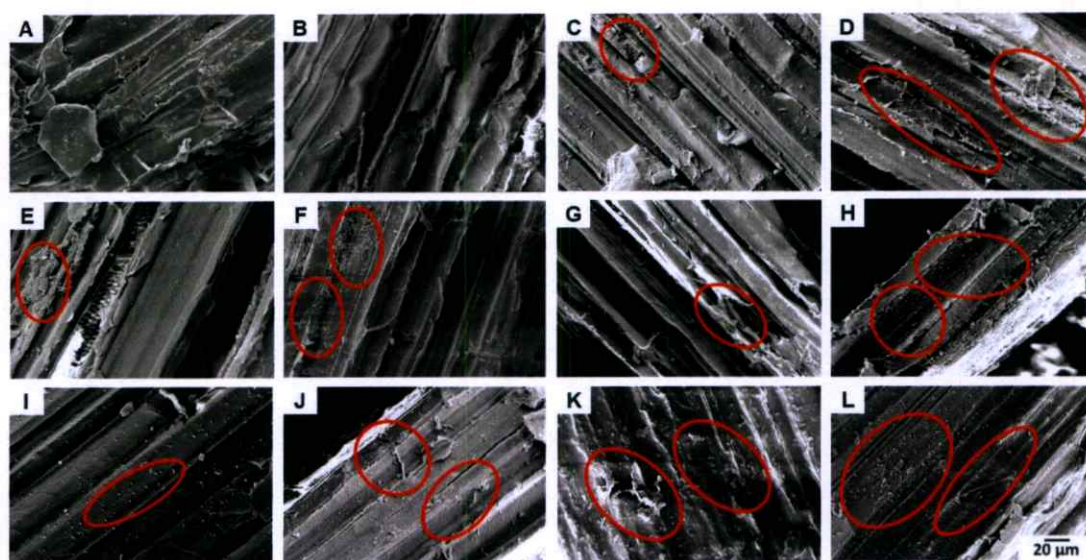


Fig. 2 SEM image (500X) of catalyst on sugarcane bagasse from hydrothermal carbonization

(A) $160\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h, (B) $160\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 h, (C) $160\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h, (D) $160\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h

(E) $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h, (F) $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 h, (G) $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h, (H) $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h

(I) $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h, (J) $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 h, (K) $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h, (L) $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h

Fig. 2 indicates the morphology of sugarcane bagasse after hydrothermal carbonization. Lignocellulosic as cellulose and hemicellulose were decomposed due to increasing of HTC temperature and duration time. Decomposition of lignocellulosic in sugarcane bagasse indicate that the particle on biochar surface. It is caused by hydrolysis and dehydration reaction in HTC with lignocellulosic. β -1,4 glycosidic bond in hemicellulose and cellulose will change into a monomer structure such as mannose, galactose, glucose and xylose [4].

Fig. 3 shows the percentage yield of biochars from sugarcane bagasse after hydrothermal carbonization. Increasing of HTC temperature and reaction time resulted in biochars yield decreases and yields approximately 57% at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h.

The mass yield was changed from solid to liquid and gas phase. Liquid phase consists of glucose, mannose, sucrose etc. was produced by hydrolysis process of cellulose and hemicellulose of sugarcane bagasse in hydrothermal carbonization process [4]. The amount of liquid and gas phase that will change depends on the temperature and duration time in hydrothermal carbonization.

Fig. 4 indicates the functional group from FT-IR analysis of sugarcane bagasse under pyrolysis process. At 3350 cm^{-1} shows OH stretch peak in cellulose, hemicellulose and lignin. At 2922 cm^{-1} shows CH stretch peak in cellulose. At $1634 - 1328\text{ cm}^{-1}$ shows C=C aromatic and CH_2 bending peak of lignin. At $1,200 - 950\text{ cm}^{-1}$ shows C-O stretch in hemicellulose. At $900 - 700\text{ cm}^{-1}$

shows CH bending peak. At 470 cm^{-1} shows Mo-S peak of MoS_2 . The C-O, C=C aromatic and CH_2 bending has been decreased dramatically. While, CH stretch and OH stretch peak has been disappeared in pyrolysis under N_2 atmosphere by using high temperature. Decreasing of all peaks show that increasing of carbon content and porosity on sugarcane bagasse from decompose of lignocellulosic structure in pyrolysis process.

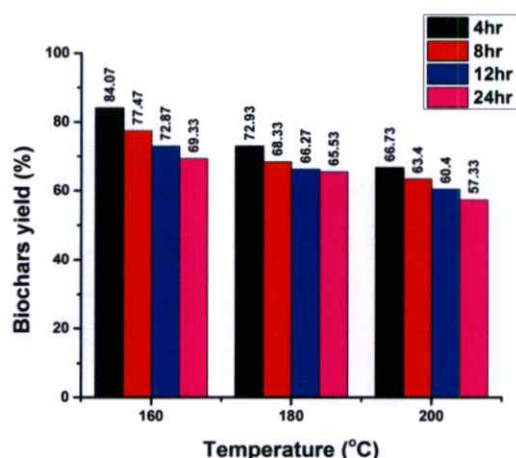


Fig. 3 The percentage yield of biochars from sugarcane bagasse with hydrothermal carbonization

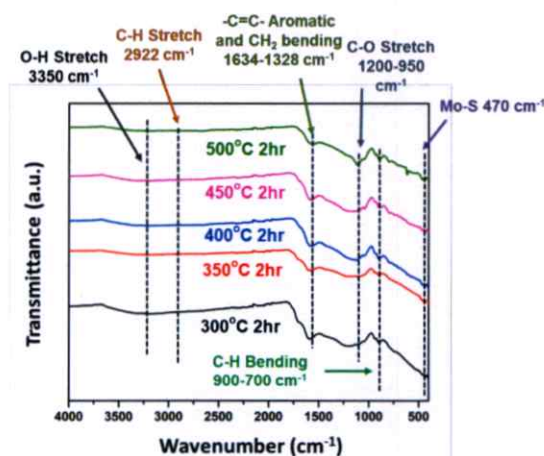


Fig. 4 FTIR Analysis of sugarcane bagasse after hydrothermal carbonization at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h and pyrolysis at different temperature for 2 h

Fig.5 shows the morphology of catalyst and carbon support from hydrothermal carbonization and calcination. The lignocellulosic in carbon support has been decomposed dramatically at high temperature and molybdenum salt on surface changed to molybdenum disulfide particle. The MoS_2 particle has been appeared on the surface of carbon support materials and particle size decrease at high temperature. SEM

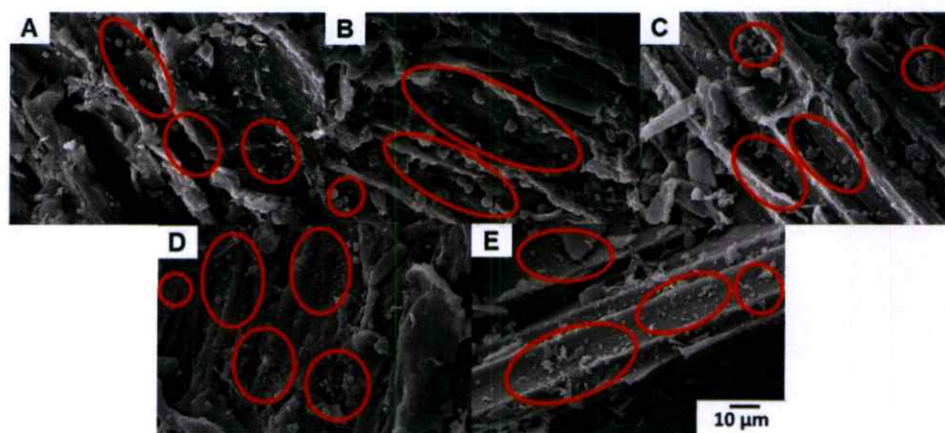


Fig. 5 SEM image (1000X) of catalyst on sugarcane bagasse from hydrothermal carbonization at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h and pyrolysis under N_2 atmosphere for 2 h (A) $300\text{ }^\circ\text{C}$ (B) $350\text{ }^\circ\text{C}$ (C) $400\text{ }^\circ\text{C}$ (D) $450\text{ }^\circ\text{C}$ and (E) $500\text{ }^\circ\text{C}$

micrograph reveals that the average particle size measure by ImageJ software are 2.70, 2.79, 2.68, 2.24 and $1.25\text{ }\mu\text{m}$ in A, B, C, D and E image, respectively. The MoS_2 particle size depend on increasing of temperature and heating rate in calcination. At calcination temperature, cellulose and hemicellulose has been eliminated while the highly stable structure of lignin begins to decompose range of $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Table 1 shows the increasing percentage of molybdenum and sulfur in MoS_2 as temperature is increased in pyrolysis process. Increasing of pyrolysis temperature results in higher dispersion of the MoS_2 particles because the carbon support is high in porosity from decomposition of lignocellulosic in pyrolysis process. Increasing dispersion of the particle indicates that carbon support from sugarcane bagasse has high surface area.

Table 1 Shows percentage of Molybdenum (Mo) and Sulfur (S) in MoS₂ on sugarcane carbon support

Pyrolysis	Mo (%wt)	S (%wt)
300 °C	3.10	2.39
350 °C	5.65	1.73
400 °C	7.44	2.69
450 °C	7.58	2.80
500 °C	8.15	3.78

Fig. 6 shows the organic compounds in jatropha oil residue after catalytic pyrolysis using MoS₂ (loaded on carbon support from using sugarcane bagasse) by pyrolyzer gas chromatography mass spectroscopy (Py-GC/MS). The total oxygenated compounds including fatty acid, ketone, alcohol, aldehyde, and nitrogen oxygenated compounds were reduced by using MoS₂ loaded on carbon support. While the total

hydrocarbon compounds including aliphatic, olefins and aromatics ring were increased. Catalyst on carbon support pyrolyzed at 400 °C reduces fatty acid compounds about 14% compared with jatropha seed (raw). Decreasing of the total oxygenated compounds (fatty acid and oxygenated) indicates the hydrodeoxygenation reaction by MoS₂ catalyst on carbon support. Molybdenum disulfide removes oxygen molecules in oxygenated compounds via hydrogenation and hydrogenolysis in hydrodeoxygenation reaction. As a result, hydrocarbon compounds (aliphatic, olefins and aromatic) increased and the quality of jatropha bio-oil is improved. MoS₂ catalyst structure including the Mo-S like a sandwich planar can assist reaction between the hydrogen molecule and oxygenated compound via sulfur vacancies. After that, hydrogen molecule on MoS₂ will react with the oxygenated compound through hydrogenation process and remove H₂O by hydrogenolysis reaction, respectively [6 – 7]. As a result, hydrocarbon compounds (aliphatic, olefins and aromatic) are increased and the quality of jatropha oil is improved.

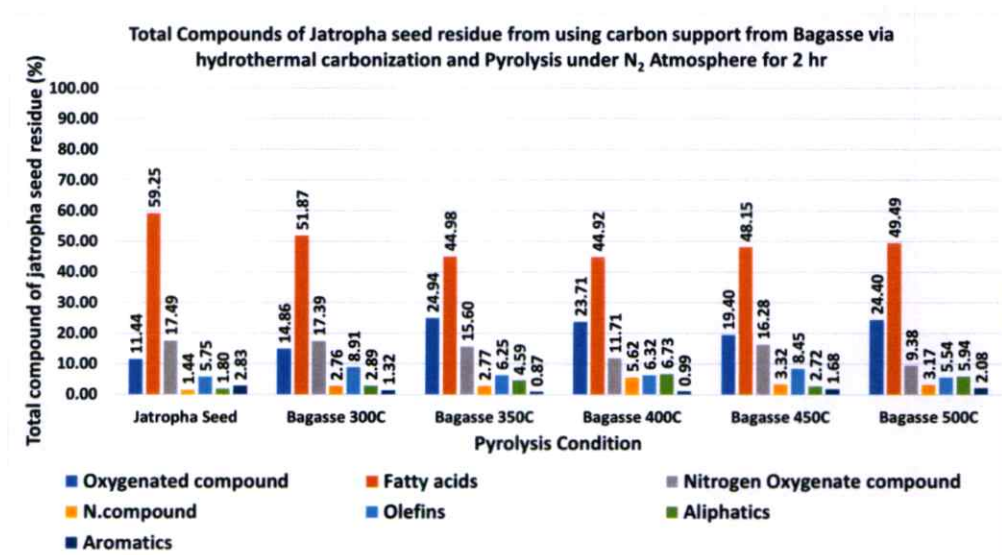


Fig. 6 The total compound of jatropha oil residue by using MoS₂ catalyst (loaded on carbon support) from pyrolysis under N₂ atmosphere for 2 h

Conclusion

The MoS₂ catalysts have been successfully synthesized and loaded on carbon support from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization and pyrolysis process. Fatty acid compounds in jatropha oil residue were changed to hydrocarbon compounds using MoS₂ catalyst supported on carbon support at 400 °C via hydrodeoxygenation reaction. Approximately 14% of fatty acid

compounds were reduced after catalytic pyrolysis process compared to the original jatropha oil residue.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Research and Researcher for Industry (RRi), The Thailand Research Fund (TRF), Nanoporous

Research Laboratory at College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and thankful to Renewable Energy Laboratory, MTEC for their supporting.

References

- [1] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass. Bioenerg.* 38 (2012) 68 – 94.
- [2] M. Min Aung, Z. Yaakob, S. Kamarudin L. Chuah Abdullah, Synthesis and characterization of Jatropha (*Jatropha curcas* L.) oil-based polyurethane wood adhesive, *Ind. Crop. Prod.* 60 (2014) 177 – 185.
- [3] Z. Si, X. Zhang, C. Wang, L. Ma, R. Dong, An overview on catalytic hydrodeoxygenation of pyrolysis oil and its model compounds, *Catalysts.* 7 (2017) 169.
- [4] S. Nizamuddin, H. Ahmed Baloch, G.J. Griffin, N.M. Mubarak, A. Waheed Bhutto, R. Abrod, S. Ali Mazari, B. Si Alie, An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 73 (2017) 1289 – 1299.
- [5] Y. Elkasabi, C.A. Mullen, A.L.M.T. Pighinelli, A.A. Boateng, Hydrodeoxygenation of fast pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts, *Fuel Process. Technol.* 123 (2014) 11 – 18.
- [6] Z. He, X. Wang, Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading, *Catalysis Sust. Energ.* (2013) 28 – 52.
- [7] V. Itthibenchapong, C. Ratanatawanate, M. Oura, K. Faungnawakij, A facile and low-cost synthesis of MoS₂ for hydrodeoxygenation of phenol, *Catalysis Commun.* 68 (2015) 31 – 35.
- [8] N. Rattanachueskul, A. Saning, S. Kaowphong, N. Chumha, L. Chuenchom, Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process, *Bioresource Technol.* 226 (2017) 164 – 172.
- [9] Z. Liu, A. Quek, S. Kent Hoekman, R. Balasubramanian, Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization, *Fuel.* 103 (2013) 943 – 949.
- [10] M. Knez Hrnčić, G. Kravanja and Z. Knez, Hydrothermal treatment of biomass for energy and chemicals, *Energy.* 116 (2016) 1312 – 1322.

Effect of Mixing of Carbon Support from Sawdust and Sugarcane Bagasse by Hydrothermal Carbonization for Synthesis of Molybdenum Disulfide (MoS₂) Catalyst

Peerawith Sumtong^{1,a}, Vituruch Goodwin^{2,b}, Nuwong Chollacoop^{2,c} and Apiluck Eiad-ua^{1,d}

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

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

^ap.sumtong@gmail.com, ^bviturucg@mtec.or.th, ^cnuwongc@mtec.or.th, ^dapiluck.ei@kmitl.ac.th

Keywords: Sawdust, Sugarcane bagasse, Hydrothermal carbonization, Calcination, Carbon Support, Molybdenum disulfide catalyst

Abstract. Molybdenum disulfide (MoS₂) catalyst on carbon support from varying ratio of sawdust and sugarcane bagasse has been successfully synthesized by hydrothermal carbonization and calcination process. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic structure into carbon support is investigated at 200 °C for 24 hr and calcination at 600 °C for 2 hr. The precursor of MoS₂ catalyst is prepared using thiourea (CH₄N₂S) and ammonium molybdate tetrahydrate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O) loaded on carbon support. The lignocellulosic structure as hemicellulose and cellulose is changed at high temperature via hydrothermal carbonization and calcination. The distribution of molybdenum disulfide on carbon support is varied based on morphology and functional group of carbon support. The morphology and functional group were analyzed using Scanning Electron Microscope (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). It shows that carbon support at equal ratio (1:1) of sawdust and sugarcane bagasse is an optimum ratio with high distribution of molybdenum disulfide catalyst on carbon support.

Introduction

The molybdenum disulfide (MoS₂) catalyst is used in hydrodeoxygenation process [1,2] such as bio-oil upgrading and etc. because its activity and cost effectiveness. MoS₂ catalyst is most often supported on γ -Al₂O₃ but alumina support material is highly acid and accelerates coking reaction [3]. Carbon support from natural materials such as sawdust and sugarcane bagasse are good candidates as carbon catalyst support due to their diverse porous structure, good resistance to acid, abundant source, low cost and no coking reaction. Sawdust is a by-product of sawing which is a fine wood powder. It contains mostly organic compounds from lignocellulosic including cellulose, hemicellulose and lignin that contains polyphenols. For example, Pines sawdust and fir trees treated with sodium hydroxide (NaOH) and sodium carbonate (Na₂CO₃) is utilized to absorb copper and zinc. Wood sawdust from coconut trees is modified by hydrothermal carbonization and reacted with sulfuric acid (H₂SO₄) to use as absorber for nickel and mercury [4]. Sugarcane bagasse is a by-product agricultural waste from sugarcane extraction. It contains polyphenol from lignocellulosic and can be used in paper production, wood furniture and as carbon support for metal catalyst. For example, magnetic carbon composites for absorption of tetracycline is synthesized by hydrothermal carbonization from sugarcane bagasse [5]. Mixing ratio of two raw materials such as sewage sludge (SS) and pinewood sawdust (PS) for synthesis of carbon support with hydrothermal co-carbonization at 220 °C with varying ratio of raw materials can increase the carbon content in carbon support [6].

Hydrothermal carbonization (HTC) is a thermochemical conversion process with temperature between 160 to 250 °C in closed system [7,8]. It converts lignocellulosic including cellulose, hemicellulose and lignin by hydrolysis and dehydration reactions to produce carbon support material.

The lignocellulosic structure in biomass is changed and porous structure is formed on carbon material. In this research, sawdust and sugarcane bagasse was synthesized into carbon support material by hydrothermal carbonization at 200 °C for 24 hr. The MoS₂ catalyst was prepared by loading MoS₂ on carbon support materials via impregnation and calcination technique at 600 °C for 2 hr in N₂ atmosphere. The morphology and functional group of carbon support were analyzed using Scanning Electron Microscope (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

Experimental

Sawdust from rubber tree from production of wood furniture and sugarcane bagasse from sugarcane agricultural waste were milled and dried at 90 °C for 24 hr to remove moisture from the starting materials. 30 g of raw materials were mixed with 120 ml of deionized water (water to biomass ratios of 4:1) and loaded into reactor with varying ratio of sugarcane bagasse (B): sawdust (S) at 1:4, 1:1 and 4:1. Temperature in HTC treatment was set at 200 °C for 24 hr. After HTC, the reactor was quenched in water to stop the reaction immediately then the products were dried at 90 °C for 24 hr. The MoS₂ precursor was prepared by mixing 40 mmol of thiourea (CH₄N₂S) and 1 mmol of ammonium molybdate tetrahydrate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O) from Carlo Erba in 50 ml of deionized water. Catalyst precursor was loaded on carbon support materials by impregnation process at 80 °C and dried at 90 °C for 24 hr. MoS₂ on carbon support materials were formed to catalyst with calcination at 600 °C for 2 hr under N₂ atmosphere, heating rate 5 °C min⁻¹. The morphology of carbon support and distribution of MoS₂ by hydrothermal carbonization (HTC) and calcination were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) EVO®MA10 and the functional group of lignocellulosic under HTC treatment were investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) PerkinElmer UATR Two.

Results and Discussion

The FT-IR spectra of carbon supports from hydrothermal carbonization at varying ratio of sawdust to sugarcane bagasse are shown in Figure. 1. The functional groups in lignocellulosic materials are identified. The band at 3350 cm⁻¹ indicates OH stretch in cellulose, hemicellulose and lignin. At 2922 cm⁻¹ indicates CH stretch in cellulose. C=C aromatic and CH₂ bending of lignin present at 1634-1328 cm⁻¹. At 1200-950 cm⁻¹ indicates C-O stretch in hemicellulose. The C-O peak has been decreased and disappeared after calcination using high temperature under N₂ as shown in Figure. 2. Decreasing of OH and C-O peak show that hemicellulose in lignocellulosic has been decomposed with hydrolysis and dehydration reaction in HTC reaction at 200 °C. The C=C aromatic and CH₂ bending peaks are slightly changed because both peaks are from lignin structures which have high thermal stability. Water vapor at 200 °C could be responsible for hydrolysis of organics which can further be catalyzed by acid or base. A drop in pH during hydrothermal carbonization of biomass is due to formation of variety of acids like acetic acid, levulinic acid, formic acid and lactic acid which are desirable for hydrolysis and decomposition of oligomers into smaller fragments.

Hemicellulose and cellulose from raw materials are transformed into hydrochars. The hydronium ion (H⁺) can be generated and lead to hydrolysis of carbohydrates. Sucrose and starch are responsible for the formation of hydrocarbon products. Sucrose undergoes hydrolysis and led to the formation of glucose and fructose while starch hydrolyzes to maltose. The decomposition of glucose and fructose leads to the formation of organic acids (e.g., acetic, lactic, 2-propenoic, levulinic, and formic acids).

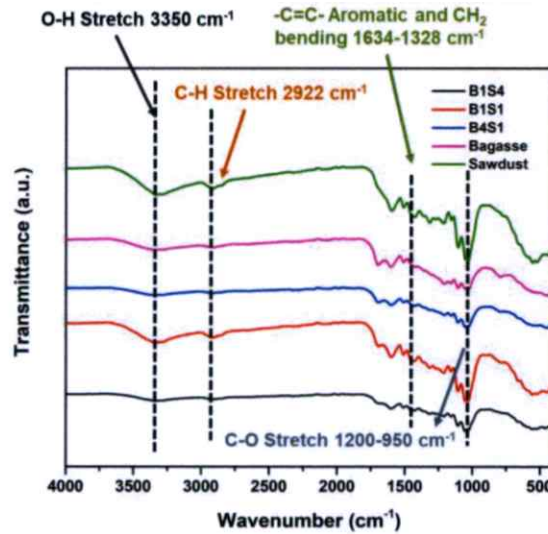


Figure 1. FTIR spectra of carbon supports at various mixing ratio of sawdust and sugarcane bagasse from hydrothermal carbonization at 200 °C for 24 hr.

Figure 2 shows the functional groups from FT-IR spectra after calcination process. The C-O, C=C, CH₂ bending, CH stretch and OH stretch peaks have been decreased dramatically in all carbon supports after calcination under N₂ atmosphere at high temperature. These confirmed the decomposition of lignocellulosic as cellulose, hemicellulose and lignin at 600 °C. At 3350 cm⁻¹ indicates OH stretch in cellulose, hemicellulose and lignin. At 2922 cm⁻¹ indicates CH stretch in cellulose. At 1634-1328 cm⁻¹ indicates C=C aromatic and CH₂ bending of lignin. At 1200-950 cm⁻¹ indicates C-O stretch in hemicellulose. Decreasing of all peaks indicate the increasing of carbon content and porosity from decomposition of lignocellulosic structure in calcination process.

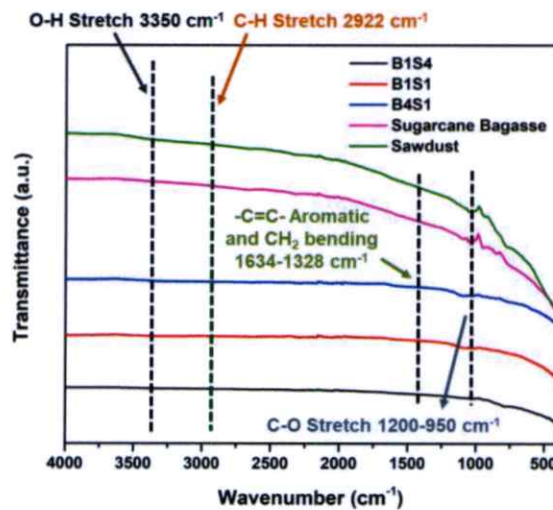


Figure 2. FTIR spectra of carbon supports after hydrothermal carbonization at 200 °C for 24 hr and calcination at 600 °C for 2 hr under N₂ atmosphere.

Figure 3 shows the morphology of carbon supports from sawdust and bagasse with varying ratio of raw materials after hydrothermal carbonization at 200 °C for 24 hr. The lignocellulosic structure is decomposed and the main components as cellulose and hemicellulose are converted at β -1,4 glycosidic bond by hydrolysis and dehydration reaction in HTC process. The carbon content of carbon from CHN analysis after HTC of varying raw materials show that in Table 1.

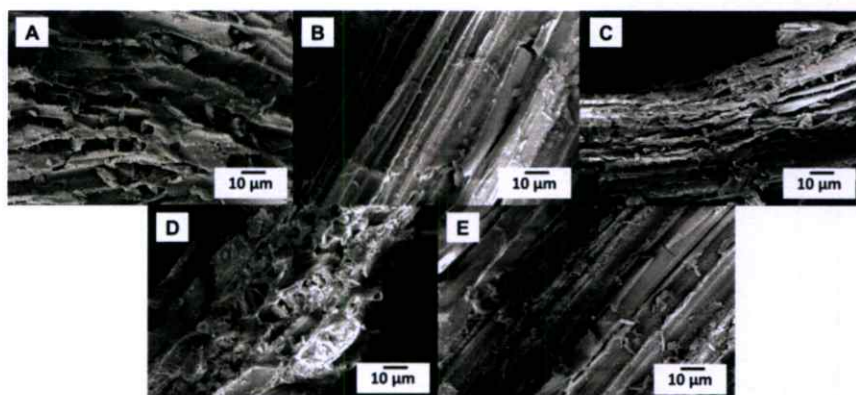


Figure 3. SEM images of carbon supports after hydrothermal carbonization at 200 °C for 24 hr
(A) B4S1 (B) B1S1 (C) B1S4 (D) Sawdust and (E) Sugarcane bagasse.

Table 1. CHN analysis of sawdust and sugarcane bagasse after hydrothermal carbonization at 200 °C for 24 hr.

Conditions	%N	%C	%H	%O	H:C	O:C
Bagasse 200°C 24hr	0.58	57.53	5.41	36.49	1.13	0.48
Sawdust 200°C 24hr	3.32	54.65	6.22	35.82	1.37	0.49
B1S4 200°C 24hr	2.72	52.34	4.24	40.70	0.97	0.58
B1S1 200°C 24hr	2.64	59.24	4.73	33.39	0.96	0.42
B4S1 200°C 24hr	1.65	57.99	4.37	35.99	0.90	0.47

CHN analysis results are reported in Table. 1. The highest percentage of carbon content after hydrothermal carbonization is in B1S1 carbon support at 59.24%. The percentage of carbon from various mixing ratio of sawdust and sugarcane bagasse has been affected even at the same HTC conditions. The O:C in B1S1 has been decreased more than other conditions due to transformation of hemicellulose and cellulose in the starting materials to hydrochars. The decomposition of glucose and fructose leads to the formation of volatile organic acids (e.g., acetic, lactic, 2-propenoic, levulinic, and formic acids). As a result, carbon content of hydrochars has been increased.

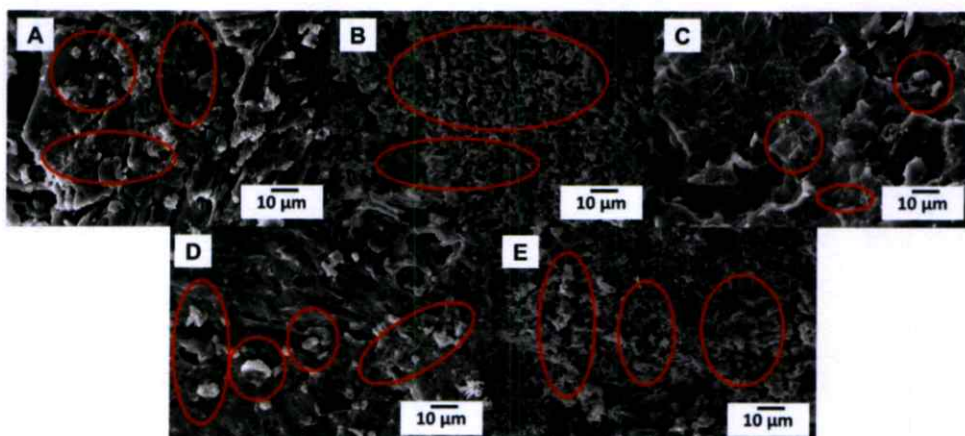


Figure 4. SEM images of carbon supports after hydrothermal carbonization at 200 °C for 24 hr and calcination at 600 °C for 2 hr under N₂ atmosphere (A) B4S1 (B) B1S1 (C) B1S4 (D) Sawdust and (E) Sugarcane bagasse

Figure. 4 shows the morphology of molybdenum disulfide catalyst on carbon support from hydrothermal carbonization and calcination process. The lignocellulosic structure in carbon support was decomposed dramatically from high temperature in calcination reaction. The distribution of

MoS₂ particle has been appeared on the surface of carbon support and depends on the heating rate used in calcination process. B1S1 distributes molybdenum disulfide uniformly on carbon support because the equal mixing ratio of sawdust and sugarcane bagasse gave high carbon content and hydrothermal carbonization and calcination reactions were performed equally on both raw materials

Summary

Molybdenum disulfide catalysts have been successfully synthesized from thiourea and ammonium molybdate tetrahydrate precursor impregnated on carbon supports made from hydrothermal carbonization and calcination of sawdust and sugarcane bagasse. At various mixing ratio of two raw materials affects morphology and porosity of carbon support. Hydrothermal carbonization enhances hydrophilic and hydrophobic properties on hydrochars due to high concentration of oxygenated functional groups (OFG). Calcination improves carbon support materials by increasing carbon content and porosity due to higher degree of lignocellulosic structure decomposition at high temperature. The distribution of MoS₂ catalyst on carbon support depends on and heating rate and the ratio of raw material between sawdust and sugarcane bagasse.

Acknowledgment

This work was financially supported by the Research and Researcher for Industry (RRi), The Thailand Research Fund (TRF), Nanoporous Research Laboratory at College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and thankful to Renewable Energy Laboratory, MTEC for their support.

References

- [1] Y. Elkasabi, C. A. Mullen, A. L.M.T. Pighinelli and A.A. Boateng: Fuel Processing Technology Vol 123 (2014), p. 11–18.
- [2] Z. He and X. Wang: Catalysis for Sustainable Energy (2013) 28–52.
- [3] V. Itthibenchapong, C. Ratanatawanate, M. Oura and K. Faungnawakij: Catalysis Communications Vol 68 (2015), p. 31–35.
- [4] W. S. Wan Ngah and M. A. K. M. Hanafiah: Bioresource Technology Vol 99 (2008), p. 3935–3948.
- [5] N. Rattanachueskul, A. Saning, S. Kaowphong, N. Chumha and L. Chuenchom: BioresourceTechnology Vol 226 (2017), p. 164–172.
- [6] X. Zhang, L. Zhang and A. Li: Journal of Environmental Management Vol 201 (2017), p. 52–62.
- [7] Z. Liu, A. Quek, S. K. Hoekman , R. Balasubramanian: Fuel Vol 103 (2013), p. 943-949.
- [8] W. Lu, S. Marta, B. F. Antonio, M. Robert and Y. Gleb: Advanced Energy Materials Vol 1 (2011), p. 356-361.

ประวัติ



ชื่อ-นามสกุล	นายพีรวิชญ์ สุ่มทอง
วัน เดือน ปีเกิด	28 ตุลาคม พ.ศ.2536
ที่อยู่	4/50 หมู่บ้านสุขหทัย ซอยหทัยราษฎร์ 37 ถนนหทัยราษฎร์ แขวงสามวาตะวันตก เขตคลองสามวา กรุงเทพฯ 10510
Email-address	p.sumtong@gmail.com
ประวัติการศึกษา	- ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนนวมินทราชินูทิศ เตรียมอุดมศึกษา น้อมเกล้า ถนนรามคำแหง แขวงสะพานสูง เขตสะพานสูง กรุงเทพฯ 10240 - ระดับปริญญาตรี สาขาวิศวกรรมวัสดุ นาโน วิทยาลัยนาโน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอม เกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถนนฉลองกรุง แขวงลาดกระบัง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
ประวัติการได้รับทุนการศึกษา	- โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ระดับปริญญาโท
ประวัติการฝึกงาน	- ห้องปฏิบัติการวิจัยวัสดุฟิล์มบางเชิงแสง ศูนย์เทคโนโลยี อิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) สำนักงาน พัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

[1] Peerawith Sumtong, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiad-ua, Effect of temperature and times by hydrothermal carbonization process from sawdust and bagasse for carbon materials supporter, The Journal of Applied Science Vol. 16 Special issue: 93-97 [2017].

[2] Peerawith Sumtong, Vituruch Goodwin, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiad-ua, Effect of Molybdenum disulfide (MoS_2) on carbon support from sawdust via

hydrothermal carbonization for jatropha oil residue upgrading, "Chemistry toward a Sustainable Future Proceeding", EE34-38.

[3] **Peerawith Sumtong**, Vituruch Goodwin, Nuwong Collacoop, Masayoshi Fuji and Apiluck Eiad-ua, Influence of Molybdenum disulfide (MoS_2) catalyst on carbon from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization for jatropha oil residue upgrading, Journal of Materials Science and Applied Energy 7(3) (2018) 322-327.

[4] **Peerawith Sumtong**, Vituruch Goodwin, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiad-ua, Effect of Mixing of Carbon Support from Sawdust and Sugarcane Bagasse by Hydrothermal Carbonization for Synthesis of Molybdenum Disulfide (MoS_2) Catalyst, Materials Science Forum ISSN: 1662-9752, Vol. 940, pp 35-39.

ผลงานที่ได้นำเสนองานประชุมวิชาการ

[1] **Peerawith Sumtong**, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiad-ua, Effect of temperature and times by hydrothermal carbonization process from sawdust and bagasse for carbon materials supporter, Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2017), February 2-3, 2017, Bangkok, Thailand (Poster Presentation).

[2] **Peerawith Sumtong**, Vituruch Goodwin, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiad-ua, Effect of Molybdenum disulfide (MoS_2) on carbon support from sawdust via hydrothermal carbonization for jatropha oil residue upgrading, Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2018), February 7-9, 2018, Hat Yai, Songkla Thailand (Poster Presentation).

[3] **Peerawith Sumtong**, Vituruch Goodwin, Nuwong Collacoop, Masayoshi Fuji and Apiluck Eiad-ua, Influence of Molybdenum disulfide (MoS_2) catalyst on carbon from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization for jatropha oil residue upgrading, International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa 2018), July 18-20, 2018, Pattaya, Chonburi, Thailand (Poster Presentation).

[4] **Peerawith Sumtong**, Vituruch Goodwin, Nuwong Chollacoop and Apiluck Eiad-ua, Effect of Mixing of Carbon Support from Sawdust and Sugarcane Bagasse by

Hydrothermal Carbonization for Synthesis of Molybdenum Disulfide (MoS_2) Catalyst, 2018 3rd International Conference on Design, Materials and Manufacturing (ICDMM 2018), August 11-13, 2018, University of the Ryukyus, Okinawa, Japan (Oral Presentation).