การผลิตและคุณลักษณะของน้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และ ถ่านชีวมวล จากการไพโรไลซิสมูลฝอยใบปาล์มน้ำมัน

นายกัณฑศร รอดโต

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกลและระบบกระบวนการ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2567

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIO-OIL, SYNGAS, AND BIOCHAR PYROLYZED FROM Oil PALM LEAF WASTES

KANTHASORN RODTO

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Engineering in Mechanical and Process System Engineering

Suranaree University of Technology

Academic Year 2567

การผลิตและคุณลักษณะของน้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และ ถ่านชีวมวล จากการไพโรไลซิสมูลฝอยใบปาล์มน้ำมัน

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

....

(อาจารย์ ดร. ธีระสุต สุขกำเนิด)

ประธานกรรมการ

....

(รองศาสตราจารย์ ดร. นิคม กลมเกลี้ยง)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

....

(รองศาสตราจารย์ ดร. เล็ก วันทา)

กรรมการ

....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภูมิวัต ผดุงบุตร)

กรรมการ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

....

(รองศาสตราจารย์ ดร. ยุพาพร รักสกุลพิวัฒน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ

....

(รองศาสตราจารย์ ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

กัณฑศร รอดโต : การผลิตและคุณลักษณะของน้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และ ถ่านชีวมวล จากการไพโรไลซิสมูลฝอยใบปาล์มน้ำมัน (PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIO-OIL, SYNGAS, AND BIOCHAR PYROLYZED FROM OIL PALM LEAF WASTES)
อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง, 91 หน้า

คำสำคัญ : มูลฝอยต้นปาล์ม/ไพโรไลซิส/น้ำมันชีวมวล/แก๊สสังเคราะห์/ถ่านชีวภาพ

การศึกษาครั้งนี้เป็นการศึกษาวิจัยการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตน้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และถ่านชีวภาพจากมูลฝอยต้นปาล์ม (ใบปาล์ม) ผ่านการไพโรไลซิส โดยเน้นที่การศึกษาสภาวะในกระบวนการไพโรไรซิสที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงการเกิดและคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาคามเป็นไปได้ทางเศรษฐกิจ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาในกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ อัตราการไหลของแก๊ส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ และอัตราส่วนบรรยากาศระหว่าง N_2 และ CO_2 มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเป็นระบบศึกษาการเปลี่ยนแปลงผลผลิตและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ เพื่อแก้ไขปัญหาขยะมูลฝอยและเพิ่มรายได้ให้กับชาวเกษตรกรสวนปาล์ม

จากสภาวะที่กล่าวมาข้างต้นจากการทดลองพบว่าอุณหภูมิการไพโรไลซิสแสดงให้เห็นถึงผลกระทบที่สำคัญที่สุดต่อการกระจายผลิตภัณฑ์ ผลผลิตน้ำมันชีวมวลสูงสุดที่ 700°C โดยน้ำมันชีวมวลหนัก สูงถึง 11% ก่อนที่จะลดลงที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น อัตราส่วน CO_2 ยังมีบทบาทสำคัญ โดยการผสมแก๊ส CO_2 ในสัดส่วน $0.75CO_2$ และ $0.25N_2$ ในสภาวะบรรยากาศไพโรไลซิส ทำให้ผลผลิตน้ำมันชีวมวลเบา เพิ่มขึ้นเป็น 5.61% และถ่านชีวภาพเพิ่มขึ้นเป็น 40.15% ในขณะที่ผลผลิตแก๊สสังเคราะห์ลดลง คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของผลิตภัณฑ์ได้รับการกำหนดลักษณะและแสดงให้เห็นว่าการควบคุมสภาวะการไพโรไลซิสและการนำตัวเร่งปฏิกิริยาหินปูนมาใช้สามารถส่งผลต่อองค์ประกอบของน้ำมันชีวมวลได้อย่างมีนัยสำคัญ ที่น่าสังเกตคือ การเพิ่ม CO_2 ในบรรยากาศทำให้ปริมาณกรดน้ำมันชีวมวลหนักเพิ่มขึ้นจาก 53% เป็น 60% ในขณะที่การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาหินปูนทำให้ปริมาณกรดลดลงและเพิ่มคีโตนและฟีนอล การศึกษาครั้งนี้ยังกล่าวถึงประเด็นสำคัญของเสถียรภาพน้ำมันชีวมวลผ่านการวิเคราะห์โดยละเอียดของกระบวนการกลายสภาพภายใน 36 วัน ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่ากรดและคีโตนลดลงเมื่อสารประกอบเฮเทอโรไซคลิกและเอไมด์ในน้ำมันชีวมวลหนัก เพิ่มขึ้น ในขณะที่ น้ำมันชีวมวลเบา แสดงการเปลี่ยนแปลงที่ซับซ้อนมากขึ้น รวมถึงกรดและฟีนอลเพิ่มขึ้นในช่วงแรก ตามด้วยการลดลงของกรดและฟีนอลและการเพิ่มขึ้นของสารประกอบเฮเทอโรไซคลิก สำหรับผลิตภัณฑ์แก๊สสังเคราะห์ อุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้สัดส่วนของ H_2 และ CH_4 เพิ่มขึ้น สำหรับการเพิ่ม CO_2 ในบรรยากาศ ทำให้ปริมาณ CO เพิ่มขึ้น

ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สสังเคราะห์แสดงช่วง 2-4 MJ/Nm^3 การวิเคราะห์ทางเทคนิคและเศรษฐศาสตร์ของโรงงานไพโรไลซิสใบปาล์มที่มีกำลังการผลิต 10 ตัน/วัน แสดงให้เห็นว่าการกำหนดค่าที่รวม CO_2-ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดต้นทุนการลงทุนรวมได้ต่ำที่สุด (24.8 ล้านดอลลาร์สหรัฐ) ตลอดระยะเวลา 10 ปี ซึ่งเป็นผลมาจากการลดปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์และเพิ่มการเลือกสรรผลิตภัณฑ์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2567

ลายมือชื่อนักศึกษา กัณฑ์ศร ร่องโต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา นิภา กลางเกลี้ยง

KANTHASORN RODTO: PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIO-OIL, SYNGAS, AND BIOCHAR PYROLYZED FROM PALM TREE WASTES
THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. NIKOM KLOMKLIANG, Ph.D., 91 PP.

Keywords: Palm tree waste/Pyrolysis/Bio-oil/Syngas/Biochar

This study is a study of the efficiency of biomass oil, synthetic gas and biochar production from palm waste (palm leaves) through pyrolysis. The focus is on the study of the conditions in the pyrolysis process that affect the changes in the formation and properties of the products. In addition, the economic feasibility study was also conducted. The conditions used in the pyrolysis process, including gas flow rate, reaction time, temperature and the N_2:CO_2 atmosphere ratio, were systematically changed to study the changes in the yield and quality of the products in order to solve the waste problem and increase the income of palm farmers.

From the above conditions, the experiments found that the pyrolysis temperature showed the most significant impact on the product distribution. The highest biomass oil yield was at 700°C, with heavy biomass oil as high as 11% before decreasing at higher temperatures. The N_2:CO_2 ratio also played an important role, By mixing CO_2 gas in the proportion of 0.75CO_2 and 0.25N_2 in a pyrolysis atmosphere, increasing the yield of light biomass oil to 5.61% and biochar to 40.15%, while the yield of synthetic gas decreased. The physical and chemical properties of the products were characterized and showed that the control of pyrolysis conditions and the use of limestone catalysts can significantly affect the composition of biomass oil. It is noteworthy that the addition of atmospheric CO_2 increased the acid content of heavy biomass oil from 53% to 60%, while the addition of limestone catalyst decreased the acid content and increased ketones and phenols. This study also addressed the key issue of biomass oil stability through a detailed analysis of the aging process within 36 days.

The results showed that acids and ketones decreased with the increase of heterocyclic compounds and amides in heavy biomass oil, while light biomass oil showed more complex changes, including an initial increase in acids and phenols,

followed by a decrease in acids and phenols and an increase in heterocyclic compounds. For the synthesis gas products, higher temperature increased the proportion of H_2 and CH_4. For the addition of atmospheric CO_2, the amount of CO increased. The heating value of the synthesis gas products showed a range of 2-4 MJ/Nm^3. The technical and economic analysis of a palm leaf pyrolysis plant with a capacity of 10 tons/day was conducted. A technical-economic analysis for a 10 t/d pilot plant shows that the combined CO_2/catalyst configuration can achieve the lowest total investment cost (US$24.8 million) over a 10-year period, resulting from reduced reactor volume and increased product selectivity.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemical Engineering　　Student's Signature ....

Academic Year 2567　　Advisor's Signature ....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งจากทั้งด้านวิชาการและการดำเนินงานวิจัย ข้าพเจ้าขอแสดงความขอบคุณต่อบุคคลและหน่วยงานต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ข้าพเจ้าขอแสดงความขอบคุณอย่างยิ่งต่อรองศาสตราจารย์ ดร.นิคม กล่อมเกลี้ยง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้โอกาสในการศึกษา ให้คำแนะนำ แนวคิด ตลอดจนให้คำปรึกษาในการเขียน ตรวจสอบ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนสำเร็จสมบูรณ์

ข้าพเจ้าขอแสดงความขอบคุณต่ออาจารย์ ดร. ธีระสุต สุขกำเนิด ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ ปรึกษา และแนวทางในการแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ข้าพเจ้าขอแสดงความขอบคุณต่อรองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก วันทา และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภูมิวัต ผดุงบุตร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำทางวิชาการและข้อเสนอแนะในการปรับปรุงแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ท้ายที่สุดนี้ ข้าพเจ้าขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือ และวัสดุต่าง ๆ รวมถึงบุคลากรทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้

กัณฑศร รอดโต

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย) ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ) ค
กิตติกรรมประกาศ จ
สารบัญ ฉ
สารบัญตาราง ฌ
สารบัญรูป ญ

บทที่

1 บทนำ 1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา 1
1.2 วัตถุประสงค์ 3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย 3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษา 4
2 ปริทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง 5
2.1 ชีวมวล 5
2.1.1 ปริมาณชีวมวลที่เกิดขึ้น 5
2.1.2 องค์ประกอบของชีวมวล 6
2.2 กระบวนการไพโรไลซิส 7
2.2.1 ไพโรไลซิสเร็ว 7
2.2.2 ไพโรไลซิสฉับพลัน 8
2.2.3 ไพโรไลซิสช้า 8
2.3 ไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยา 9
2.3.1 การใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิดไพโรไลซิส 10
2.3.2 การใส่ตัวเร่งปฏิกิริยานอกแหล่งกำเนิดไพโรไลซิส 11
2.4 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในไพโรไลซิส 11
2.4.1 เหล็กออกไซด์ 12

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.4.2 ซีโอไลต์ 13
2.5 สภาวะที่ใช้ในไพโรไลซิส 14
2.5.1 อุณหภูมิ 15
2.5.2 อัตราการไหลของแก๊สพา 15
2.5.3 ระยะเวลาคงอุณหภูมิ 16
2.5.4 อัตราความร้อน 17
2.6 คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ 18
2.6.1 ถ่านชีวมวล 18
2.6.2 น้ำมันชีวมวล 21
2.6.3 แก๊สสังเคราะห์ 23
2.7 ทฤษฎีต้นทุนและรายได้ 24
2.7.1 การลงทุนในสินทรัพย์ถาวร 24
2.7.2 เงินทุนหมุนเวียน 26
2.7.3 ต้นทุนผันแปรของการผลิต 26
2.7.4 ต้นทุนคงที่ของการผลิต 26
2.7.5 รายได้และกำไร 26
3 วิธีดำเนินการวิจัย 28
3.1 บทนำ 28
3.2 ขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ 28
3.3 กระบวนการไพโรไลซิส 28
3.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ 30
3.4.1 เครื่องมือวิเคราะห์ Proximate 30
3.4.2 การวิเคราะห์ Ultimate และค่าความร้อน 30
3.4.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของวัสดุของวัสดุด้วยบีอีที 32
3.4.4 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวมวล 33
3.4.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ 33
3.5 การวิเคราะห์ต้นทุนในกระบวนการไพโรไลซิส 34

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4 การวิเคราะห์และอภิปรายผล 35
4.1 คุณลักษณะของชีวมวล 35
4.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา 36
4.3 ผลกระทบของสภาวะกระบวนการ 36
4.4 ผลกระทบของ CO_2 ในบรรยากาศไพโรไลซิส 37
4.5 ผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยา 40
4.6 คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ 41
4.6.1 โครงสร้างถ่านชีวมวล 41
4.6.2 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวมวล 43
4.6.3 การเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวมวลระหว่างการเก็บรักษา 48
4.6.4 องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์จากไพโรไลซิส 49
4.7 การวิเคราะห์ต้นทุนกระบวนการไพโรไลซิส 51
5 สรุปและข้อเสนอแนะ 54
5.1 สรุปผล 54
5.2 ข้อเสนอแนะ 55
รายการอ้างอิง 56
ภาคผนวก
ภาคผนวก ก 69
ภาคผนวก ข 89
ประวัติผู้เขียน 91

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

2.1 การประเมินศักยภาพชีวมวลของประเทศไทย 5
2.2 ความแตกต่างของสภาวะที่ใช้ในการไพโรไลซิสแต่ละประเภท 7
2.3 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของถ่านชีวมวล 19
2.4 พื้นที่ผิว BET และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยของถ่านชีวมวล 20
2.5 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและค่า HHV ของน้ำมันชีวมวล 22
2.6 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ 23
4.1 การวิเคราะห์ proximate ของชีวมวล 35
4.2 คุณสมบัติเชิงโครงสร้างของถ่านชีวมวลจากกระบวนการไพโรไลซิส 43
4.3 สรุปการลงทุนต้นทุนจนถึงสิ้นสุดอายุการใช้งานของโรงงาน (10 ปี) 53
4.4 การเปรียบเทียบ CAPEX และ OPEX สำหรับการไพโรไลซิสชีวมวลจากการศึกษาที่แตกต่างกัน 53

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญรูป

รูปที่ **หน้า**

2.1 รูปแบบของไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยา (a) ไพโรไลซิสในแหล่งกำเนิด (b) ไพโรไลซิสภายนอกแหล่งกำเนิด.....10
3.1 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ.....28
3.2 แผนภาพกระบวนการไพโรไลซิส.....30
4.1 พารามิเตอร์การปรับให้เหมาะสม.....38
(a) อัตราการไหลของแก๊สพา (b) เวลาปฏิกิริยา (c) อุณหภูมิ และ
(d) อัตราส่วนของอัตราการไหลของแก๊สพาผสม
4.2 รูปที่ 4.2 สภาวะที่เหมาะสมของบรรยากาศผสมระหว่าง N_2:CO_2.....39
(a) เวลาปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300°C (b) เวลาปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500°C
(c) เวลาปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 700°C และ (d) อุณหภูมิที่เวลาปฏิกิริยา 60 min
4.3 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน.....40
(a) ผลิตภัณฑ์ถ่านชีวมวล (b) ผลิตภัณฑ์ HBO (c) ผลิตภัณฑ์ LBO (d) ผลิตภัณฑ์แก๊ส
4.4 (a) ไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจนที่ 77 K.....42
(b) การกระจายขนาดรูพรุนของตัวอย่าง
4.5 พื้นที่ใต้พีคของกลุ่มสารเคมีต่าง ๆ ในน้ำมันชีวมวลที่ได้ภายใต้สภาวะ N2 N2-CO2 N2-CO2 (R0.02) และN2-CO2 (R0.04) (a) HBO (b) LBO.....46
4.6 องค์ประกอบหลักในน้ำมันชีวมวลที่ไม่มีส่วนประกอบของกรดภายใต้สภาวะ N2 N2-CO2 N2-CO2 (R0.02) และN2-CO2 (R0.04) (a) HBO (b) LBO.....47
4.7 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงพื้นที่พีคขององค์ประกอบในน้ำมันชีวมวลระหว่างกระบวนการเก็บรักษา (a) HBO (b) LBO.....49
4.8 องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์และค่าความร้อน.....50
(a) อุณหภูมิ และ (b) CO_2และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลาคงอุณหภูมิ 60 min
4.9 แผนภาพกระบวนการผลิตถ่านชีวมวล น้ำมันชีวมวล และแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส(a) แบบจำลองที่ 1 (b) แบบจำลองที่ 2 และ(c) แบบจำลองที่ 3.....52

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีความสำคัญต่อเศรษฐกิจของประเทศไทย โดยมีการเพาะปลูกอย่างแพร่หลายในภาคใต้ของประเทศไทย ในปี พ.ศ. 2561 พื้นที่เพาะปลูกปาล์มน้ำมันในประเทศไทยมีจำนวน 0.88 ล้านเฮกตาร์ (Sakulkit et al., 2020) ปาล์มน้ำมันได้รับการเพาะปลูกเพื่อจำหน่ายให้กับอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม ดังนั้น เกษตรกรจึงจำเป็นต้องหาวิธีการเพาะปลูกเพื่อให้ได้ผลผลิตที่สูงขึ้น การปลูกทดแทนปาล์มที่มีอายุมากหรือให้ผลผลิตต่ำเป็นวิธีสำคัญในการปรับปรุงผลผลิต (Murphy et al., 2021) แต่มีข้อเสีย ได้แก่ การสูญเสียผลผลิตในช่วงดำเนินการ ต้นทุนแรงงานในการตัดโค่นต้น ซึ่งเป็นการก่อให้เกิดแหล่งมูลฝอยปริมาณมากอีกทั้งยังต้องใช้ต้นทุนในการจัดกำจัดมูลฝอยต้นปาล์มที่เกิดขึ้นอีกด้วย ยกตัวอย่างเช่น ลำต้น ทางใบ ใบ และราก (Palamanit et al., 2019) อย่างไรก็ตาม ชีวมวลเหล่านี้สามารถเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนได้ เช่น เชื้อเพลิงชีวภาพ พลังงานชีวมวล และการประยุกต์ใช้ในโรงกลั่นชีวภาพ (Goyal et al., 2008; Sakulkit et al., 2020).

ในปัจจุบัน มีหลากหลายวิธีในการเปลี่ยนชีวมวลหรือมูลฝอยให้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นกระบวนการหลักสองประเภท ได้แก่ กระบวนการทางชีวเคมีและกระบวนการทางเคมีเชิงความร้อน โดยกระบวนการทางเคมีเชิงความร้อนได้รับการพิจารณาเนื่องจากความเรียบง่าย ความคุ้มค่าด้านต้นทุน และความยืดหยุ่นในการใช้วัตถุดิบ (Bharath et al., 2020) กระบวนการทางเคมีเชิงความร้อนประกอบด้วย กระบวนการเผาไหม้ กระบวนการทำให้เป็นของเหลว กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน และกระบวนการไพโรไลซิส กระบวนการไพโรไลซิสสามารถแบ่งออกได้เป็นแบบช้า แบบเร็ว และแบบแฟลช ซึ่งไพโรไลซิสแต่ละประเภทให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน (Raza et al., 2021) กระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลเป็นการสลายตัวของโมเลกุลยาวในชีวมวลให้กลายเป็นโมเลกุลที่สั้นลง เพื่อผลิตสารระเหยที่ควบแน่นได้ (น้ำมันชีวมวล) สารระเหยที่ไม่ควบแน่น (แก๊สสังเคราะห์) และของแข็ง (ถ่านชีวมวล) โดยใช้ความร้อนภายใต้สภาวะแก๊สเฉื่อย (Mishra & Mohanty, 2018; G. Wang et al., 2020) กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการที่สามารถผลิตผลิตภัณฑ์ทั้งสามชนิดได้ในการดำเนินการครั้งเดียว ด้วยเหตุนี้ กระบวนการนี้จึงเป็นที่น่าสนใจในการศึกษา

น้ำมันชีวมวลสามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้ในการใช้งานหลายประเภท รวมถึงหม้อไอน้ำ เตาเผา กังหัน และเครื่องยนต์ (Bridgwater & Peacocke, 2000) แต่น้ำมันชีวมวลมีปริมาณสารประกอบที่มีออกซิเจนสูง ทั้งที่เป็นสารระเหยและไม่ระเหยองค์ประกอบทั่วไปของน้ำมันชีวมวลได้แก่ น้ำ กรดคาร์บอกซิลิก แอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ คีโตน คาร์โบไฮเดรต และลิกนินที่สลายตัว (Oasmaa & Kuoppala, 2003) อันเป็นผลมาจากความไม่เสถียรของน้ำมันชีวมวล โดยความไม่เสถียรของน้ำมันชีวมวลสามารถแสดงออกได้ดังนี้ 1. ความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ระหว่างการจัดเก็บ 2. ความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อได้รับความร้อน และ 3. การระเหยขององค์ประกอบระเหยได้ภายใต้สภาวะที่มีอากาศ (Peacocke, 2001) น้ำมันชีวมวลยังมีข้อบกพร่อง ซึ่งคือความไม่เสถียรทางเคมีและความร้อนระหว่างการจัดเก็บและการขนส่ง (Alsbou & Helleur, 2014) ดังนั้น การเสื่อมสภาพของน้ำมันชีวมวลจึงมีความสำคัญต่อการประยุกต์ใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ นอกจากนี้ผลผลิตของน้ำมันชีวมวลยังได้รับการพิจารณาเนื่องจากมีความจำเป็นในแง่ของการลงทุนและความคุ้มค่าด้านต้นทุนในการผลิต เพื่อให้มีการลงทุนในการผลิตต่ำแต่ได้ผลผลิตสูง จึงจำเป็นต้องศึกษาตัวแปรในการดำเนินงานของกระบวนการไพโรไลซิส จากการศึกษาก่อนหน้าส่วนใหญ่เน้นที่การให้ได้ผลผลิตไบโอออยล์สูงจากชีวมวล โดยการปรับตัวแปรในการดำเนินงาน ซึ่งรวมถึงขนาดอนุภาคของชีวมวล อัตราการไหลของแก๊สพาหะ อัตราการให้ความร้อน อุณหภูมิไพโรไลซิส และระยะเวลาทำปฏิกิริยา (Biradar et al., 2014; Biswas et al., 2018; Garg et al., 2016; Varma & Mondal, 2017) แก๊สสังเคราะห์ประกอบไปด้วย คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ไฮโดรเจน (H_2) และมีเทน (CH_4) เป็นหลัก (Yongwoon Lee et al., 2013). ไฮโดรเจนได้รับการพิจารณาว่าเป็นทรัพยากรที่ยั่งยืน (Zhang et al., 2022) และมีเทนสามารถนำไปเปลี่ยนเป็นกระแสไฟฟ้า และช่วยให้ลดการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลได้ (Wobiwo et al., 2017) ถ่านชีวมวลมีการศึกษาการประยุกต์ใช้หลายด้าน เช่น การบำบัดของเสียโดยการดูดซับ (Cheng et al., 2021; Mohan et al., 2014) การลดปล่อยแก๊สไนตรัสออกไซด์และแก๊สมีเทนจากดิน (Lukas Van Zwieten & Bhupinder Pal Singh, 2015) การฟื้นฟูสภาพดิน (Sizmur et al., 2016) และอื่นๆ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่การทำไพโรไลซิสจากมูลฝอยต้นปาล์ม โดยทำการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ ระยะเวลาทำปฏิกิริยา อัตราการไหลของเฉื่อย และปริมาณสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ผสมอยู่ในแก๊สเฉื่อยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของผลิตภัณฑ์นำมาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคต่างๆซึ่งประกอบด้วย การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะแบบ Brunauer-Emmett-Teller (BET) แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมตรี (GC/MS) และแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เนื่องจากน้ำมันที่ได้นั้นมีความไม่เสถียรจึงทำการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวมวลเมื่อผ่านการเก็บรักษาเป็นเวลา 14

และ 30วัน ที่อุณหภูมิห้อง และทำการศึกษาการประเมินต้นทุนการสร้างโรงงานไพโรไลซิสจากมูลฝอยต้นปาล์มโดยใช้โปรแกรม Aspen plus

1.2 วัตถุประสงค์

งานวิจัยนี้ทำการผลิตน้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และถ่านชีวมวล จากมูลฝอยต้นปาล์ม เพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรและช่วยชาวเกษตรกรให้มีรายได้มากกว่าขายทลายปาล์ม โดยสามารถแบ่งวัตถุประสงค์ย่อยได้ดังนี้

1) ใช้กระบวนการไพโรไลซิสในการผลิตน้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และถ่านชีวมวลจากมูลฝอยต้นปาล์ม
2) ศึกษาลักษณะเฉพาะและคุณสมบัติของน้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และถ่านชีวมวลที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส
3) สังเกตการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวมวลเมื่อเวลาผ่านไป
4) ประเมินต้นทุนการสร้างโรงงานไพโรไลซิสจากมูลฝอยต้นปาล์ม

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตน้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และถ่านชีวมวลจากมูลฝอยต้นปาล์มผ่านกระบวนการไพโรไลซิสเพื่อเพิ่มมูลค่าของมูลฝอยและทำการศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้แบ่งขอบเขตได้ออกมาเป็น 4 ส่วน คือ 1) การสังเคราะห์น้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และถ่านชีวมวล 2) การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์ 3) สังเกตการณ์เปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบภายในน้ำมันชีวมวล 4) ทำการประเมินต้นทุนตั้งแต่การสร้างโรงงานไปยังกระบวนการผลิต

1.3.1. การสังเคราะห์น้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และถ่านชีวมวล

นำใบปาล์มที่ได้จากจังหวัดฉะเชิงเทรามาล้างสิ่งสกปรกและอบแห้ง ต่อมาบดละเอียดชนาดน้อยกว่า 50 μm จากนั้นนำมาเข้าสู่กระบวนการไพโรไลซิสโดยกำหนดช่วงอุณหภูมิที่จะศึกษาคือ 300-800°C ระยะเวลาคงตัวที่อุณหภูมิไพโรไลซิสที่ต้องการศึกษาที่ช่วง 30-90 min อัตราการไหลของแก๊สพาหะที่ต้องการศึกษาอยู่ในช่วง 50-250 CC/min อัตราส่วนของแก๊ส CO_2 เข้ามาร่วมทำปฏิกิริยาโดยการผสมกับแก๊สพาหะที่อัตราส่วน 0-100% และในกระบวนการไพโรไลซิสแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะเป็นการเร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิดโดยใช้ $CaCO_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.2. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์

นำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นนำมาวิเคราะห์คุณลักษณะต่างๆ โดยใช้เทคนิคเชิงวิเคราะห์ ซึ่งประกอบไปด้วยคุณลักษณะถ่านชีวมวล ทำการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะแบบ BET และวิเคราะห์ CHNO คุณลักษณะน้ำมันชีวมวล วิเคราะห์โดยใช้เทคนิค GC/MS และเทคนิค GC สำหรับการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของแก๊สที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

1.3.3. สังเกตการณ์เปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบภายในน้ำมันชีวมวล

นำน้ำมันชีวมวลที่เก็บได้จากกระบวนการไพโรไลซิสมาผ่านการเก็บรักษาเป็นเวลา 15 และ36 วันผ่านการเก็บเข้าขวดปิดฝาสนิทจากนั้นนำไปศึกษาการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีโดยใช้ใช้เทคนิค GC/MS ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมี

1.3.4. ศึกษาวิเคราะห์การลงทุนโรงงานไพโรไลซิส

ทำการขยายระดับการผลิตจากระดับการทดลองสู่ระดับอุตสาหกรรมโดยออกแบบแผนภาพกระบวนการผลิตและทำการประเมินต้นทุนตั้งแต่การสร้างโรงงานไปยังกระบวนการผลิตโดยใช้โปรแกรม Aspen plus

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1) เพื่อช่วยลดมูลฝอยต้นปาล์มที่เกิดจากการเกษตรโดยนำมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าทางเศรษฐกิจ
2) ช่วยให้เข้าใจถึงสภาวะต่างๆที่ทำให้ปริมาณและคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลงไป
3) สามารถนำความรู้ที่ได้ไปต่อยอดเพื่อพัฒนากระบวนการไพโรไลซิสให้มีคุณภาพมากยิ่งขึ้น
4) ผลการจำลองกระบวนการผลิตไพโรไลซิสจาก Aspen plus สามารถช่วยให้เข้าใจถึงความ เป็นไปได้ในทางเศรษฐศาสตร์ในการเปลี่ยนจากวัสดุชีวมวลให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าทางเศรษฐกิจ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 2
ปริทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล

ชีวมวล (biomasses) หมายรวมถึงอินทรียวัตถุทั้งหมดที่ดำรงอยู่ในชีวภาค ไม่ว่าจะมีกำเนิดมาจากพืชหรือสัตว์ ตลอดจนวัสดุที่ได้จากการแปรสภาพตามธรรมชาติหรือจากการสังเคราะห์ขึ้น (Perea-Moreno et al., 2019).

2.1.1 ปริมาณชีวมวลที่เกิดขึ้น

จากการสำรวจปริมาณวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมันของกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงานในประเทศไทย ซึ่งแสดงในตารางที่ 2.1 พบว่าในปี พ.ศ. 2556 มีปริมาณวัสดุเหลือใช้จากปาล์มน้ำมันประมาณ 27 Mt ทว่ามีการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพเพียง 6 Mt เท่านั้น จึงอนุมานได้ว่าชีวมวลจากปาล์มน้ำมันประมาณ 20 Mt ถูกทิ้งไว้โดยไม่มีการนำไปใช้ประโยชน์ในปี พ.ศ. 2556 (Efficiency, 2013).

ตารางที่ 2.1 การประเมินศักยภาพชีวมวลของประเทศไทย

Component	Amount of biomass (ton)	Amount for application (ton)	Remaining amount (ton)	Heating value (MJ/kg)
Trunk	1,957,280.00	-	1,957,280.00	7.54
Frond and leaves	18,065,006.01	1,707,454.87	16,357,551.14	1.76
Empty fruit brunch	4,099,859.52	1,891,985.90	2,207,873.62	7.24
Total	24,122,145	3,599,439	20,522,704.76	-

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2.1.2 องค์ประกอบของชีวมวล

องค์ประกอบของชีวมวลเป็นหนึ่งในปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อผลผลิตที่พึงประสงค์ เนื่องจากชีวมวลแต่ละชนิดมีสัดส่วนขององค์ประกอบที่แตกต่างกัน แม้จะเป็นชีวมวลชนิดเดียวกัน แต่อาจมีปริมาณองค์ประกอบที่ต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของดิน อายุ และสภาพแวดล้อมที่ใช้ในการเพาะปลูก (Guedes et al., 2018)

Van de Velden et al. (Van de Velden et al., 2010) การสลายตัวของเซลลูโลสสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ 3 วิธี โดยการแตกตัวอาจเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 873 K ซึ่งสามารถผลิตสารประกอบคาร์บอนิลได้ การเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 573 ถึง 723 K เพื่อผลิตแอนไฮโดรซูการ์ และการเกิดปฏิกิริยาคายน้ำที่อุณหภูมิ 623 K จะสร้างก๊าซถ่านและน้ำ ในส่วนของการสลายตัวของ การสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสแสดงให้เห็นว่าการดีพอลิเมอไรเซชันสามารถสร้างสารอินทรีย์ระเหยได้ และการเฮมิเซลลูโลสสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อผลิตก๊าซกรดและน้ำได้ ในส่วนของลิกนินเป็นองค์ประกอบที่ซับซ้อนสามารถเกิดการสลายตัวได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง Yang et al. (Yang et al., 2007) สรุปว่า เฮมิเซลลูโลส สามารถย่อยสลายได้ง่าย ในกระบวนการไพโรไลซิส เฮมิเซลลูโลสจะถูกย่อยสลายในช่วงอุณหภูมิ 220–315°C ส่วนการย่อยสลายของ เซลลูโลส เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 315–400°C ขณะที่การย่อยสลายของ ลิกนิน เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 150–900°C นอกจากนี้ พวกเขายังพบว่าในผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส เฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสให้ผลผลิต CO_2 และ CO ที่สูงกว่าตามลำดับ ในขณะที่ลิกนินให้ผลผลิต H_2 และ CH_4 ที่สูง Quan et al. (Quan et al., 2016) ได้ทำการศึกษาพบว่าลิกนินสามารถให้ผลผลิตของเหลวต่ำเพียง 0.5% โดยน้ำหนัก แต่ให้ผลผลิตของแข็งสูงประมาณ 61% โดยน้ำหนัก ในขณะที่เซลลูโลสสามารถให้ผลผลิตของแข็ง 15.33% โดยน้ำหนัก ของเหลว 18.67% โดยน้ำหนัก และแก๊ส 56% โดยน้ำหนัก Abnisa, Arami-Niya, Wan Daud, et al. (Abnisa, Arami-Niya, Wan Daud, et al., 2013) พบว่าเส้นใยปาล์ม (palm pathway) ให้ประสิทธิภาพการผลิตน้ำมันชีวภาพ (bio-oil) สูงที่สุดเมื่อเทียบกับลำต้นปาล์ม ใบปาล์ม และก้านใบปาล์ม เนื่องจากมีปริมาณเซลลูโลสสูงถึง 50.33% โดยน้ำหนัก Sakulkit et al. (Sakulkit et al., 2020) ได้ทำการศึกษาปริมาณผลผลิตน้ำมันชีวมวล จากขี้เลื่อยไม้ยางพาราและลำต้นปาล์มน้ำมัน และพบว่าขี้เลื่อยไม้ยางพาราให้ผลผลิตน้ำมันมากกว่าลำต้นปาล์มน้ำมันในฐานะชีวมวล เนื่องจากขี้เลื่อยไม้ยางพารามีปริมาณเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสสูง แต่มีปริมาณลิกนินต่ำ Taib et al. (Taib et al., 2021) ได้ตั้งข้อสังเกตว่า ผลผลิตของเหลวมีค่าต่ำมาก เนื่องจากปริมาณ เถ้า (ash content) ที่สูงในลำต้นกล้วยเทียม (pseudo banana stem) ซึ่งการเพิ่มขึ้นของปริมาณเถ้าจะส่งเสริมให้เกิด ปฏิกิริยาทุติยภูมิ (secondary reaction)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2.2 กระบวนการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis process) คือกระบวนการแยกโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ โดยปราศจากออกซิเจน เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ใช้ความร้อนในการสลายองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลที่อุณหภูมิสูง ก่อให้เกิดการสลายพันธะโมเลกุลจากสายโซ่ยาวไปเป็นสายโซ่ที่สั้นลง ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นประกอบด้วยสามส่วน ได้แก่ ของแข็งหรือถ่านชีวมวล (biochar) น้ำมันชีวมวล และแก๊สสังเคราะห์ (syngas) น้ำมันชีวมวลที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสเป็นส่วนผสมที่ซับซ้อนซึ่งประกอบด้วยสารประกอบอินทรีย์หลายชนิดจากกลุ่มทางเคมีที่แตกต่างกัน องค์ประกอบหลักคือ น้ำและสารประกอบอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ เช่น แอลกอฮอล์ อีเทอร์ อัลดีไฮด์ และกรดคาร์บอกซิลิก (Qiu et al., 2022) ถ่านชีวมวล คือของแข็งที่หลงเหลืออยู่หลังกระบวนการไพโรไลซิส ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของชีวมวลและสภาวะที่ใช้ในกระบวนการดังกล่าว สภาวะที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน เวลาในการเกิดปฏิกิริยา และ แก๊สพาหะ (carrier gas) (Ethaib et al., 2020). การไพโรไลซิสสามารถแบ่งออกได้เป็นสามประเภทหลัก ได้แก่ การไพโรไลซิสแบบช้า (slow pyrolysis), การไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis), และ การไพโรไลซิสแบบฉับพลัน (flash pyrolysis) ซึ่งความแตกต่างของแต่ละประเภทสามารถพิจารณาได้จากตารางที่ 2.2 (Foong et al., 2020).

ตารางที่ 2.2 ความแตกต่างของสภาวะที่ใช้ในการไพโรไลซิสแต่ละประเภท

Type of pyrolysis	Slow	fast	flash
Temperature (°C)	400-900	450-850	600-1200
Heating rate (°C/s)	0.1-10	10-200	>1000
Vapor resident time (min)	>5	10-25	<1
Yield of biochar wt.%	25-50	15-25	5-15
Yield of bio-oil wt.%	20-40	60-75	25-40
Yield of syngas wt.%	10-25	10-20	50-60

2.2.1 การไพโรไลซิสแบบเร็ว

การไพโรไลซิสแบบเร็ว เน้นการผลิตผลิตภัณฑ์หลักคือน้ำมันชีวภาพ โดยทั่วไปแล้วการไพโรไลซิสแบบเร็วจะใช้อุณหภูมิในช่วงกว้าง (450–850°C) เวลาไอระเหยคงอยู่ (vapor resident time) สั้น (0.5–10 s) และมีอัตราการให้ความร้อนสูง (10–200°C/s) สารระเหยจะถูก

ปล่อยออกจากเครื่องปฏิกรณ์ภายใน 10 s ซึ่งช่วยลดเวลาการสัมผัสของสารระเหยกับพื้นผิวของชีวถ่าน ส่งผลให้การรวมตัวใหม่ของสารประกอบระเหยบนพื้นผิวชีวถ่านลดลง และท้ายที่สุดจะนำไปสู่การกู้คืนสารประกอบระเหย ในรูปของน้ำมันชีวภาพได้มากขึ้น (Collard & Blin, 2014).

Pattiya et al. (Pattiya et al., 2012) ได้นำเสนอการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการไพโรไลซิสจากกากอ้อยและกากมันสำปะหลัง และพบว่าผลผลิตน้ำมันชีวภาพสูงสุดอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 350-450°C โดยลำต้นมันสำปะหลังที่อุณหภูมิ 450°C สามารถให้ผลผลิตน้ำมันชีวภาพสูงสุดถึง 70% โดยน้ำหนัก Asadullah et al. (Asadullah et al., 2013) งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการผลิตน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของกะลาปาล์ม โดยพบว่าสามารถผลิตน้ำมันชีวภาพได้สูงสุด (57% โดยน้ำหนัก) ที่อัตราการไหลของแก๊ส 2 L/min และป้อนชีวมวล 10 g ที่อุณหภูมิ 550°C Sulaiman and Abdullah (Sulaiman & Abdullah, 2011) ได้ศึกษา สภาวะที่เหมาะสม ในการผลิตน้ำมันไพโรไลซิสจากทะลายปาล์มเปล่า (oil palm empty fruit bunches) โดยพบว่าสามารถผลิตน้ำมันได้สูงสุด (55% โดยน้ำหนัก) ที่อุณหภูมิ 450°C และเวลาไอระเหยคงอยู่ 1.03 s

2.2.2 การไพโรไลซิสแบบฉับพลัน

การไพโรไลซิสแบบฉับพลัน เป็นการปรับปรุงและดัดแปลงมาจากการไพโรไลซิสแบบเร็ว โดยมีอัตราการให้ความร้อนมากกว่า 1000°C/s และช่วงอุณหภูมิระหว่าง 600–1200°C ซึ่งส่งผลให้เกิดการแตกตัวทุติยภูมิ ของสารระเหย ทำให้โมเลกุลมีขนาดเล็กลงและควบแน่นได้ยากขึ้น จึงผลิตผลิตภัณฑ์หลักเป็นสถานะแก๊ส (Collard & Blin, 2014).

Ighalo et al. (Ighalo et al., 2022) ได้ทำการศึกษา สภาวะที่เหมาะสม ในกระบวนการไพโรไลซิสแบบฉับพลัน และพบว่าสามารถให้ ผลผลิตน้ำมันชีวมวลสูงสุดได้ถึง 60-75% โดยน้ำหนักภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สุด Adelawon et al. (Adelawon et al., 2022) แสดงให้เห็นว่า การไพโรไลซิสแบบฉับพลันสามารถให้ ผลผลิตน้ำมันชีวภาพสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับการไพโรไลซิสแบบเร็ว และการไพโรไลซิสแบบช้าในขณะเดียวกัน ยังพบว่าถ่านชีวมวล และแก๊สสังเคราะห์ มีผลผลิตต่ำที่สุดภายใต้สภาวะการไพโรไลซิสแบบฉับพลัน

2.2.3 การไพโรไลซิสแบบช้า

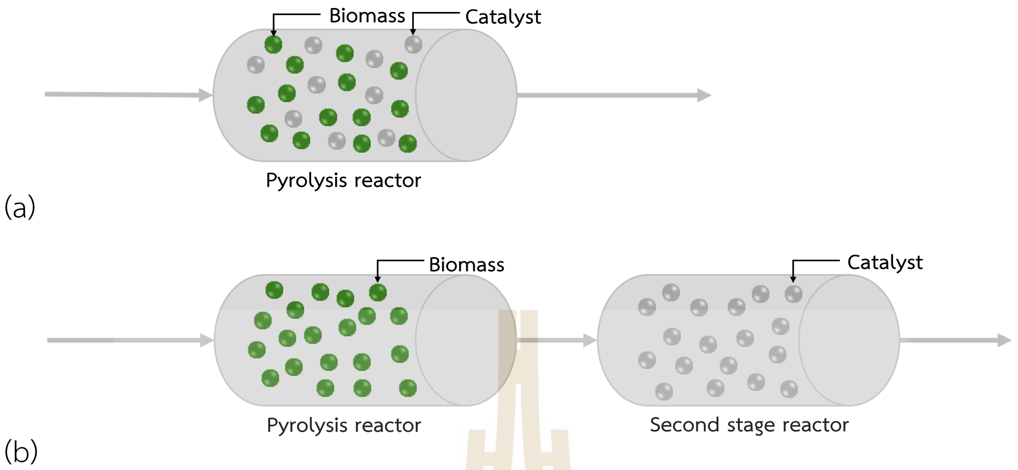
การไพโรไลซิสแบบช้า เป็นกระบวนการที่มีอัตราการให้ความร้อนต่ำ (0.1–10°C/s) และใช้เวลานาน ซึ่งอัตราการให้ความร้อนที่ต่ำนี้จะช่วยส่งเสริมการสลายพันธะเคมีที่อ่อนแอ แต่ไม่ทำลายพันธะเคมีหลัก การจัดเรียงตัวใหม่ของสารจะถูกส่งเสริมให้เกิดถ่านชีวมวลที่มีโครงสร้างเสถียรมากขึ้น พร้อมทั้งลดการก่อตัวของสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (Neves et al., 2011; Tripathi et al., 2016).

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Abnisa et al. (Abnisa, Arami-Niya, Daud, et al., 2013) ได้แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนชีวมวลเป็นน้ำมันชีวภาพมากกว่า 40% โดยน้ำหนัก ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 2 L/min, อัตราการให้ความร้อน 10°C/min และใช้เวลาทำปฏิกิริยา 60 min ที่อุณหภูมิ 500°C ตัวอย่างน้ำมันชีวภาพทั้งหมดแสดงให้เห็นว่ามีปริมาณออกซิเจนมากกว่า 70% โดยน้ำหนัก Ronsse et al. (Ronsse et al., 2012) ดงให้เห็นว่าผลผลิตถ่านชีวมวลลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากทั้งสภาวะการไพโรไลซิสที่แตกต่างกัน (เช่น เวลาอาศัยและอุณหภูมิไพโรไลซิสสูงสุด) และปริมาณเถ้าในชีวมวล Y. Lee et al. (Y. Lee et al., 2013) ได้ศึกษาการไพโรไลซิสแบบช้าของ Geodae-Uksae เพื่อผลิตถ่านชีวมวลสำหรับการปรับปรุงดินและการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ ผลผลิตถ่านชีวมวลที่ได้มีปริมาณ 27% โดยน้ำหนัก และมีปริมาณคาร์บอน 79% โดยน้ำหนัก สำหรับน้ำมันชีวภาพส่วนใหญ่ประกอบด้วยน้ำ กรด และฟีนอล

2.3 ไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยา

ในการไพโรไลซิส ตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารที่ช่วยเร่งการสลายตัวของชีวมวลไปสู่ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่า เช่น น้ำมันชีวมวล ถ่านชีวมวล และแก๊สสังเคราะห์ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มความจำเพาะเจาะจง ผลผลิต และคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ โดยการลดพลังงานกระตุ้นที่จำเป็นสำหรับปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไปในการไพโรไลซิส ได้แก่ ซีโอไลต์ โลหะออกไซด์ และโลหะอัลคาไล ซึ่งสามารถส่งผลต่อการแตกตัวของโมเลกุลขนาดใหญ่ให้เป็นโมเลกุลที่เล็กลง ลดการก่อตัวของผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่ต้องการ และเพิ่มการกำจัดสารประกอบที่มีออกซิเจน ตัวอย่างเช่น การเติมหินปูน (แคลเซียมคาร์บอเนต) สามารถช่วยดักจับแก๊สที่เป็นกรดเช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวมวลและเพิ่มความเป็นด่างของถ่านชีวมวล การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับวัตถุดิบตั้งต้นและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพและความยั่งยืนของกระบวนการไพโรไลซิส รูปแบบของไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาได้ถูกแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบ ได้แก่ (1) ไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิด (In-situ catalytic pyrolysis) และ (2) ไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาภายนอกแหล่งกำเนิด (Ex-situ catalytic pyrolysis) ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 รูปแบบของไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยา (a) ไพโรไลซิสในแหล่งกำเนิด (b) ไพโรไลซิสภายนอกแหล่งกำเนิด

2.3.1 ไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิด

ไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิดดังแสดงในรูปที่ 2.1a เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการรวมตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไว้ในเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสโดยตรง ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำปฏิกิริยากับชีวมวลและไอระเหยที่เกิดขึ้นจากไพโรไลซิสได้ทันที วิธีนี้มีประโยชน์จากการแตกตัวของสารด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและการปรับโครงสร้างใหม่ของสารมัธยันต์จากไพโรไลซิสที่เกิดขึ้นทันที ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มผลผลิตของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและลดการก่อตัวของผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่ไม่พึงประสงค์ โดยทั่วไป การไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิดจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง เช่น ซีโอไลต์ โลหะออกไซด์ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสม ซึ่งจะถูกผสมกับชีวมวลหรือวางไว้ในเบดนิ่ง (fixed bed) ที่ไอระเหยจะไหลผ่าน ข้อดีของแนวทางนี้คือการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่เรียบง่ายขึ้นและต้นทุนการดำเนินงานที่ต่ำลง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ใกล้กับชีวมวลที่ทำปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม ความท้าทายที่พบได้แก่ การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการเกิดโค้ก การปนเปื้อน และความยากลำบากในการกู้คืนและฟื้นฟูตัวเร่งปฏิกิริยา

Eibner et al. (Eibner et al., 2015) ได้ศึกษา กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล และพบว่าผลผลิตของแอนไฮโดรชูการ์ในน้ำมันชีวมวลได้รับอิทธิพลอย่างมากจากการมีอยู่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเกลือโลหะ ซึ่งให้ผลผลิตแอนไฮโดรชูการ์มากกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา Bi et al. (Bi et al., 2015) ได้ผสมตัวเร่งปฏิกิริยากับลิกนินในอัตราส่วน 2 ต่อ 1 โดยน้ำมันชีวมวลส่วนใหญ่ประกอบด้วยสารกลุ่มเบนซีน รวมถึงเบนซีน แนฟทาลีน อัลคิลเบนซีน และฟีนอล รวมถึงสารไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจน Pan et al. (Pan et al., 2010) ได้ใช้เศษจาก Nannochloropsis sp.

ผสมโดยตรงกับ HZSM-5 ผลลัพธ์แสดงให้เห็นว่าน้ำมันชีวภาพที่ได้จากไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยามีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่าและมีค่าความร้อนสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันชีวภาพที่ได้จากไพโรไลซิสที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.2 ไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาภายนอกแหล่งกำเนิด

ไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาภายนอกแหล่งกำเนิดแหล่งกำเนิดดังแสดงในรูปที่ 2.1b จะเป็นการแยกกระบวนการไพโรไลซิสและการยกระดับด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกันในเครื่องปฏิกรณ์สองเครื่อง ชีวมวลจะถูกไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน ซึ่งจะผลิตไอระเหยจากไพโรไลซิสที่ถูกส่งต่อไปยังเครื่องปฏิกรณ์ทุติยภูมิที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา การแยกนี้ช่วยให้สามารถควบคุมสภาวะการยกระดับด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างแม่นยำยิ่งขึ้น ซึ่งอาจนำไปสู่คุณภาพผลิตภัณฑ์ที่ดีขึ้นและมีความจำเพาะเจาะจงสูงขึ้นสำหรับสารประกอบที่ต้องการ ไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาภายนอกแหล่งกำเนิดสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลากหลายประเภทมากขึ้น รวมถึงชนิดที่อาจไวต่อสภาวะที่รุนแรงในเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสหลัก วิธีนี้ยังช่วยให้การฟื้นฟูและเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาง่ายขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้สัมผัสโดยตรงกับวัตถุดิบชีวมวล อย่างไรก็ตาม เครื่องปฏิกรณ์เพิ่มเติมและการจัดการที่เกี่ยวข้องอาจเพิ่มความซับซ้อนและต้นทุนของกระบวนการโดยรวมได้ แม้จะมีความท้าทายเหล่านี้ ไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาภายนอกแหล่งกำเนิดยังคงให้ความยืดหยุ่นและศักยภาพในการควบคุมการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์สุดท้ายได้ดียิ่งขึ้น

Hu et al. (Hu et al., 2020) ได้นำเสนอการศึกษาไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาภายนอกแหล่งกำเนิดของชีวมวลบน HZSM-5 ผลการศึกษาการไพโรไลซิสชีวมวลแสดงให้เห็นว่าการเลือกรูปทรงภายในช่องของ HZSM-5 ทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสารเคมีน้ำหนักเบาให้เป็นสารอะโรมาติกและโอเลฟินส์ การแตกตัวและการรวมตัวของสารประกอบน้ำหนักมาก รวมถึงสารประกอบน้ำหนักเบาที่ว่องไวบางส่วน เกิดขึ้นที่ตำแหน่งกรดภายนอกของ HZSM-5 แม้ว่ากิจกรรมการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบน้ำหนักมากบางชนิดจะต่ำมาก จากการวิจัยของ Gamliel et al. (Gamliel et al., 2015) พบว่ากระบวนการไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาภายนอกแหล่งกำเนิดช่วยเพิ่มผลผลิตแก๊สและสารอะโรมาติกที่เลือกได้ในน้ำมันชีวภาพ นอกจากนี้ ยังพบว่าไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาในแหล่งกำเนิดช่วยเพิ่มผลผลิตน้ำมันชีวภาพ ในขณะที่ผลผลิตของผลิตภัณฑ์ของแข็งมีความคล้ายคลึงกันเมื่อเปรียบเทียบวิธีการไพโรไลซิสทั้งสองแบบ

2.4 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในไพโรไลซิส

ตัวเร่งปฏิกิริยาไพโรไลซิสมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพและความจำเพาะเจาะจงของกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสลายชีวมวลหรือสารอินทรีย์อื่น ๆ ให้เป็นโมเลกุล

ขนาดเล็กลง โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาไพโรไลซิสหลายประเภท ซึ่งแต่ละชนิดมีลักษณะเฉพาะและการประยุกต์ใช้ที่แตกต่างกัน

2.4.1 เหล็กออกไซด์ (Metal oxide)

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสำคัญที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส ซึ่งเป็นกระบวนการทางเคมีความร้อนที่สลายสารอินทรีย์เชิงซ้อนให้เป็นสารประกอบที่ง่ายขึ้น เช่น น้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และถ่านชีวมวล ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ประกอบด้วยอะตอมของโลหะที่สร้างพันธะกับออกซิเจน และแสดงสมบัติเฉพาะที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ระหว่างการไพโรไลซิส เช่น การแตกตัว การกำจัดออกซิเจน และการแปรสภาพเป็นแก๊ส โลหะออกไซด์มักได้มาจากธาตุต่างๆ เช่น อะลูมิเนียม ไทเทเนียม แคลเซียม และแมกนีเซียม ซึ่งแต่ละชนิดมีลักษณะเฉพาะในการเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน พวกมันให้ตำแหน่งที่ว่องไวบนพื้นผิวที่ทำปฏิกิริยากับวัตถุดิบชีวมวล ช่วยเพิ่มผลผลิตและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิส โลหะออกไซด์สามารถถูกปรับแต่งให้แสดงสมบัติเป็นกรดหรือเบส ซึ่งส่งผลต่อประเภทของปฏิกิริยาที่สามารถเร่งได้ การปรับปรุงอัตราการเกิดปฏิกิริยาและความจำเพาะเจาะจง ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีบทบาทสำคัญในการเพิ่มประสิทธิภาพการเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นเชื้อเพลิงและสารเคมีที่มีคุณค่า โลหะออกไซด์โดยทั่วไปแบ่งออกเป็นโลหะออกไซด์ที่เป็นกรดและโลหะออกไซด์ที่เป็นด่าง ซึ่งแต่ละชนิดมีบทบาทในการเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันตามคุณสมบัติทางเคมี

(1) โลหะออกไซด์ที่เป็นกรด (Acidic metal oxides)

โลหะออกไซด์ที่เป็นกรด มีประสิทธิภาพอย่างยิ่งในกระบวนการไพโรไลซิสสำหรับการสลายโมเลกุลชีวมวลขนาดใหญ่ให้เป็นไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กผ่านปฏิกิริยาเร่งด้วยกรด อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่เป็นกรดที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการไพโรไลซิส ซึ่งเป็นที่รู้จักในความสามารถในการส่งเสริมปฏิกิริยาการกำจัดน้ำและการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ (decarboxylation) โลหะออกไซด์จะละลายออกซิเจนอินทรีย์ ซึ่งนำไปสู่การกำจัดน้ำ การกำจัดคาร์บอนิล และการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งช่วยกำจัดหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนบางส่วนออกไป (Che et al., 2019). สิ่งนี้ช่วยเพิ่มคุณภาพของน้ำมันชีวมวลโดยการผลิตส่วนประกอบที่เบาลงซึ่งมีความหนาแน่นพลังงานสูงขึ้น ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นโลหะออกไซด์ที่เป็นกรดอีกชนิดหนึ่งที่ได้รับความนิยม มักใช้ร่วมกับอะลูมินาเพื่อสร้างตัวเร่งปฏิกิริยาผสม เช่น ซิลิกา-อะลูมินา ซึ่งสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพของไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้นโดยการเพิ่มการแตกตัวของโมเลกุลหนัก ซิลิคอนไดออกไซด์ซึ่งมีความเป็นกรดปานกลางและรูพรุนขนาดปานกลาง สามารถยับยั้งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่ไม่พึงประสงค์โดยการลดการผลิตกรด คีโตน และอัลดีไฮด์ นอกจากนี้ ยังไม่มีหลักฐานของการเกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Mochizuki et al., 2013)

โลหะออกไซด์ที่เป็นกรดมีความจำเป็นสำหรับการเน้นปฏิกิริยาเฉพาะระหว่างการไพโรไลซิส โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีเป้าหมายเพื่อเพิ่มการผลิตของเหลว (Zhang et al., 2018)

(2) โลหะออกไซด์ที่เป็นด่าง (Alkaline metal oxides)

โลหะออกไซด์ที่เป็นด่าง ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในกระบวนการไพโรไลซิสเนื่องจากมีปริมาณสูงและต้นทุนต่ำ ขณะเดียวกัน โลหะออกไซด์ที่เป็นด่างสามารถลดปริมาณออกซิเจนของน้ำมันชีวมวลได้อย่างมีประสิทธิภาพผ่านกระบวนการคีทิเลชันและการควบแน่นแบบอัลดอล รวมถึงกำจัดหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดเพื่อป้องกันการกัดกร่อน ด้วยเหตุนี้ จึงแสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการปรับปรุงน้ำมันชีวมวล (Qiu et al., 2022). Auta et al. (Auta et al., 2014) ได้ศึกษาการไพโรไลซิสของทะลายปาล์มเปล่าโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าการเติม $Ca(OH)_2$ ช่วยเพิ่มปริมาณฟีนอลในน้ำมันชีวมวล ในขณะที่ลดความเป็นกรดลงเมื่อเทียบกับน้ำมันชีวมวลที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา Kwon et al. (Kwon et al., 2018) ได้ตรวจสอบผลกระทบของแคลเซียมคาร์บอเนตในฐานะตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการไพโรไลซิสของกากตะกอนสิ่งปฏิกูล ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าการรวม $CaCO_3$ ส่งผลให้มีการเพิ่มขึ้นของการผลิตน้ำมันชีวมวลและแก๊ส ในขณะเดียวกันก็ลดการก่อตัวของถ่านชีวมวล นอกจากนี้ การรวม $CaCO_3$ ยังนำไปสู่ระดับการปล่อย CO_2 และ CO ที่สูงขึ้นที่อุณหภูมิไพโรไลซิสเกิน 650 °C แต่ไม่มีผลต่อการสร้าง H_2 and CH_4 Wang et al. (Wang et al., 2010) ได้ตรวจสอบผลของตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ช่วยลดปริมาณกรดในขณะที่เพิ่มปริมาณไฮโดรคาร์บอนและมีเทนเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ มักถูกนำมาใช้เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูงและตำแหน่งที่เป็นกรดซึ่งช่วยในการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนสายยาวให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่ามากขึ้น เช่น น้ำมันชีวมวลและแก๊สสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถปรับแต่งเพื่อผลิตการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนที่จำเพาะเจาะจง ทำให้มีความหลากหลายในการใช้งานไพโรไลซิสประเภทต่าง ๆ ซีโอไลต์เป็นกลุ่มของแร่ธาตุอะลูมิโนซิลิเกตที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในฐานะตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิส เนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง มีความเป็นกรด และมีคุณสมบัติการเลือกรูปทรง (shape-selectivity) คุณสมบัติเหล่านี้ทำให้ซีโอไลต์มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนชีวมวลให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่า เช่น น้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และถ่านชีวมวล ซีโอไลต์หลายประเภทถูกนำมาใช้ทั่วไปในการไพโรไลซิส ซึ่งแต่ละชนิดมีลักษณะเฉพาะที่ทำให้เหมาะสมกับการใช้งานที่แตกต่างกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ใช้กันทั่วไปในการไพโรไลซิส ได้แก่ ZSM-5 Y-Zeolite และ Beta Zeolite

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

(1) **ZSM-5**

การผลิตน้ำมันชีวมวลผ่านกระบวนการไพโรไลซิสของแกลบแสดงให้เห็นว่าปริมาณไฮโดรคาร์บอนเบาและฟีนอลเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 (Nishu et al., 2020) Pattiya et al. (Pattiya et al., 2008) ได้ทำการศึกษาไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและพบว่า ZSM-5 ช่วยเพิ่มการก่อตัวของอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนและฟีนอล และลดปริมาณสารประกอบออกซิเจนจากลิกนินได้อย่างมีนัยสำคัญ การเปลี่ยนแปลงนี้นำไปสู่การเพิ่มค่าความร้อนของน้ำมันชีวมวล ในทางกลับกัน ปริมาณกรดอะซิติกก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน Aho et al. (Aho et al., 2008) พบว่าการก่อตัวของกรดและแอลกอฮอล์บนตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 นั้นต่ำ ในขณะที่การก่อตัวของคีโตนนั้นสูงเมื่อเทียบกับซีโอไลต์อื่น ๆ Giannakopoulou et al. (Giannakopoulou et al., 2010) ได้ทำการเปลี่ยนกากเรพซีดเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าของเหลวอินทรีย์ที่ได้จากการไพโรไลซิสบนตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 มีคุณภาพดีกว่าเมื่อใช้ H-beta ซีโอไลต์ เนื่องจาก HZSM-5 มีปริมาณออกซิเจนน้อยกว่า มีค่าความร้อนสูงกว่า และเพิ่มปริมาณไฮโดรคาร์บอนแบบอะลิฟาติกและอะโรมาติก

(2) **Y-Zeolite**

Y-Zeolite ส่งเสริมการผลิตไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและสารอะโรมาติกแบบวงเดี่ยว ในขณะที่ยับยั้งการก่อตัวของสารอะโรมาติกแบบหลายวงที่มีขั้วและแบบสองวง (Qiu et al., 2022) อย่างไรก็ตาม เนื่องจากซีโอไลต์ Y มีรูพรุนขนาดเล็กและแคบ ซึ่งจะลดประสิทธิภาพการแพร่และการถ่ายเทของสารตั้งต้น ทำให้ไม่เหมาะที่จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปัญหาเหล่านี้สามารถแก้ไขได้โดยการปรับปรุงซีโอไลต์ Y เช่น HY และ USY เป็นต้น Aho et al. (Aho et al., 2008) แสดงให้เห็นว่า H-ZSM5-23 มีผลผลิตของเหลวสูงสุด ในขณะที่ซีโอไลต์ H-Y แสดงปริมาณโค้กสูงกว่าซีโอไลต์อื่น ๆ Mante et al. (Mante et al., 2013) ได้ศึกษาการไพโรไลซิสแบบเร่งปฏิกิริยาของชีวมวลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา FCC ที่มีฐานเป็นซีโอไลต์ Y ผลลัพธ์แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิสมากกว่า 500°C และเวลาอาศัยที่ยาวนาน สามารถกระตุ้นการแตกตัวของไอหลักและเพิ่มการก่อตัวของCO H_2 และ CH_4.

2.5 สภาวะที่ใช้ในไพโรไลซิส

สภาวะที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสก็สามารถส่งผลต่อปริมาณและสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ได้เช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นองค์ประกอบของวัสดุชีวมวล อุณหภูมิ อัตราการไหลของแก๊สพา เวลาปฏิกิริยา และอัตราการให้ความร้อน

2.5.1 อุณหภูมิ

อุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิสถูกใช้สำหรับการสลายพันธะของชีวมวล (Varma & Mondal, 2017). การศึกษาหลายชิ้นได้มุ่งเน้นไปที่ผลผลิตน้ำมันชีวมวลที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน จากการศึกษาที่ผ่านมา Bharath et al. (Bharath et al., 2020) ได้สำรวจการเพิ่มขึ้นของน้ำมันชีวมวลจาก 10 เป็น 65% โดยน้ำหนัก และ 7 เป็น 29% โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสของส่วนผสมของเสียจากต้นปาล์มอินทผลัมและเมล็ดปาล์มอินทผลัม ตามลำดับ อุณหภูมิที่ให้ผลผลิตน้ำมันชีวมวลสูงสุดคือ 500°C Sakulkit et al. (Sakulkit et al., 2020) แสดงให้เห็นว่าผลผลิตน้ำมันชีวมวลที่ได้จากลำต้นปาล์มน้ำมันและขี้เลื่อยไม้ยางพาราเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นจาก 400 เป็น 500°C Taib et al. (Taib et al., 2021) ได้ศึกษาอุณหภูมิไพโรไลซิสของลำต้นกล้วยเทียมด้วยวิธีไพโรไลซิสแบบเร็ว พบว่าผลผลิตของเหลวสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 39.4% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 500°C อย่างไรก็ตาม ผลผลิตของเหลวรวมลดลงจาก 39.4 เป็น 32.8% โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 500 เป็น 540°C ในขณะเดียวกันผลผลิตแก๊สเพิ่มขึ้นจาก 19.3 เป็น 23.1% โดยน้ำหนัก Sakthivel et al. (Sakthivel et al., 2019) ได้สังเกตผลผลิตจากการไพโรไลซิสเปลือกไม้ CI และพบว่าผลผลิตถ่านชีวมวลและน้ำมันชีวมวลลดลง ในขณะที่ผลผลิตแก๊สแสดงแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 450 เป็น 600°C Varma & Mondal (Varma & Mondal, 2017) แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสชานอ้อย ผลผลิตน้ำมันชีวมวลเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 350 เป็น 600°C และหลังจากนั้นผลผลิตน้ำมันชีวมวลก็ลดลง ในขณะที่ถ่านชีวมวลมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ผลผลิตแก๊สจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สิ่งนี้เกิดจากการแตกตัวทุติยภูมิของสารระเหยที่อุณหภูมิสูง ซึ่งส่งผลให้ได้ผลผลิตแก๊สสูงขึ้น (Collard & Blin, 2014; Isahak et al., 2012). นอกจากนี้ ผลผลิตน้ำมันชีวมวลสูงสุดสำหรับชีวมวลแต่ละชนิดจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน Biswas et al. (Biswas et al., 2017) พบว่าชีวมวลแต่ละชนิดมีอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตน้ำมันชีวมวล Yang et al. (Yang et al., 2006) ศึกษาการไพโรไลซิสของกากปาล์มน้ำมัน ซึ่งรวมถึงทะลายปาล์มเปล่า เส้นใย และกะลา ที่ช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 1000°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 °C/min พบว่าผลผลิตถ่านลดลงจาก 36.7 เป็น 28.5% โดยน้ำหนัก ในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 600°C หลังจากนั้นผลผลิตถ่านลดลงเล็กน้อยจนถึงอุณหภูมิสุดท้าย ในส่วนของเหลว ผลผลิตของเหลวครอบคลุมประมาณ 57% โดยน้ำหนักของตัวอย่างชีวมวล และแสดงการลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

2.5.2 อัตราการไหลของแก๊สพา

ในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสของวัสดุชีวมวล จะมีการสร้างไอระเหยในปริมาณมาก ซึ่งเวลาอาศัยของไอระเหยเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อผลผลิตของแก๊สและน้ำมันชีวมวล อัตรา

การไหลของแก๊สที่ต่ำลงจะส่งผลให้มีเวลาอาศัยนานขึ้น ซึ่งอาจเกิดปฏิกิริยาทุติยภูมิ เช่น การแตกตัวด้วยความร้อน การเกิดพอลิเมอร์ซ้ำ และการควบแน่นซ้ำ ซึ่งเป็นสาเหตุให้การผลิตน้ำมันชีวมวลลดลง ดังนั้น การเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สสามารถลดโอกาสการเกิดปฏิกิริยาทุติยภูมิ ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของน้ำมันชีวมวล (Heo et al., 2010)

จากการศึกษาที่ผ่านมา (Asadullah et al., 2013; Huang et al., 2014), พบว่าการเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สส่งผลให้ได้ผลผลิตน้ำมันชีวมวลสูงขึ้น แต่ในการวิจัยของ (Onay, 2007; Pattiya et al., 2012; Pütün et al., 2001), พบว่าหากเพิ่มอัตราการไหลของแก๊ส อาจมีบางช่วงที่ผลผลิตน้ำมันชีวมวลลดลงได้เช่นกัน ซึ่งเกิดจากอัตราการไหลของแก๊สที่สูง ทำให้กระบวนการควบแน่นไม่สามารถควบแน่นได้อย่างสมบูรณ์ (Biradar et al., 2014; Sulaiman & Abdullah, 2011). อย่างไรก็ตาม ในการปรับอัตราการไหลของแก๊ส จำเป็นต้องพิจารณาพารามิเตอร์อื่น ๆ ร่วมด้วย นอกจากนี้ Biswas et al. (Biswas et al., 2018) ได้ศึกษาความแตกต่างของบรรยากาศระหว่างการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจนเป็นแก๊สพา พบว่าผลผลิตของน้ำมันชีวมวลและถ่านชีวมวลสูงกว่าภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเทียบกับบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 300 350 400 และ 450°C แต่ผลผลิตแก๊สต่ำกว่าภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเทียบกับบรรยากาศไนโตรเจน เนื่องจากปฏิกิริยาแข่งขันที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ คาร์บอนไดออกไซด์อาจทำปฏิกิริยากับแก๊สที่ไม่ควบแน่นเพื่อสร้างแก๊สที่ควบแน่นได้ ตลอดจนคาร์บอนไดออกไซด์อาจส่งเสริมการวางแนวโมเลกุลในปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ซ้ำเพื่อสร้างผลิตภัณฑ์ถ่านชีวมวล ซึ่งส่งผลให้ผลผลิตแก๊สต่ำลงและผลผลิตถ่านชีวมวลสูงขึ้น

2.5.3 ระยะเวลาคงอุณหภูมิ

เนื่องจากระยะเวลาคงสภาพส่งผลให้มีการใช้พลังงานเพิ่มขึ้น จึงจำเป็นต้องศึกษาหาสภาวะเวลาคงสภาพที่เหมาะสม (Pattiya et al., 2012) ได้ศึกษาผลของเวลาปฏิกิริยาระหว่างเหง้ามันสำปะหลังและลำต้นมันสำปะหลังที่อุณหภูมิ 400°C โดยดำเนินการเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง และ Açıkalın et al. (Açıkalın et al., 2012) ใช้เปลือกพิสตาชิโอที่ถูกไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500°C ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 250 ml/min เป็นเวลา 10 ถึง 50 min สามารถสังเกตได้ว่าน้ำมันชีวมวลลดลงเมื่อเพิ่มเวลาปฏิกิริยา การลดลงของผลผลิตน้ำมันชีวมวลเกิดขึ้นพร้อมกับการเพิ่มขึ้นของผลผลิตแก๊ส เนื่องจากปฏิกิริยาการแตกตัวทุติยภูมิของไอระเหยจากการไพโรไลซิส ยิ่งระยะเวลาดำเนินการนานเท่าใด การเสริมประสิทธิภาพที่สังเกตได้ในปฏิกิริยาก็จะยิ่งมากขึ้นเท่านั้น เพื่อแก้ไขปัญหานี้ วิธีแก้ปัญหาคือการขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์และกำจัดการสะสมของอนุภาคถ่านตามเส้นทางการไพโรไลซิส (Pattiya et al., 2012) แต่ Bharath et al. (Bharath et al., 2020) ได้ศึกษาเวลาปฏิกิริยาของส่วนผสมของเสียจากต้นปาล์มอินทผลัมและเมล็ดปาล์มอินทผลัม ที่

ดำเนินการที่ 500°C ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 10 ml/min เป็นเวลา 10 ถึง 60 min ผลลัพธ์แสดงให้เห็นว่าปริมาณน้ำมันไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นสูงสุด 30 min สำหรับทั้งส่วนผสมของเสียจากต้นปาล์มอินทผลัมและเมล็ดปาล์มอินทผลัม หลังจากนั้น น้ำมันชีวมวลอยู่ในสภาวะคงที่

2.5.4 อัตราความร้อน

อัตราการให้ความร้อนชีวมวลเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดประเภทของผลิตภัณฑ์จากการสลายตัว อัตราการให้ความร้อนที่รวดเร็วจะเพิ่มปริมาณสารระเหยผ่านการสลายตัวของชีวมวลอย่างรวดเร็ว ลดเวลาสำหรับปฏิกิริยาทุติยภูมิ เช่น การแตกตัวของน้ำมันดิน หรือการเกิดพอลิเมอร์ซ้ำ (Strezov et al., 2003). เป็นผลให้ชีวมวลที่สลายตัวมีการกำจัดน้ำมันดินโมเลกุลสูงและสารระเหยออกไปอย่างรวดเร็ว เหลือเพียงถ่านชีวมวลในปริมาณน้อยที่สุด (Akhtar, 2012). จากการศึกษาของ Salehi et al. (Salehi et al., 2009) ที่ศึกษาการไพโรไลซิสของขี้เลื่อยที่อุณหภูมิการทำงาน 500°C ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 2 l/min และอุณหภูมิการควบแน่น -10°C ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อนจาก 100 ถึง 1000°C/minพบว่ามีปริมาณน้ำมันชีวมวลเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 500 ถึง 700°C แต่ไม่มีการเพิ่มขึ้นของน้ำมันชีวมวลอย่างมีนัยสำคัญเมื่ออัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจาก 700 ถึง 1000°C เนื่องจากอัตราการให้ความร้อนที่สูงขึ้นช่วยลดข้อจำกัดในการถ่ายเทความร้อนและมวล (Akhtar, 2012). (Ayşe E. Putun, 2007) ได้ศึกษาการไพโรไลซิสแบบรวดเร็วและแบบช้าของเปลือกพิสตาชิโอที่อุณหภูมิ 773 K ภายใต้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 100 cm^3/min พบว่าแม้จะเพิ่มอัตราการให้ความร้อนจาก 300 เป็น 700°C แต่ผลผลิตน้ำมันชีวมวลยังคงอยู่ที่ประมาณ 27% โดยน้ำหนัก จากการศึกษาของ Uzun et al. (Uzun et al., 2006), เมื่อเพิ่มอัตราการให้ความร้อนจาก 5°C/min เป็น 700°C/min พบว่าปริมาณน้ำในน้ำมันชีวมวลลดลงอย่างเห็นได้ชัด แต่ผลผลิตน้ำมันชีวมวลและการเปลี่ยนรูปกลับเพิ่มขึ้น เนื่องจากข้อจำกัดในการถ่ายเทมวลและความร้อนลดลง ในทำนองเดียวกัน Debdoubi et al. (Debdoubi et al., 2006) พบว่าปริมาณน้ำและปริมาณออกซิเจนในน้ำมันชีวมวลลดลงที่อัตราการให้ความร้อนที่สูงขึ้น ซึ่งนำไปสู่น้ำมันชีวมวลที่มีคุณภาพสูงขึ้นและมีคุณสมบัติทางเคมีใกล้เคียงกับดีเซลมากขึ้น สิ่งนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการให้ความร้อนที่เร่งขึ้นสามารถยับยั้งการควบแน่นทุติยภูมิและปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ ในสารประกอบน้ำมันไพโรไลซิส สารประกอบอะโรมาติกจะถูกผลิตได้สูงขึ้นเมื่ออัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น แต่ที่อัตราการให้ความร้อนแบบช้า ผลผลิตของวานิลลิน เฟอร์ฟิวรัลและกรดจะเพิ่มขึ้น (Okumura, 2021).

2.6 คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์

ในการศึกษาไพโรไลซิส ไม่เพียงแต่ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้เท่านั้นที่ถูกศึกษา แต่คุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ก็มีบทบาทสำคัญเช่นกัน

2.6.1 ถ่านชีวมวล

1) การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ (Ultimate Analysis)

กระบวนการไพโรไลซิสส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของธาตุในตัวอย่าง ในการศึกษาที่ผ่านมา ธาตุC H N และO มักถูกนำมาเปรียบเทียบกันระหว่างก่อนและหลังการไพโรไลซิส ซึ่งได้รวบรวมและแสดงไว้ในตารางที่ 2.3 ตารางนี้แสดงการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของถ่านชีวมวลจากเปลือกไม้ CI CWB OPT PF และ PF ที่ช่วงอุณหภูมิไพโรไลซิส 400-500°C Sakthivel et al. (Sakthivel et al., 2019) แสดงการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของถ่านชีวมวลจากการไพโรไลซิส CWB ที่ 550°C พบว่ากระบวนการคาร์บอนไนเซชันมีผลในการเพิ่มปริมาณคาร์บอนในถ่านในขณะที่ลดออกซิเจนและไฮโดรเจนเมื่อเทียบกับชีวมวลตั้งต้น เนื่องจากเกิดการแตกตัวของพันธะที่อุณหภูมิสูงในโครงสร้างของชีวมวลเพื่อสร้างวัสดุคาร์บอน Sakulkit et al. (Sakulkit et al., 2020) ได้ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิไพโรไลซิส ผลลัพธ์เหล่านี้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าการไพโรไลซิสของชีวมวลสามารถสร้างถ่านชีวมวลที่มีคาร์บอนสูงแต่มีออกซิเจนและไฮโดรเจนต่ำ และการเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจะลดปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนเนื่องจากปฏิกิริยาการกำจัดน้ำและการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ อย่างไรก็ตาม ไนโตรเจนจะเพิ่มขึ้นหลังกระบวนการไพโรไลซิส เนื่องจากไนโตรเจนมีโครงสร้างที่ซับซ้อน และพันธะไนโตรเจนยังมีความทนทานและระเหยออกจากชีวมวลได้ยาก เมื่อเปรียบเทียบกัน ปริมาณคาร์บอนที่สูงขึ้นและปริมาณออกซิเจนที่ต่ำลงของถ่านชีวมวลส่งผลให้มีค่าความร้อนสูงสุด (HHV) ที่เหนือกว่าเมื่อเทียบกับชีวมวลดิบ (Abnisa, Arami-Niya, Wan Daud, et al., 2013) พบว่าถ่านชีวมวลมีปริมาณธาตุคาร์บอนสูงที่สุด ปริมาณออกซิเจนและไฮโดรเจนลดลงหลังจากการไพโรไลซิสเนื่องจากปฏิกิริยาการกำจัดน้ำและการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ 2.3 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของถ่านชีวมวล

Biomass	Element analysis					Ref.
	C	H	O	N	S	
CI wood Bark (550 °C)	61.27	3.74	33.18	0.87	0.94	(Sakthivel et al., 2019)
Palm trunk (400 °C)	74.14	3.16	13.48	0.58	0.06	(Sakulkit et al., 2020)
Palm trunk (450 °C)	75.12	3.01	12.15	0.56	0.06	(Sakulkit et al., 2020)
Palm trunk (500 °C)	77.45	2.38	11	0.51	0.06	(Sakulkit et al., 2020)
Palm leaf (500 °C)	71.79	2.41	24.54	1.27	-	(Abnisa, Arami-Niya, Wan Daud, et al., 2013)
Palm frond (500 °C)	65.33	2.56	31.37	0.75	-	(Abnisa, Arami-Niya, Wan Daud, et al., 2013)

2) พื้นที่ผิว BET

Sakulkit et al. (Sakulkit et al., 2020) ได้ศึกษา พื้นที่ผิว BET ของลำต้นปาล์มน้ำมันและขี้เลื่อยไม้ยางพาราที่ 500°C และรวบรวมข้อมูลไว้ในตารางที่ 2.4 พบว่า ถ่านชีวมวลจากลำต้นปาล์มน้ำมันมีพื้นที่ผิวสูงกว่าถ่านชีวมวลจากขี้เลื่อยไม้ยางพารา เนื่องจากขี้เลื่อยไม้ยางพารามีการสลายตัวด้วยความร้อนที่ดีกว่าลำต้นปาล์มน้ำมัน Palamanit et al. (Palamanit et al., 2019) ศึกษาพื้นที่ผิว BET ของลำต้นปาล์มน้ำมัน ทางปาล์มน้ำมัน และเมล็ดปาล์มน้ำมันที่อุณหภูมิ 500°C พบว่าถ่านชีวมวลจากเมล็ดปาล์มน้ำมันมีค่าสูงกว่าถ่านชีวมวลจากลำต้นปาล์มน้ำมันและทางปาล์มดังแสดงในตารางที่ 2.5 Sahoo et al. (Sahoo et al., 2021) ได้ศึกษาพื้นที่ผิว BET ของถ่านชีวมวลจากลำต้นถั่วแขกและไม้ไผ่ที่ช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 600°C โดยถ่านชีวมวลจากไม้ไผ่มีพื้นที่ผิว BET สูงที่สุด (307.10 m^2/g) ที่อุณหภูมิ 600°C พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีการสลายตัวด้วยความร้อนของสารระเหยในชีวมวลที่อุณหภูมิสูง Chun et al. (Chun et al., 2004)

พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 เป็น 600°C ทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น (309-438 m^2/g) แต่ที่ 700°C พื้นที่ผิวกลับน้อยกว่าที่ 600°C เนื่องจากที่อุณหภูมิ 700°C โครงสร้างรูพรุนบางส่วนอาจถูกทำลายไป

ตารางที่ 2.4 พื้นที่ผิว BET และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยของถ่านชีวมวล

Type of biochar	BET surface area (m^2/g)	Average pore size diameter (nm)	Ref.
Palm trunk (500 °C)	2.1	21.2	(Sakulkit et al., 2020)
Rubber wood sawdust (500 °C)	1.5	32.8	(Sakulkit et al., 2020)
Palm trunk (500 °C)	1.5	-	(Palamanit et al., 2019)
Palm frond (500 °C)	2.27	-	(Palamanit et al., 2019)
Palm seed (500 °C)	4.4	-	(Palamanit et al., 2019)
Pigeon pea stalk (400 °C)	16.9	5.66	(Sahoo et al., 2021)
pigeon pea stalk (500 °C)	186.08	2.56	(Sahoo et al., 2021)
pigeon pea stalk (600 °C)	261.78	2.42	(Sahoo et al., 2021)
Bamboo (400 °C)	63.52	3.64	(Sahoo et al., 2021)
Bamboo (500 °C)	225.33	2.55	(Sahoo et al., 2021)
Bamboo (600 °C)	307.1	2.37	(Sahoo et al., 2021)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ 2.4 พื้นที่ผิว BET และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยของถ่านชีวมวล (ต่อ)

Type of biochar	BET surface area (m^2/g)	Average pore size diameter (nm)	Ref.
WC300	116	-	(Chun et al., 2004)
WC400	189	-	(Chun et al., 2004)
WC500	309	-	(Chun et al., 2004)
WC600	438	-	(Chun et al., 2004)
WC700	363	-	(Chun et al., 2004)

2.6.2 น้ำมันชีวมวล

Abnisa, Arami-Niya, Daud, et al. (Abnisa, Arami-Niya, Daud, et al., 2013) พบว่าน้ำมันชีวมวลจากเมล็ดปาล์มและทะลายปาล์มเปล่าที่ชั้นล่างสุดของน้ำมันชีวมวลทั้งหมดมีปริมาณออกซิเจนต่ำกว่าและปริมาณคาร์บอนสูงกว่าชั้นบน และข้อมูลได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.5 สามารถอธิบายได้ว่าชั้นล่างประกอบด้วยสารควบแน่นหนัก เช่น ทาร์ (tar) เป็นองค์ประกอบหลัก และชั้นบนประกอบด้วยสารควบแน่นเบาซึ่งส่วนใหญ่เป็นน้ำ ปริมาณออกซิเจนที่สูงส่งผลให้ค่าความร้อนสูงสุด (HHV) ต่ำลง Taib et al. (Taib et al., 2021) ได้เปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่างน้ำมันชีวมวลจากลำต้นกล้วยเทียมและเชื้อเพลิงปิโตรเลียม ดังแสดงในตารางที่ 2.5

ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าน้ำมันชีวมวลที่ได้จากลำต้นกล้วยเทียมภายใต้สภาวะที่เหมาะสมมีค่า HHV ต่ำกว่าเชื้อเพลิงปิโตรเลียม ซึ่งเกิดจากปริมาณน้ำที่สูงและองค์ประกอบคาร์บอนที่ต่ำ Sellin et al. (Sellin et al., 2016) ได้แยกน้ำมันชีวมวลออกเป็นน้ำมันชีวมวลหนักและน้ำมันชีวมวลเบา น้ำมันชีวมวลหนักมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าและมีน้ำน้อยกว่าน้ำมันเบา น้ำมันชีวมวลหนักถูกเก็บที่อุณหภูมิการควบแน่นสูงกว่าน้ำมันชีวมวลเบา Sellin et al. (Sellin et al., 2016) อธิบายว่าน้ำมันชีวมวลหนักมีปริมาณคาร์บอนและค่า HHV สูงกว่าน้ำมันชีวมวลเบา น้ำมันชีวมวลหนักมีศักยภาพในการใช้เป็นเชื้อเพลิง Adelawon et al. (Adelawon et al., 2022) ได้ศึกษาการไพโรไลซิสน้ำมันจากซังข้าวโพดดังแสดงในตาราง 2.5 พบว่าค่า HHV ของน้ำมันชีวมวลจากซังข้าวโพดสูงกว่าการศึกษาที่ผ่านมา แต่ต่ำกว่าเชื้อเพลิงทั่วไป เนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนและไนโตรเจนสูง

ตารางที่ 2.5 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและค่า HHV ของน้ำมันชีวมวล

Biomass	Element analysis					Ref.
	C	H	O	N	HHV	
Palm shell (upper layer)	15.10	9.08	75.68	0.15	10.49	(Abnisa, Arami-Niya, Daud, et al., 2013)
Empty fruit branch (upper layer)	14.97	12.03	72.3	0.72	14.78	(Abnisa, Arami-Niya, Daud, et al., 2013)
Mesocarp fiber (upper layer)	15.29	10.18	74.01	0.54	12.18	(Abnisa, Arami-Niya, Daud, et al., 2013)
Palm shell (bottom layer)	61.15	9.07	28.70	1.09	29.61	(Abnisa, Arami-Niya, Daud, et al., 2013)
Mesocarp fiber (bottom layer)	58.93	8.67	31.73	0.69	27.97	(Abnisa, Arami-Niya, Daud, et al., 2013)
Empty fruit branch (bottom layer)	66.75	9.32	22.23	1.71	32.6	(Abnisa, Arami-Niya, Daud, et al., 2013)
banana pseudo-stem	3.78	9.56	84.6	1.34	5.35	(Taib et al., 2021)
Petroleum fuel	85.2	11.1	1.0	0.3	42.9	(Taib et al., 2021)
Banana leaf (heavy)	55.9	7.8	35.3	0.87	25.0	(Sellin et al., 2016)
Banana leaf (Light)	16.9	8.8	74.3	-	1.2	(Sellin et al., 2016)
Maize cob	66.88	8.45	24.39	0.28	30.59	(Adelawon et al., 2022)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2.6.3 แก๊สสังเคราะห์

อุณหภูมิมีผลต่อประเภทของแก๊สที่เกิดขึ้น Al Arni Machado et al. และ Shoja et al. (Al Arni, 2018; Machado et al., 2020; Shoja et al., 2013) ได้ศึกษาองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.6 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 400 – 580°C, ปริมาณแก๊ส CH_4 and H_2 เพิ่มขึ้น แต่หากเพิ่มอุณหภูมิเป็น 600-900°C, พบว่าแก๊ส H_2 ทบไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ปริมาณ CH_4 ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ปริมาณ CO ยังคงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ในทางกลับกัน ปริมาณ CO_2 ลดลง สาเหตุเกิดจากองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับโครงสร้างภายในของชีวมวล

ตารางที่ 2.6 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ

Biomass	Gas	Temperature °C												Ref.
		400	450	480	500	580	600	650	680	700	800	850	900	
Bagasse malt	CH_4	2	12	-	35	-	-	-	-	-	-	-	-	(Machado et al., 2020)
	H_2	3	5	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	
	CO_2	74	67	-	38	-	-	-	-	-	-	-	-	
	CO	19	15	-	16	-	-	-	-	-	-	-	-	
Bagasse	CH_4	-	-	-	-	-	14	14	-	13	12	10	10	(Shoja et al., 2013)
	H_2	-	-	-	-	-	10	10	-	10	10	10	10	
	CO_2	-	-	-	-	-	55	51	-	48	36	30	29	
	CO	-	-	-	-	-	23	26	-	28	37	44	46	
Bagasse	CH_4	-	-	17	-	31	-	-	7.2	-	-	-	-	(Al Arni, 2018)
	H_2	-	-	9.6	-	21	-	-	28	-	-	-	-	
	CO_2	-	-	11	-	20	-	-	23	-	-	-	-	
	CO	-	-	60	-	25	-	-	37	-	-	-	-	

Yang et al. (Yang et al., 2007) พบว่าสำหรับเฮมิเซลลูโลสและลิกนินมีการปล่อยแก๊ส H_2ออกมาอย่างมีนัยสำคัญ และจะปล่อยออกมามากที่สุดที่ประมาณ 600°C CO_2 ถูกปล่อยออกมาที่ 400-600°C และถูกปล่อยออกมามากที่สุดที่ประมาณ 450-500°C แก๊ส CH_4 แสดงแนวโน้มเดียวกันกับ CO_2 ในขณะที่ CO_2 ที่ปล่อยออกมาจากเฮมิเซลลูโลสถูกแบ่งออกเป็นสองช่วงอุณหภูมิ คือ 300 และ 750°C ส่วนเซลลูโลสแสดงการปล่อยออกมาเพียงประมาณ 450°C ที่ได้จากลิกนินเริ่มปล่อยออกมาที่ 600°C และเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิสูงสุด

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2.7 ทฤษฎีต้นทุนและรายรับ

ส่วนนี้จะอธิบายองค์ประกอบของต้นทุนโครงการและรายรับสำหรับกระบวนการไพโรไลซิส (SINNOTT, 2008)

2.7.1 การลงทุนในสินทรัพย์ถาวร (Fixed Capital Investment)

การลงทุนในสินทรัพย์ถาวร คือต้นทุนรวมทั้งหมด ซึ่งรวมถึงการออกแบบ การก่อสร้าง และการติดตั้งโรงงาน รวมถึงการปรับปรุงที่เกี่ยวข้องที่จำเป็นในการเตรียมพื้นที่โรงงาน การลงทุนในสินทรัพย์ถาวรประกอบด้วย:

(1) การลงทุนภายในขอบเขตแบตเตอรี่ (Inside Battery Limits - ISBL)

(2) การลงทุนภายนอกขอบเขตแบตเตอรี่ (Outside Battery Limit - OSBL)

(3) ค่าใช้จ่ายด้านวิศวกรรมและการก่อสร้าง

(4) ค่าใช้จ่ายสำรอง (Contingency charges)

ต้นทุนโรงงาน ISBL

ต้นทุนโรงงาน ISBL ครอบคลุมค่าใช้จ่ายในการจัดซื้อและการติดตั้งอุปกรณ์การผลิตทั้งหมดที่ประกอบขึ้นเป็นโรงงานใหม่ สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วนดังแสดงในรูปที่ 2.5 ในช่วงเริ่มต้นของโครงการ การกำหนดขอบเขต ISBL อย่างรอบคอบเป็นสิ่งสำคัญ เนื่องจากต้นทุนโครงการอื่นๆ มักจะประมาณการโดยอิงจากต้นทุน ISBL หากขอบเขต ISBL ไม่ได้ถูกกำหนดไว้อย่างชัดเจน อาจทำให้การคำนวณเศรษฐศาสตร์โครงการโดยรวมผิดพลาดได้

ต้นทุนโรงงาน OSBL

OSBL หรือ การลงทุนต้นทุนนอกสถานที่ คือการลงทุนที่รวมถึงค่าใช้จ่ายในการเพิ่มเติมสิ่งต่างๆ เข้าไปในโครงสร้างพื้นฐานของพื้นที่ เพื่อรองรับการเพิ่มโรงงานใหม่ หรือการเพิ่มกำลังการผลิตในโรงงานที่มีอยู่ การลงทุน OSBL ประกอบด้วย:

(1) สถานีไฟฟ้าย่อยหลัก หม้อแปลงไฟฟ้า แผงควบคุมไฟฟ้า และสายส่งไฟฟ้า

(2) หม้อไอน้ำ ท่อไอน้ำหลัก ท่อคอนเดนเสท โรงบำบัดน้ำป้อนหม้อไอน้ำ ปั๊มจ่าย

(3) หอระบายความร้อน ปั๊มหมุนเวียน ท่อน้ำหล่อเย็นหลัก การบำบัดน้ำหล่อเย็น

(4) ท่อน้ำ การกำจัดแร่ธาตุในน้ำ โรงบำบัดน้ำเสีย ระบบระบายน้ำของสถานที่และท่อระบายน้ำทิ้ง

(5) สะพานท่อ ท่อป้อน และท่อส่งผลิตภัณฑ์

(6) ฟาร์มรถบรรทุกน้ำมัน สิ่งอำนวยความสะดวกในการขนถ่าย สายพานลำเลียง ท่าเรือ คลังสินค้า ทางรถไฟ รถยก

(7) ห้องปฏิบัติการ อุปกรณ์วิเคราะห์ สำนักงาน โรงอาหาร ห้องเปลี่ยนเสื้อผ้า ห้องควบคุมกลาง

(8) โรงงานและสิ่งอำนวยความสะดวกในการบำรุงรักษา

(9) บริการฉุกเฉิน อุปกรณ์ดับเพลิง หัวจ่ายน้ำดับเพลิง สิ่งอำนวยความสะดวกทางการแพทย์ เป็นต้น

การลงทุนนอกสถานที่เป็นการลงทุนที่มักเกี่ยวข้องกับการประสานงานกับบริษัทสาธารณูปโภค เช่น ผู้จำหน่ายไฟฟ้าหรือน้ำ ซึ่งอาจได้รับการพิจารณาอย่างละเอียดเท่าเทียมหรือมากกว่าการลงทุน ISBL เนื่องจากผลกระทบต่อชุมชนท้องถิ่น

ค่าใช้จ่ายด้านวิศวกรรม

ค่าใช้จ่ายด้านวิศวกรรมและการก่อสร้าง หรือบางครั้งเรียกว่าต้นทุนสำนักงาน หรือค่าธรรมเนียมผู้รับเหมา ครอบคลุมค่าใช้จ่ายในการออกแบบรายละเอียดและบริการทางวิศวกรรมอื่นๆ ที่จำเป็นในการดำเนินโครงการ

(1) วิศวกรรมการออกแบบกระบวนการ ระบบท่อ ระบบควบคุม การจัดวางโรงงาน วิศวกรรมต้นทุน และการสร้างแบบจำลอง

(2) การกำกับดูแลและการบริการการก่อสร้าง

(3) ค่าธรรมเนียมการจัดการวิศวกรรมการควบคุม ค่าธรรมเนียมการจัดการโครงการ ค่าธรรมเนียมการเร่งรัดงาน ค่าธรรมเนียมการตรวจสอบ ค่าเดินทาง ค่าครองชีพ

(4) ค่าใช้จ่ายในการบริหาร ซึ่งรวมถึงการกำกับดูแลงานวิศวกรรม การจัดการโครงการ การเร่งรัดงาน การตรวจสอบ ค่าเดินทางและค่าครองชีพ และค่าใช้จ่ายสำนักงานใหญ่

(5) กำไรของผู้รับเหมา

ค่าใช้จ่ายด้านวิศวกรรมควรประมาณการเป็นรายบุคคลตามขอบเขตโครงการ เนื่องจากไม่ได้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับขนาดโครงการ กฎง่ายๆ สำหรับค่าใช้จ่ายด้านวิศวกรรมคือ 30% ของผลรวมระหว่าง ISBL และ OSBL สำหรับโครงการขนาดเล็ก แต่สำหรับโครงการขนาดใหญ่จะอยู่ที่ 10% ของต้นทุน ISBL บวก OSBL

ค่าใช้จ่ายสำรอง (Contingency charges)

ค่าใช้จ่ายสำรอง คือต้นทุนเพิ่มเติมที่ถูกเพิ่มเข้าไปในงบประมาณโครงการเพื่อรองรับการเปลี่ยนแปลงจากการประมาณการต้นทุน หากมีการผิดพลาดในการประมาณการต้นทุนหรือการประมาณการต้นทุนรวมไม่แน่นอน และต้นทุนการติดตั้งสุดท้ายไม่เป็นที่ทราบจนกว่าจะเสร็จสิ้น ค่าใช้จ่ายสำรองประกอบด้วยการเปลี่ยนแปลงขอบเขตโครงการ การเปลี่ยนแปลงราคา ความผันผวน

ของสกุลเงิน ข้อพิพาทด้านแรงงาน ปัญหาผู้รับเหมาช่วง และปัญหาที่ไม่คาดคิดอื่นๆ ควรใช้ค่าใช้จ่ายสำรองขั้นต่ำ 10% ของต้นทุน ISBL บวก OSBL สำหรับทุกโครงการ

2.7.2 เงินทุนหมุนเวียน (Working Capital)

เงินทุนหมุนเวียน หมายถึงเงินทุนเพิ่มเติมที่จำเป็นนอกเหนือจากค่าก่อสร้างเริ่มต้นของโรงงาน ซึ่งจำเป็นสำหรับการเริ่มต้นและรักษากระบวนการผลิตของโรงงานจนกว่าจะเริ่มมีกำไร เงินทุนหมุนเวียนประกอบด้วย มูลค่าคงคลังวัตถุดิบ มูลค่าคงคลังผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้ เงินสดในมือ ลูกหนี้ และคงคลังอะไหล่

2.7.3 ต้นทุนผันแปรของการผลิต (Variable Costs of Production)

ต้นทุนผันแปรของการผลิต คือต้นทุนที่แปรผันตามผลผลิตของโรงงานที่อัตราการดำเนินงาน ซึ่งรวมถึงต้นทุนอื่นๆ เช่น วัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิต บรรจุภัณฑ์ การขนส่ง และการบำบัดน้ำเสีย ตัวเร่งปฏิกิริยา สารดูดซับ วัสดุสิ้นเปลือง ตัวทำละลาย สารเติมแต่ง เชื้อเพลิง และสาธารณูปโภค ต้นทุนนี้สามารถลดลงได้ผ่านการออกแบบที่มีประสิทธิภาพในกระบวนการ

2.7.4 ต้นทุนคงที่ของการผลิต (Fixed Costs of Production)

ต้นทุนคงที่นี้ เกิดขึ้นโดยไม่คำนึงถึงอัตราการดำเนินงานหรือผลผลิตของโรงงาน ในกรณีที่โรงงานลดกระบวนการผลิต สิ่งนี้จะไม่ส่งผลกระทบต่อต้นทุนส่วนนี้ ต้นทุนคงที่ของการผลิตประกอบด้วย

ค่าแรงงานในการดำเนินงาน (1) การกำกับดูแล (โดยปกติ 25% ของค่าแรงงานในการดำเนินงาน) (2) ค่าใช้จ่ายทางตรงเงินเดือน (โดยปกติ 40 – 60% ของผลรวมระหว่างค่าแรงงานในการดำเนินงานและการกำกับดูแล) (3) การบำรุงรักษา ซึ่งรวมถึงทั้งวัสดุและค่าแรง ประมาณการไว้ที่ประมาณ 3 ถึง 5% ของการลงทุน ISBL ขึ้นอยู่กับความน่าเชื่อถือของโรงงาน (4) ค่าประกันภัยและภาษีทรัพย์สิน (ประมาณ 1 ถึง 2% ของสินทรัพย์ถาวร ISBL) (5) ค่าเช่าที่ดินและอาคาร (ประมาณ 1-2% ของผลรวมระหว่างการลงทุน ISBL และ OSBL) (6) ค่าใช้จ่ายทั่วไปของโรงงาน (7) ค่าใช้จ่ายด้านสิ่งแวดล้อมที่จัดสรรไว้เพื่อครอบคลุมการชำระเงินกองทุนพิเศษ (1-2% ของต้นทุน ISBL บวก OSBL) (8) ค่าธรรมเนียมใบอนุญาตดำเนินการและค่าสิทธิ (9) ค่าใช้จ่ายทางการลงทุน (10) ค่าใช้จ่ายในการขายและการตลาด

2.7.5 รายรับ ส่วนต่าง และกำไร (Revenue, Margins, and Profits)

รายรับ คือรายได้ที่ได้จากการขายผลิตภัณฑ์โดยไม่หักค่าใช้จ่ายหรือต้นทุนใดๆ ส่วนต่าง (Margin) หรือ ส่วนต่างขั้นต้น (gross margin) หรือบางครั้งเรียกว่า ส่วนต่างผลิตภัณฑ์

(product margin) คือผลรวมของรายรับจากผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้ หักด้วยต้นทุนวัตถุดิบ กำไร (Profits) หรือ กำไรขั้นต้น (gross profit) คือรายรับจากผลิตภัณฑ์หลักหักด้วยต้นทุนการผลิตที่เป็นเงินสด ต้นทุนการผลิตที่เป็นเงินสด (Cash of Cost Production - CCOP) คือผลรวมของต้นทุนคงที่บวกกับผลรวมของต้นทุนการผลิตผันแปร หักด้วยรายรับจากผลพลอยได้ โดยทั่วไป กำไรที่เกิดจากโรงงานจะถูกหักภาษี ข้อกำหนดภาษีที่แตกต่างกันจะเกี่ยวข้องในประเทศและภูมิภาคต่างๆ และรายได้ที่ต้องเสียภาษีอาจไม่ครอบคลุมกำไรขั้นต้นทั้งหมด ดังนั้น จำนวนเงินที่เหลือหลังจากชำระภาษีแล้วจะเรียกว่า กำไรสุทธิ (net profit) (SINNOTT, 2008)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 3
วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 บทนำ

การผลิตน้ำมันชีวมวล แก๊สสังเคราะห์ และถ่านชีวมวลจากใบปาล์มด้วยไพโรไลซิสเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าทางเศรษฐกิจจากมูลฝอยทางการเกษตร โดยในงานวิจัยนี้ถูกแบ่งออกเป็นสี่ส่วนหลัก คือ 1) การทดลองไพโรไลซิสที่สภาวะต่างๆเพื่อหาการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ 2) วิเคราะห์คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไพโรไลซิส 3) กระบวนการเก็บรักษา 4) การจำลองกระบวนการผลิตในระดับอุตสาหกรรม

3.2 ขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ

แผนภาพการเตรียมวัตถุดิบดังแสดงในรูปที่ 3.1 โดยมีรายละเอียดดังนี้ ใบปาล์มจาก ตำบลเขาหินซ้อน อำเภอพนมสารคาม จังหวัดฉะเชิงเทรา ประเทศไทย ถูกนำมาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำประปาเพื่อล้างเศษฝุ่นและดินที่ไม่ต้องการออกจากใบปาล์ม หลังจากนั้นทำการดึงก้านตรงกางใบปาล์มคัดเลือกเอาแต่เฉพาะส่วนใบและนำไปอบที่อุณหภูมิ 105°C ข้ามคืน นำใบปาล์มที่แห้งแล้วไปบดเพื่อลดขนาดลงด้วยเครื่อง Rotor Beater Mill SR 300 – RETSCH โดยทำการบดและคัดขนาดน้อยกว่า 50 µm

รูปที่ 3.1 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ

3.3 กระบวนการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิสจะดำเนินการในชุดอุปกรณ์ไพโรไลซิสขนาดห้องปฏิบัติการ ดังแสดงในรูปที่ 3.2. ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสนั้นจะแบ่งได้เป็น ถ่านชีวมวล น้ำมันชีวมวล

และแก๊สสังเคราะห์ ซึ่งรายละเอียดการอธิบายขั้นตอนการทดลองไพโรไลซิสดังต่อไปนี้ ประกอบชุดอุปกรณ์ต่างๆตามที่แสดงดังแผนภาพ 3.2 และตั้งค่าอุณหภูมิอ่างน้ำให้เป็น 25 °C และ0 °C

1) ทำการบรรจุใบปาล์มที่บดละเอียดแล้วเข้าไปในถ้วยเซรามิค 20 g
2) กรณีการทดลองใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาและผสมคลุกเคล้ากับใบปาล์ม
3) ใส่ถ้วยเซรามิคเข้าไปในท่อเตาเผาแนวนอนบริเวณตรงกลางท่อซึ่งเป็นโซนให้ความร้อนและทำการปิดปลายท่อให้สนิท
4) ทำการป้อนแก๊สเข้าสู่ระบบเพื่อทำการไล่ออกซิเจนออก อย่างไรก็ตามอัตราการไหลของแก๊สส่งผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย ดังนั้นการทดลองนี้จะทำการปรับค่าในช่วง 50-250 CC/min
5) ตั้งค่าให้อุณหภูมิที่ต้องการทำไพโรไลซิสโดยในการศึกษานี้ทำการปรับเปลี่ยนในช่วง 300-900°C และระยะเวลาคงอุณหภูมิตามการศึกษานี้ปรับเปลี่ยนในช่วง 30-90 min
6) เปิดระบบทำความร้อนของเตาเผาโดยจะเริ่มให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิที่กำหนด และเตาเผาทำการคงอุณหภูมิที่ได้ถูกตั้งค่าไว้

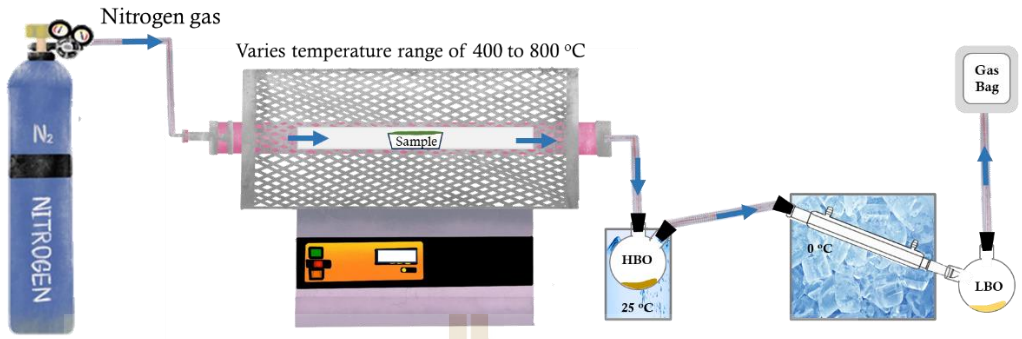
ซึ่งในการทดลองนี้ทำการควบแน่นโดยใช้ 2 อุณหภูมิ การควบแน่นส่วนแรกจะใช้ที่อุณหภูมิ 25°C โดยน้ำมันชีวมวลที่ได้จากส่วนนี้ถูกเรียกว่าน้ำมันชีวมวลหนัก (HBO) และส่วนที่ 2 ใช้อุณหภูมิที่ 0 °C โดยน้ำมันชีวมวลที่ได้จากส่วนนี้ถูกเรียกว่าน้ำมันชีวมวลเบา (LBO) เพื่อแยกชนิดของน้ำมันที่ต้องการศึกษาความแตกต่างขององค์ประกอบ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกคำนวณตามสมการ (1) (2) และ(3)

$$\%\mathrm{Yield}_{\mathrm{Bio-oil}} = \frac{\mathrm{W_2 - W_1}}{\mathrm{Weight\ of\ biomass}} x100 \quad (1)$$

$$\%\mathrm{Yield}_{\mathrm{Biochar}} = \frac{\mathrm{W_4 - W_3}}{\mathrm{Weight\ of\ biomass}} x100 \quad (2)$$

$$\%Yield_{Biogas} = 100 - \%\mathrm{Yield}_{\mathrm{Bio-oil}} - \%\mathrm{Yield}_{\mathrm{Biochar}} \quad (3)$$

โดยที่ W_1 คือน้ำหนังขวดก่อนเก็บตัวอย่าง W_2 คือน้ำหนักขวดหลังเก็บตัวอย่าง W3 คือน้ำหนักถ้วยเซรามิคก่อนเข้าเตาเผา W4 คือน้ำหนักถ้วยเซรามิคที่ออกจากเตาเผา การทำลองทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้งและรายงานออกมาเป็นค่าเฉลี่ย



รูปที่ 3.2. แผนภาพกระบวนการไพโรไลซิส.

3.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์

3.4.1 เครื่องมือวิเคราะห์ Proximate

Thermogravimetric Analysis ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น TGA/DSC1 ถูกใช้ในการวิเคราะห์ Proximate analysis ของใบปาล์ม โดยการวิเคราะห์จะมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1) ใส่ตัวอย่างที่ทำการบดเรียบร้อยแล้วลงในถ้วยเซรามิคประมาณ ¼ ถ้วย

2) นำถ้วยที่ใส่ตัวอย่างเข้าไปไว้ใน chamber ของเครื่องและทำการตั้งค่าเพื่อวัดปริมาณความชื้น สารระเหย และเถ้า

3) หาปริมาณความชื้นโดยเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 105°C ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 12°C/min และคงอุณหภูมินั้นไว้เป็นเวลา 15 min

4) ทำการหาปริมาณสารระเหยโดยการเพิ่มอุณหภูมิไปจนถึง 900°C ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 20°C/min และคงอุณหภูมินั้นไว้เป็นเวลา 15 min

5) ทำการหาปริมาณเถ้าโดยลดอุณหภูมิลงเหลือ 850°C จากนั้นทำการป้อน O_2 เข้าไปใน chamber เข้าไปแทนที่ N_2 เพื่อทำการเผาตัวอย่าง

3.4.2 การวิเคราะห์ Ultimate และค่าความร้อน (Heating value)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือ The CHN Analyzer (CHN628) นำมาใช้สำหรับการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ (ultimate analysis) เพื่อหาองค์ประกอบธาตุของตัวอย่างชีวมวลปริมาณคาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) และไนโตรเจน (N) ในหน่วยน้ำหนักแห้ง (% โดยน้ำหนัก, dry basis) จะถูกหาค่าซ้ำสามครั้ง และค่าที่รายงานจะรวมถึงค่าเฉลี่ยพร้อมกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์ธาตุ CHN คือการนำตัวอย่างไปเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อเปลี่ยนให้เป็นแก๊สผสมผ่านการเผาไหม้ และถูกวัดด้วย Thermal conductivity detector (TCD)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

เครื่องมือ Bomb Calorimeter รุ่น LECO AC600 เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับหา ค่าพลังงานความร้อน หรือ ค่าความร้อนจากการเผาไหม้ (Calorific Value/Heat of Combustion) ของตัวอย่างต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเชื้อเพลิงทั้งของแข็งและของเหลว เช่น ถ่าน น้ำมัน และชีวมวล หลักการทำงานของเครื่องนี้อาศัยการเผาไหม้ตัวอย่างภายใต้สภาวะควบคุม และวัดปริมาณความร้อนที่ปล่อยออกมาสู่ระบบน้ำโดยรอบ หลักการทำงานโดยละเอียดมีดังนี้:

<u>การเตรียมตัวอย่าง (Sample Preparation):</u>

1.) ตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์จะต้องเป็นเนื้อเดียวกันและมีน้ำหนักที่แน่นอน
2.) ตัวอย่างจะถูกวางในถ้วยเผาไหม้ (crucible) ที่ทำจากวัสดุที่ไม่เกิดปฏิกิริยา
3.) ต่อลวดจุดระเบิด (firing wire) ซึ่งอาจเป็นลวดโลหะบางๆ หรือลวดสำลี ไปยังตัวอย่าง เพื่อให้เกิดการจุดระเบิดเมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้า

<u>การเผาไหม้ใน Bomb (Combustion in the Bomb Vessel):</u>

1.) ถ้วยเผาไหม้พร้อมตัวอย่างและลวดจุดระเบิดจะถูกใส่เข้าไปในภาชนะที่เรียกว่า "Bomb" (Combustion Vessel) ซึ่งเป็นภาชนะโลหะที่มีความแข็งแรงทนทานต่อแรงดันสูง
2.) Bomb จะถูกเติมแก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์เข้าไปจนถึงความดันสูง (เช่น 25-30 บรรยากาศ) เพื่อให้แน่ใจว่าการเผาไหม้จะสมบูรณ์
3.) จากนั้น Bomb จะถูกปิดผนึกอย่างแน่นหนาเพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊สหรือความร้อน

<u>การแช่ Bomb ในถังน้ำ (Immersion in Water Bath):</u>

1.) Bomb ที่บรรจุตัวอย่างและออกซิเจนแล้วจะถูกนำไปวางไว้ในถังน้ำ (Bucket) ที่ถูกควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 15°C

<u>การจุดระเบิดและการวัดอุณหภูมิ (Ignition and Temperature Measurement):</u>

1.) เมื่อระบบพร้อมและอุณหภูมิของน้ำในถังน้ำเสถียรแล้ว กระแสไฟฟ้าจะถูกส่งผ่านลวดจุดระเบิด ทำให้ตัวอย่างติดไฟและเกิดการเผาไหม้อย่างรวดเร็วและสมบูรณ์ภายใน Bomb
2.) ปฏิกิริยาการเผาไหม้จะปลดปล่อยความร้อนออกมา ซึ่งความร้อนนี้จะถูกถ่ายเทไปยัง Bomb และน้ำที่อยู่โดยรอบ
3.) เครื่องมือจะทำการบันทึกอุณหภูมิของน้ำในถังน้ำอย่างต่อเนื่องและแม่นยำตลอดช่วงเวลาของการเผาไหม้ โดยอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุด

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

3.4.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของวัสดุด้วยบีอีที หรือ Brunauer-Emmett-Teller Method

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของวัสดุด้วยวิธีบีอีที โดยใช้เครื่อง Micromeritics ASAP 2020plus เป็นเทคนิคมาตรฐานที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการหาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) รวมถึงขนาดและปริมาตรรูพรุน (Pore Size and Volume) ของวัสดุต่างๆ โดยกระบวนการหลักๆมีดังต่อไปนี้

<u>การเตรียมตัวอย่าง (Sample Preparation - Degassing):</u>

ก่อนการวิเคราะห์ ตัวอย่างจะต้องถูกกำจัดสิ่งสกปรกและโมเลกุลที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวออกไปให้หมด เช่น น้ำ หรือแก๊สอื่นๆ กระบวนการนี้เรียกว่า Degassing (การไล่แก๊ส) ตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนภายใต้สภาวะสุญญากาศ (vacuum) เพื่อให้โมเลกุลที่ดูดซับหลุดออกจากพื้นผิวและถูกดูดออกไปจากระบบ

<u>การดูดซับแก๊ส (Adsorption):</u>

หลังจาก Degassing แล้ว ตัวอย่างจะถูกนำไปแช่ในไนโตรเจนเหลว (Liquid Nitrogen) ที่อุณหภูมิประมาณ -196 °C (77 K) เพื่อให้พื้นผิวของตัวอย่างเย็นจัดจากนั้น จะมีการเติมแก๊สไนโตรเจน (N_2) โดยควบคุมความดันของแก๊สโมเลกุลของแก๊สจะเริ่มดูดซับบนพื้นผิวของตัวอย่าง เมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปริมาณแก๊สที่ดูดซับก็จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เครื่อง ASAP 2020plus จะทำการวัดปริมาณแก๊สที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ (Relative Pressure, P/P_0) ต่างๆ โดย P คือความดันของแก๊สในระบบ และ P_0 คือความดันไออิ่มตัวของแก๊สนั้นๆ ที่อุณหภูมิการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการวัดปริมาณแก๊สที่ดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ต่างๆ จะถูกนำมาสร้างเป็นกราฟ Adsorption Isotherm ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแก๊สที่ดูดซับกับความดันสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิคงที่

<u>การคายดูดซับแก๊ส (Desorption - Optional):</u>

หลังจากสิ้นสุดการดูดซับ (เมื่อรูพรุนเต็ม) ก็สามารถทำการลดความดันลงทีละน้อยเพื่อให้แก๊สที่ดูดซับอยู่คายตัวออกจากพื้นผิวและรูพรุนของวัสดุข้อมูลที่ได้จะนำมาสร้างกราฟ Desorption Isotherm

<u>การคำนวณพื้นที่ผิวและรูพรุน (Data Analysis):</u>

จากกราฟ Adsorption Isotherm โดยเฉพาะในช่วงความดันสัมพัทธ์ P/P_0 ระหว่าง 0.05 ถึง 0.35 (ตามคำแนะนำของ IUPAC สำหรับ BET) ข้อมูลจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยสมการ BET

สมการ BET (Brunauer-Emmett-Teller) คือ:

$$\frac{1}{V\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

โดยที่: V คือ ปริมาณแก๊สที่ดูดซับ (ปริมาตรที่ STP)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

P คือ ความดันของแก๊ส

P_0 คือ ความดันไออิ่มตัวของแก๊สที่อุณหภูมิการวิเคราะห์

V_m คือ ปริมาตรของแก๊สที่ดูดซับได้เต็มหนึ่งชั้นโมเลกุล (monolayer capacity)

C คือ ค่าคงที่ของ BET ซึ่งสัมพันธ์กับพลังงานการดูดซับชั้นแรก

เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง 1/(V[(P0/P)−1]) กับ P/P0 จะได้กราฟเส้นตรง (ในช่วงที่เหมาะสม) ซึ่งสามารถหาค่าความชัน (slope) และจุดตัดแกน Y (y-intercept) เพื่อนำไปคำนวณหาค่า V_m และ C ได้

เมื่อได้ค่า V_m แล้ว จะสามารถคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) ของตัวอย่างได้จากสูตร

$$\text{Specific Surface Area} = \frac{V_m \times N_A \times A_{cs}}{W}$$

โดยที่ NA คือ เลขอาโวกาโดร (6.022×1023 molecule/mol)

Acs คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลแก๊สที่ใช้ในการดูดซับ (สำหรับ N_2 ประมาณ 0.162 nm^2)

W คือ น้ำหนักของตัวอย่าง

3.4.4 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวมวล

แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรสโกปี (GC-MS) (Agilent, GC7890A 7000B) ถูกนำมาใช้เพื่อกำหนดองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวมวล คอลัมน์ Agilent DB-WAX ได้รับการติดตั้งเข้ากับระบบ GC-MS โดยมีคุณลักษณะของคอลัมน์คือความยาว 60 m เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 mm และความหนาฟิล์ม 0.25 mm โพลีเอทิลีนไกลคอลทำหน้าที่เป็นเฟสคงที่ ใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สพาด้วยอัตราการไหล 1 ml/min ทั้งพอร์ตฉีดสารและเครื่องตรวจจับจะถูกรักษาอุณหภูมิไว้ที่ 250 °C เตาอบ GC ถูกเพิ่มอุณหภูมิเริ่มต้นไปที่ 70 °C เป็นเวลา 3 min จากนั้นจะเพิ่มอุณหภูมิอย่างควบคุมไปที่ 250 °C ภายใน 25 min ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 °C/min จะใช้น้ำมันชีวมวลตัวอย่างปริมาณ 200 μl ผสมกับตัวทำละลายเอทานอล 800 μl สำหรับการฉีดสารต่อมาสารประกอบเคมีภายในตัวอย่างน้ำมันชีวมวลจะถูกระบุโดยการเปรียบเทียบพีคในสเปกตรัมมวลกับข้อมูลที่มีอยู่ในคลังข้อมูลสเปกตรัมมวลของสถาบันมาตรฐานและเทคโนโลยีแห่งชาติ (NIST)

3.4.5 องค์ประกอบของแก๊ส

ผลิตภัณฑ์แก๊สจะถูกเก็บในถุงเก็บตัวอย่างแก๊สระหว่างการทดลองและนำมาวิเคราะห์โดยใช้ แก๊สโครมาโทกราฟ (NEWCHROME 6800 gas chromatograph) ที่มี เครื่องตรวจจับการนำความร้อน (TCD) ใช้คอลัมน์สเตนเลสสตีล (ยาว 2.0 m x เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน

1/8 inch) บรรจุด้วย Porapack-Q (80–100 mesh) แก๊สอาร์กอนจะถูกใช้เป็นแก๊สพาด้วยอัตราการไหล 30 ml/min ที่ความดัน 75 psi ปริมาตรตัวอย่างที่ฉีดคือ 60 mm และสภาวะการทำงานมีดังนี้: อุณหภูมิหัวฉีด: 80 °C อุณหภูมิเตาอบ: 50 °C อุณหภูมิเครื่องตรวจจับ 90 °C แก๊สผสมมาตรฐานของ H_2 CO CO_2 และCH_4 ถูกใช้เป็นสารมาตรฐานภายในสำหรับการหาปริมาณองค์ประกอบ

3.4 การวิเคราะห์ต้นทุนในกระบวนการไพโรไลซิส

ความเป็นไปได้ทางเศรษฐกิจของกระบวนการไพโรไลซิสได้รับการประเมินผ่านการจำลองกระบวนการโดยใช้ Aspen Plus V14 สมการสถานะ Redlich–Kwong–Soave ร่วมกับ Boston–Mathias ถูกนำมาใช้เป็นวิธีการกำหนดคุณสมบัติ คลาสสตรีม MCINCPSD ถูกใช้เพื่อกำหนดขนาดอนุภาค ในขณะที่คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกถูกกำหนดโดยใช้แบบจำลอง DGOALIGT และ HCOALGEN โดย HBO และ LBO ถูกจำลองเป็นสารประกอบเทียม น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและจุดเดือดของ HBO และ LBO คำนวณโดยสมการ (Elhenawy et al., 2024)

$$M_{w,\,avg} = \sum_{i=1}^{n} M_{wi}\, x_i \quad (4)$$

$$T_{b,\,avg} = \sum_{i=1}^{n} T_{bi}\, x_i \quad (5)$$

การจำลองกระบวนการเป็นการขยายขนาดจากระดับห้องปฏิบัติการไปสู่ระดับอุตสาหกรรม ซึ่งยังคงอ้างอิงถึงกระบวนการผลิตทั้งหมดจากการทดลอง โดยเริ่มตั้งแต่กระบวนการเตรียมวัตถุดิบเริ่มจากการล้างสิ่งเจือปนของชีวมวลและลดขนาดของชีวมวล จากนั้นนำไปอบแห้งที่ 105°C แล้วเข้าสู่กระบวนการไพโรไลซิส โดยเลือกเครื่องปฏิกรณ์เป็น Ryield Reactor เพื่อให้สามารถอ้างอิงผลผลิตจากผลการทดลองได้ หลังจากนั้น สารระเหยในเครื่องปฏิกรณ์จะถูกขับออกโดยแก๊สพาและเข้าสู่กระบวนการควบแน่น โดยรักษาอุณหภูมิการควบแน่น 2 ระดับเพื่อแยกน้ำมันชีวมวลออกเป็น HBO และ LBO ผลการจำลองจัดทำขึ้นโดยอิงตามสมดุลมวลและเงื่อนไขที่ใช้ในการไพโรไลซิส เพื่อประเมินพลังงาน สาธารณูปโภค และขนาดของอุปกรณ์ ข้อมูลต้นทุนอุปกรณ์ทั้งหมดประมาณการจากโมดูลการประเมินเศรษฐกิจที่มาพร้อมกับ Aspen โดยสมมติการก่อสร้างด้วยวัสดุมาตรฐานและเงื่อนไขการติดตั้งบนชายฝั่งอ่าวเม็กซิโก สหรัฐอเมริกา

บทที่ 4
การวิเคราะห์ข้อมูลและการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้นำใบปาล์มที่เป็นมูลฝอยจากการเกษตรปาล์มน้ำมันในประเทศไทยมาสังเคราะห์เป็นถ่านชีวมวล น้ำมันชีวมวล และแก๊สสังเคราะห์เพื่อสร้างมูลค่าให้กับมูลฝอยเหลือทิ้งจากการเกษตร โดยในการวิจัยนี้ได้แบ่งการศึกษาออกเป็น 4 ประเด็นหลักๆ ได้แก่ศึกษาผลกระทบต่อสภาวะต่างๆในการไพโรไลซิส คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีระหว่างการเก็บรักษา และการวิเคราะห์ต้นทุนการผลิตของกระบวนการไพโรไลซิสในระดับอุตสาหกรรมโดยผลการทดลองและการจำลองกระบวนการได้อภิปรายดังนี้

4.1 คุณลักษณะของชีวมวล

การวิเคราะห์องค์ประกอบโดยประมาณดังแสดงในตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าปริมาณความชื้น สารระเหย เถ้า และคาร์บอนคงที่ของใบปาล์มอยู่ที่ 2.99 61.12 9.60 และ 26.29% โดยน้ำหนักตามลำดับ ปริมาณความชื้นในชีวมวลไม่ควรเกิน 10% เนื่องจากความชื้นที่สูงจะส่งผลให้การใช้ความร้อนในการระเหยความชื้นออกจากชีวมวลเพิ่มขึ้นและลดประสิทธิภาพการเปลี่ยนรูปทางความร้อนของชีวมวล (Sakulkit et al., 2020; Varma & Mondal, 2017) สารระเหยเป็นองค์ประกอบหลักในการผลิตน้ำมันชีวมวล (Sakulkit et al., 2020) ดังนั้นในกรณีที่ต้องการน้ำมันชีวมวลเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ควรมีปริมาณสารระเหยจำนวนมาก คาร์บอนคงที่ เป็นคำที่ใช้อธิบายกากคาร์บอนแข็งที่เหลืออยู่เมื่อส่วนประกอบที่ระเหยได้ถูกกำจัดออกจากวัสดุคาร์บอนผ่านการให้ความร้อนหรือการเผาไหม้ คาร์บอนคงที่ของชีวมวลสามารถเปลี่ยนเป็นถ่านชีวมวลได้ (Sakulkit et al., 2020). ปริมาณเถ้าที่มีอยู่ในปริมาณมากมีส่วนทำให้ปริมาณน้ำมันชีวมวลลดลง ส่งผลให้ถ่านชีวมวลและแก๊สที่ไม่ควบแน่นเพิ่มขึ้นในปริมาณ (Venderbosch & Prins, 2010).

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์ proximate ของชีวมวล

Biomass	Moisture (wt.%)	Volatile (wt.%)	Fixed carbon (wt.%)	Ash (wt.%)
Palm leaves	2.99	61.12	26.29	9.60

4.2 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาพ SEM ในรูปที่ ก.1 แสดงให้เห็นโครงสร้างจุลภาคที่หลากหลายบนพื้นผิวหินปูน ซึ่งแสดงลักษณะทั้งแบบเม็ดและแบบเนื้อเดียว โครงสร้างจุลภาคเหล่านี้มีขนาดตั้งแต่เล็กไปจนถึงใหญ่ โดยบางส่วนปรากฏเป็นอนุภาคที่จับตัวเป็นก้อน การวิเคราะห์ XRD ของผงหินปูน ดังแสดงในรูปที่ ก.2 พบพีคที่สำคัญที่ 29 องศา และมีสัญญาณที่อ่อนลงที่ 23 36 39 43 48 57 และ 61 องศา พีคการเลี้ยวเบนเหล่านี้บ่งชี้ถึงการมีอยู่ของแคลไซต์และควอตซ์ในหินปูน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง พีคที่ 23 29 36 39 43 48 และ 57 องศา บ่งชี้องค์ประกอบของแคลไซต์ ในขณะที่พีคที่ 61 องศา สอดคล้องกับการมีอยู่ของควอตซ์(Kılıç, 2020) ข้อมูล EDX ที่นำเสนอในรูปที่ ก.3 แสดงองค์ประกอบทางธาตุของหินปูน ซึ่งบ่งชี้ถึงการมีอยู่ของ Al Si Sr Yb Ca Ti และFeเพื่อเสริมการ3ค้นพบเหล่านี้ การวิเคราะห์ XRF ของหินปูน ดังแสดงในตารางที่ ก.1 ให้ข้อมูลเชิงปริมาณเกี่ยวกับองค์ประกอบของออกไซด์ ผลลัพธ์ XRF เปิดเผยว่า CaO เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งคิดเป็น 91.08% โดยน้ำหนัก ในขณะที่ SiO_2 และ Al_2O_3 มีอยู่ในปริมาณน้อยกว่าที่ 5.29% โดยน้ำหนัก และ 1.88% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ การวัดค่า XRF เหล่านี้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ EDX และสอดคล้องกับวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง การศึกษาของ Hawkar et al. และ Mehmet et al. ที่ใช้ XRF เพื่อกำหนดองค์ประกอบทางเคมีของหินปูน พบว่าปริมาณCaO เกิน 60% โดยน้ำหนัก ในขณะที่ SiO_2 และAl_2O_3 น้อยกว่า 10% โดยน้ำหนัก (Ibrahim et al., 2020; Kılıç, 2020).

4.3 ผลกระทบของสภาวะกระบวนการ

รูปที่ 4.1a แสดงผลผลิตของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอัตราการไหลของแก๊สพาที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 700 °C และเวลาปฏิกิริยา 60 min ผลผลิต HBO และ LBO เพิ่มขึ้นจาก 6.57% เป็น 11.09% โดยน้ำหนัก และ 1.36% เป็น 3.79% โดยน้ำหนักตามลำดับ เมื่อเพิ่มอัตราการไหลของแก๊สจาก 50 เป็น 100 cm^3/min หลังจากนั้น น้ำมันชีวมวลไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเพิ่มอัตราการไหล อย่างไรก็ตาม อัตราการไหลของแก๊สพายังมีผลทำให้ผลผลิตถ่านชีวมวลลดลง และผลผลิตแก๊สสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ผลลัพธ์นี้บ่งชี้ว่าอัตราการไหลที่สูงขึ้นช่วยเพิ่มการกำจัดสารระเหยในถ่านชีวมวล

ผลของเวลาปฏิกิริยาในรูปที่ 4.1b ซึ่งแปรผันตั้งแต่ 30 ถึง 90 min ที่อัตราการไหลของแก๊สพา 100 cm^3/min และอุณหภูมิ 700°C พบว่าระหว่าง 30 ถึง 60 min HBO และ LBO เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 9.61% เป็น 11.09% โดยน้ำหนัก และ 2.64% เป็น 3.79% โดยน้ำหนักตามลำดับ หลังจากนั้น HBO ลดลงเหลือ 5.27% โดยน้ำหนัก ในขณะที่ LBO และแก๊สสังเคราะห์เพิ่มขึ้นจาก 3.79 เป็น 4.36% โดยน้ำหนัก และ 49.08 เป็น 53.42% โดยน้ำหนักตามลำดับ ผลลัพธ์นี้บ่งชี้ว่า

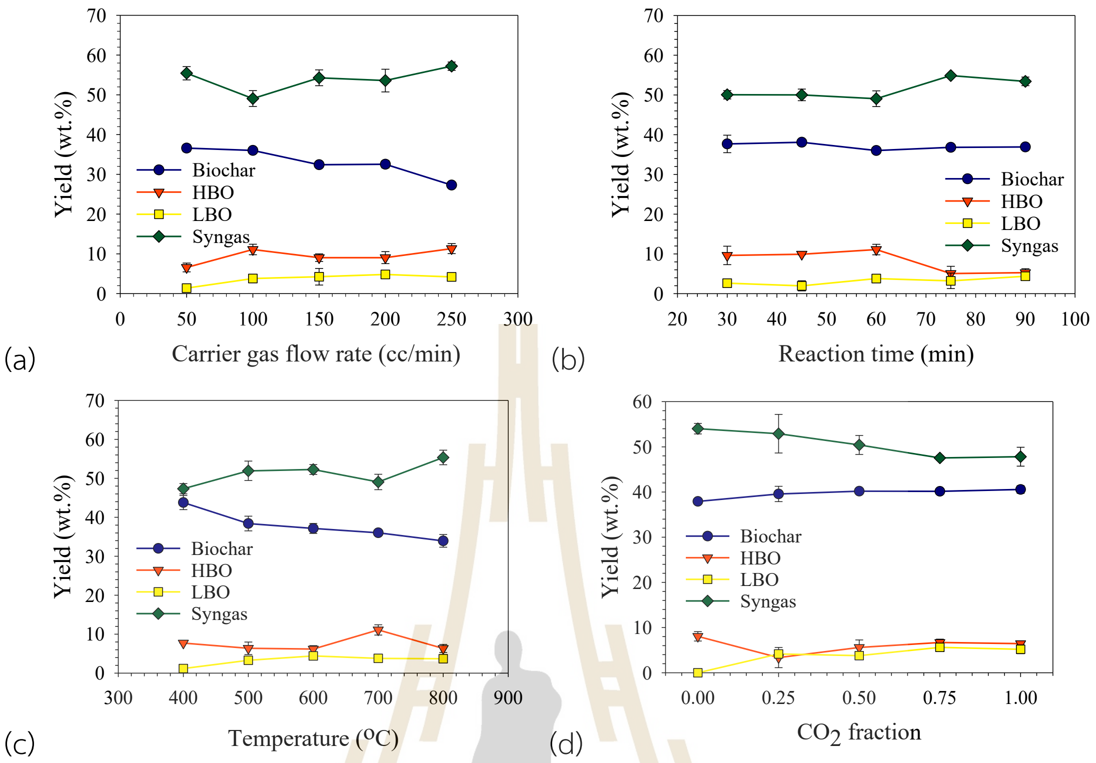
ผลผลิตแก๊สเพิ่มขึ้นเมื่อน้ำมันลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการค้นพบของ (Açıkalın et al., 2012; Pattiya et al., 2012) ที่ว่าปฏิกิริยาการแตกตัวทุติยภูมิเกิดขึ้นในช่วงเวลาที่ยาวนานขึ้น หรืออาจเป็นเพราะสารที่ระเหยออกมาหลัง 60 min ซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดเล็กที่ไม่สามารถควบแน่นได้ อาจเป็นตัวพาโมเลกุลของน้ำมันชีวมวลออกจากระบบ

รูปที่ 4.1c แสดงผลผลิตจากไพโรไลซิสโดยการแปรผันอุณหภูมิภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน ในระหว่างที่อุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นจาก 400 เป็น 800°C ผลผลิตถ่านชีวมวลลดลงเล็กน้อยจาก 43% เป็น 33% โดยน้ำหนัก ในทางกลับกัน ผลิตภัณฑ์อื่นๆ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สสังเคราะห์ ผลผลิตแก๊สสังเคราะห์เพิ่มขึ้นจาก 47% เป็น 55% โดยน้ำหนัก สำหรับผลผลิต LBO เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 1% เป็น 4% โดยน้ำหนัก ในขณะที่ผลผลิต HBO เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 7% เป็น 11% โดยน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 400-700°C และสุดท้ายลดลงเหลือ 6% โดยน้ำหนัก สิ่งนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิส่งเสริมการสลายตัวขององค์ประกอบชีวมวลให้เป็นสารระเหย ดังนั้น ถ่านชีวมวลซึ่งเป็นกากที่เหลืออยู่หลังกระบวนการจึงลดปริมาณลง ในขณะที่ปริมาณผลิตภัณฑ์อื่นๆ เพิ่มขึ้น

4.4 ผลกระทบของ CO_2 ในบรรยากาศไพโรไลซิส

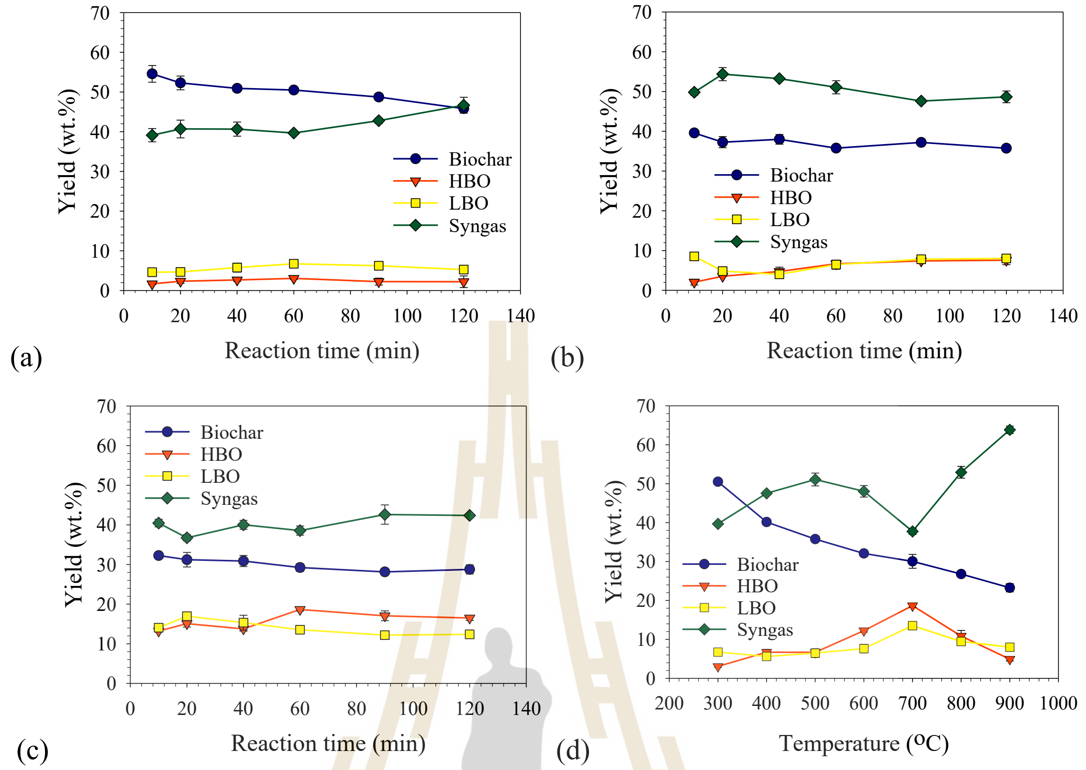
รูปที่ 4.1d แสดงผลผลิตของผลิตภัณฑ์จากการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของบรรยากาศผสมระหว่างแก๊สไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 400°C ภายใต้อัตราการไหลรวม 200 cm^3/min สำหรับไนโตรเจนบริสุทธิ์ ผลผลิตถ่านชีวมวล HBO และแก๊สสังเคราะห์ อยู่ที่ 37.92 8.05 และ 54.03% โดยน้ำหนักตามลำดับ โดยไม่มีการผลิต LBO อย่างไรก็ตาม เมื่อสัดส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมเพิ่มขึ้น พบการเปลี่ยนแปลงในผลผลิตผลิตภัณฑ์ เมื่อสัดส่วนเพิ่มขึ้นเป็น $0.75CO_2$ ผลผลิต LBO และถ่านชีวมวลเพิ่มขึ้นเป็น 5.61% และ 40.15% โดยน้ำหนักตามลำดับ ในขณะที่ HBO และแก๊สมีผลผลิตลดลงเหลือ 6.70% และ 47.54% โดยน้ำหนักตามลำดับ ที่คาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับสัดส่วน $0.75CO_2$

การเติมคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลให้ชีวมวลระเหยได้น้อยลงและเกิดสารตกค้างที่เป็นของแข็งมากขึ้น เนื่องจากการออกซิเดชันอย่างอ่อนและปฏิกิริยาทุติยภูมิ ลักษณะของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดูดความร้อนยังสามารถลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ได้ ซึ่งเอื้อต่อการก่อตัวของถ่านชีวมวล นอกจากนี้ คาร์บอนไดออกไซด์ยังทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างอ่อน ส่งเสริมการแตกตัวและการปรับโครงสร้างใหม่ขององค์ประกอบน้ำมันชีวมวลที่หนักกว่าให้เป็นชนิดที่เบาลง



รูปที่ 4.1 พารามิเตอร์การปรับให้เหมาะสม (a) อัตราการไหลของแก๊สพา (b) เวลาคงอุณหภูมิ (c) อุณหภูมิ และ (d) อัตราส่วนของอัตราการไหลของแก๊สพาผสม

รูปที่ 4.2 แสดงผลผลิตการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ภายใต้บรรยากาศ N_2-CO_2 ในสัดส่วน 0.75CO_2 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ 300°C ในรูปที่ 4.2a พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญสำหรับน้ำมันชีวมวลในระหว่างการเปลี่ยนแปลงเวลาปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม ผลผลิตถ่านชีวมวลลดลงจาก 54% เป็น 45% โดยน้ำหนัก ในขณะที่แก๊สสังเคราะห์เพิ่มขึ้นจาก 39% เป็น 46% โดยน้ำหนัก เมื่อขยายเวลาปฏิกิริยาจาก 10 เป็น 120 min อุณหภูมิไพโรไลซิสที่ 500°C นำเสนอในรูปที่ 4.5b แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยของ HBO หลังจากเพิ่มเวลาปฏิกิริยา ผลผลิตของ HBO เพิ่มขึ้นจาก 2% เป็น 7.5% โดยน้ำหนัก รูปที่ 4.5c แสดงผลของเวลาปฏิกิริยาที่แตกต่างกันต่อผลผลิตผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 700°C ผลลัพธ์แสดงการเพิ่มขึ้นของผลผลิต HBO จาก 13% เป็น 18% โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มเวลาปฏิกิริยาจาก 10 เป็น 60 min แล้วจึงลดลงเล็กน้อยเหลือ 16.49% โดยน้ำหนัก เมื่อพิจารณา LBO พบว่าปริมาณเพิ่มขึ้นจาก 14.05% เป็น 16.94% โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มระยะเวลาคงอุณหภูมิจาก 10 เป็น 20 min หลังจากนั้น เมื่อเพิ่มเวลาปฏิกิริยาเป็น 120 min พบว่าปริมาณ LBO ที่ได้รับลดลงอย่างต่อเนื่องเหลือ 12.37% โดยน้ำหนัก

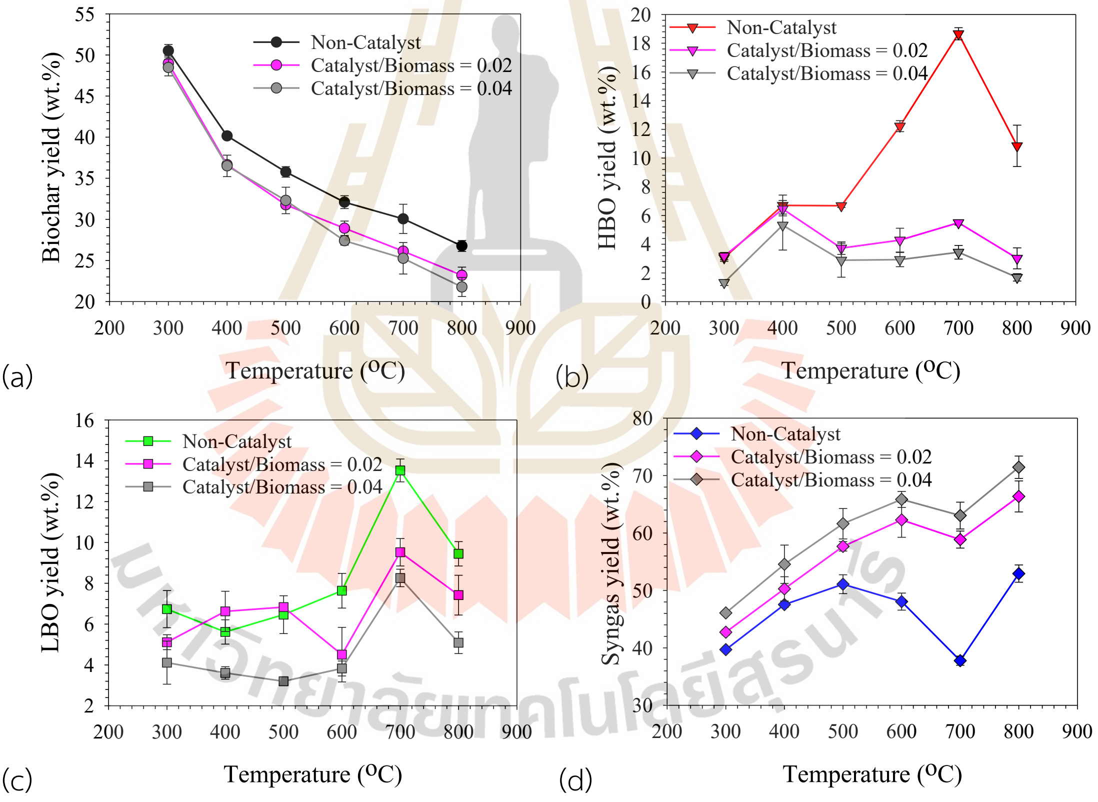


รูปที่ 4.2 สภาวะที่เหมาะสมของบรรยากาศผสม0.75CO_2 (a) เวลาปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300°C (b) เวลาปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500°C (c) เวลาปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 700 °C และ(d) ระยะเวลาคงอุณหภูมิ 60 min

นอกจากนี้ อุณหภูมิไพโรไลซิสยังเป็นพารามิเตอร์หลักที่ส่งผลต่อผลผลิตของผลิตภัณฑ์ ซึ่งสามารถเห็นได้ในรูปที่ 4.5d ซึ่งนำเสนอผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่อผลผลิตของผลิตภัณฑ์ที่เวลาปฏิกิริยา 60 min อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 300 เป็น 700°C และผลผลิต HBO และ LBO เพิ่มขึ้นจาก 3.05% เป็น 18.65% โดยน้ำหนัก และ 6.73% เป็น 13.53% โดยน้ำหนักตามลำดับ หลังจากนั้น ผลผลิต HBO และ LBO ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สำหรับผลผลิตแก๊สมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ผลผลิตแก๊สที่ค่อนข้างสูงที่ 52.94% และ 63.85% โดยน้ำหนัก ได้รับที่อุณหภูมิสูงขึ้น (800 °C และ 900°C) สิ่งนี้บ่งชี้ว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นสามารถส่งเสริมการสลายตัวของชีวมวลให้เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สผ่านการแตกตัวทุติยภูมิของสารประกอบระเหย ประสิทธิภาพของแก๊สที่ผลิตได้ลดลงเหลือ 37.76% โดยน้ำหนัก ที่ 700°C การลดลงของการผลิตแก๊สที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็นผลมาจากการก่อตัวของน้ำมันชีวมวล ผลลัพธ์เหล่านี้สอดคล้องกับวรรณกรรม (Selvarajoo & Oochit, 2020).

4.5 ผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.3 แสดงผลของการใช้หินปูนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการไพโรไลซิส โดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนชีวมวลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะอุณหภูมิไพโรไลซิส ผลผลิตถ่านชีวมวลลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสำหรับทุกสภาวะดังแสดงในรูปที่ 4.3a อย่างไรก็ตาม การมีอยู่ของหินปูนช่วยลดผลผลิตถ่านชีวมวล โดยมีการลดลงที่เห็นได้ชัดเจนยิ่งขึ้นเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น (ตัวเร่งปฏิกิริยา / ชีวมวล= 0.04) ซึ่งเป็นผลมาจากกิจกรรมเร่งปฏิกิริยาของหินปูน ที่ส่งเสริมการสลายตัวของชีวมวลให้กลายเป็นสารระเหยและแก๊ส ในรูปที่ 4.3b พบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 300-400°C ไม่มีการเปลี่ยนแปลงการก่อตัวของผลิตภัณฑ์สำหรับการเติมอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา / ชีวมวลที่ 0.02 นอกจากนี้ ปริมาณ HBO ลดลงเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงถึง 500°C ผลผลิต HBO ลดลง แต่ผลผลิต LBO และแก๊สสังเคราะห์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.3 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (a) ผลิตภัณฑ์ถ่านชีวมวล (b) ผลิตภัณฑ์ HBO (c) ผลิตภัณฑ์ LBO (d) ผลิตภัณฑ์แก๊ส

รูปที่ 4.3c แสดงผลผลิต LBO ในระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อชีวมวล 0.02 ผลผลิต LBO สูงกว่าผลที่ได้โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400-500°C อย่างไรก็ตาม การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิส่งผลให้ผลผลิต LBO ลดลงอย่างมาก ผลลัพธ์นี้

บ่งชี้ว่าไอระเหยจากการไพโรไลซิสทำปฏิกิริยากับ CaO ที่เกิดจากการสลายตัวของ $CaCO_3$ พื่อผลิตผลิตภัณฑ์แก๊ส ปฏิกิริยานี้เรียกว่าการปรับโครงสร้างทาร์ (tar reforming) (Q. Wang et al., 2020) ดังแสดงในสมการที่ 4:

$$\text{tars} + H_2O \xrightarrow{CaO} H_2+CO_2+CO+\text{hydrocarbon} \quad (4)$$

ดังนั้น การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบสามารถเร่งการแตกตัวของสารระเหย และทำให้การควบแน่นของสารระเหยทำได้ยากขึ้น ผลผลิตแก๊สสังเคราะห์ในรูปที่ 4.3d เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยเพิ่มการผลิตผลิตภัณฑ์แก๊ส โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูงขึ้น นี่เป็นผลมาจากปฏิกิริยาการแตกตัวแบบเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) และผลกระทบจากการเปลี่ยนให้เป็นแก๊ส (gasification) ของหินปูน ซึ่งส่งเสริมการเปลี่ยนชีวมวลไปเป็นแก๊สสังเคราะห์

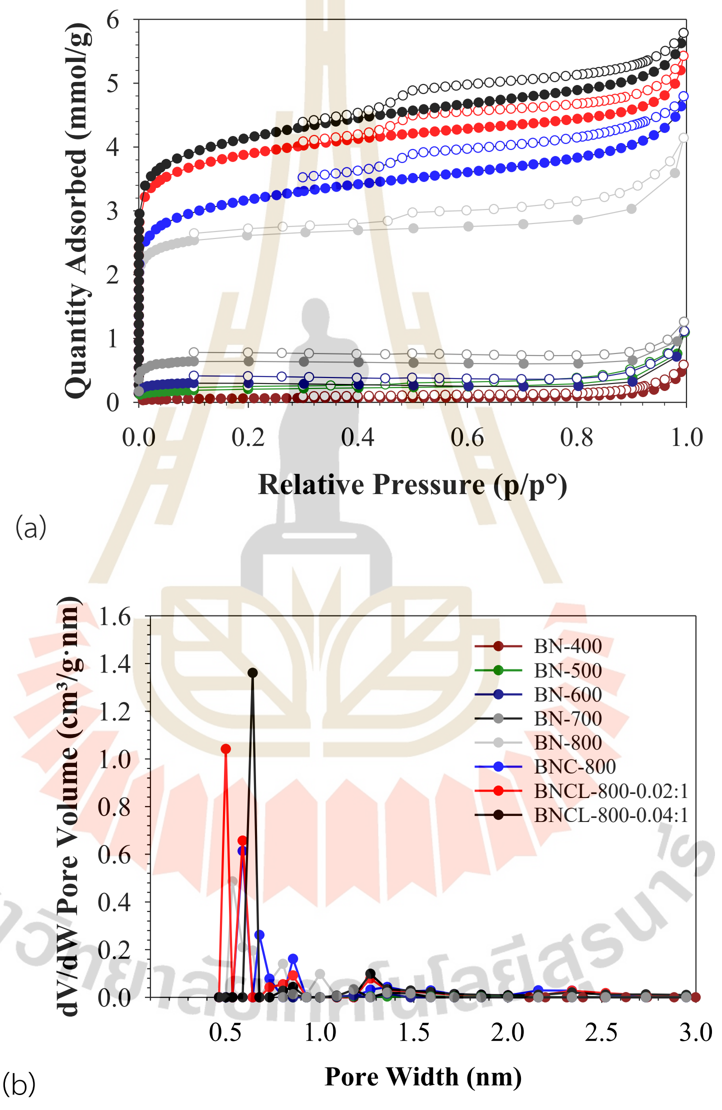
4.6 คุณลักษณะของผลิตภัณฑ์

หลังจากที่ทำการศึกษาผลกระทบของสภาวะในกระบวนการ การเติม CO_2 เข้าไปในบรรยากาศ และการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว การศึกษาคุณลักษณะของผลิตภัณฑ์ยังคงมีความสำคัญเพื่อทราบถึงคุณสมบัติเพื่อการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ซึ่งการศึกษาด้านคุณลักษณะของผลิตภัณฑ์แบ่งออกเป็น 4 ส่วนได้แก่ คุณลักษณะของโครงสร้างถ่านชีวมวล องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวมวล การเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวมวลระหว่างการเก็บรักษา และองค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์

4.6.1 โครงสร้างถ่านชีวมวล

ถ่านชีวมวลที่ได้ภายใต้บรรยากาศ N_2 จะถูกระบุด้วยBN-x โดยที่ x หมายถึงอุณหภูมิไพโรไลซิส ส่วนถ่านชีวมวลที่ได้ภายใต้บรรยากาศผสม $0.75CO_2$ โดยมีการเติมผงหินปูนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนชีวมวลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา จะระบุด้วย BNCL-x-a:b โดยที่ a:b แสดงถึงอัตราส่วนชีวมวลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา ไอโซเทอร์มการดูดซับ/คายซับสำหรับถ่านชีวมวล ดังแสดงในรูปที่ 4.4a สามารถจัดประเภทเป็นไอโซเทอร์มการดูดซับแบบ Type 4 ตามการจำแนกของ IUPAC ซึ่งมีลักษณะเป็นวงฮิสเทรีซิส สิ่งนี้เกี่ยวข้องกับการควบแน่นแบบคาปิลลารีที่เกิดขึ้นในรูพรุนระดับเมโซพอร์ อ้างอิงจากหลักฐานจากการกระจายตัวของรูพรุนดังแสดงในรูปที่ 4.4b สามารถสังเกตได้ว่ามีแนวโน้มเล็กน้อยในขนาดรูพรุนระดับไมโครพอร์ (<2 nm) และขนาดรูพรุนระดับเมโซพอร์ (>2 nm) พื้นที่ผิว BET ปริมาตรรูพรุนรวม ปริมาตรรูพรุนระดับไมโครพอร์ และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยของถ่านชีวมวลที่ได้จากการไพโรไลซิสใบปาล์มแสดงในตารางที่ 4.2 เมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิว BET ปริมาตรรูพรุนรวม และปริมาตรรูพรุนระดับไมโครพอร์ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 4.78 เป็น 212.48 m^2/g 0.02 to 0.17 cm^3/g และ0.0003 to 0.0855 cm3/g ตามลำดับ ผลลัพธ์นี้บ่งชี้

ว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะทำลายองค์ประกอบอินทรีย์ (เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน) และโครงสร้างช่องระหว่างการไพโรไลซิส ส่งผลให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น(Chatterjee et al., 2020). เมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งชี้ว่าถ่านชีวมวลที่ผลิตที่อุณหภูมิสูงกว่ามักจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเล็กลง เนื่องจากมีการเพิ่มขึ้นของไมโครพอร์ในถ่านชีวมวลเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น (Sahoo et al., 2021).



รูปที่ 4.4 (a) ไอโซเทอร์มการดูดซับไนโตรเจนที่ 77 K (b) การกระจายขนาดรูพรุนของตัวอย่าง

นอกจากนี้ บรรยากาศ N_2-CO_2 ระหว่างการไพโรไลซิสสามารถเพิ่ม S_{BET} V_T และ V_{micro} ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.2 เนื่องจาก CO_2 ช่วยกำจัดสารประกอบระเหยออกจากถ่านชีวมวล ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของถ่านชีวมวล (Kim et al., 2019) ผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับการศึกษา

ดังนี้ (Kim et al., 2019; Liu et al., 2018). ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงโครงสร้างของถ่านชีวมวล เนื่องจากหินปูนอาจเร่งการแตกตัวของโมเลกุลอินทรีย์ขนาดใหญ่ที่มีอยู่ในชีวมวล การแตกตัวนี้สามารถนำไปสู่การก่อตัวของโมเลกุลที่เล็กลงบางส่วนอาจระเหยออกไปและทิ้งช่องว่างหรือรูพรุนไว้ในโครงสร้างถ่านชีวมวล ซึ่งมีส่วนช่วยเพิ่มพื้นที่ผิว สำหรับการประยุกต์ใช้ถ่านชีวมวล พื้นที่ผิวจำเพาะสูงและความพรุนเป็นคุณสมบัติที่สำคัญสำหรับการเลือกถ่านชีวมวล เนื่องจากสามารถช่วยปรับปรุงความสามารถในการดูดซับสารปนเปื้อนและคุณสมบัติของดิน เช่น ความสามารถในการอุ้มน้ำ (Liu et al., 2023).

ตารางที่ 4.2 คุณสมบัติเชิงโครงสร้างของถ่านชีวมวลจากกระบวนการไพโรไลซิส

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{ave}^* (nm)
BN-400	4.78	0.02	0.0003	17.00
BN-500	28.36	0.04	0.0038	5.95
BN-600	26.70	0.04	0.0052	6.48
BN-700	51.54	0.04	0.0099	3.39
BN-800	212.48	0.14	0.0596	2.70
BNC-800	249.07	0.17	0.0855	2.67
BNCL-800-0.02:1	304.52	0.19	0.1269	2.47
BNCL-800-0.04:1	333.35	0.20	0.1337	2.41

4.6.2 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวมวล

ตาราง ก.2 และ ก.3 แสดงเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้พีคของตัวอย่าง HBO และ LBO ภายใต้สภาวะ N_2 N_2-CO_2 N_2-CO_2 (R0.02) และN_2-CO_2 (R0.04) โดย N_2 หมายถึงการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศ N_2 ในขณะที่ N_2-CO_2 คือการผสม ในอัตราส่วน 3:1 ระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส ส่วน R0.02 คือการไพโรไลซิสที่ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนชีวมวลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.02 สำหรับ R0.04 มีความหมายเดียวกันแต่เปลี่ยนอัตราส่วนเป็น 0.04 จากข้อมูลที่สามารถจัดหมวดหมู่ได้ มี 7 กลุ่มสำหรับตัวอย่าง HBO และ 6 กลุ่มสำหรับตัวอย่าง LBO ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ตัวอย่าง HBO ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้พีคสำหรับกรดสูง (48%) ในขณะที่ตัวอย่าง LBO แสดงเปอร์เซ็นต์พื้นที่ใต้พีคสำหรับกรดต่ำกว่า (22%) น้ำมันไพโรไลซิสทั้งสองชนิดยังประกอบด้วยกรดอะซิติกเป็นองค์ประกอบหลักในกลุ่มกรดดังแสดงในตาราง ก.2 และ ก.3

ผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นใน HBO ไม่รวมกลุ่มกรดดังแสดงในรูปที่ 4.6a ได้แก่ กลุ่มฟีนอลซึ่งประกอบด้วยฟีนอลและคาเตคอล; กลุ่ม N-เฮเทอโรไซคลิก เช่น 4-ไพริดินอล; กลุ่มคีโตนซึ่งประกอบด้วย 4H-ไพแรน-4-วัน และไฮดรอกซีโพรพาโนน; กลุ่มเอไมด์และเอมีน เช่น อะซีตาไมด์; กลุ่มน้ำตาล แอนไฮโดรซูการ์ (1,4:3,6-ไดแอนไฮโดร-α-d-กลูโคไพราโนส); และกลุ่มแอลกอฮอล์ 3-ฟิวแรนเมทานอล นอกจากนี้ รูปที่ 4.6b แสดงองค์ประกอบหลักที่ไม่รวมกลุ่มกรดใน LBO ซึ่งรวมถึงกลุ่มฟีนอลที่ส่วนใหญ่ประกอบด้วยฟีนอล; กลุ่ม N-เฮเทอโรไซคลิกที่มีไพริดีน ไพริดีน 2-เมทิล-; กลุ่มคีโตน เช่น ไฮดรอกซีโพรพาโนน 2-ไซโคลเพนทีน-1-วัน 2-โพรพาโนน 1-(อะซีทิลออกซี)- และกลุ่มแอลกอฮอล์ เช่น 2-ฟิวแรนเมทานอล สารประกอบฟีนอลิกเกิดจากการสลายตัวของลิกนินในขณะที่วงฟิวแรน โครงสร้างสายตรง กลุ่มฟังก์ชัน C=O และน้ำตาลส่วนใหญ่ได้มาจากเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส (Zhang et al., 2011).

รูปที่ 4.5a แสดงให้เห็นว่าการนำ CO_2 เข้าสู่บรรยากาศในระบบไพโรไลซิสจะเปลี่ยนองค์ประกอบของตัวอย่าง HBO สัดส่วนของกรดเพิ่มขึ้นจาก 53% เป็น 60% เมื่อเติม CO_2 ในขณะที่เปอร์เซ็นต์ของฟีนอลและคีโตนลดลงจาก 18% เป็น 10.4% และจาก 14% เป็น 12% ตามลำดับ ความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นนี้อาจเกิดจาก ทำปฏิกิริยากับสารระเหยที่เกิดขึ้นระหว่างการไพโรไลซิส ก่อตัวเป็นกรดอะซิติก (Zhang et al., 2011). ยิ่งไปกว่านั้น การมีอยู่ของ CO_2 ดูเหมือนจะปรับเปลี่ยนเส้นทางเทอร์โมเคมีของการสลายตัวของลิกนินและส่งเสริมการก่อตัวของสารประกอบที่เบากว่า

นอกจากนี้ CO_2 สามารถเข้าร่วมในปฏิกิริยาการปรับโครงสร้างใหม่กับคีโตน ทำให้พันธะโมเลกุลแตกตัวและเปลี่ยนเป็นโมเลกุลที่เล็กลง เช่น CO และH_2O พบว่าส่งผลให้ปริมาณกรดลดลงจาก 60% เหลือ 53% ที่ R0.04 ในขณะที่ฟีนอลและคีโตนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 10% เป็น 14% และ 12% เป็น 15% ตามลำดับ จากผลลัพธ์เหล่านี้สามารถเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาต่อไปนี้

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \quad (5)$$

$$CaO + 2R\text{-}COOH \longrightarrow (RCOO)_2Ca + H_2O \quad (6)$$

$$(RCOO)_2Ca \longrightarrow CaCO_3 + R\text{-}COR \quad (7)$$

$$RCOOH \longrightarrow CO_2 + RH \quad (8)$$

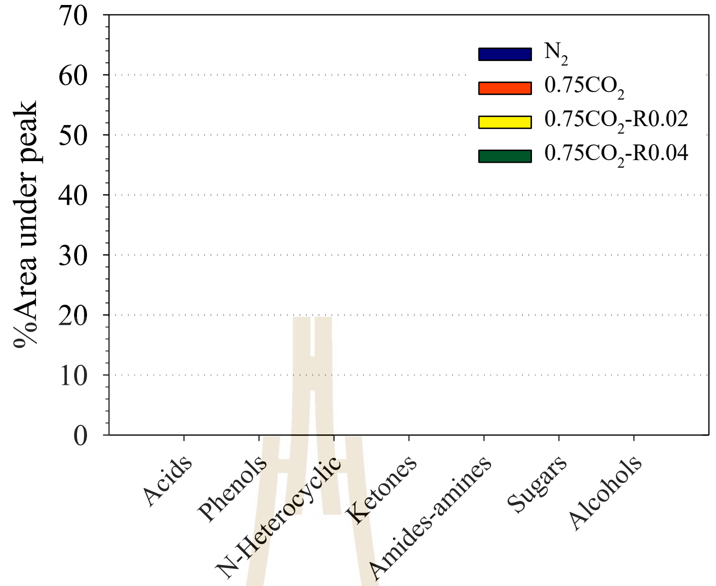
$CaCO_3$ อาจสลายตัวตามสมการปฏิกิริยาที่ 5 ที่อุณหภูมิสูง(Kwon et al., 2018). จากนั้น ปฏิกิริยาการสะเทินในสมการที่ 6 จะเปลี่ยนกรดให้เป็น $(RCOO)_2Ca$ ซึ่งจะสลายตัวต่อไปเป็นคีโตนและ $CaCO_3$ ดังแสดงในสมการที่ 7 ในขณะเดียวกัน R-COOH จะถูกสลายตัวด้วยความร้อนโดย CaO ให้กลายเป็นไฮโดรคาร์บอนและ CO_2 ตามสมการที่ 8 เป็นผลให้สมดุลเคมีเลื่อนไปในทิศทางที่เอื้อต่อการกำจัดกรดและการก่อตัวของคีโตนและไฮโดรคาร์บอน (Q. Wang et al., 2020). ตามสมการที่ 8 เป็นผลให้สมดุลเคมีเลื่อนไปในทิศทางที่เอื้อต่อการกำจัดกรดและการก่อตัวของคีโตนและไฮโดรคาร์บอน $CaCO_3$ สามารถเพิ่มการระเหยของสารประกอบที่ได้จากลิกนิน โดยการส่งเสริม

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

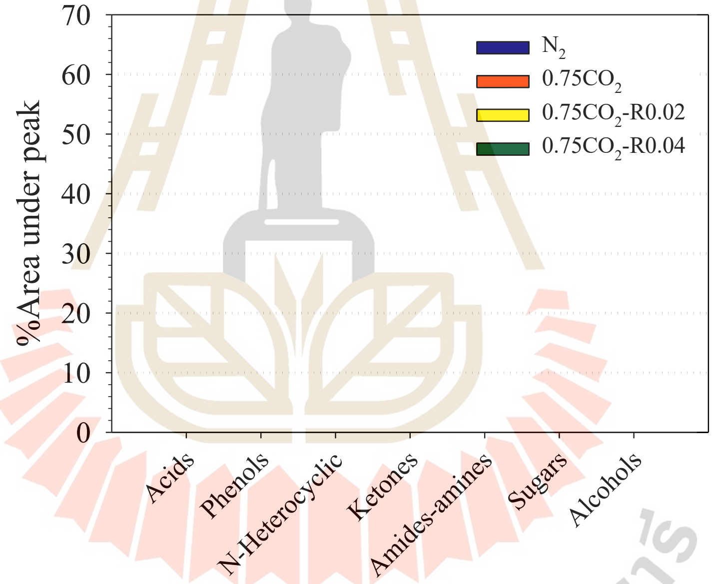
การปลดปล่อยสารประกอบฟีนอลิกที่ระเหยได้ระหว่างการไพโรไลซิส $CaCO_3$ จะเพิ่มปริมาณฟีนอลในน้ำมันชีวมวล.

ในรูปที่ 4.5b แสดงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของ LBO โดยเฉพาะอย่างยิ่งพบว่ามีการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญของกรดจาก 28% เป็น 47% เมื่อมี CO_2 สัดส่วนของคีโตนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 13% เป็น 14% ในขณะที่ปริมาณฟีนอลและสารประกอบ N-เฮเทอโรไซคลิกลดลงจาก 15% เป็น 8% และ 37% เป็น 24% ตามลำดับ CO_2 ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์อย่างอ่อน ส่งเสริมการสลายตัวแบบออกซิเดชั่นของสารตัวกลางที่มีไนโตรเจน การออกซิเดชั่นนี้สามารถสลายสารประกอบ N-เฮเทอโรไซคลิกให้เป็นโมเลกุลที่เล็กลงที่ไม่ใช่เฮเทอโรไซคลิก เช่น CO CO_2 H_2O amines และ amides. เมื่อเติม $CaCO_3$ ป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการไพโรไลซิส ส่งผลให้สัดส่วนของกรดและฟีนอลลดลงเล็กน้อยจาก 47% เป็น 44% และ 8% เป็น 5% ตามลำดับ การลดลงของฟีนอลสามารถอธิบายได้ด้วยสองสถานการณ์ที่เป็นไปได้: (1) $CaCO_3$ สลายตัวเป็น CaO ดังแสดงในสมการที่ 4 ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดในฟีนอล หรือ (2) CaO เร่งการสลายตัวของฟีนอลเพื่อผลิต CO (Q. Wang et al., 2020). นอกจากนี้ $CaCO_3$ ยังส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของสารประกอบ N-เฮเทอโรไซคลิกและคีโตน ซึ่งเพิ่มขึ้นจาก 24% เป็น 28% และ 14% เป็น 18% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีการเติม $CaCO_3$ การเพิ่มขึ้นของสารประกอบ N-เฮเทอโรไซคลิกอาจเกิดจาก $CaCO_3$ ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการแตกตัวขององค์ประกอบไนโตรเจนในชีวมวล ซึ่งนำไปสู่การปลดปล่อยไนโตรเจนและการก่อตัวของสารประกอบ N-เฮเทอโรไซคลิก ยิ่งไปกว่านั้น $CaCO_3$ ยังเร่งการสลายตัวของลิกนิน ส่งผลให้เกิดการก่อตัวของคีโตน จึงเป็นการเพิ่มความเข้มข้นใน LBO การค้นพบเหล่านี้บ่งชี้ว่าการปรับเปลี่ยนบรรยากาศไพโรไลซิสและตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถส่งผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อองค์ประกอบของน้ำมันชีวมวล ซึ่งอาจช่วยในการปรับคุณสมบัติของน้ำมันชีวมวลได้

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



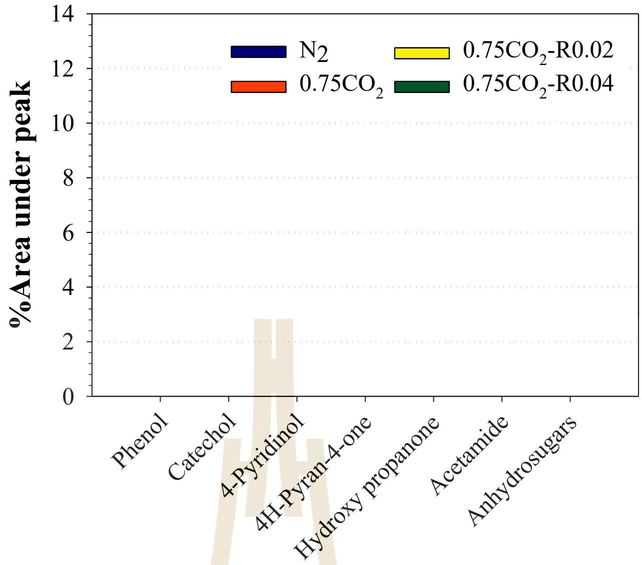
(a)



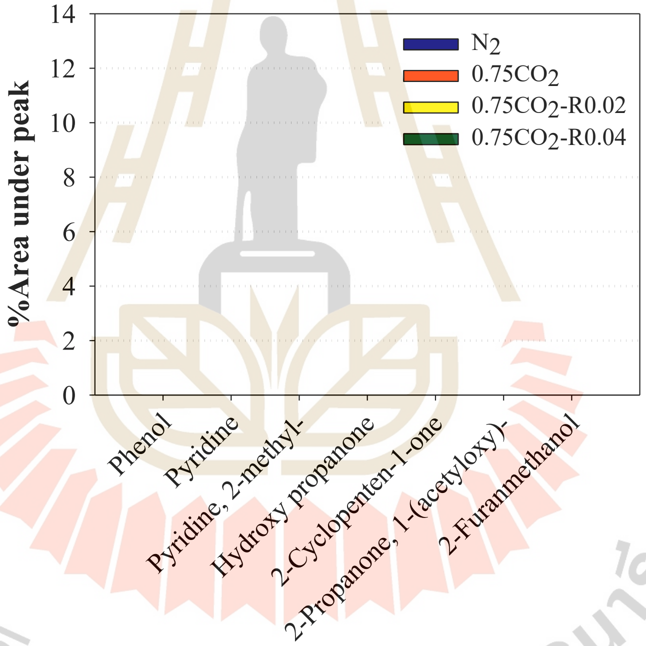
(b)

รูปที่ 4.5 พื้นที่ใต้พีคของกลุ่มสารเคมีต่าง ๆ ในน้ำมันชีวมวลที่ได้ภายใต้สภาวะ N_2 N_2-CO_2 N_2-CO_2 (R0.02) และN_2-CO_2 (R0.04) (a) HBO (b) LBO.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



(a)



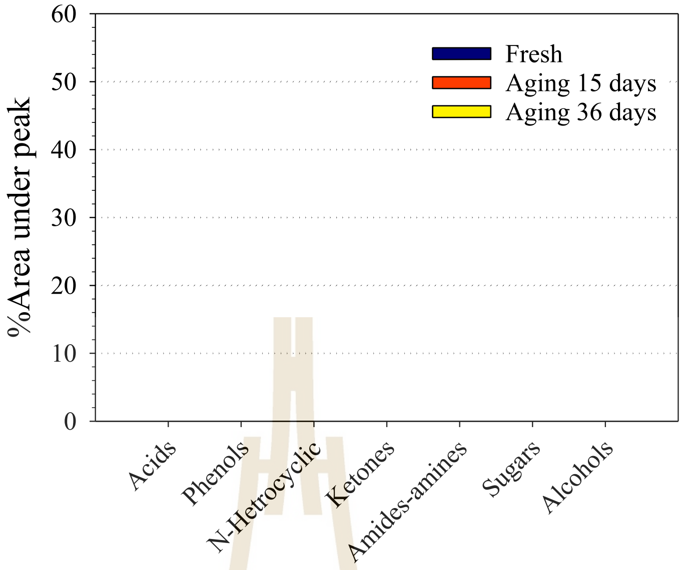
(b)

รูปที่ 4.6 องค์ประกอบหลักในน้ำมันชีวมวลที่ไม่มีส่วนประกอบของกรดภายใต้สภาวะ N_2 N_2-CO_2 N_2-CO_2 (R0.02) และN_2-CO_2 (R0.04) (a) HBO (b) LBO sample

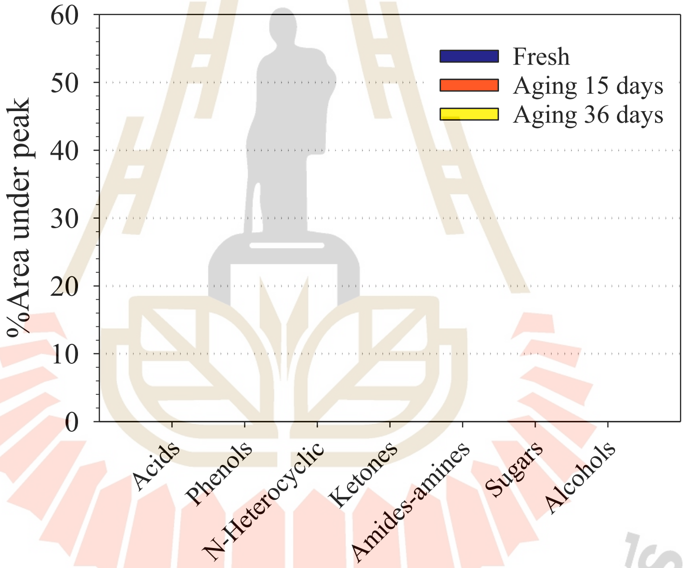
4.6.3 การเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวมวลระหว่างการเก็บรักษา

ข้อมูล GC/MS ในตาราง ก.4 และ ก.5 ถูกจัดหมวดหมู่เป็น 7 กลุ่ม และนำมาพลอตในรูปที่ 4.7 เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของน้ำมันชีวมวลระหว่างกระบวนการเก็บรักษา รูปที่ 4.7a แสดงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบภายในตัวอย่าง HBO ระหว่างการเก็บรักษา สามารถสังเกตได้ว่าเมื่อกระบวนการกลายสภาพดำเนินไป 15 วัน กรดและคีโตนมีสัดส่วนพื้นที่ใต้พีคลดลงเล็กน้อยจาก 53% เป็น 50% และ 14% เป็น 11% ตามลำดับ ในขณะที่สารประกอบ N-เฮเทอโรไซคลิกและเอมีน-เอไมด์มีสัดส่วนเพิ่มขึ้นจาก 7% เป็น 11% และ 2% เป็น 3% ตามลำดับ หลังจากเก็บรักษาไป 36 วัน ปริมาณกรดลดลงเหลือ 45% ปริมาณฟีนอลลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ได้ผ่านการกลายสภาพ โดยลดลงจาก 18% เหลือ 16% ในทางกลับกัน พบว่า N-เฮเทอโรไซคลิกและเอมีน-เอไมด์มีสัดส่วนเพิ่มขึ้นเป็น 16% และ 5% ตามลำดับ การเก็บรักษาของ HBO เกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและการควบแน่น ซึ่งเปลี่ยนโมเลกุลขนาดเล็กที่ทำปฏิกิริยาได้ให้เป็นโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นและเสถียรขึ้น เป็นผลให้ความเข้มข้นของกรด คีโตน และฟีนอลลดลง และส่งเสริมการก่อตัวของโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้นและซับซ้อนมากขึ้น ซึ่งรวมถึงสารประกอบ N-เฮเทอโรไซคลิกและเอไมด์

พฤติกรรมการกลายสภาพของ LBO แสดงในรูปที่ 4.7b พบว่าตัวอย่าง LBO มีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบที่เห็นได้ชัดเจนเมื่อเทียบกับตัวอย่าง HBO ในระหว่างกระบวนการเก็บรักษาที่ 15 วัน ปริมาณกรดเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจาก 22% เป็น 41% ยิ่งไปกว่านั้น พบว่าฟีนอล เอมีน-เอไมด์ และน้ำตาลแสดงสัดส่วนพื้นที่ใต้พีคที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ LBO สด ในทางกลับกัน มีองค์ประกอบบางอย่างที่มีปริมาณลดลง เช่น N-เฮเทอโรไซคลิก คีโตน และแอลกอฮอล์ เมื่อการเก็บรักษาถึง 36 วัน พบว่าฟีนอล เอมีน-เอไมด์ และน้ำตาลยังคงเพิ่มขึ้นถึง 30% 10% และ 10% ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม แอลกอฮอล์ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับกระบวนการเก็บรักษา 15 วัน โดยมีเพียงกรดที่ลดลงเหลือ 5% ในขณะที่ N-เฮเทอโรไซคลิกเพิ่มสัดส่วนพื้นที่ใต้พีคจาก 20% เป็น 40% ในกระบวนการเก็บรักษา 15 วัน ผลการเก็บรักษา ของ LBO เกี่ยวข้องกับชุดปฏิกิริยาเคมีที่เปลี่ยนแปลงสารประกอบเริ่มต้นให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เสถียรยิ่งขึ้น การเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญของกรด ฟีนอล เอมีน-เอไมด์ และน้ำตาลในช่วง 15 วันแรกสามารถเกิดจากการออกซิเดชัน การไฮโดรไลซิส การพอลิเมอไรเซชัน และปฏิกิริยาการสลายตัว การเปลี่ยนแปลงที่สังเกตได้หลังจาก 36 วัน ซึ่งรวมถึงการเพิ่มขึ้นของสารประกอบ N-เฮเทอโรไซคลิกและการลดลงของกรด เกิดจากการพอลิเมอไรเซชัน การควบแน่น และปฏิกิริยาการจัดเรียงโครงสร้างเพิ่มเติมที่ทำให้องค์ประกอบของน้ำมันชีวมวลเสถียรขึ้น



(a)



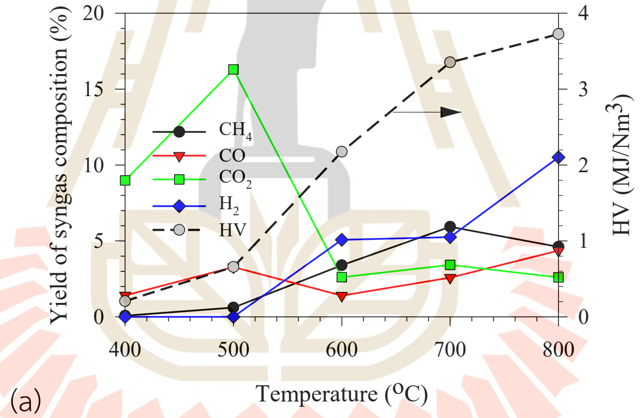
(b)

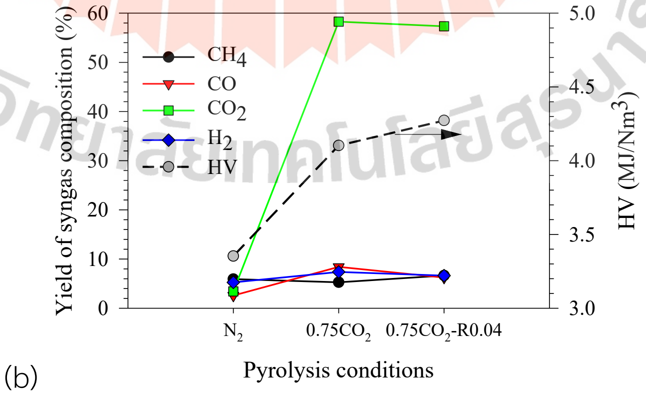
รูปที่ 4.7 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงพื้นที่พีคขององค์ประกอบในน้ำมันชีวมวลระหว่างการกลายสภาพ (a) HBO (b) LBO

4.6.4 องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์จากไพโรไลซิส

องค์ประกอบทั้งหมดของแก๊สสังเคราะห์แสดงอยู่ในตาราง ก.6 องค์ประกอบเหล่านี้ยกเว้น N_2 ถูกนำมาพลอตในรูปที่ 11 ในงานนี้ ค่าความร้อน (HV) ของแก๊สสังเคราะห์คำนวณโดยใช้ $HV = 12.76V_{H2}+12.63V_{CO}+39.76V_{CH4}$ (Meher et al., 2022) โดยที่ V_{H2} V_{CO} และV_{CH4} คือสัดส่วนปริมาตรของ H_2 CO และ CH_4 ที่ได้ในแก๊สสังเคราะห์ รูปที่ 4.8 แสดงความแปรผันอย่างมีนัยสำคัญของผลผลิตผลิตภัณฑ์ (CH_4 CO CO_2 และ H_2) ในช่วงอุณหภูมิไพโรไลซิสที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ 400 ถึง

800°C ภายใต้บรรยากาศ N_2 ผลของอุณหภูมิแสดงแนวโน้มที่ชัดเจนของผลผลิตที่เพิ่มขึ้นสำหรับ CH_4 และ H_2 เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยประสิทธิภาพสูงสุดโดยทั่วไปสังเกตได้ที่ 700°C สำหรับ CH_4. โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การก่อตัวของ อยู่ที่ประมาณ 6% ที่ 700°C ในขณะที่ H_2 บรรลุผลผลิตสูงสุดที่ 10% ที่ 800°C การก่อตัวที่เพิ่มขึ้นของ H_2 ที่อุณหภูมิสูงขึ้นอาจเป็นผลมาจากการคายไฮโดรเจนของถ่านเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เกี่ยวกับการก่อตัวของ การเพิ่มอุณหภูมิในตอนแรกนำไปสู่การผลิตที่สูงขึ้นตามมาด้วยการลดลงที่อุณหภูมิสูงเพียงพอ การลดลงนี้เกิดจากการย่อยสลายด้วยความร้อน การยับยั้งการปลดปล่อยหมู่เมทอกซี การระเหยของหมู่แอโรเมติกและอะลิฟาติก และกระบวนการเกิดคาร์บอน (Ighalo et al., 2022). องค์ประกอบของ CO_2 มีค่าสูงสุดที่ 16.3% ที่ 500°C และลดลงอย่างรวดเร็วเหลือประมาณ 3% เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 600–800°C สัดส่วนของ CO การผันผวน ซึ่งอยู่ที่ 3.28% ที่ 500°C ลดลงเหลือ 1.4% ที่ 600°C และถึงค่าสูงสุดที่ 4.36% ที่ 800°C ค่า HV เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจาก 0.21 เป็น 3.7 MJ/Nm^3 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณรวมของ CH_4 H_2 และ CO เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ





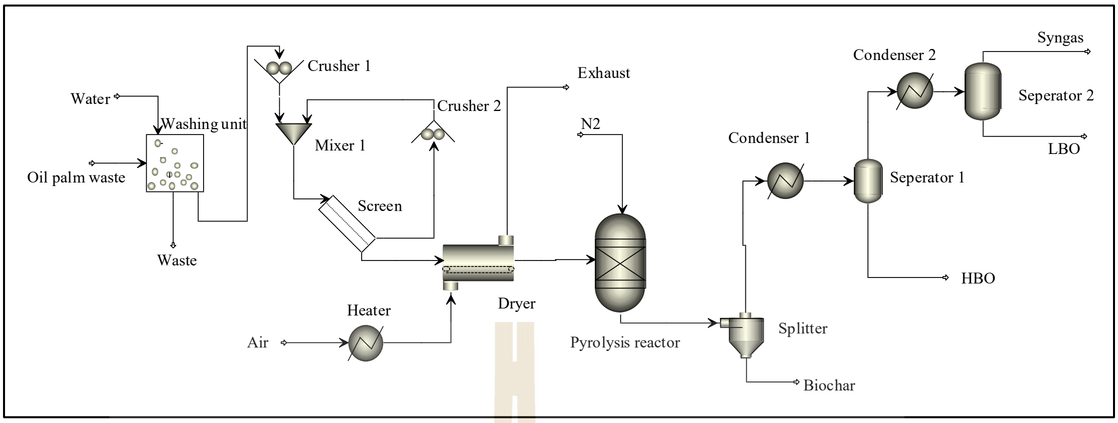
รูปที่ 4.8 องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์และค่าความร้อนที่ (a) อุณหภูมิ และ (b) CO_2หรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันสำหรับเวลาปฏิกิริยา 60 min

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

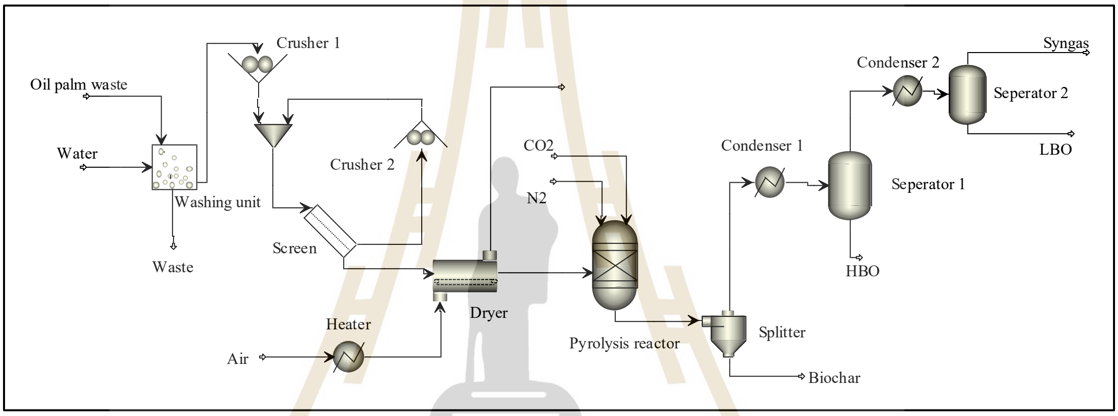
การนำบรรยากาศเศษส่วน 0.75CO_2 เข้ามาที่อุณหภูมิ 700°C ส่งผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ดังแสดงในรูปที่ 4.8b โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเพิ่มการก่อตัวของ CO เป็น 8% สิ่งนี้บ่งชี้ว่าจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเฟสแก๊สของ CO_2 กับสารระเหยได้รับการส่งเสริม (Lee et al., 2024) การเติมหินปูนไม่แสดงความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ค่า HV ยังคงค่อนข้างสอดคล้องกันในทุกสภาวะ โดยอยู่ในช่วง 3.35–4.27% โดยมีการปรับปรุงเล็กน้อยเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

4.7 การวิเคราะห์ต้นทุนกระบวนการไพโรไลซิส

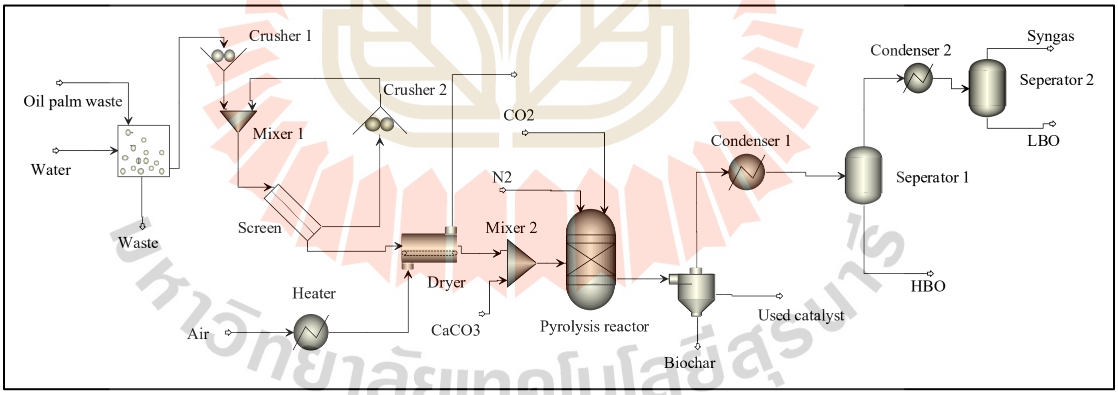
การศึกษาการลงทุนนี้ไม่ได้ประเมินแค่ความเป็นไปได้ของการลงทุนเท่านั้น แต่ยังพิจารณาถึงศักยภาพในการจัดตั้งโรงงานด้วย เพื่อสำรวจในส่วนนี้ จึงได้มีการออกแบบกระบวนการผลิตโดยรวมดังแสดงในรูปที่ 4.9 กระบวนการนี้ตั้งใจจะรองรับใบปาล์มน้ำมัน 10 ตันต่อวัน ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 700°C ข้อสมมติฐานทั้งหมดที่ใช้ในการวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์มีรายละเอียดอยู่ในตาราง ก.8 การประมาณการต้นทุนแบ่งออกเป็นสามแบบจำลอง: (1) การไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศN_2 โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (2) การไพโรไลซิสภายใต้สภาวะบรรยากาศผสมของN_2 และ CO_2 ในสัดส่วน 0.75CO_2 โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และ (3) การไพโรไลซิสภายใต้สภาวะบรรยากาศ 0.75CO_2 โดยมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ ในกระบวนการแยกในหน่วย Separator 1 และ 2 ถูกใช้โดยเครื่องมือ Component separation ซึ่งนำมาแทนเครื่องมือ Flash separation ในกระบวนการจริง รายละเอียดเพิ่มเติมของการวิเคราะห์ต้นทุนสามารถดูได้ในตาราง ก.8–ก.14. ตารางที่ 4.4 สรุปการประมาณการต้นทุนสำหรับแต่ละแบบจำลอง แม้ว่าแบบจำลองที่ 3 จะมีต้นทุน CAPEX สูงที่สุดเมื่อเทียบกับแบบจำลองที่ 1 และ 2 อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาต้นทุน OPEX ตลอดระยะเวลา 10 ปี แบบจำลองที่ 3 มีต้นทุนการลงทุนรวมต่ำที่สุด เนื่องจากมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 3 มีปริมาณผลิตภัณฑ์น้อยกว่าแบบจำลองที่ 1 และ 2 จึงมีการใช้ไฟฟ้าในการควบคุมอุณหภูมิลดลงจึงทำให้ต้นทุนการดำเนินงานประจำปีได้ เมื่อเปรียบเทียบผลลัพธ์ของเรากับวรรณกรรมที่มีอยู่ พบข้อมูลเชิงลึกที่น่าสนใจ ดังแสดงในตาราง 4.5 CAPEX สำหรับการไพโรไลซิสใบปาล์มสูงกว่าที่รายงานโดย (Yahya et al., 2021) สำหรับการไพโรไลซิสต้นปาล์มอินทผลัม (2,000,000 USD) โดยใช้อัตราการป้อน 10 ตันต่อวัน



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 4.9 แผนภาพกระบวนการผลิตถ่านชีวมวล น้ำมันชีวมวล และแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส; (a) แบบจำลองที่ 1 (b) แบบจำลองที่ 2 และ(c) แบบจำลองที่ 3

อย่างไรก็ตาม CAPEX ที่พิจารณาในวรรณกรรมนี้รวมถึงอุปกรณ์ไพโรไลซิส เครื่องย่อย ถังเก็บ งานโยธา และอุปกรณ์อื่นๆ ในขณะที่งานของเราพิจารณา CAPEX ที่ครอบคลุมมากขึ้นดังแสดงในตาราง ก.11 ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ CAPEX ของเรามีราคาสูงกว่า ในทางกลับกัน เมื่อเปรียบเทียบ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

กับการไพโรไลซิส Arundo Donax โดยใช้อัตราการป้อน 34 ตันต่อวัน (Salimbeni et al., 2023) ทั้ง CAPEX และ OPEX ของเราสำหรับแบบจำลองที่ 3 มีประสิทธิภาพด้านต้นทุนมากกว่า การศึกษาเกี่ยวกับการไพโรไลซิสมันสำปะหลัง (Alonso-Gómez et al., 2024) ที่อัตราการป้อน 70 ตันต่อวัน รายงาน CAPEX ที่ต่ำกว่าอย่างมีนัยสำคัญ (1,870,305 USD) อย่างไรก็ตาม OPEX สูงถึง 5,124,070 ดอลลาร์สหรัฐต่อปี ซึ่งมีราคาสูงกว่าเนื่องจากต้นทุนวัตถุดิบมันสำปะหลังต่อปีสูง ดังนั้น OPEX ของเราในการประเมินต้นทุนจึงต่ำกว่า แม้ว่า CAPEX จะสูงกว่า แต่ถ้าเราพิจารณาการผลิตในระยะยาว ต้นทุนโดยรวมของเราจะต่ำกว่าอย่างแน่นอน

ตารางที่ 4.3 สรุปการลงทุนต้นทุนจนถึงสิ้นสุดอายุการใช้งานของโรงงาน (10 ปี)

Costs	Model 1	Model 2	Model 3
CAPEX (***a***), USD	4,154,800	4,166,050	4,276,910
OPEX (the 1st year), USD/year	1,235,770	1,240,510	1,206,000
Cumulative OPEX (10 years) (***b***), USD	21,022,480	21,103,150	20,518,730
Total investment (***a*** + ***b***), USD	25,177,280	25,269,200	24,795,640

ตารางที่ 4.4 การเปรียบเทียบ CAPEX และ OPEX สำหรับการไพโรไลซิสชีวมวลจากการศึกษาที่แตกต่างกัน

Raw material	**Feed rate**	**CAPEX (USD)**	**OPEX (USD/year)**	**Refs.**
Palm leaves (model 1)	10 t/day	4,154,800	1,235,770	This work
Palm leaves (model 2)	10 t/day	4,166,050	1,240,510	This work
Palm leaves (model 3)	10 t/day	4,276,910	1,206,000	This work
Date palm	10 t/day	2,000,000	893,860	(Yahya et al., 2021)
Arundo Donax	34 t/day	4,379,761	1,294,108	(Salimbeni et al., 2023)
Cassava	70 t/day	1,870,305	5,124,070	(Alonso-Gómez et al., 2024)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 5
สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการปรับค่าอุณหภูมิ อัตราการไหลของแก๊ส ระยะเวลาคงตัว การผสม CO2 เข้าไปในบรรยากาศไพโรไลซิส และการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสจากใบปาล์ม รวมไปถึงการจำลองกระบวนการไพโรไลซิสในระดับอุตสาหกรรมเพื่อศึกษาต้นทุนการผลิต สามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.1.1 ผลกระทบจากการปรับเปลี่ยนสภาวะกระบวนการ

การผลิตถ่านชีวมวล น้ำมันชีวมวล และแก๊สสังเคราะห์จากใบปาล์มผ่านการไพโรไลซิสโดยผ่านการปรับสภาวะในกระบวนการต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราการไหลของแก๊ส ระยะเวลาคงตัว การผสม CO_2 เข้าไปในบรรยากาศไพโรไลซิส และการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิมีบทบาทสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงการเกิดถ่านชีวมวล น้ำมันชีวมวล และแก๊สสังเคราะห์ การเติม CO_2 ยังมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มปริมาณผลผลิตของ LBO นอกจากนี้การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยกระตุ้นให้ผลิตภัณฑ์กลายเป็นแก๊สสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้น

5.1.2 คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์

พื้นที่ผิว BET ของถ่านชีวมวลเพิ่มขึ้นจาก 4.78 เป็น 333.35 m^2/g และปริมาตรรูพรุนระดับไมโครพอร์เพิ่มขึ้นจาก 0.0003 เป็น 0.1337 cm^3/g ซึ่งเป็นผลมาจากผลเสริมฤทธิ์กันของการเปลี่ยนให้เป็นแก๊สด้วย CO_2 และการสลายตัวแบบเร่งปฏิกิริยา ในส่วนของน้ำมันชีวมวลบรรยากาศ CO_2 เพิ่มปริมาณกรดใน HBO จาก 53% เป็น 60% ในขณะที่การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดความเป็นกรดและเพิ่มปริมาณคีโตนและฟีนอล องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ก็ตอบสนองอย่างมากต่อพารามิเตอร์กระบวนการเช่นกัน โดยผลผลิตไฮโดรเจนและมีเทนสูงสุดอยู่ที่ 10% และประมาณ 6% ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาณ CO เพิ่มขึ้นเป็น 8% เมื่อมีการป้อน CO_2 ร่วมด้วย ส่งผลให้มีค่าความร้อนระหว่าง 0.21 ถึง 4.27 MJ/Nm^3

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

5.1.3 การศึกษาตุ้นทุนกระบวนการไพโรไลซิส

การวิเคราะห์ทางเทคนิค-เศรษฐกิจสำหรับโรงงานนำร่องขนาด 10 ตันต่อวัน แสดงให้เห็นว่าการกำหนดค่าที่รวม CO_2 -ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดต้นทุนการลงทุนรวมได้ต่ำที่สุดตลอดระยะเวลา 10 ปี โดยมีต้นทุนการลงทุนรวมที่ 24,795,640 ดอลลาร์สหรัฐ ซึ่งเป็นผลมาจากการลดปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์และเพิ่มการเลือกสรรผลิตภัณฑ์ ผลลัพธ์แสดงให้เห็นว่าการปรับแต่งการดำเนินงานของบรรยากาศและตัวเร่งปฏิกิริยาในการไพโรไลซิสชีวมวลส่งผลโดยตรงต่อโครงสร้างของวัสดุและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ ซึ่งนำเสนอเส้นทางที่ได้รับการยืนยันจากการทดลองไปสู่การออกแบบระบบการผลิตวัสดุคาร์บอนที่มีประสิทธิภาพด้านพลังงานในระดับที่สามารถขยายขนาดได้

5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป

ในขณะที่การศึกษาได้สำรวจการใช้หินปูนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การวิจัยในอนาคตสามารถศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ หรือการผสมผสานของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อปรับปรุงคุณภาพและผลผลิตของน้ำมันชีวมวลให้ดียิ่งขึ้น ซึ่งอาจรวมถึงการทดสอบโลหะออกไซด์ต่าง ๆ ซีโอไลต์ หรือวัสดุนาโนใหม่ ๆ การศึกษาได้กล่าวถึงความเสถียรของน้ำมันชีวมวล แต่ในอนาคตอาจมุ่งเน้นไปที่เทคนิคการยกระดับเพื่อปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวมวลสำหรับการใช้งานเฉพาะด้าน ซึ่งอาจรวมถึงกระบวนการกำจัดออกซิเจนด้วยไฮโดรเจน (hydrodeoxygenation) การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) หรือการทำให้เป็นอิมัลชัน (emulsification) และด้วยความสำคัญของความเสถียรของน้ำมันชีวมวล การศึกษาการจัดเก็บในระยะยาว (เช่น มากกว่า 6-12 เดือน) สามารถให้ข้อมูลที่มีคุณค่าสำหรับการนำไปใช้งานจริง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายการอ้างอิง

Abnisa, F., Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W., & Sahu, J. N. (2013, 2013/06/01). Characterization of Bio-oil and Bio-char from Pyrolysis of Palm Oil Wastes. BioEnergy Research, 6(2), 830-840. https://doi.org/10.1007/s12155-013-9313-8

Abnisa, F., Arami-Niya, A., Wan Daud, W. M. A., Sahu, J. N., & Noor, I. M. (2013, 2013/12/01/). Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis. Energy Conversion and Management, 76, 1073-1082. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.038

Açıkalın, K., Karaca, F., & Bolat, E. (2012, 2012/05/01/). Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products. Fuel, 95, 169-177. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.037

Adelawon, B. O., Latinwo, G. K., Eboibi, B. E., Agbede, O. O., & Agarry, S. E. (2022, 2022/09/02). Comparison of the slow, fast, and flash pyrolysis of recycled maize-cob biomass waste, box-benhken process optimization and characterization studies for the thermal fast pyrolysis production of bio-energy. Chemical Engineering Communications, 209(9), 1246-1276. https://doi.org/10.1080/00986445.2021.1957851

Aho, A., Kumar, N., Eränen, K., Salmi, T., Hupa, M., & Murzin, D. Y. (2008). Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. Fuel, 87(12), 2493-2501. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.015

Akhtar, J. S. A., NorAishah. (2012). A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier, vol. 16(7), pages 5101-5109. https://doi.org/0.1016/j.rser.2012.05.033

Al Arni, S. (2018, 2018/08/01/). Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. Renewable Energy, 124, 197-201. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.060

Alonso-Gómez, L. A., Celis-Carmona, D. D., Rodríguez-Sánchez, Y. F., Castro-Ladino, J. R., & Solarte-Toro, J. C. (2024). Biochar production from cassava waste biomass: A techno-economic development approach in the Colombian context. Bioresource Technology Reports, 26. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2024.101872

Alsbou, E., & Helleur, B. (2014, 2014/05/15). Accelerated Aging of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Hardwood. Energy & Fuels, 28(5), 3224-3235. https://doi.org/10.1021/ef500399n

Asadullah, M., Ab Rasid, N. S., Kadir, S. A. S. A., & Azdarpour, A. (2013, 2013/12/01/). Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell. Biomass and Bioenergy, 59, 316-324. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.08.037

Auta, M., Ern, L. M., & Hameed, B. H. (2014). Fixed-bed catalytic and non-catalytic empty fruit bunch biomass pyrolysis. Journal of analytical and applied pyrolysis, 107, 67-72. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.02.004

Ays¸e E. Putun, N. O., Esin Apaydın Varol, Basak B. Uzun and Funda Ates. (2007). Rapid and Slow Pyrolysis of Pistachio Shell: Effect of Pyrolysis Conditions on the Product Yields and Characterization of the Liquid Product. International Journal of Energy Research 31.5 (2007), 506–514. Web. https://doi.org/ 10.1002/er.1263

Bharath, G., Hai, A., Rambabu, K., Banat, F., Jayaraman, R., Taher, H., Bastidas-Oyanedel, J.-R., Ashraf, M. T., & Schmidt, J. E. (2020, 2020/04/01/). Systematic production and characterization of pyrolysis-oil from date tree wastes for bio-fuel applications. Biomass and Bioenergy, 135, 105523. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105523

Bi, P., Wang, J., Zhang, Y., Jiang, P., Wu, X., Liu, J., Xue, H., Wang, T., & Li, Q. (2015, May). From lignin to cycloparaffins and aromatics: directional synthesis of jet and diesel fuel range biofuels using biomass. Bioresour Technol, 183, 10-17. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.023

Biradar, C. H., Subramanian, K. A., & Dastidar, M. G. (2014, 2014/03/01/). Production and fuel quality upgradation of pyrolytic bio-oil from Jatropha Curcas de-oiled seed cake. Fuel, 119, 81-89. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.11.035

Biswas, B., Pandey, N., Bisht, Y., Singh, R., Kumar, J., & Bhaskar, T. (2017, 2017/08/01/). Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. Bioresource Technology, 237, 57-63. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.046

Biswas, B., Singh, R., Kumar, J., Singh, R., Gupta, P., Krishna, B. B., & Bhaskar, T. (2018, 2018/12/01/). Pyrolysis behavior of rice straw under carbon dioxide for production of bio-oil. Renewable Energy, 129, 686-694. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.048

Bridgwater, A. V., & Peacocke, G. V. C. (2000, 2000/03/01/). Fast pyrolysis processes for biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4(1), 1-73. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00007-6

Chatterjee, R., Sajjadi, B., Chen, W.-Y., Mattern, D. L., Hammer, N., Raman, V., & Dorris, A. (2020). Effect of Pyrolysis Temperature on PhysicoChemical Properties and Acoustic-Based Amination of Biochar for Efficient CO2 Adsorption. Frontiers in Energy Research, 8. https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00085

Che, Q., Yang, M., Wang, X., Chen, X., Chen, W., Yang, Q., Yang, H., & Chen, H. (2019). Aromatics production with metal oxides and ZSM-5 as catalysts in catalytic pyrolysis of wood sawdust. Fuel Processing Technology, 188, 146-152. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.02.016

Cheng, N., Wang, B., Wu, P., Lee, X., Xing, Y., Chen, M., & Gao, B. (2021, 2021/03/15/). Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. Environmental Pollution, 273, 116448. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116448

Chun, Y., Sheng, G., Chiou, C. T., & Xing, B. (2004, 2004/09/01). Compositions and Sorptive Properties of Crop Residue-Derived Chars. Environmental Science & Technology, 38(17), 4649-4655. https://doi.org/10.1021/es035034w

Collard, F.-X., & Blin, J. (2014, 2014/10/01/). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 38, 594-608. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013

Debdoubi, A., El amarti, A., Colacio, E., Blesa, M. J., & Hajjaj, L. H. (2006, 2006/12/01). The effect of heating rate on yields and compositions of oil products from esparto pyrolysis [https://doi.org/10.1002/er.1215]. International Journal of Energy Research, 30(15), 1243-1250. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/er.1215

Eibner, S., Broust, F., Blin, J., & Julbe, A. (2015). Catalytic effect of metal nitrate salts during pyrolysis of impregnated biomass. Journal of analytical and applied pyrolysis, 113, 143-152. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.024

Elhenawy, Y., Fouad, K., Mansi, A., Bassyouni, M., Gadalla, M., Ashour, F., & Majozi, T. (2024). Experimental analysis and numerical simulation of biomass pyrolysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 149(19), 10369-10383. https://doi.org/10.1007/s10973-024-12987-y

Ethaib, S., Omar, R., Kamal, S. M., Awang Biak, D. R., & Zubaidi, S. L. (2020). Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Waste: A Mini Review. Processes, 8(9).

Foong, S. Y., Liew, R. K., Yang, Y., Cheng, Y. W., Yek, P. N. Y., Wan Mahari, W. A., Lee, X. Y., Han, C. S., Vo, D.-V. N., Van Le, Q., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Sonne, C., Peng, W., & Lam, S. S. (2020, 2020/06/01/). Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions. Chemical Engineering Journal, 389, 124401. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124401

Gamliel, D. P., Du, S., Bollas, G. M., & Valla, J. A. (2015, Sep). Investigation of in situ and ex situ catalytic pyrolysis of miscanthus x giganteus using a PyGC-MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor. Bioresour Technol, 191, 187-196. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.129

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Garg, R., Anand, N., & Kumar, D. (2016, 2016/10/01/). Pyrolysis of babool seeds (Acacia nilotica) in a fixed bed reactor and bio-oil characterization. Renewable Energy, 96, 167-171. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.04.059

Giannakopoulou, K., Lukas, M., Vasiliev, A., Brunner, C., & Schnitzer, H. (2010). Conversion of rapeseed cake into bio-fuel in a batch reactor: Effect of catalytic vapor upgrading. Microporous and Mesoporous Materials, 128(1-3), 126-135. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.08.022

Goyal, H. B., Seal, D., & Saxena, R. C. (2008, 2008/02/01/). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12(2), 504-517. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014

Guedes, R. E., Luna, A. S., & Torres, A. R. (2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. Journal of analytical and applied pyrolysis, 129, 134-149.

Heo, H. S., Park, H. J., Dong, J.-I., Park, S. H., Kim, S., Suh, D. J., Suh, Y.-W., Kim, S.-S., & Park, Y.-K. (2010, 2010/01/25/). Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16(1), 27-31. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.026

Hu, C., Zhang, H., Wu, S., & Xiao, R. (2020). Molecular shape selectivity of HZSM-5 in catalytic conversion of biomass pyrolysis vapors: The effective pore size. Energy Conversion and Management, 210. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112678

Huang, X., Cao, J.-P., Shi, P., Zhao, X.-Y., Feng, X.-B., Zhao, Y.-P., Fan, X., Wei, X.-Y., & Takarada, T. (2014, 2014/11/01/). Influences of pyrolysis conditions in the production and chemical composition of the bio-oils from fast pyrolysis of sewage sludge. Journal of analytical and applied pyrolysis, 110, 353-362. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.10.003

Ibrahim, H. H., Alshkane, Y. M., Mawlood, Y. I., Noori, K. M. G., & Hasan, A. M. (2020). Improving the geotechnical properties of high expansive clay using limestone powder. Innovative Infrastructure Solutions, 5(3). https://doi.org/10.1007/s41062-020-00366-z

Ighalo, J. O., Iwuchukwu, F. U., Eyankware, O. E., Iwuozor, K. O., Olotu, K., Bright, O. C., & Igwegbe, C. A. (2022, 2022/10/01). Flash pyrolysis of biomass: a review of recent advances. Clean Technologies and Environmental Policy, 24(8), 2349-2363. https://doi.org/10.1007/s10098-022-02339-5

Isahak, W. N. R. W., Hisham, M. W. M., Yarmo, M. A., & Yun Hin, T.-y. (2012). A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(8), 5910-5923. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039

Kılıç, M. (2020). Natural additive material for desirable dielectric properties of polypyrrole: Limestone. Synthetic Metals, 260. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116297

Kim, Y., Oh, J.-I., Vithanage, M., Park, Y.-K., Lee, J., & Kwon, E. E. (2019). Modification of biochar properties using CO2. Chemical Engineering Journal, 372, 383-389. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.170

Kwon, E. E., Lee, T., Ok, Y. S., Tsang, D. C. W., Park, C., & Lee, J. (2018). Effects of calcium carbonate on pyrolysis of sewage sludge. Energy, 153, 726-731. https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.100

Lee, T., Choi, D., Park, J., Tsang, Y. F., Andrew Lin, K. Y., Jung, S., & Kwon, E. E. (2024, Jan). Valorizing spent mushroom substrate into syngas by the thermo-chemical process. Bioresour Technol, 391(Pt B), 130007. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.130007

Lee, Y., Eum, P. R., Ryu, C., Park, Y. K., Jung, J. H., & Hyun, S. (2013, Feb). Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1. Bioresour Technol, 130, 345-350. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.012

Liu, Z., Jia, M., Li, Q., Lu, S., Zhou, D., Feng, L., Hou, Z., & Yu, J. (2023). Comparative analysis of the properties of biochars produced from different pecan feedstocks and pyrolysis temperatures. Industrial Crops and Products, 197. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116638

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Liu, Z., Zhang, F., Liu, H., Ba, F., Yan, S., & Hu, J. (2018, Feb). Pyrolysis/gasification of pine sawdust biomass briquettes under carbon dioxide atmosphere: Study on carbon dioxide reduction (utilization) and biochar briquettes physicochemical properties. Bioresour Technol, 249, 983-991. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.012

Lukas Van Zwieten, C. K., Maria Luz Cayuela,, & Bhupinder Pal Singh, S. J., Stephen Kimber, Scott Donne, Tim Clough and Kurt A. Spokas. (2015). Biochar effect on nitrous oxide and methane emissions from soil. In S. J. Johannes Lehmann (Ed.), Biochar for Environmental Management (2nd Edition ed., pp. 32). Routledge. https://doi.org/https://doi.org/10.4324/9780203762264

Machado, L. M. M., Lütke, S. F., Perondi, D., Godinho, M., Oliveira, M. L. S., Collazzo, G. C., & Dotto, G. L. (2020, 2020/07/15/). Simultaneous production of mesoporous biochar and palmitic acid by pyrolysis of brewing industry wastes. Waste Management, 113, 96-104. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.038

Mante, O. D., Agblevor, F. A., & McClung, R. (2013). A study on catalytic pyrolysis of biomass with Y-zeolite based FCC catalyst using response surface methodology. Fuel, 108, 451-464. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.027

Meher, D. L. C., Bora, M., Joshi, P., & Bala, M. (2022). Hydrogen rich Syngas by Steam gasification of Waste Lignocellulosic Biomass. Defence Life Science Journal, 7(3), 163-168. https://doi.org/10.14429/dlsj.7.17575

Mishra, R. K., & Mohanty, K. (2018, 2018/03/01/). Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. Bioresource Technology, 251, 63-74. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029

Mochizuki, T., Atong, D., Chen, S.-Y., Toba, M., & Yoshimura, Y. (2013). Effect of SiO2 pore size on catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues by using pyrolyzer-GC/MS. Catalysis Communications, 36, 1-4. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.02.018

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman, C. U. (2014, 2014/05/01/). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. Bioresource Technology, 160, 191-202. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120

Murphy, D. J., Goggin, K., & Paterson, R. R. M. (2021, 2021/10/11). Oil palm in the 2020s and beyond: challenges and solutions. CABI Agriculture and Bioscience, 2(1), 39. https://doi.org/10.1186/s43170-021-00058-3

Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., & Gómez-Barea, A. (2011, 2011/09/01/). Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. Progress in Energy and Combustion Science, 37(5), 611-630. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.01.001

Nishu, Liu, R., Rahman, M. M., Sarker, M., Chai, M., Li, C., & Cai, J. (2020, 2020/03/01/). A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure. Fuel Processing Technology, 199, 106301. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106301

Oasmaa, A., & Kuoppala, E. (2003, 2003/07/01). Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 3. Storage Stability of Liquid Fuel. Energy & Fuels, 17(4), 1075-1084. https://doi.org/10.1021/ef030011o

Okumura, Y. (2021). Quantitative analysis of primary tar yields volatilized from biomass (Effect of heating rate and biomass type on tar components). Journal of Thermal Science and Technology, 16(2), JTST0029-JTST0029. https://doi.org/10.1299/jtst.2021jtst0029

Onay, O. (2007, 2007/05/01/). Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. Fuel Processing Technology, 88(5), 523-531. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.001

Palamanit, A., Khongphakdi, P., Tirawanichakul, Y., & Phusunti, N. (2019). Investigation of yields and qualities of pyrolysis products obtained from oil palm biomass using an agitated bed pyrolysis reactor. Biofuel Research Journal, 6(4), 1065-1079. https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.4.3

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Pan, P., Hu, C., Yang, W., Li, Y., Dong, L., Zhu, L., Tong, D., Qing, R., & Fan, Y. (2010, Jun). The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of Nannochloropsis sp. residue for renewable bio-oils. Bioresour Technol, 101(12), 4593-4599. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.070

Pattiya, A., Sukkasi, S., & Goodwin, V. (2012, 2012/08/01/). Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor. Energy, 44(1), 1067-1077. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.035

Pattiya, A., Titiloye, J. O., & Bridgwater, A. V. (2008). Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. Journal of analytical and applied pyrolysis, 81(1), 72-79. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.09.002

Peacocke, A. O. a. C. (2001). A Guide to Physical Property Characterisation of Biomass-Derived Fast Pyrolysis Liquids. VTT Publications 450.

Perea-Moreno, M.-A., Samerón-Manzano, E., & Perea-Moreno, A.-J. (2019). Biomass as Renewable Energy: Worldwide Research Trends. Sustainability, 11(3).

Pütün, A. E., Özcan, A., Gerçel, H. F., & Pütün, E. (2001, 2001/08/01/). Production of biocrudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions. Fuel, 80(10), 1371-1378. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00021-7

Qiu, B., Tao, X., Wang, J., Liu, Y., Li, S., & Chu, H. (2022, 2022/06/01/). Research progress in the preparation of high-quality liquid fuels and chemicals by catalytic pyrolysis of biomass: A review. Energy Conversion and Management, 261, 115647. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115647

Quan, C., Gao, N., & Song, Q. (2016, 2016/09/01/). Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. Journal of analytical and applied pyrolysis, 121, 84-92. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.07.005

Raza, M., Inayat, A., Ahmed, A., Jamil, F., Ghenai, C., Naqvi, S. R., Shanableh, A., Ayoub, M., Waris, A., & Park, Y.-K. (2021). Progress of the Pyrolyzer Reactors and Advanced Technologies for Biomass Pyrolysis Processing. Sustainability, 13(19).

Ronsse, F., van Hecke, S., Dickinson, D., & Prins, W. (2012). Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. GCB Bioenergy, 5(2), 104-115. https://doi.org/10.1111/gcbb.12018

Sahoo, S. S., Vijay, V. K., Chandra, R., & Kumar, H. (2021, 2021/07/01/). Production and characterization of biochar produced from slow pyrolysis of pigeon pea stalk and bamboo. Cleaner Engineering and Technology, 3, 100101. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100101

Sakthivel, R., Ramesh, K., Shameer, P. M., & Purnachandran, R. (2019, 2019/08/01). A Complete Analytical Characterization of Products Obtained from Pyrolysis of Wood Barks of Calophyllum inophyllum. Waste and Biomass Valorization, 10(8), 2319-2333. https://doi.org/10.1007/s12649-018-0236-7

Sakulkit, P., Palamanit, A., Dejchanchaiwong, R., & Reubroycharoen, P. (2020, 2020/12/01/). Characteristics of pyrolysis products from pyrolysis and co-pyrolysis of rubber wood and oil palm trunk biomass for biofuel and value-added applications. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(6), 104561. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104561

Salehi, E., Abedi, J., & Harding, T. (2009, 2009/07/16). Bio-oil from Sawdust: Pyrolysis of Sawdust in a Fixed-Bed System. Energy & Fuels, 23(7), 3767-3772. https://doi.org/10.1021/ef900112b

Salimbeni, A., Lombardi, G., Rizzo, A. M., & Chiaramonti, D. (2023, 2023/06/01/). Techno-Economic feasibility of integrating biomass slow pyrolysis in an EAF steelmaking site: A case study. Applied Energy, 339, 120991. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.120991

Sellin, N., Krohl, D. R., Marangoni, C., & Souza, O. (2016, 2016/10/01/). Oxidative fast pyrolysis of banana leaves in fluidized bed reactor. Renewable Energy, 96, 56-64. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.04.032

Selvarajoo, A., & Oochit, D. (2020). Effect of pyrolysis temperature on product yields of palm fibre and its biochar characteristics. Materials Science for Energy Technologies, 3, 575-583. https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.06.003

Shoja, M., Babatabar, M. A., Tavasoli, A., & Ataei, A. (2013, 2013/07/01/). Production of hydrogen and syngas via pyrolysis of bagasse in a dual bed reactor. Journal of Energy Chemistry, 22(4), 639-644. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60084-4

SINNOTT, G. T. a. R. (2008). Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design. Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier.

Sizmur, T., Quilliam, R., Puga, A. P., Moreno-Jiménez, E., Beesley, L., & Gomez-Eyles, J. L. (2016). Application of Biochar for Soil Remediation. In Z. H. Mingxin Guo, Sophie Minori Uchimiya (Ed.), Agricultural and Environmental Applications of Biochar: Advances and Barriers (pp. 295-324). SSSA Special Publications. https://doi.org/https://doi.org/10.2136/sssaspecpub63.2014.0046.5

Strezov, V., Moghtaderi, B., & Lucas, J. A. (2003, 2003/06/01). Thermal study of decomposition of selected biomass samples. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 72(3), 1041-1048. https://doi.org/10.1023/A:1025003306775

Sulaiman, F., & Abdullah, N. (2011, 2011/05/01/). Optimum conditions for maximising pyrolysis liquids of oil palm empty fruit bunches. Energy, 36(5), 2352-2359. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.067

Taib, R. M., Abdullah, N., & Aziz, N. S. M. (2021, 2021/05/01/). Bio-oil derived from banana pseudo-stem via fast pyrolysis process. Biomass and Bioenergy, 148, 106034. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106034

Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016, 2016/03/01/). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 55, 467-481. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122

Uzun, B. B., Pütün, A. E., & Pütün, E. (2006, Mar). Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions. Bioresour Technol, 97(4), 569-576. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.026

Varma, A. K., & Mondal, P. (2017, 2017/01/01/). Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. Industrial Crops and Products, 95, 704-717. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.039

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Wang, D., Xiao, R., Zhang, H., & He, G. (2010). Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA–FTIR analysis. Journal of analytical and applied pyrolysis, 89(2), 171-177. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.008

Wang, G., Dai, Y., Yang, H., Xiong, Q., Wang, K., Zhou, J., Li, Y., & Wang, S. (2020, 2020/12/17). A Review of Recent Advances in Biomass Pyrolysis. Energy & Fuels, 34(12), 15557-15578. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03107

Wang, Q., Zhang, X., Sun, S., Wang, Z., & Cui, D. (2020, May 12). Effect of CaO on Pyrolysis Products and Reaction Mechanisms of a Corn Stover. ACS Omega, 5(18), 10276-10287. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03945

Wobiwo, F. A., Emaga, T. H., Fokou, E., Boda, M., Gillet, S., Deleu, M., Richel, A., & Gerin, P. A. (2017, 2017/06/01). Comparative biochemical methane potential of some varieties of residual banana biomass and renewable energy potential. Biomass Conversion and Biorefinery, 7(2), 167-177. https://doi.org/10.1007/s13399-016-0222-x

Yahya, S. A., Iqbal, T., Omar, M. M., & Ahmad, M. (2021). Techno-Economic Analysis of Fast Pyrolysis of Date Palm Waste for Adoption in Saudi Arabia. Energies, 14(19). https://doi.org/10.3390/en14196048

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., Liang, D. T., & Zheng, C. (2006, 2006/05/01). Mechanism of Palm Oil Waste Pyrolysis in a Packed Bed. Energy & Fuels, 20(3), 1321-1328. https://doi.org/10.1021/ef0600311

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007, 2007/08/01/). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel, 86(12), 1781-1788. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013

Zhang, C., Hu, X., Guo, H., Wei, T., Dong, D., Hu, G., Hu, S., Xiang, J., Liu, Q., & Wang, Y. (2018). Pyrolysis of poplar, cellulose and lignin: Effects of acidity and alkalinity of the metal oxide catalysts. Journal of analytical and applied pyrolysis, 134, 590-605. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.009

Zhang, H., Xiao, R., Wang, D., He, G., Shao, S., Zhang, J., & Zhong, Z. (2011, Mar). Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N2, CO2, CO, CH4 and

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

H2 atmospheres. Bioresour Technol, 102(5), 4258-4264. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.075

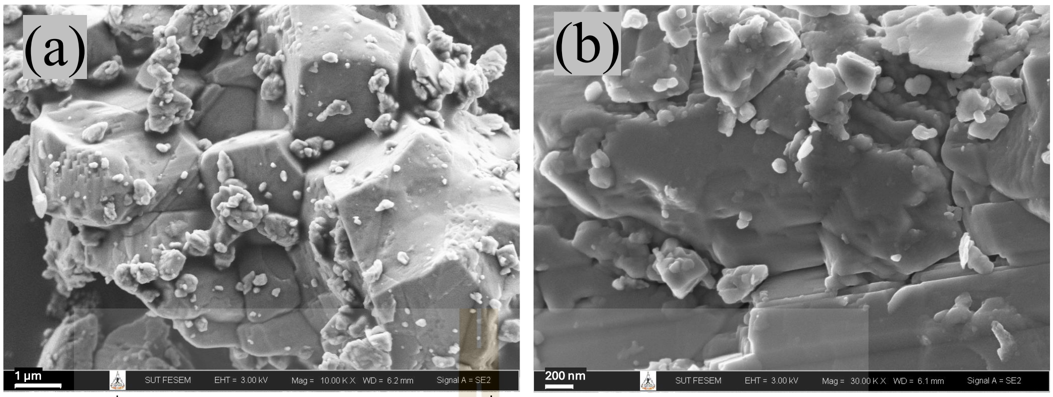
Zhang, H., Zhu, Y., Liu, Q., & Li, X. (2022, 2022/01/15/). Preparation of porous carbon materials from biomass pyrolysis vapors for hydrogen storage. Applied Energy, 306, 118131. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.118131

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

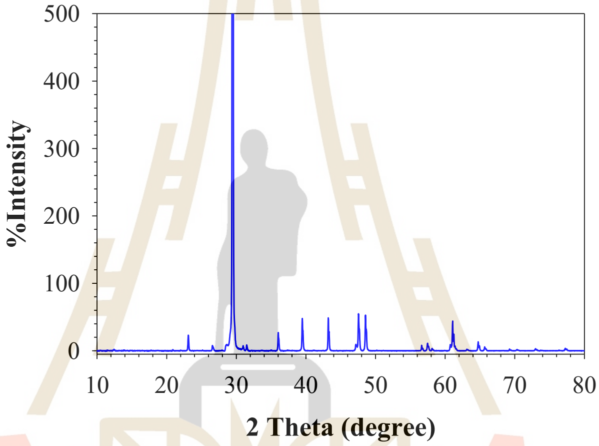
ภาคผนวก ก

ตาราง ข้อมูล และรูปเพิ่มเติม

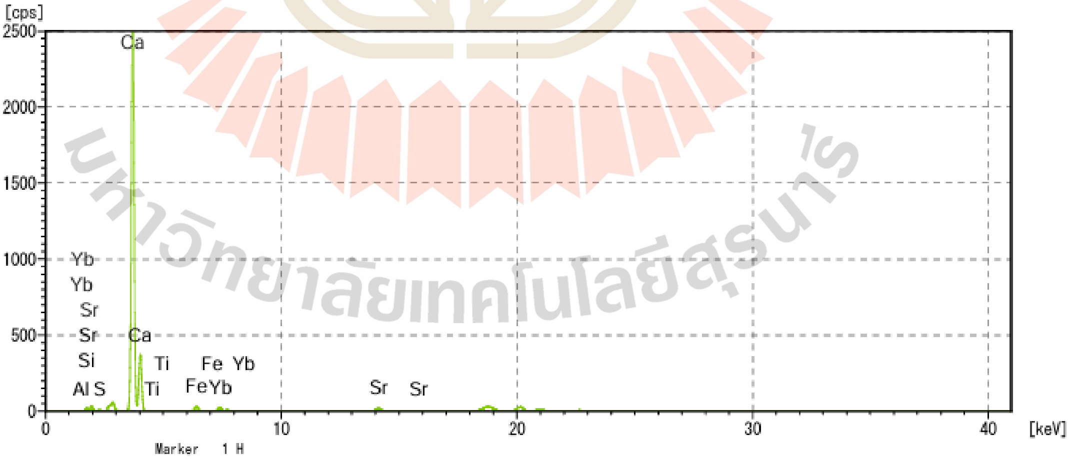
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปที่ ก.1 รูปภาพ SEM ของ $CaCO_3$ ที่กำลังขยาย (a) x10,000 and (b) x30,000

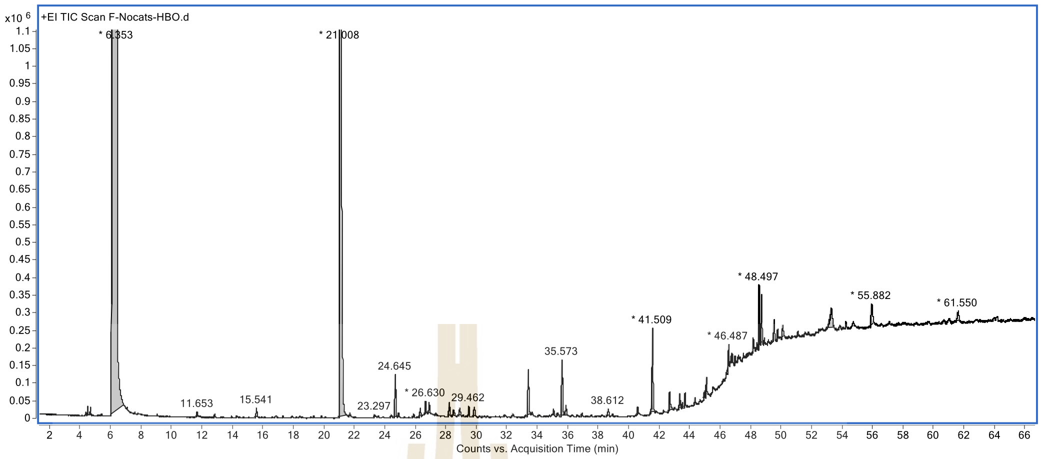


รูปที่ ก.2 การวิเคราะห์ XRD ของ $CaCO_3$

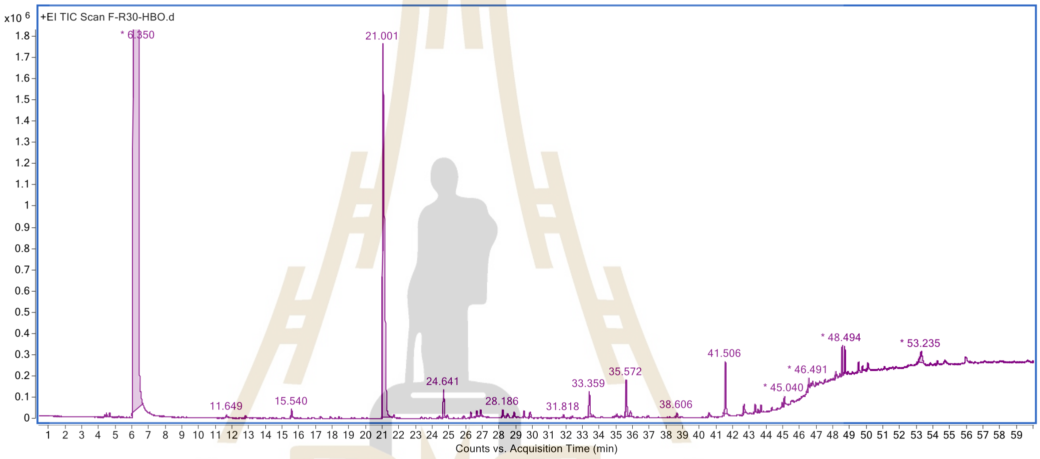


รูปที่ ก.3 การวิเคราะห์ EDX ของ $CaCO_3$

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



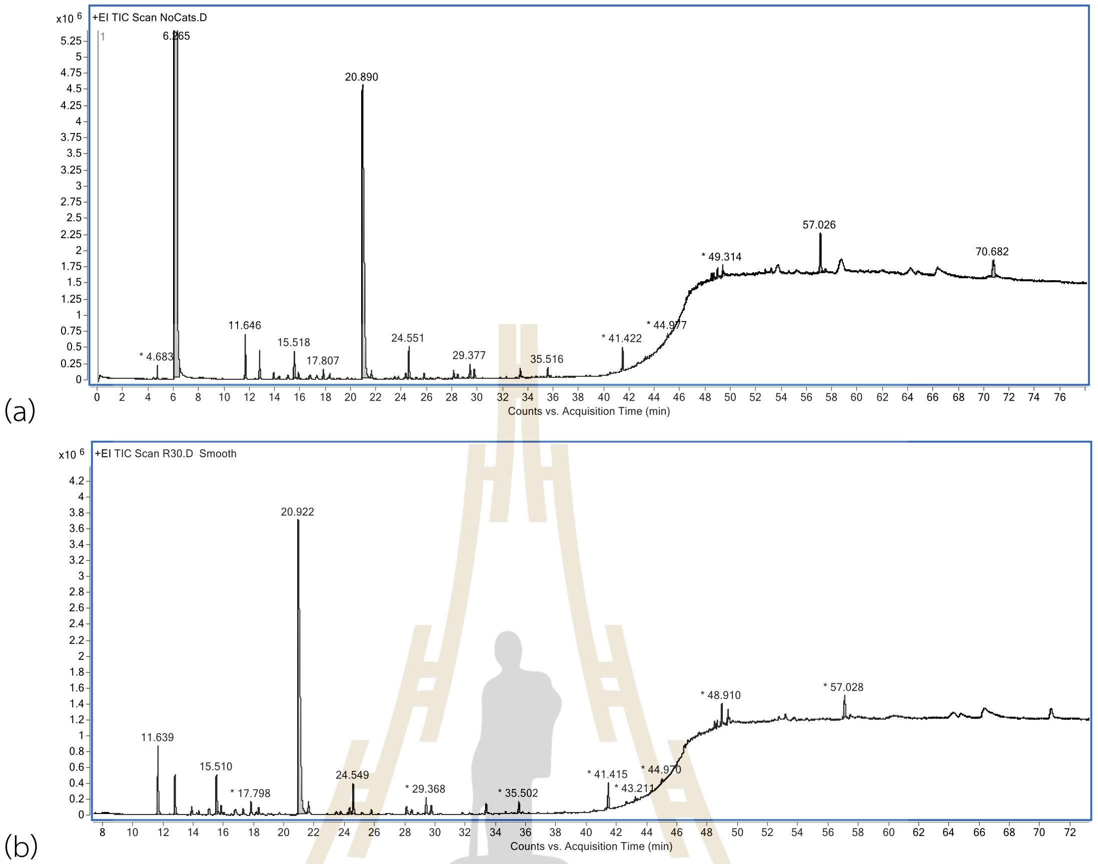
(a)



(b)

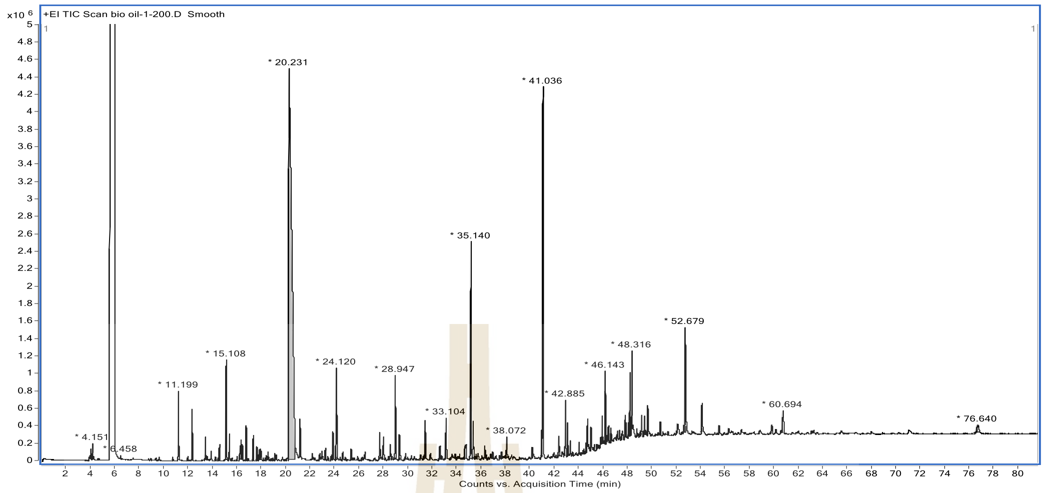
รูปที่ ก.4 โครมาโทแกรม GCMS ของตัวอย่าง HBO ภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน; (a) 0.75CO_2 โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และ(b) เติมตัวเร่งปฏิกิริยา R0.04.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

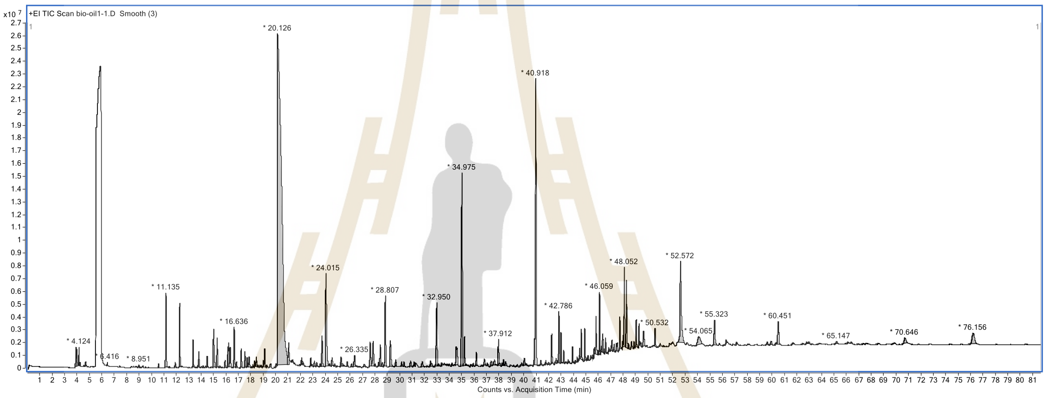


รูปที่ ก.5 โครมาโทแกรม GCMS ของตัวอย่าง LBO ภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน; (a) 0.75CO_2 โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และ(b) เติมตัวเร่งปฏิกิริยา R0.04.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



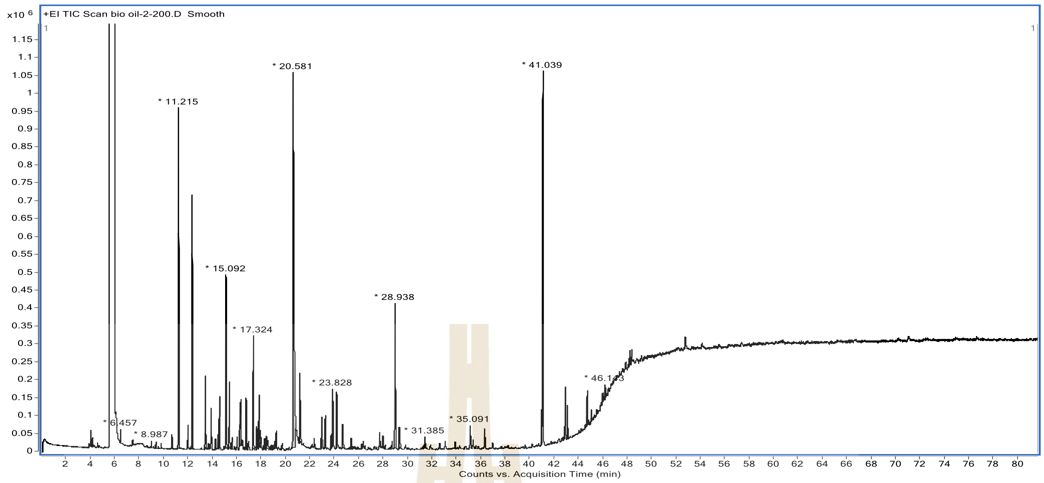
(a)



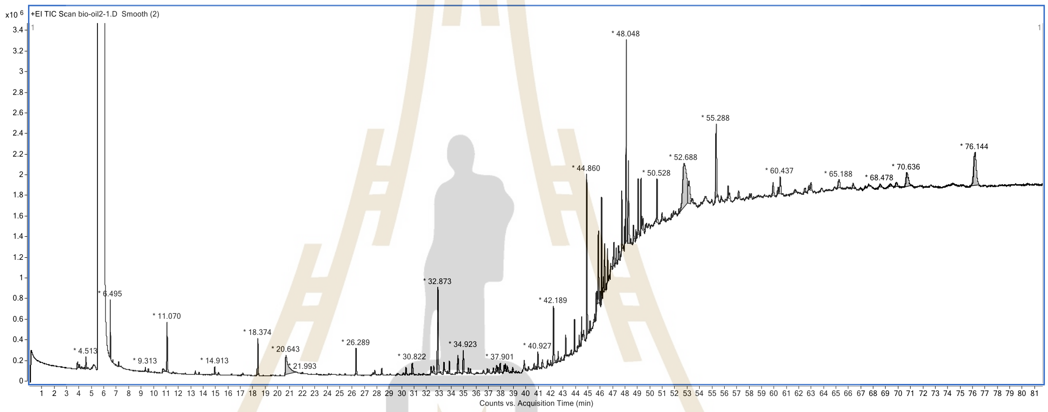
(b)

รูปที่ ก.6 โครมาโทแกรม GCMS ของตัวอย่าง HBO ขณะอยู่ในกระบวนการเก็บรักษา (a) Fresh (b) 36 days.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



(a)



(b)

รูปที่ ก.7 โครมาโทแกรม GCMS ของตัวอย่าง LBO ขณะอยู่ในกระบวนการเก็บรักษา (a) Fresh (b) 36 days.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ก.1 การวิเคราะห์ XRF ของ $CaCO_3$

No.	Compounds	Mass (%)
1	CaO	91.08
2	SiO_2	5.29
3	Al_2O_3	1.88
4	Yb_2O_3	0.76
5	Fe_2O_3	0.65
6	SO_3	0.14
7	SrO	0.12
8	TiO_2	0.08

ตารางที่ ก.2 องค์ประกอบทางเคมีของ HBO

Components	**Formular**	**%Area under peak**			
		N_2	**$0.75CO_2$**	**$0.75CO_2$-R0.02**	**$0.75CO_2$-R0.04**
Acid groups		**53.85**	**60.86**	**52.33**	**53.99**
Acetic acid	$C_2H_4O_2$	48.83	56.37	48.21	48.47
Propanoic acid	$C_3H_6O_2$	2.87	2.22	2.25	2.58
Butanoic acid	$C_4H_8O_2$	0.76	0.73	0.71	0.78
Butanoic acid, 3-methyl-	$C_5H_{10}O$		0.81		0.73
Hexanoic acid	$C_6H_{12}O_2$	0.94			
Formic acid	CH_2O_2	0.24	0.23		0.75
9-Hexadecenoic acid	$C_{16}H_{30}O$			0.71	
Crotonic acid	$C_4H_6O_2$		0.25		0.34
Pentanoic acid	$C_5H_{10}O$	0.20			0.34
Tetradecanoic acid	$C_{14}H_{28}O$			0.44	
Propanoic acid, 2-methyl-	$C_4H_8O_2$		0.26		
Phenol groups		**18.61**	**10.46**	**15.92**	**14.31**
Phenol	C_6H_6O	8.84	4.36	6.10	6.82
Catechol	$C_6H_6O_2$	3.61	2.58	3.81	3.73
Phenol, 2,6-dimethoxy-	$C_8H_{10}O_3$	1.18	0.91	1.73	0.63
Hydroquinone	C_6H_6O	1.08	0.91	1.17	0.77
Phenol, 4-methyl-	C_7H_9O	1.19			
Phenol, 3-methyl-	C_7H_8O	0.63			
Phenol, 4-ethyl-	$C_8H_{10}O$	0.54			
Phenol, 2-methyl-	C_7H_8O			0.37	

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ก.2 องค์ประกอบทางเคมีของ HBO (ต่อ)

Components	**Formular**	**%Area under peak**			
		N_2	**$0.75CO_2$**	**$0.75CO_2$-R0.02**	**$0.75CO_2$-R0.04**
Phenol, 2-methoxy-	C_7H_8O	0.32			
Phenol, 2-ethyl-	$C_8H_{10}O$			0.68	0.95
1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	$C_7H_8O_3$	0.68	0.80	1.00	0.76
p-Cresol	C_7H_9O		0.76	1.05	0.66
1,2-Benzenediol, 3-methyl-	C_7H_8O	0.52			
Mequinol	$C_7H_8O_2$		0.15		
N-Heterocyclic groups		**7.73**	**7.62**	**8.02**	**6.79**
4-Pyridinol	C_5H_5NO	1.57	1.94	2.69	2.92
2-Pyrrolidinone	C_4H_7NO	0.71	1.33	1.49	1.37
Pyridine	C_5H_5N	1.45	0.29	0.95	1.21
Pyridine, 2-methyl-	C_6H_7N	1.10	0.12	0.93	
3-Pyridinol	C_5H_5NO		2.10		
2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	$C_5H_7NO_2$		0.43	0.43	0.44
Pyridine, 2,6-dimethyl-	C_7H_9N	0.51			
Pyridine, 2,5-dimethyl-	C_7H_9N	0.33		0.57	
Pyridine, 3,4-dimethyl-	C_7H_9N	0.82			
Pyridine, 2-ethyl-	C_7H_9N	0.37			
2(1H)-Pyridinone, 3-methyl-	C_6H_7NO		0.26		
Pyridine, 2,4,6-trimethyl-	$C_8H_{11}N$	0.22			
Pyridine, 4-ethyl-	C_7H_9N		0.14		
2-Pyrrolidinone, 1-methyl-	C_5H_9NO	0.11			
Pyridine, 3-methoxy-	C_6H_7NO	0.08			
Succinimide	$C_4H_5NO_2$	0.44	0.84	0.97	0.86
1,3-Diethylimidazolidine	$C_5H_{12}N_2$		0.17		
Ketone groups		**14.28**	**12.39**	**16.64**	**15.54**
4H-Pyran-4-one	$C_5H_4O_2$	6.72	7.20	6.20	7.91
Hydroxy propanone	$C_3H_6O_2$	3.12	3.27	4.95	1.63
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	$C_6H_8O_2$	1.08	0.72	1.15	0.69
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C_6H_8O	0.83	0.19	0.97	1.12
Maltol	$C_6H_6O_3$	0.63	0.42	0.94	0.57
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	$C_5H_8O_3$		0.30	1.18	3.63
Butyrolactone	C_4H_6O			0.86	
2-Cyclopenten-1-one	C_5H_6O	0.67			
1-Pentanol, 5-methoxy-	$C_6H_{14}O$		0.29		
1-Hydroxy-2-butanone	C_4H_8O	0.28			
2-Methyl-2-cyclopentenone	C_6H_8O	0.26			
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	$C_7H_{10}O$	0.24			

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ก.2 องค์ประกอบทางเคมีของ HBO (ต่อ)

Components	Formular	%Area under peak			
		N_2	0.75CO_2	0.75CO_2-R0.02	0.75CO_2-R0.04
2(5H)-Furanone	$C_4H_4O_2$	0.45			
5-Hydroxymethyldihydrofuran-2-one	$C_5H_8O_3$			0.38	
Amide & amine groups		**2.09**	**3.58**	**2.56**	**3.95**
Acetamide	C_2H_5NO	1.43	2.63	2.56	2.87
Propanamide	C_3H_7NO	0.40	0.44		0.54
Acetamide, N-methyl-	C_3H_7NO		0.51		0.54
Propanamide, N-methyl-	C_4H_9NO	0.18			
Benzenamine, 2,4-dimethyl-	$C_8H_{11}N$	0.08			
Sugars		**1.13**	**2.45**	**3.25**	**2.69**
1,4:3,6-Dianhydro-α-d-glucopyranose	$C_6H_8O_4$	1.13	2.20	3.25	2.69
β-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-	$C_6H_{10}O_5$		0.25		
Alcohol groups		**2.31**	**2.64**	**1.29**	**2.73**
3-Furanmethanol	$C_5H_6O_2$	2.21	0.49	1.29	0.61
2,3-Butanediol	$C_4H_{10}O$	0.10	0.65		0.85
Cyclopentanol	$C_5H_{10}O$		0.61		0.60
Propylene Glycol	$C_3H_8O_2$		0.88		0.66

ตารางที่ ก.3 องค์ประกอบทางเคมีของ LBO

Components	Formular	%Area under peak			
		N_2	0.75CO_2	0.75CO_2-R0.02	0.75CO_2-R0.04
Acid groups		**28.31**	**47.81**	**44.67**	**45.43**
Acetic acid	$C_2H_4O_2$	22.57	35.22	35.66	35.54
Propanoic acid	$C_3H_6O_2$	2.05	6.88	4.17	3.22
Butanoic acid	$C_4H_8O_2$	0.52	1.79	1.14	1.73
Pentanoic acid, 3-methyl-	$C_6H_{12}O_2$		2.45		2.36
Propanoic acid, 2-methyl-	$C_4H_8O_2$	0.37	1.11	0.78	0.97
Butanoic acid, 3-methyl-	$C_5H_{10}O$	1.13		1.74	
Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	$C_8H_{14}O_3$	1.17		0.54	0.66
Butanoic acid, 4-hydroxy-	C_4H_8O	0.49		0.64	0.96
Pentanoic acid, 4-methyl-	$C_6H_{12}O$		0.36		
Phenol groups		**15.72**	**7.91**	**5.75**	**5.74**
Phenol	C_6H_6O	10.89	6.96	5.19	4.59
Phenol, 4-methyl-	C_7H_9O	3.15			
p-Cresol	C_7H_9O		0.56	0.55	0.58

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ก.3 องค์ประกอบทางเคมีของ LBO (ต่อ)

Components	Formular	%Area under peak			
		N_2	$0.75CO_2$	$0.75CO_2$-R0.02	$0.75CO_2$-R0.04
Phenol, 4-ethyl-	$C_8H_{10}O$	0.72			0.57
Phenol, 2-methoxy-	C_7H_8O	0.62			
Phenol, 2-ethyl-	$C_8H_{10}O$		0.39		
Phenol, 2,6-dimethoxy-	$C_8H_{10}O_3$	0.34			
N-Heterocyclic groups		**36.87**	**22.30**	**25.38**	**24.38**
Pyridine	C_5H_5N	9.13	10.70	13.06	12.23
Pyridine, 2-methyl-	C_6H_7N	6.70	5.11	9.95	7.52
Pyridine, 2,6-dimethyl-	C_7H_9N	1.98	2.91	1.04	1.26
2-Pyridylacetone	$C_{11}H_8N_2O$	6.64			
Pyridine, 2,5-dimethyl-	C_7H_9N	2.96			
Pyridine, 3-methyl-	C_6H_7N		1.40		1.53
Pyridine, 2-ethyl-	C_7H_9N	1.48	1.36		
Pyridine, 4-methyl-	C_6H_7N	1.97			
4(1H)-Pyridone	$C_{13}H_{14}ClNO$			0.82	0.97
Pyridine, 2,4-dimethyl-	C_7H_9N			0.51	0.87
Pyrazine, 2,6-dimethyl-	C_6H_8N	1.24			
Pyrazine, methyl-	C_5H_6N	1.21			
3-Pyridinol	C_5H_5NO		0.83		
Pyrazine	$C_4H_4N_2$	0.68			
Pyridine, 2,3-dimethyl-	C_7H_9N	0.66			
Pyrazine, trimethyl-	$C_7H_{10}N_2$	0.59			
Pyridine, 2,3,6-trimethyl-	$C_8H_{11}N$	0.41			
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	C_6H_8N	0.34			
Pyridine, 2,4,6-trimethyl-	$C_8H_{11}N$	0.32			
2(1H)-Pyridinone, 1-ethenyl-	C_7H_7NO	0.29			
Pyrimidine, 2-methyl-	C_6H_7N	0.28			
Ketone groups		**14.43**	**16.80**	**20.72**	**19.18**
Hydroxy propanone	$C_3H_6O_2$	0.35	6.33	9.41	8.86
2-Cyclopenten-1-one	C_5H_6O	3.67	2.05	3.11	2.25
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	C_5H_8O	2.30	2.18	2.62	2.24
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C_6H_8O	2.30	1.45	1.29	1.45
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C_6H_8O		1.21	1.46	1.42
4H-Pyran-4-one	$C_5H_4O_2$	0.82	1.98	2.84	2.43
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	C_6H_6O	1.13	0.49		
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	$C_7H_{10}O$	0.96	0.52		0.53
2-Methyl-2-cyclopentenone	C_6H_8O	1.59			
1-Hydroxy-2-butanone	C_4H_8O	0.52			

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ก.3 องค์ประกอบทางเคมีของ LBO (ต่อ)

Components	**Formular**	**%Area under peak**			
		N_2	**0.75CO_2**	**0.75CO_2-R0.02**	**0.75CO_2-R0.04**
2-Butanone, 3,3-dimethyl-	$C_6H_{12}O$	0.42			
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	$C_6H_8O_2$		0.32		
5-Ethyl-2-octen-4-one	$C_{10}H_{18}O$	0.25			
Maltol	$C_6H_6O_3$		0.26		
3-Penten-2-one	C_5H_8O	0.13			
Amide groups		**0.00**	**2.30**	**0.92**	**2.11**
Acetamide	C_2H_5NO		2.02	0.92	2.11
Acetamide, N-methyl-	C_3H_7NO		0.29		
Alcohol groups		**4.68**	**2.87**	**2.57**	**3.16**
2-Furanmethanol	C_5H_6O	4.68	2.87	2.57	3.16

ตารางที่ ก.4 องค์ประกอบทางเคมีของ HBO ขณะอยู่ในกระบวนการเก็บรักษา

Components	**Formular**	**%Area under peak**		
		Fresh	**15 days**	**36 days**
Acid groups		**53.85**	**50.21**	**45.98**
Acetic acid	$C_2H_4O_2$	48.83	45.01	39.42
Propanoic acid	$C_3H_6O_2$	2.87	2.62	2.85
Butanoic acid	$C_4H_8O_2$	0.76	0.66	1.57
Hexanoic acid	$C_6H_{12}O_2$	0.94	0.87	0.98
Formic acid	CH_2O_2	0.24	0.54	
Pentanoic acid	$C_5H_{10}O$	0.20	0.24	0.26
Pentanoic acid, 4-methyl-	$C_6H_{12}O_2$		0.12	0.22
Propanoic acid, 2-methyl-	$C_4H_8O_2$			0.30
Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	$C_8H_{14}O_3$		0.13	0.15
Pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester	$C_6H_{10}O_3$			0.16
Acetic acid, hydroxy-, methyl ester	$C_3H_6O_3$		0.03	0.02
Propanoic acid, 2-hydroxy-, methyl ester	$C_5H_{10}O_3$			0.05
Phenolic groups		**18.61**	**18.86**	**16.29**
Phenol	C_6H_6O	8.84	6.44	6.77
Catechol	$C_6H_6O_2$	3.61	4.88	3.23
Hydroquinone	C_6H_6O	1.08	1.62	0.89
Phenol, 2,6-dimethoxy-	$C_8H_{10}O_3$	1.18	1.04	1.04
Phenol, 4-methyl-	C_7H_9O	1.19	0.88	
Phenol, 3-methyl-	C_7H_8O	0.63	0.42	0.53
P-Cresol	C_7H_9O			0.99
Phenol, 4-ethyl-	$C_8H_{10}O$	0.54	0.37	0.03

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ก.4 องค์ประกอบทางเคมีของ HBO ขณะอยู่ในกระบวนการเก็บรักษา (ต่อ)

Components	Formular	%Area under peak		
		Fresh	15 days	36 days
Phenol, 2-methyl-	C_7H_8O		0.41	0.50
Phenol, 2-methoxy-	C_7H_8O	0.32	0.20	0.38
Benzeneethanol, 4-hydroxy-	$C_8H_{10}O$		0.12	0.29
1,2-Benzenediol, 4-methyl-	C_7H_8O		1.44	0.80
1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	$C_7H_8O_3$	0.68	0.75	0.53
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	$C_9H_{12}O_2$			0.13
1,2-Benzenediol, 3-methyl-	C_7H_8O	0.52		
1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	$C_8H_{10}O$		0.30	0.16
N-Heterocyclic groups		**7.28**	**11.53**	**16.15**
4-Pyridinol	C_5H_5NO	1.57	2.03	2.22
Pyridine	C_5H_5N	1.45	0.99	1.49
Pyridine, 2-methyl-	C_6H_7N	1.10	0.65	1.22
Pyridine, 3,4-dimethyl-	C_7H_9N	0.82	0.77	1.15
2-Pyrrolidinone	C_5H_9NO	0.71	0.78	0.65
4-Pyrimidinecarboxylic acid	$C_5H_4N_2O_2$		0.64	0.80
1H-Imidazole, 1,2-dimethyl-	C_5H_8N		0.91	0.63
Pyridine, 2,6-dimethyl-	C_7H_9N	0.51	0.49	0.53
2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	$C_5H_7NO_2$		0.58	0.67
Pyridine, 4-methyl-	C_6H_7N		0.40	0.63
Pyrazine, 2,6-dimethyl-	C_6H_8N			0.94
4(1H)-Pyridone	C_5H_5NO		0.82	
Pyrazine, trimethyl-	$C_7H_{10}N_2$		0.14	0.67
2(1H)-Pyridinone, 3-methyl-	C_6H_7NO		0.29	0.47
3,4,5-Trimethylpyrazole	$C_6H_{10}N_2$			0.76
Pyrazine, methyl-	C_5H_6N		0.36	0.37
Pyridine, 2,5-dimethyl-	C_7H_9N	0.33		0.38
Pyridine, 2,4,6-trimethyl-	$C_8H_{11}N$	0.22	0.13	0.26
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	$C_6H_8N_2$		0.28	0.17
Pyridine, 2-ethyl-	C_7H_9N	0.37		
Imidazole, 1,4,5-trimethyl-	$C_6H_{10}N_2$		0.35	
Pyridine, 2,3,6-trimethyl-	$C_8H_{11}N$		0.12	0.23
2-Pyrrolidinone, 1-methyl-	C_5H_9NO	0.11	0.11	0.11
Pyridine, 3-methoxy-	C_6H_7NO	0.08		0.23
2(1H)-Pyridinone, 5-methyl-	C_6H_7NO		0.24	
1H-Imidazole, 1-methyl-	C_4H_6N		0.09	0.13
2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	$C_6H_9NO_2$			0.21
Pyridine, 4-methoxy-	C_6H_7NO		0.09	0.10
Pyrazine, 2,3-dimethyl-	$C_6H_8N_2$		0.05	0.14

ตารางที่ ก.4 องค์ประกอบทางเคมีของ HBO ขณะอยู่ในกระบวนการเก็บรักษา (ต่อ)

Components	Formular	%Area under peak		
		Fresh	15 days	36 days
Pyrazine	$C_4H_4N_2$		0.05	0.13
1H-Imidazole, 1,4-dimethyl-	$C_5H_8N_2$			0.17
2,4-Dimethyl-2-oxazoline-4-methanol	$C_6H_{11}NO_2$		0.17	
Ethosuximide	$C_7H_{11}NO$			0.14
1H-Imidazole, 1,5-dimethyl-	C_5H_8N			0.13
Pyridine, 2-ethyl-6-methyl-	$C_8H_{11}N$			0.11
2-Piperidinone	C_5H_9NO			0.09
2-Isobutyl-4-methylpyridine	$C_{10}H_{15}N$			0.05
Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-	$C_7H_{10}N$			0.04
Pyrimidine, 2-methyl-	$C_5H_6N_2$			0.04
Oxazole, trimethyl-	C_6H_9NO			0.03
Pyrazine, tetramethyl-	$C_8H_{12}N$			0.02
Pyrimidine, 4-methyl-	$C_5H_6N_2$			0.02
Ketone groups		**14.28**	**11.79**	**11.79**
4H-Pyran-4-one	$C_5H_4O_2$	6.72	5.68	5.13
Hydroxy propanone	$C_3H_6O_2$	3.12	1.69	1.08
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	$C_6H_8O_2$	1.08	0.85	0.83
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C_6H_8O	0.83	0.54	0.83
2-Cyclopenten-1-one	C_5H_6O	0.67	0.32	0.46
2(5H)-Furanone	$C_4H_4O_2$	0.45	0.27	0.32
Maltol	$C_6H_6O_3$	0.63	0.46	0.36
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	$C_5H_8O_3$		0.41	0.70
5-Hydroxymethyldihydrofuran-2-one	$C_5H_8O_3$		0.55	0.54
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	$C_7H_{10}O$	0.24	0.16	0.32
1-Hydroxy-2-butanone	C_4H_8O	0.28	0.14	0.09
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	$C_7H_{10}O_2$		0.22	0.27
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C_6H_8O		0.13	0.23
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	C_6H_6O		0.20	0.22
2-Methyl-2-cyclopentenone	C_6H_8O	0.26		
4-Hexen-3-one	$C_6H_{10}O$		0.08	0.08
2,3-Pentanedione	$C_5H_8O_2$		0.07	0.09
2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl	$C_6H_8O_2$			0.22
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	$C_7H_{10}O$		0.02	
3(2H)-Furanone, dihydro-2-methyl-	$C_5H_8O_2$			0.02
Amide groups		**2.53**	**3.67**	**5.29**
Acetamide	C_2H_5NO	1.43	1.51	1.95
Propanamide	C_3H_7NO	0.40	0.69	0.86
Succinimide	$C_4H_5NO_2$	0.44	0.59	0.53

ตารางที่ ก.4 องค์ประกอบทางเคมีของ HBO ขณะอยู่ในกระบวนการเก็บรักษา (ต่อ)

Components	Formular	%Area under peak		
		Fresh	15 days	36 days
Acetamide, N-methyl-	C_3H_7NO		0.43	0.53
Formamide, N, N-dimethyl-	C_3H_7NO		0.32	0.48
Propanamide, N-methyl-	C_4H_9NO	0.18	0.13	0.19
Pentanamide, 4-methyl-	$C_6H_{13}NO$			0.24
N, N-Dimethylacetamide	C_4H_9NO			0.17
Butanamide, 3-methyl-	$C_5H_{11}NO$			0.16
Formamide	CH_3NO			0.11
Benzenamine, 2,4-dimethyl-	$C_8H_{11}N$	0.08		0.03
Propanamide, 2-methyl-	C_4H_9NO			0.03
Others		**1.13**	**1.61**	**2.06**
1,4:3,6-Dianhydro-α-d-glucopyranose	$C_6H_8O_4$	1.13	1.61	2.06
Alcohol groups		**2.31**	**2.32**	**2.45**
3-Furanmethanol	$C_5H_6O_2$	2.21	1.26	1.63
2,6-Octadiene-4,5-diol	$C_8H_{14}O_2$		0.28	0.33
2-Chlorocyclohexanol	$C_6H_{11}ClO$		0.79	0.35
2,3-Butanediol	$C_4H_{10}O_2$	0.10		0.14

ตารางที่ ก.5 องค์ประกอบทางเคมีของ LBO ขณะอยู่ในกระบวนการเก็บรักษา

Components	Formular	%Area under peak		
		Fresh	15 days	36 days
Acid groups		**28.31**	**41.35**	**5.27**
Acetic acid	$C_2H_4O_2$	22.57	35.81	4.51
Propanoic acid	$C_3H_6O_2$	2.05	2.23	0.13
Butanoic acid, 3-methyl-	$C_5H_{10}O$	1.13	0.68	
Butanoic acid	$C_4H_8O_2$	0.52	0.61	0.48
Propanoic acid, 2-methyl-, anhydride	$C_8H_{14}O_3$	1.17	0.06	
Butanoic acid, 4-hydroxy-	C_4H_8O	0.49	0.67	
Formic acid	CH_2O_2		0.76	
Propanoic acid, 2-methyl-	$C_4H_8O_2$	0.37	0.21	
Pentanoic acid	$C_5H_{10}O$		0.21	0.05
Pentanoic acid, 4-methyl-	$C_6H_{12}O_2$		0.11	
Propanoic acid, 2-oxo-, ethyl ester	C_5H_8O			0.10
Phenol groups		**15.72**	**21.20**	**29.85**
Catechol	C_6H_6O		6.51	12.66
Phenol	C_6H_6O	10.89	4.02	2.66
Phenol, 2,6-dimethoxy-	$C_8H_{10}O_3$	0.34	1.28	6.75
Hydroquinone	C_6H_6O		1.99	2.29

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ก.5 องค์ประกอบทางเคมีของ LBO ขณะอยู่ในกระบวนการเก็บรักษา (ต่อ)

Components	Formular	%Area under peak		
		Fresh	15 days	36 days
Phenol, 4-methyl-	C_7H_9O	3.15		
Phenol, 4-ethyl-	$C_8H_{10}O$	0.72	1.35	0.22
P-Cresol	C_7H_8O		0.78	0.87
4-Ethylcatechol	$C_8H_{10}O_2$		0.45	0.78
Phenol, 2-methoxy-	C_7H_8O	0.62	0.19	0.27
1,2-Benzenediol, 4-methyl-	C_7H_8O		1.77	
1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	C_7H_8O		0.93	0.54
2-Chlorocyclohexanol	$C_6H_{11}ClO$		1.31	1.28
1,3-Benzenediol, 4-ethyl-	$C_8H_{10}O$		0.33	0.37
Benzeneethanol, 4-hydroxy-	$C_8H_{10}O$			1.02
Phenol, 3-methyl-	C_7H_8O		0.30	0.12
N-Heterocyclic groups		**36.87**	**11.86**	**36.92**
Pyridine	C_5H_5N	9.13	0.27	2.19
1H-Imidazole, 1,2-dimethyl-	C_5H_8N		2.77	6.60
2-Pyridylacetone	C_8H_9NO	6.64	0.14	
Pyridine, 2-methyl-	C_6H_7N	6.70	0.02	
3,4,5-Trimethylpyrazole	$C_6H_{10}N_2$			5.66
4-Pyridinol	C_5H_5NO		1.85	8.37
2-Pyrrolidinone	C_4H_7NO		1.20	3.10
4-Pyrimidinecarboxylic acid	$C_5H_4N_2O_2$		0.91	2.51
Pyridine, 2,5-dimethyl-	C_7H_9N	2.96	0.40	
Pyridine, 4-methyl-	C_6H_7N	1.97	0.17	0.13
Pyridine, 2,6-dimethyl-	C_7H_9N	1.98	0.13	0.14
2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	$C_5H_7NO_2$		0.98	1.01
2(1H)-Pyridinone, 3-methyl-	C_6H_7NO		0.36	1.52
3-Pyridinamine, N,N-dimethyl-	$C_7H_{10}N_2$			1.64
Pyridine, 2-ethyl-	C_7H_9N	1.48		
Pyrazine, 2,6-dimethyl-	C_6H_8N	1.24	0.17	0.06
Pyrazine, methyl-	C_5H_6N	1.21	0.25	
Imidazole, 1,4,5-trimethyl-	$C_6H_{10}N_2$		0.70	0.37
Pyridine, 3-methoxy-	C_6H_7NO			1.22
Pyridine, 2,3-dimethyl-	C_7H_9N	0.66	0.13	
2-Piperidinone	C_5H_9NO		0.16	0.57
1H-Imidazole	C_3H_4N			0.69
Pyrazine	$C_4H_4N_2$	0.68		
Pyrazine, trimethyl-	$C_7H_{10}N$	0.59	0.06	
1H-Imidazole, 1,4-dimethyl-	C_5H_8N		0.22	0.33

ตารางที่ ก.5 องค์ประกอบทางเคมีของ LBO ขณะอยู่ในกระบวนการเก็บรักษา (ต่อ)

Components	**Formular**	**%Area under peak**		
		Fresh	**15 days**	**36 days**
1H-Imidazole, 1-methyl-	C_4H_6N		0.15	0.40
Pyridine, 2,3,6-trimethyl-	$C_8H_{11}N$	0.41	0.06	
Pyridine, 2,4,6-trimethyl-	$C_8H_{11}N$	0.32	0.06	
1H-Imidazole, 1,2,4,5-tetramethyl-	$C_7H_{12}N_2$			0.37
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	C_6H_8N	0.34	0.02	
2(1H)-Pyridinone, 5-methyl-	C_6H_7NO		0.36	
2(1H)-Pyridinone, 1-ethenyl-	C_7H_7NO	0.29	0.04	
Pyrimidine, 2-methyl-	$C_5H_6N_2$	0.28		
2-Pyrrolidinone, 1-methyl-	C_5H_9NO		0.13	
Pyridine, 4-methoxy-	C_6H_7NO		0.11	
1,3-Diazine	C_4H_4N			0.04
Ketone groups		**14.43**	**10.16**	**6.76**
4H-Pyran-4-one	C_5H_4O	0.82	6.66	1.26
2-Cyclopenten-1-one	C_5H_6O	3.67	0.04	
2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C_6H_8O	2.30	0.21	
2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	C_5H_8O	2.30	0.09	
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	C_6H_8O		0.99	0.73
2-Methyl-2-cyclopentenone	C_6H_8O	1.59	0.09	
5-Hydroxymethyldihydrofuran-2-one	$C_5H_8O_3$		0.71	2.00
2(5H)-Furanone	C_4H_4O		0.35	0.92
Maltol	$C_6H_6O_3$		0.56	0.13
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	$C_7H_{10}O_2$			1.31
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	C_6H_6O	1.13		
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	$C_7H_{10}O$	0.96	0.06	
1-Hydroxy-2-butanone	C_4H_8O	0.52		
2-Butanone, 3,3-dimethyl-	$C_6H_{12}O$	0.42		
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	$C_7H_{10}O_2$		0.41	
2-Propanone, 1-hydroxy-	$C_3H_6O_2$	0.35		0.41
3-Penten-2-one	C_5H_8O	0.13		
5-Ethyl-2-octen-4-one	$C_{10}H_{18}O$	0.25		
Amide groups		**0.00**	**5.30**	**9.97**
Acetamide	C_2H_5NO		2.57	4.63
Succinimide	$C_4H_5NO_2$		0.74	2.28
Propanamide	C_3H_7NO		0.86	1.37
Butanamide, 3-methyl-	$C_5H_{11}NO$			1.15
Acetamide, N-methyl-	C_3H_7NO		0.55	0.35
Trimethylamine	C_3H_9N			
Propanamide, N-methyl-	C_4H_9NO		0.13	0.15

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ก.5 องค์ประกอบทางเคมีของ LBO ขณะอยู่ในกระบวนการเก็บรักษา (ต่อ)

Components	**Formular**	**%Area under peak**		
		Fresh	**15 days**	**36 days**
N,N-Dimethylacetamide	C_4H_9NO		0.18	
Formamide, N,N-dimethyl-	C_3H_7NO		0.27	
Benzenamine, 2,4-dimethyl-	$C_8H_{11}N$			0.05
Sugars		**0.00**	**8.84**	**9.86**
1,4:3,6-Dianhydro-α-d-glucopyranose	$C_6H_8O_4$		4.79	7.90
D-Allose	$C_6H_{12}O_6$		3.26	
d-Mannose	$C_6H_{12}O_6$		0.80	1.96
Alcohol groups		**4.68**	**1.29**	**1.37**
2-Furanmethanol	$C_5H_6O_2$	4.68	0.60	
1,2-Ethanediol	C_2H_6O		0.09	
2,6-Octadiene-4,5-diol	$C_8H_{14}O_2$		0.44	1.29
2,3-Butanediol, [S-(R*,R*)]-	$C_4H_{10}O$		0.10	
1,2-Ethanediol, diacetate	$C_6H_{10}O$			0.08
2,4-Dimethyl-2-oxazoline-4-methanol	$C_6H_{11}NO_2$		0.06	

ตารางที่ ก.6 องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์

Compositions	Pyrolysis conditions						
	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	700°C (0.75CO_2)	700°C (0.75CO_2-R0.04)
CH_4	0.07	0.61	3.4	5.93	4.61	5.28	6.64
CO	1.41	3.28	1.4	2.58	4.36	8.41	6.24
CO_2	8.99	16.3	2.61	3.42	2.6	58.27	57.34
H_2	0	0	5.07	5.25	10.51	7.38	6.62
N_2	87.23	79.06	87.41	80.53	77.79	20.4	22.27

ตารางที่ ก.7 สมมติฐานในการวิเคราะห์ทางเศรษฐศาสตร์

Base year	2025
Plant construction duration	1 year
Plant lifetime	10 years
Plant annual operation	43 weeks/year
Oil palm leaves capacity	10 ton/day
Process system	Closed system (No emission Gas)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ก.8 ราคาของเครื่องจักร (แบบจำลองที่ 1)

Component Name	**Component Type**	**Equipment Weight**	**Equipment Cost**
		(LBS)	(USD)
DRYER	ERD DIRECT	0	60100
COOLER1	DHE TEMA EXCH	290	13500
HEATER	DHE TEMA EXCH	1200	14800
1-Sep	DVT CYLINDER	2600	22300
COOLER2	DHE TEMA EXCH	260	10500
SCREEN	EVS RECTANGLE	2700	26400
2-Sep	DVT CYLINDER	2600	22300
WASHING	DF ROTY DRUM	5800	143700
REACTOR	EFU PYROLYSIS	20700	201600
CENTRIFU	ECT INVERTING	1400	430400
MIXING1	DVT CYLINDER	2600	22300
CRUSH2	ECR ROTARY	1300	13900
CRUSHER	EM ROD CHARGR	8000	125100

ตารางที่ ก.9 ราคาของเครื่องจักร (แบบจำลองที่ 2)

Component Name	**Component Type**	**Equipment Weight**	**Equipment Cost**
		(LBS)	(USD)
DRYER	ERD DIRECT	0	60100
COOLER1	DHE TEMA EXCH	290	13500
HEATER	DHE TEMA EXCH	1200	14800
1-Sep	DVT CYLINDER	2600	22300
SCREEN	EVS RECTANGLE	2700	26400
2-Sep	DVT CYLINDER	2600	22300
WASHING	DF ROTY DRUM	5800	143700
REACTOR	EFU PYROLYSIS	22600	214000
CENTRIFU	ECT INVERTING	1400	430400
MIXING1	DVT CYLINDER	2600	22300
CRUSH2	ECR ROTARY	1300	13900
CRUSHER	EM ROD CHARGR	8000	125100
COOLER2	DHE TEMA EXCH	260	10500

ตารางที่ ก.10 ราคาของเครื่องจักร (แบบจำลองที่ 3)

Component Name	**Component Type**	**Equipment Weight**	**Equipment Cost**
		(LBS)	(USD)
DRYER	ERD DIRECT	0	60100
COOLER1	DHE TEMA EXCH	180	12500
HEATER	DHE TEMA EXCH	1300	15300
1-Sep	DVT CYLINDER	2600	22300
SCREEN	EVS RECTANGLE	2700	26400
2-Sep	DVT CYLINDER	2600	22300
WASHING	DF ROTY DRUM	5800	143700
REACTOR	EFU PYROLYSIS	14400	157300
CENTRIFU	ECT INVERTING	1400	430400
MIXING1	DVT CYLINDER	2600	22300
CRUSH2	ECR ROTARY	1300	13900
CRUSHER	EM ROD CHARGR	8000	125100
COOLER2	DHE TEMA EXCH	260	10500
MIXER2	DVT SAN TANK	800	13900

ตารางที่ ก.11 Capital expenditure (CAPEX)

Items	**Model 1**	**Model 2**	**Model 3**
	(USD)	(USD)	(USD)
Purchased Equipment	1.18E+06	1.20E+06	1.15E+06
Equipment Setting	30381.4	30381.4	31291.9
Piping	346839	346839	360225
Civil	87864.6	87864.6	95391.4
Steel	46073.5	46073.5	47602.1
Instrumentation	754273	754273	808368
Electrical	728898	729100	731121
Insulation	55280.4	55495.4	51749
Paint	26878.5	26882	27375.4
G and A Overheads	125397	125856	128041
Contract Fee	268718	269065	278768
Unescalated Cumulative Capital Cost	3.65E+06	3.67E+06	3.71E+06
Cumulative Capital Cost	3.96E+06	3.97E+06	4.07E+06
Working Capital	197848	198383	203662
CAPEX	**4.16E+06**	**4.17E+06**	**4.27E+06**

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ตารางที่ ก.12 Annual operating expenditure (OPEX) (แบบจำลองที่ 1)

Year	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Raw Materials (USD/year)	22703.9	35938.9	37196.7	38498.6	39846.1	41240.7	42684.1	44178.1	45724.3	47324.6
Operating Labor Cost (USD/year)	560839	883486	909990	937290	965409	994371	1.02E+06	1.05E+06	1.09E+06	1.12E+06
Maintenance Cost (USD/year)	33871.7	53357.9	54958.6	56607.4	58305.6	60054.8	61856.4	63712.1	65623.5	67592.2
Utilities (USD/year)	89248.9	140593	144811	149155	153630	158239	162986	167876	172912	178099
Operating Charges (USD/year)	140210	220871	227498	234322	241352	248593	256051	263732	271644	279793
Plant Overhead (USD/year)	297355	468422	482474	496949	511857	527213	543029	559320	576100	593383
G and A Costs (USD/year)	91538.2	144214	148554	153026	157632	162377	167265	172300	177486	182829
OPEX (USD/year)	**1.24E+06**	**1.95E+06**	**2.01E+06**	**2.07E+06**	**2.13E+06**	**2.19E+06**	**2.26E+06**	**2.33E+06**	**2.40E+06**	**2.47E+06**

ตารางที่ ก.13 Annual operating expenditure (OPEX) (แบบจำลองที่ 2)

Year	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Raw Materials (USD/year)	22618.2	35803.2	37056.3	38353.3	39695.7	41085	42523	44011.3	45551.7	47146
Operating Labor Cost (USD/year)	560839	883486	909990	937290	965409	994371	1.02E+06	1.05E+06	1.09E+06	1.12E+06
Maintenance Cost (USD/year)	34093.1	53706.6	55317.8	56977.4	58686.7	60447.3	62260.7	64128.5	66052.4	68034
Utilities (USD/year)	93397.2	147128	151542	156088	160771	165594	170562	175679	180949	186377
Operating Charges (USD/year)	140210	220871	227498	234322	241352	248593	256051	263732	271644	279793
Plant Overhead (USD/year)	297466	468596	482654	497134	512048	527409	543231	559528	576314	593604
G and A Costs (USD/year)	91889.8	144767	149125	153613	158237	163000	167906	172961	178167	183530
OPEX (USD/year)	**1.24E+06**	**1.95E+06**	**2.01E+06**	**2.07E+06**	**2.14E+06**	**2.20E+06**	**2.27E+06**	**2.33E+06**	**2.41E+06**	**2.48E+06**

ตารางที่ ก.14 Annual operating expenditure (OPEX) (แบบจำลองที่ 3)

Year	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Raw Materials (USD/year)	27956.3	44253.1	45802	47405.1	49064.2	50781.5	52558.8	54398.4	56302.3	58272.9
Operating Labor Cost (USD/year)	560839	883486	909990	937290	965409	994371	1.02E+06	1.05E+06	1.09E+06	1.12E+06
Maintenance Cost (USD/year)	33650.3	53009.1	54599.4	56237.4	57924.5	59662.3	61452.1	63295.7	65194.6	67150.4
Utilities (USD/year)	56770.3	89429.9	92112.8	94876.2	97722.5	100654	103674	106784	109988	113287
Operating Charges (USD/year)	140210	220871	227498	234322	241352	248593	256051	263732	271644	279793
Plant Overhead (USD/year)	297244	468247	482295	496764	511667	527017	542827	559112	575885	593162
G and A Costs (USD/year)	89333.6	140744	144984	149352	153851	158486	163261	168180	173247	178467
OPEX (USD/year)	**1.21E+06**	**1.90E+06**	**1.96E+06**	**2.02E+06**	**2.08E+06**	**2.14E+06**	**2.20E+06**	**2.27E+06**	**2.34E+06**	**2.41E+06**

ในช่วงปีที่ 2 มีค่าใช้จ่ายมากกว่าปีที่ 1 ถึง 58% ซึ่งเกิดจากปีแรกเป็นช่วงที่ลงทุนกับ Capital cost เป็นส่วนใหญ่ซึ่งอาจมีการทดสอบระบบย่อยบ้างจึงยังไม่มีการใช้จ่ายแบบเต็มระบบ และในปีที่ 2 จะเป็นปีที่เริ่มเดินเครื่องจักรแบบเต็มระบบนอกจากนี้ยังมีการคำนวนอัตราเงินเฟ้อในแต่ละปีประมาณ 3.5%

ภาคผนวก ข

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

ข1. บทความทางวิชาของข้าพเจ้าได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Biomass and bioenergy เรื่อง “Integrated Valorization of Oil Palm Waste via CO_2-Assisted Slow Pyrolysis: Enhanced Biochar, Tailored Bio-Oil, and Economic Viability”

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ประวัติผู้เขียน

นายกัณฑศร รอดโต เกิดเมื่อวันที่ 10 พฤษภาคม พ.ศ. 2543 สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนเบญจมราชูทิศ จังหวัดจันทบุรี ในปีการศึกษา 2560 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีในสาขาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปีการศึกษา 2564 และเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทในสาขาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา

ในระหว่างการศึกษาระดับปริญญาโทได้รับทุนกิตติบัณฑิต และนอกจากนี้ผู้เขียนมีผลงานการตีพิมพ์ในชื่อเรื่อง “Integrated Valorization of Oil Palm Waste via CO2-Assisted Slow Pyrolysis: Enhanced Biochar, Tailored Bio-Oil, and Economic Viability” ในวารสาร Biomass and Bioenergy

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี