



จ.จ.

โครงการวิจัยที่ ภ. 51-07 / ย. 2 / รายงานฉบับที่ 1 (ฉบับสมบูรณ์)

การพัฒนาหอกลั่นแยกลำดับส่วนต้นแบบ เพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงจากน้ำมันดินที่ได้จากการกลั่น สลายชีวมวลด้วยกระบวนการไพโรไลซิส



สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย
กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

โครงการวิจัยที่ ภ. 51-07

การพัฒนาหอกลั่นแยกลำดับส่วนต้นแบบเพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงจากน้ำมันดินที่
ได้จากการกลั่นสลายชีวมวล

โครงการย่อยที่ 2

การพัฒนาหอกลั่นแยกลำดับส่วนต้นแบบเพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงจากน้ำมันดินที่
ได้จากการกลั่นสลายชีวมวลด้วยกระบวนการไพโรไลซิส

รายงานฉบับที่ 1 (ฉบับสมบูรณ์)

การพัฒนาหอกลั่นแยกลำดับส่วนต้นแบบเพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงจาก
น้ำมันดินที่ได้จากการกลั่นสลายชีวมวลด้วยกระบวนการไพโรไลซิส

โดย

บริษัท จันทรวงศ์ไพศาล

อรุณี ชัยสวัสดิ์

ศรัทธา วัฒนธรรม

พิชัย วงศ์หาญ

ประวิทย์ เทพนุ้ย

พงษ์ศักดิ์ หงษ์เจริญศรี

อิศรานุวัฒน์ อรัญญาเกษมสุข

บรรณาธิการ

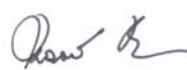
นฤมล รื่นไวย์

ลิขิต หาญจางสิทธิ์

วว., กรุงเทพฯ 2554

สงวนลิขสิทธิ์

รายงานฉบับนี้ได้รับการอนุมัติให้พิมพ์โดย
ผู้ว่าการสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย



(นางเกษมศรี หอมชื่น)

ผู้ว่าการ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณนักวิชาการ และพนักงาน ตลอดจนลูกจ้างของ วว. ทุกท่านที่มีส่วนเกี่ยวข้องที่เสียสละเวลา และให้ความร่วมมือจนการดำเนินโครงการบรรลุเป้าหมาย.

ขอขอบคุณโรงงานเรืองศิลป์ จังหวัดราชบุรี และโรงงานสินแร่สาคร จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ ที่ได้เอื้อเพื่อน้ำมันดินเพื่อใช้ในการทดลองตลอดโครงการ.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
สารบัญตาราง	ค
สารบัญรูป	ง
ABSTRACT	1
บทคัดย่อ	2
1. บทนำ	3
2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง	21
3. ผลการทดลองและวิจารณ์	37
4. สรุปผลการทดลอง	42
5. ข้อเสนอแนะ	43
6. เอกสารอ้างอิง	44

สารบัญตาราง

	หน้า	
ตารางที่ 1.1	การจัดลำดับของน้ำมันดิน	9
ตารางที่ 1.2	จุดเดือดและสูตรโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันดิน	9
ตารางที่ 3.1	ค่าความร้อนในตัวอย่างน้ำมันดิน	37
ตารางที่ 3.2	ปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันดิน	37
ตารางที่ 3.3	จุดเดือดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันดิน	38
ตารางที่ 3.4	ปริมาณของไฮโดรเจนและคาร์บอนในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ กลั่นได้จากการกลั่น	38
ตารางที่ 3.5	ผลของ Glass bead, Hardened Steel และ Agate ที่มีต่อการกลั่นน้ำมันดิน ที่อุณหภูมิ 250-310°ซ.	39
ตารางที่ 3.6	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกลั่นน้ำมันดิน	39

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1. ปฏิกริยาการเกิดน้ำมันดินจากชีวมวล	7
รูปที่ 1.2. ลักษณะทางกายภาพของน้ำมันดิน	8
รูปที่ 1.3. การเกิดน้ำมันดิน	8
รูปที่ 1.4. ความสัมพันธ์ระหว่างจุดน้ำค้างกับความเข้มข้นของอนุภาคของน้ำมันดิน ทั้ง 4 ชนิด	12
รูปที่ 1.5. ประโยชน์ของการกลั่นสลายชีวมวลจากกระบวนการไพโรไลซิส	13
รูปที่ 1.6. เครื่องมือการกลั่นแบบธรรมดาในระดับห้องปฏิบัติการ	16
รูปที่ 1.7. เครื่องมือกลั่นลำดับส่วนในระดับห้องปฏิบัติการ	17
รูปที่ 1.8. ประเภทและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยา	19
รูปที่ 2.1. ตู้อบ	21
รูปที่ 2.2. เตาเผา	22
รูปที่ 2.3. เตาเผาอุณหภูมิสูง	22
รูปที่ 2.4. ชุดกลั่นลำดับส่วนแบบอัตโนมัติ	23
รูปที่ 2.5. เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิ	25
รูปที่ 2.6. เตาสำหรับกลั่นแบบธรรมดา	25
รูปที่ 2.7. ขวดกั้นกลมหรือขวดกลั่น	26
รูปที่ 2.8. อุปกรณ์ควบแน่น	26
รูปที่ 2.9. ชุดอุปกรณ์การกลั่นแบบธรรมดาในระดับห้องปฏิบัติการ	27
รูปที่ 2.10. ลักษณะของน้ำมันดินที่ไค้ก	27
รูปที่ 2.11. ลักษณะของน้ำมันดินที่ยังไม่ไค้ก	28
รูปที่ 2.12. เครื่องวิเคราะห์ค่าความร้อน	28
รูปที่ 2.13. เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างของสาร	29
รูปที่ 2.14. ชุดกลั่นน้ำมันดินขนาดนำทาง	31
รูปที่ 2.15. การติดตั้งอุปกรณ์เครื่องกลั่นในระดับนำทาง	32
รูปที่ 2.16. การติดตั้งอุปกรณ์วัดอุณหภูมิ	33

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.17. น้ำมันดินก่อนกลั่นแยก	33
รูปที่ 2.18. น้ำมันดินหลังกลั่นแยก	34
รูปที่ 2.19. อุปกรณ์วัดอุณหภูมิของชุดกลั่นแยกน้ำมันดิน	34
รูปที่ 2.20. อุปกรณ์ให้ความร้อนของชุดกลั่นแยกน้ำมันดิน	35
รูปที่ 2.21. ช่องดู	35
รูปที่ 2.22. อุปกรณ์วัดปริมาณแก๊ส	36
รูปที่ 2.23. แก๊สที่แยกออกจากกระบวนการกลั่น	36

DEVELOPMENT OF THE PROTOTYPE FOR THE FRACTIONAL DISTILLATION TOWER FOR THE PRODUCTION OF LIQUID FUEL FROM TAR, BY-PRODUCT OF BIOMASS PYROLYSIS

**Borisut Chantrawongphaisal, Arunee Chaisawat, Satta Watanatham,
Pichai Wongharn, Pravit Thapnui, Phongsak Hongcharoensri
and Izranoowut Arunyakasemsuk**

ABSTRACT

A distillation column prototype was developed to produce fuel oil from tar by biomass pyrolysis process. The effect of catalysts on the amount of tar distillation into gasoline was investigated and the characteristics of refined fuel oil were analyzed. Catalysts studied were NiCl_2 , FeSO_4 , CoCl_2 which were prepared on Al_2O_3 supports while ZSM-5 was prepared from alumina silicate. The experimental results showed that CoCl_2 as a catalyst converted tar into fuel oil up to 43 percent while NiCl_2 , FeSO_4 and ZSM-5 converted tar into fuel oil about 30 percent. Using ZSM-5 as a catalyst, the heating value of fuel oil increased to 6,500 kcal/kg and using NiCl_2 as catalyst, heating value of fuel oil was 6,400 kcal/kg. Other catalysts increased the heating value of fuel oil to 6,000 kcal/kg.

การพัฒนาหอกลับแยกลำดับส่วนต้นแบบเพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิง จากน้ำมันดินที่ได้จากการกลั่นสลายชีวมวลด้วยกระบวนการไพโรไลซิส

บริสุทธิ จันทรวงศ์ไพศาล¹, อรุณี ชัยสวัสดิ์¹, ศรัทธา วัฒนธรรม¹, พิชัย วงศ์หาญ¹,
ประวิทย์ เทพนุ้ย¹, พงษ์ศักดิ์ หงษ์เจริญศรี¹ และ อิศรานุวัฒน์ อรัญญาเกษมสุข¹

บทคัดย่อ

ว. ได้พัฒนาหอกลับต้นแบบเพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงจากน้ำมันดินที่ได้จากการกลั่นสลายชีวมวลด้วยกระบวนการไพโรไลซิส. ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณการกลั่นแยกน้ำมันดินไปเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงและวิเคราะห์คุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากกลั่นน้ำมันดิน. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาประกอบด้วย NiCl_2 , FeSO_4 , CoCl_2 บนตัวรองรับ Al_2O_3 และ ZSM-5 เตรียมจากอะลูมินอซิลิเกต. จากการทดลองพบว่า CoCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยนน้ำมันดินเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้ร้อยละ 43. ในขณะที่ NiCl_2 , FeSO_4 และ ZSM-5 สามารถเปลี่ยนน้ำมันดินเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้ร้อยละ 30. หากใช้ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ค่าความร้อนของน้ำมันเชื้อเพลิงสูงขึ้นเท่ากับ 6,500 กิโลแคลอรี/กิโลกรัม, ส่วน NiCl_2 จะทำให้ค่าความร้อนของน้ำมันเชื้อเพลิงเท่ากับ 6,400 กิโลแคลอรี/กิโลกรัม. ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ จะทำให้ค่าความร้อนของน้ำมันเชื้อเพลิงมีค่าเท่ากับ 6,000 กิโลแคลอรี/กิโลกรัม.

¹ฝ่ายเทคโนโลยีพลังงาน, สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.)

1. บทนำ

1.1 ความสำคัญ และที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ค่าเฉลี่ยการใช้พลังงานของภาคคมนาคมขนส่งของประเทศไทยระหว่างปี พ.ศ. 2533-2547 คิดเป็นพลังงานมากกว่า 16,000 ตันน้ำมันดิบ/ปี ซึ่งคิดเป็นสัดส่วนร้อยละ 40 ของการใช้พลังงานทั้งหมดของประเทศไทย. นอกจากนี้ ข้อมูลในปี พ.ศ. 2547 ยังระบุว่ากว่าร้อยละ 50 ของน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงหลักที่ใช้ในภาคคมนาคมขนส่งและอุตสาหกรรม (เช่น น้ำมันเตา) เป็นผลิตภัณฑ์นำเข้ามาจากต่างประเทศที่มีมูลค่านับแสนล้านบาทต่อปี. การนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงจำนวนมาก ทำให้ประเทศไทยต้องสูญเสียเงินตราให้แก่ต่างประเทศและเป็นการลดเสถียรภาพด้านพลังงานของประเทศ. การใช้ น้ำมันเชื้อเพลิงจากฟอสซิลยังเป็นการเพิ่มก๊าซเรือนกระจกสู่ชั้นบรรยากาศของโลก เป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดสภาวะโลกร้อน (Global warming).

ศักยภาพพลังงานชีวมวลจากภาคการเกษตรเป็นที่น่าสนใจยิ่ง ด้วยประเทศไทยเป็นประเทศที่มีความหลากหลายทางชีวภาพ (biosphere reserve), มีการสั่งสมองค์ความรู้ ภูมิปัญญา, อีกทั้งมีสภาพทางภูมิศาสตร์ ภูมิประเทศที่เหมาะสมต่อการเพาะปลูก, ทำให้มีพืชผลและผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรที่หลากหลายและตลอดทั้งปี ไม่ว่าจะเป็นข้าว, อ้อย, มันสำปะหลังฯลฯ, ซึ่งนอกเหนือจากการใช้บริโภคและส่งเป็นสินค้าออกแล้ว วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร เช่น แกลบ, กากอ้อย, ยังสามารถใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนหรือหมุนเวียนได้เป็นอย่างดี. ในปี พ.ศ. 2551 ได้มีการผลิตพลังงานหมุนเวียนรวมทั้งสิ้น 19,295 พันตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ, เพิ่มขึ้นจากปี พ.ศ. 2550 ร้อยละ 5.8. ทั้งนี้ การผลิตฟืนเป็นสัดส่วนร้อยละ 61.0 ของพลังงานหมุนเวียนที่ผลิตได้ทั้งหมด, ส่วนที่เหลือเป็นการผลิตกากอ้อย ร้อยละ 18.1, วัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรร้อยละ 11.4, แกลบร้อยละ 9.4 และอื่นๆ คิดเป็นสัดส่วนร้อยละ 0.1.

การนำน้ำมันดินมากลั่นลำดับส่วน จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันเชื้อเพลิงคุณภาพสูงที่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับการคมนาคมขนส่ง รวมถึงผลิตภัณฑ์รอง (by-product) ที่มีมูลค่าอีกหลายชนิด. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำน้ำมันดินไปกลั่นลำดับส่วน สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยไม่ถือว่าทำให้ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศเพิ่มมากขึ้น. ดังนั้น การพัฒนาวิธีหรือกระบวนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงจากชีวมวล ซึ่งเป็นทรัพยากรภายในประเทศเพื่อทดแทนการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงฟอสซิลจากต่างประเทศ จึงนับเป็นการพัฒนาเศรษฐกิจ, สังคม และสิ่งแวดล้อมของประเทศไทยอย่างบูรณาการและยั่งยืน.

จากปัญหาดังกล่าวทำให้สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) เกิดแนวคิดในการแก้ปัญหาดังกล่าว โดยใช้ขีดความสามารถด้านเครื่องมือ ตลอดจนบุคลากรและการต่อยอดงานวิจัยพัฒนาเทคโนโลยีแก๊สซิฟิเคชันและไพโรไลซิส. ในการนี้ประสบการณ์และผลิตภัณฑ์ที่เป็นผลจากการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีแก๊สซิฟิเคชันและไพโรไลซิส จะถูกนำมาใช้ในแผนงานการพัฒนาการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวล, ซึ่งคาดว่า จะช่วยจุดประกายแนวคิดการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวลให้เกิดขึ้นภายในประเทศ อันจะนำไปสู่การผลิตในเชิงพาณิชย์เพื่อลดปริมาณการนำเข้าเชื้อเพลิงเหลวจากต่างประเทศได้ในที่สุด.

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อพัฒนาหอกลับลำดับส่วนต้นแบบขนาด 150 ลิตร สำหรับผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงจากน้ำมันดินที่ได้จากการกลั่นสลายชีวมวลด้วยกระบวนการไพโรไลซิส.

ขอบเขตของการดำเนินการวิจัย

- ออกแบบ/สร้างหอกลับลำดับส่วนขนาด 150 ลิตร.
- ทดลองเดินระบบ, ปรับปรุง และพัฒนาหอกลับลำดับส่วนให้สามารถผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงจากน้ำมันดินที่ได้จากการกลั่นสลายชีวมวล ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส ในอัตราครั้งละ 150 ลิตร.

1.2 งานวิจัยและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

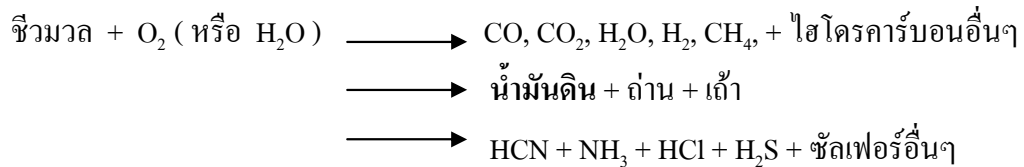
ชีวมวลได้กลายมาเป็นแหล่งพลังงานปฐมภูมิตลอดจนเป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่สำคัญ. วิธีการใช้ชีวมวลที่มีแนวโน้มว่าจะใช้มากที่สุดคือ การผลิตก๊าซร้อนจากชีวมวล ซึ่งถือว่าเป็นเส้นทางสำหรับผลิตพลังงานชีวมวล, แต่การผลิตก๊าซจากกระบวนการนี้ค่อนข้างจะไม่ยอมรับปริมาณของน้ำมันดินที่เกิดจากกระบวนการ gasification/pyrolysis ของชีวมวล. ดังนั้นการควบคุมน้ำมันดินและการเปลี่ยนน้ำมันดินจึงเป็นปัญหาสำคัญสำหรับการนำชีวมวลไปใช้ประโยชน์. น้ำมันดินเป็นสาเหตุให้เกิดปัญหาในการดำเนินงานอย่างต่อเนื่อง โดยที่น้ำมันดินจะเข้าอุดตันที่ท่อส่งก๊าซ, ไล่กรอง และช่องดูดเข้าเครื่องยนต์, ทำให้ประสิทธิภาพการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงโดยใช้ชีวมวลลดลง. นักวิจัยจำนวนมากให้ความสนใจศึกษาเทคโนโลยีการลดและการเปลี่ยนรูปน้ำมันดิน. Yaman (2004) ได้นำเสนอบทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาไพโรไลซิสของชีวมวลเพื่อผลิตเชื้อเพลิงและใช้เป็นวัตถุดิบทางเคมี. เนื่องจากชนิดของชีวมวลผันแปรมาจากไม้ยืนต้นและไม้ล้มลุกจนกลายเป็นของเสียชุมชน กากของเสียจากกระบวนการผลิตอาหาร และของเสียอุตสาหกรรม. ของเสียชีวมวลเหล่านี้เป็นต้นกำหนดเงื่อนไขของการไพโรไลซิสที่แตกต่างกันเพื่อได้ของเหลว, ก๊าซ และถ่าน. ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสสามารถนำมาเปลี่ยนรูปเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวกำหนดโครงสร้างทางเคมีของน้ำมันเชื้อเพลิงที่ต้องการ. Ponzio *et al* (2006) ได้ศึกษาองค์ประกอบของก๊าซและวิธีการลดและเพิ่มอากาศที่อุณหภูมิ 1,400°C. ผลการทดลอง แสดงการเพิ่มของอุณหภูมิเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณการย่อยสลายน้ำมันดิน ได้แก่ สารประกอบอะโรมาติก เช่น Phenolic compound, paraffines, olefins และ Alkylated aromatics เป็นต้น. Kimura *et al.* (2006) ได้พัฒนาสารเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะ Ni สำหรับกำจัดน้ำมันดินในกระบวนการ steam gasification ของชีวมวล พบว่า Ni/CeO₂/Al₂O₃ ที่เตรียมด้วยวิธี sequential impregnation. Zhang and Wang (2007) นำน้ำมันดินที่ได้จากกระบวนการ gasification ของซังข้าวโพดไปกลั่นแยกที่อุณหภูมิ 110°C. (B-oil I) และ 220°C. (B-oil II) ผลผลิตเป็นเชื้อเพลิงเหลวและมีคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล, ค่าการนำความร้อนของ B-oil I และ B-oil II เท่ากับร้อยละ 85.6 และร้อยละ 87.3 ของค่าความร้อนน้ำมันดีเซล, นำไปผสมกับน้ำมันดีเซลร้อยละ 10 และ 20 ตามลำดับ, แล้วนำน้ำมันที่ได้จากการผสมไปทดสอบกับเครื่องยนต์. ผลการทดสอบพบว่า สามารถการใช้งานกับเครื่องยนต์ได้. แสดงให้เห็นว่า B-oil I และ B-oil II สามารถใช้ลดการใช้ น้ำมันดีเซล ได้ร้อยละ 10 ถึง ร้อยละ 20. Han and Kim (2008) ได้ทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการลดปริมาณน้ำมันดินหรือวิธีการกำจัดน้ำมันดิน ที่ใช้ชีวมวลใน

กระบวนการผลิตก๊าซเชื้อเพลิง ที่เป็นอุปสรรคใหญ่ที่สุดในการใช้ประโยชน์จากชีวมวล เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า, บนพื้นฐานของลักษณะการลดและการกำจัดน้ำมันดิน. ได้เสนอวิธีการกำจัดน้ำมันดินโดยคำนึงถึงข้อดีและข้อด้อยของแต่ละวิธีที่แตกต่างกัน, แบ่งออกเป็น 5 วิธี ดังนี้: (1) วิธีการทางกล (Mechanism methods) สามารถกำจัดน้ำมันดินและอนุภาคเล็กๆ ได้ ประมาณร้อยละ 40-99, อย่างไรก็ตาม วิธีนี้ใช้ในการกำจัดน้ำมันดินเท่านั้น ซึ่งการกำจัดน้ำมันดินด้วยวิธีนี้จะทำให้สูญเสียพลังงานเชื้อเพลิงในรูปของน้ำมันดิน; (2) Self-modification methods เป็นวิธีการลดปริมาณน้ำมันดินได้น้อย แต่วิธีการนี้สามารถเปลี่ยนน้ำมันดินเป็นก๊าซเชื้อเพลิง; (3) Thermal cracking ใช้ได้ผลดีที่อุณหภูมิของกระบวนการสูงถึงจุดที่จะทำให้ น้ำมันดินสลายตัว, วิธีนี้จะทำให้ต้นทุนการผลิตสูง เนื่องจากต้องให้ความร้อนสูงเพื่อไปสลายโมเลกุลของน้ำมันดิน; (4) Catalytic cracking มีความเหมาะสมกับการสลายน้ำมันดินที่อุณหภูมิต่ำไม่สูงมาก, แต่ข้อด้อยสารเร่งปฏิกิริยาประเภท Ni-based และ Alkali metal จะลดความว่องไวหรือเฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยาเมื่อผิวของสารเร่งปฏิกิริยามีการเกาะของคาร์บอนหรือสารประกอบซัลเฟอร์ (deposited carbon และ H₂S); (5) Plasma technology สามารถกำจัดได้ NO_x และ SO₂ และยังลดองค์ประกอบของน้ำมันดินในระหว่างกระบวนการ biomass gasification. Li and Suzuki (2008) ได้รวบรวมรายละเอียดคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพโดยรวมของน้ำมันดิน, ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและปริมาณผลผลิตของน้ำมันดินจากกระบวนการผลิตก๊าซเชื้อเพลิง. ปริมาณผลผลิตของน้ำมันดินจะค่อยๆ ลดลงจากร้อยละ 15 ถึง ร้อยละ 1.5 ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 900^oซ. ขึ้นอยู่กับชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการ biomass gasification. นอกจากนี้ Li and Suzuki (2008) ยังได้ให้รายละเอียดเกี่ยวกับกลไกและกลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของน้ำมันดิน Dimitratos and Lopez-Sanchez (2009) ได้ทบทวนถึงการใช้วัตถุดิบทดแทนที่ได้จากชีวมวล เพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเคมี, ซึ่งจะเลือกพิจารณาบางตัวและโดยเฉพาะอย่างยิ่งการเกิดออกซิเดชันของกลูโคสและกลีเซอรอล. โดยใช้อนุภาคทองคำบนคาร์บอน และเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างการใช้ออกซิเดชันของกลีเซอรอล โดยใช้ทองและโลหะผสมทอง-แพลเลเดียม. ผลการทดลองพบว่า โลหะผสมทอง-แพลเลเดียม มีประสิทธิภาพสูงในการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์และสังเคราะห์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.

1.2.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.2.2.1 น้ำมันดิน (Tar)

น้ำมันดินเป็นของเหลวที่เกิดจากการกลั่นสลายชีวมวลด้วยกระบวนการไพโรไลซิส และกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน, ดังแสดงในรูปที่ 1.1.



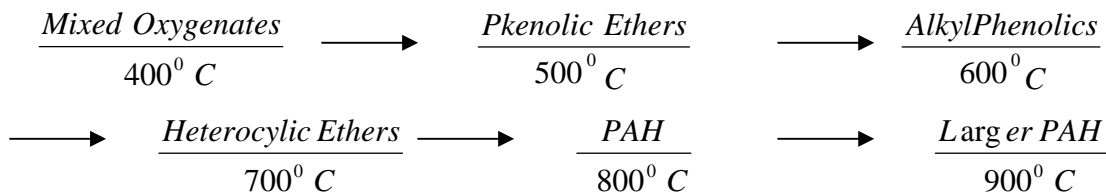
รูปที่ 1.1. ปฏิกิริยาการเกิดน้ำมันดินจากชีวมวล.

เนื่องจากน้ำมันดินประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวก heterocyclic aromatic ทั้งที่ละลายในน้ำได้และละลายไม่ได้. ดังนั้น น้ำมันดินที่เกิดจากการกลั่นสลายชีวมวลที่อุณหภูมิ 673-923 K จะมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับไม้, มีค่าความร้อนสูงประมาณ 22 ถึง 26 เมกะจูลต่อน้ำหนัก 1 กก. น้ำมันดินที่เกิดจากการกลั่นสลายชีวมวลที่อุณหภูมิ 973-1273 K จะมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับกลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ที่มีค่าความร้อนสูงถึง 40 เมกะจูลต่อกิโลกรัม. ลักษณะของน้ำมันดิน ดังในรูปที่ 1.2, เป็นของเหลวข้น, มีความหนืดสูง, สีน้ำตาลเข้ม และติดไฟยาก เนื่องจากมีความหนืดสูง.



รูปที่ 1.2. ลักษณะทางกายภาพของน้ำมันดิน.

Milne *et al.* ได้อธิบายรายละเอียดของน้ำมันดินที่เกิดจากการกลั่นตัวในกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงจำพวกไม้ และของเหลือทิ้งชีวมวล ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังในรูปที่ 1.3.



รูปที่ 1.3. การเกิดน้ำมันดิน.

น้ำมันดินเป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างสลับซับซ้อน โครงสร้างอาจมีไฮโดรคาร์บอนแบบวงแหวนอะโรมาติก ตั้งแต่ 1 ถึง 5 วง และ complex polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH). ในปี ค.ศ. 1998 ในการประชุม EU/IEA/US-DOE ได้มีการพิจารณาเรื่อง การวัดคุณสมบัติของน้ำมันดินและผู้เชี่ยวชาญต่างมีความเห็นตรงกันว่า น้ำมันดินเป็นสารอินทรีย์ปนเปื้อนด้วยสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและขนาดใหญ่กว่าโมเลกุลของเบนซิน, ดังแสดงในตารางที่ 1.1-1.2 และรูปที่ 1.4.

ตารางที่ 1.1. การจัดลำดับของน้ำมันดิน

ลำดับที่	ชื่อ	คุณสมบัติ	สารประกอบ
1	GC-undetectable	น้ำหนักสูงมากจนไม่สามารถวัดด้วยเครื่อง GC	-
2	Heterocyclic aromatics	ละลายน้ำเป็นบางส่วน	Pyridine, phenol, cresols, quinoline, isoquinoline, dibenzophenol
3	Light aromatic ring (1 ring)	สามารถกลั่นตัวและละลายได้ในตัวทำละลายบางชนิด	Toluene, ethylbenzene, xylene, styrene
4	Light PAH compounds (2-3 rings)	กลั่นตัวที่อุณหภูมิต่ำ	Indene, naphthalene, methyl naphthalene, biphenyl, acenaphthalene, fluorine, phenanthrene, anthracene
5	Heavy PAH compounds (4-7 rings)	กลั่นตัวที่อุณหภูมิสูง	Fluoranthene, pyrene, chrysene, perylene, coronene

ตารางที่ 1.2. จุดเดือดและสูตรโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันดิน

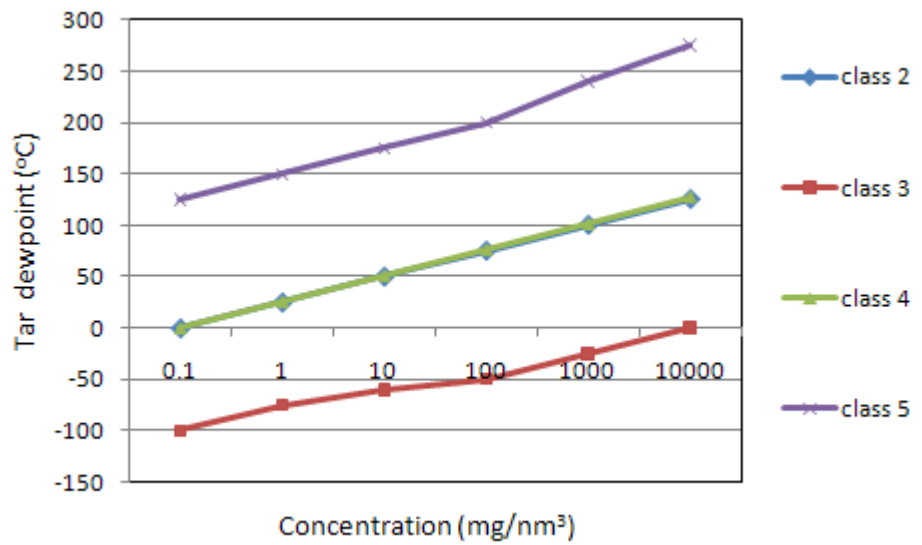
สารประกอบในน้ำมันดิน	สูตรโมเลกุล	จุดเดือด (°ซ.)
Fluoranthene=10,11-Benzofluoranthene	$C_{20}H_{12}$	
Benzo(k)fluoranthene=11,12-Benzofluoranthene	$C_{20}H_{12}$	252.31
Benzofurane	C_8H_6O	118.13
Benzo(ghi)perylene	$C_{22}H_{12}$	276.33
Benzo(c)phenanthrene=3,4-Benzophenanthrene	$C_{18}H_{12}$	228.29
Benzo(a)pyrene=1,2-Benzopyrene	$C_{20}H_{12}$	252.31
Benzo(e)pyrene=3,4-Benzopyrene	$C_{20}H_{12}$	252.31

ตารางที่ 1.2. (ต่อ)

สารประกอบในน้ำมันดิน	สูตรโมเลกุล	จุดเดือด (°ซ.)
Benzoquinoline	$C_{13}H_9N$	179.22
Benzothiophene	C_8H_6S	134.19
Biphenyl	$C_{12}H_{10}$	154.21
Catechol=1,2-Dihydroxybenzene	$C_6H_6O_2$	110.11
Cellulose	$(C_6H_{11}O_5)_n$	
Chrysene=1,2-Benzophenanthrene	$C_{18}H_{12}$	228.29
Coniferyl alcohol	$C_{10}H_{12}O_3$	180.20
Coronene= Hexabenzobenzene	$C_{24}H_{12}$	300.35
Coumaryl alcohol	$C_9H_{10}O_2$	150.17
o-Cresol=2-Hydroxytoluenem Cresol= 3-Hydroxytoluenep Cresol=4-Hydroxytoluene	C_7H_8O	108.13
Dibenzo(a,f)anthracene=1,2:7,8Dibenzanthracene	$C_{22}H_{14}$	278.35
Dibenzo (a,h) anthracene=1,2:5,6 Dibenzanthracene	$C_{16}H_{10}$	278.35
Dibenzo (f,h) anthracene=1,2:3,4 Dibenzanthracene	$C_{22}H_{14}$	278.35
Dibenzofurane	$C_{12}H_8O$	168.19
Fluoranthene=1,2 Benzacenaphtene	$C_{16}H_{10}$	202.25
Fluorene	$C_{13}H_{10}$	166.22
Furane	C_4H_4O	68.07
Guiaicol=Catechol monomethy ether=3- Methoxyphenol	$C_7H_8O_2$	124.13
Indene	C_9H_8	116.16

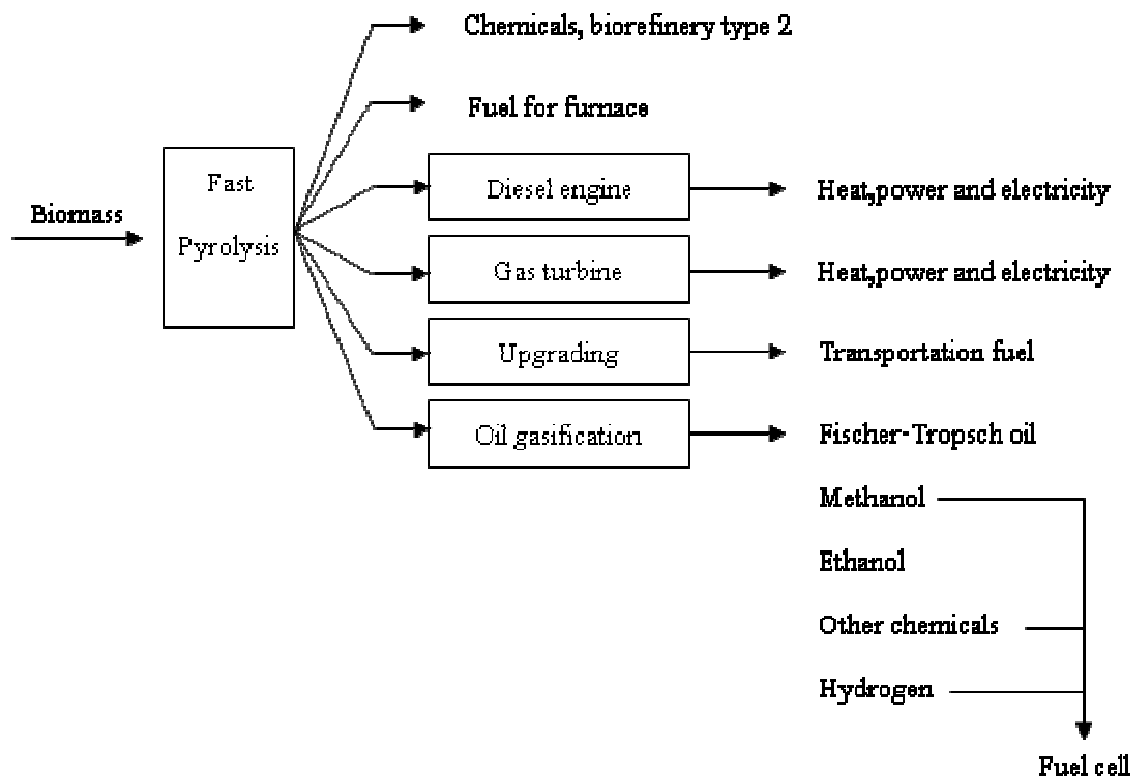
ตารางที่ 1.2. (ต่อ)

สารประกอบในน้ำมันดิน	สูตรโมเลกุล	จุดเดือด (°ซ.)
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276.33
Indole	C ₈ H ₇ N	117.15
Isokinoline=Isoquinoline	C ₉ H ₇ N	129.16
Levoglucozan	C ₆ H ₁₀ O ₅	162.14
Naphtacene=2,3-Benzanthracene	C ₉ H ₈	228.29
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	128.17
Naphtanthracene=1,2-Benzanthracene	C ₁₈ H ₁₂	228.29
Perylene=Per-dinaphthalene	C ₂₀ H ₁₂	252.31
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178.23
Phenol	C ₆ H ₆ O	94.11
a-Picoline=2-Methylpyridine Picoline=3-Methylpyridine Picoline=4-Methylpyridine	C ₆ H ₇ N	93.12
Pyrene=Benzo(d,e,f)phenanthrene	C ₁₆ H ₁₀	202.25
Pyridine	C ₅ H ₅ N	79.10
Pyrrole	C ₄ H ₅ N	67.09
Quinoline=Benzo(b)pyridine	C ₉ H ₇ N	129.16
Styrene	C ₈ H ₈	104.15
Sinapyl alcohol= Syringenin	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	210.22
Thiophene	C ₄ H ₄ S	84.13
Toluene	C ₇ H ₈	92.14
Triphenyleen=9,10-Benzophenanthreen	C ₁₈ H ₁₂	228.29
o-Xylene=1,2-Dimethylbenzenem Xylene=1,3-Dimethylbenzenep Xylene=1,4-Dimethylbenzene	C ₈ H ₁₀	106.16



รูปที่ 1.4. ความสัมพันธ์ระหว่างจุดน้ำค้างกับความเข้มข้นของอนุภาคของน้ำมันดินทั้ง 4 ชนิด.

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกลั่นสลายชีวมวล สามารถนำไปผ่านกระบวนการเพื่อปรับปรุงหรือสังเคราะห์ให้เป็นเชื้อเพลิง สำหรับการนำไปใช้ประโยชน์หลากหลายรูปแบบได้ ดังแสดงในรูปที่ 1.5.



รูปที่ 1.5. ประโยชน์ของการกลั่นสลายชีวมวลจากกระบวนการไพโรไลซิส.

1.2.2.2 การกลั่น

การกลั่นเป็นเทคนิคการแยกของผสมซึ่งเป็นของเหลวออกจากกัน หรือเป็นเทคนิคการทำของเหลวให้บริสุทธิ์, ความบริสุทธิ์ของสารที่กลั่นได้จะบอกถึงคุณภาพของผลิตภัณฑ์. การกลั่นทำได้โดยใช้ความแตกต่างกันของจุดเดือดของของเหลว เนื่องจากสารแต่ละตัวจะมีจุดเดือดแตกต่างกันและแยกออกจากกันตามจุดเดือดของสารนั้นๆ.

ทฤษฎีทั่วไปของการกลั่น

การกลั่นอาศัยหลักความแตกต่างของความดันไอ (vapour pressure) ของของเหลวที่ผสมกันอยู่ โดยทำให้ของเหลวร้อนกลายเป็นไอและการกลั่นตัวเป็นของเหลวอีกครั้งหนึ่ง เมื่อถูกทำให้อุณหภูมิลดลง. ของเหลวที่มีความดันไอบางกว่าจะระเหยได้ง่ายกว่า จึงกลั่นตัวเป็นของเหลวได้ก่อน. ทำให้แยกของเหลวที่ระเหยง่ายกว่าออกจากของเหลวที่ระเหยยากกว่าได้. ขณะที่ทำการกลั่น ของเหลวจะมีความดันไอเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของของเหลวสูงขึ้น จนในที่สุดความดันไอ (P_{10}) จะมีค่าเท่ากับความดันของบรรยากาศ ($P_{\text{บรรยากาศ}}$) ที่ลดลงบนพื้นผิวของของเหลว นั้น, มีผลทำให้ของเหลวเดือด, อุณหภูมิที่ของเหลวเดือดนี้เรียกว่า จุดเดือด.

สำหรับของเหลวบริสุทธิ์ อุณหภูมิของของเหลวที่กำลังเดือดอยู่จะเท่ากับอุณหภูมิของไอของของเหลวชนิดนั้น. ดังนั้น อุณหภูมิของไอที่อ่านจากเทอร์โมมิเตอร์ในขณะที่ทำการกลั่นจะเท่ากับอุณหภูมิของของเหลวที่กำลังเดือดอยู่ในขวดกลั่นนั้น และจะมีค่าคงที่ตลอดการกลั่น. อุณหภูมิของไอที่วัดได้นี้ จึงเป็นจุดเดือดของของเหลวที่บริสุทธิ์นั้น.

ในกรณีที่ เป็นของเหลวผสม ซึ่งประกอบด้วยของเหลวที่ระเหยได้ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป และรวมเป็นเนื้อเดียวกัน, การเดือดจะเกิดขึ้นเมื่อความดันไอเท่ากับความดันบรรยากาศ เช่นเดียวกัน. แต่ในกรณีนี้ ความดันไอจะเป็นความดันไอรวม ($P_{\text{รวม}}$) คือเป็นผลรวมของความดันไอย่อยของของเหลวแต่ละชนิด, ซึ่งเรียกว่า กฎของดอลตัน (Dalton's law) ดังสมการ.

$$P_{\text{รวม}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_{\text{สารตัวสุดท้าย}}$$

ความดันย่อย (partial vapour pressure) มีค่ามากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นที่วัดเป็นสัดส่วนจำนวนโมล (mole fraction) และขึ้นอยู่กับความดันไอของของเหลวที่บริสุทธิ์นั้นด้วย, ซึ่งเรียกว่า กฎของราอูล (Raoult's law) ดังสมการ.

$$P_1 = P_1^\circ X_1$$

จากสมการ P_1 คือ ความดันไอของของเหลวชนิดที่หนึ่ง เมื่อผสมกับของเหลวชนิดอื่นๆ. P_1° คือ ความดันไอของของเหลวชนิดที่หนึ่ง เมื่อบริสุทธิ์ และ X_1 คือความเข้มข้นของของเหลวชนิดที่หนึ่งในของเหลวผสม ซึ่งมีวิธีคำนวณดังสมการ.

$$X_1 = \frac{mol_1}{mol_1 + mol_2 + mol_3 + \dots + mol_{final}}$$

องค์ประกอบของสารใดในสถานะที่เป็นไอ สามารถคำนวณได้โดยใช้กฎของดอลตัน. ดังนั้น เมื่อไอของสารอยู่ในสภาวะสมดุลกับของเหลว จะได้ว่า,

$$Y_1 = \frac{P_1}{P_{Total}}$$

จากสมการ Y_1 คือ ความเข้มข้นของไอของสารตัวที่หนึ่งที่วัดเป็นสัดส่วนจำนวน โมล.

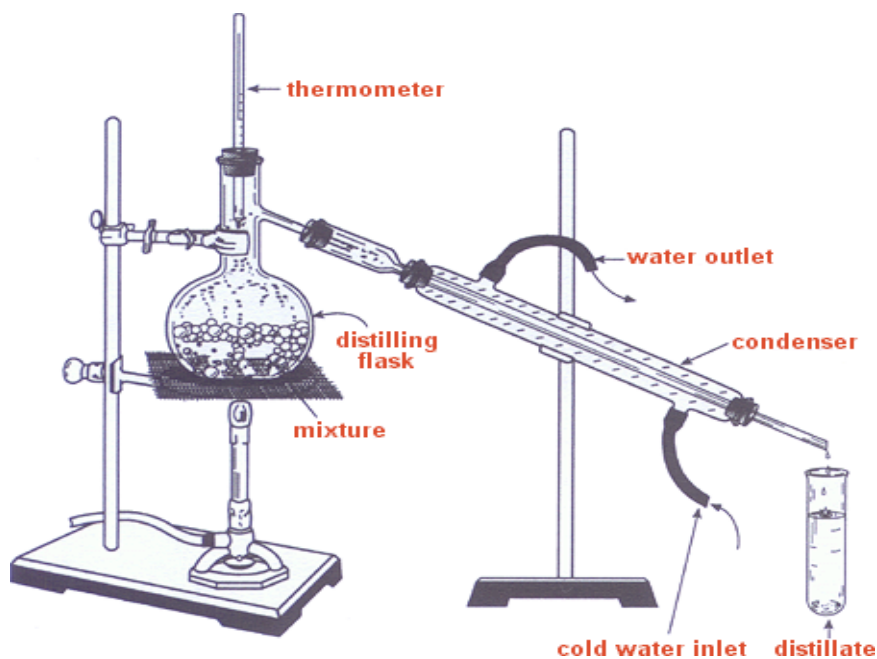
การประยุกต์ใช้กฎของดอลตันและกฎของราอูลจะได้กล่าวถึงต่อไปในหัวข้อของการกลั่นแต่ละชนิด.

การกลั่นแบบธรรมดา

การกลั่นแบบธรรมดาเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับการแยกของเหลวที่ระเหยง่าย (volatile) ออกจากสารต่างๆ ที่ระเหยยากหรือไม่ระเหย (non-volatile).

ของเหลวผสมที่มีจุดเดือดต่างกันมากกว่า 80°C.

ในกรณีที่มีสารละลายที่ประกอบด้วยของเหลวสองชนิดที่ระเหยได้และมีจุดเดือดที่ต่างกันมากกว่า 80°C. สามารถนำมาแยกออกจากกันให้บริสุทธิ์ได้โดยวิธีกลั่นแบบธรรมดาได้. เมื่อนำมากลั่น ไอที่เกิดขึ้นจะมีความเข้มข้นของสารที่ระเหยง่ายกว่าหรือสารที่มีจุดเดือดที่ต่ำกว่าในปริมาณที่มากกว่า. เมื่อไอที่เกิดขึ้นกลั่นตัวเป็นของเหลว, ของเหลวที่ได้จากการกลั่นตัวของไอน้ำนี้ จะมีความเข้มข้นเช่นเดียวกับไอของของเหลวชนิดนั้น ซึ่งมีความเข้มข้นของสารที่ระเหยง่ายมากกว่า. ส่วนในขวดกลั่น จะมีความเข้มข้นของสารที่ระเหยยากกว่าหรือมีจุดเดือดสูงกว่ามากขึ้น, มีผลทำให้ของเหลวในขวดกลั่นมีจุดเดือดสูงขึ้น, ดังแสดงในรูปที่ 1.6.

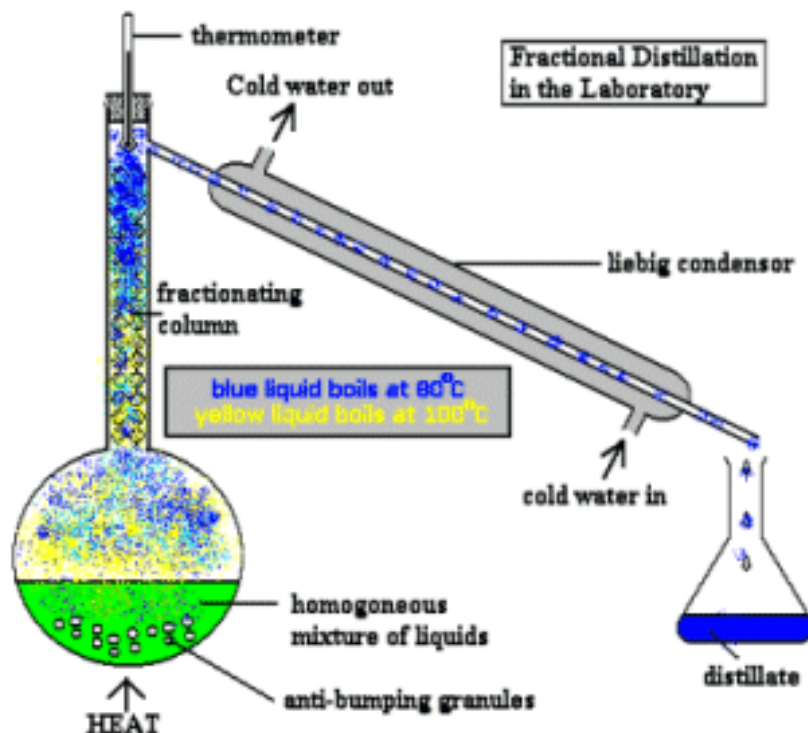


รูปที่ 1.6. เครื่องมือการกลั่นแบบธรรมดาในระดับห้องปฏิบัติการ.

ของเหลวผสมที่มีจุดเดือดต่างกันน้อยกว่า 80°C .

ถ้าสารละลายที่ประกอบด้วยของเหลวสองชนิดที่ระเหยได้และมีจุดเดือดต่างกันน้อยกว่า 80°C . จะไม่ได้ผลดีในการแยกของเหลวออกจากกันโดยการกลั่นแบบธรรมดา. สารละลายที่แยกออกได้มีความบริสุทธิ์ต่ำ จึงควรกลั่นแบบลำดับส่วน, ดังแสดงในรูปที่ 1.7. การกลั่นลำดับส่วนเป็นวิธีการแยกของเหลวชนิดใดชนิดหนึ่งออกจากของเหลวหลายชนิดที่ผสมรวมกันอยู่, โดยใช้วิธีเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ของเหลวผสมอย่างช้าๆ เมื่ออุณหภูมิสูงถึงจุดเดือดของของเหลวชนิดใด ของเหลวชนิดนั้นจะระเหยเป็นไอออกจากของเหลวรวม. ถ้านำไอดังกล่าวมาควบแน่น จะได้ของเหลวชนิดนั้นๆ ตามต้องการ. กระบอกกลั่นลำดับส่วนมีลักษณะคล้ายเครื่องควบแน่นวางอยู่แนวตั้งของเครื่องกลั่น เป็นทางให้ไอฟ่่านจากขวดกลั่นไปยังเครื่องควบแน่น. ขณะที่ไอกจากขวดกลั่นลอยขึ้นไปตามกระบอกกลั่น, บางส่วนของไอเมื่อกระทบส่วนที่เย็นกว่าจะควบแน่นเป็นของเหลวไหลกลับลงไปตามกระบอกกลั่น. ขณะที่ของเหลวไหลกลับลงไป จะสวนทางกับไอที่ลอยขึ้นมา เกิดการถ่ายเทความร้อนกันขึ้น, ไอที่ร้อนกว่าหรือมีจุดเดือดสูงกว่าจะให้ความร้อนแก่ของเหลวไหลลงไปตามกระบอกกลั่น. ดังนั้น ไอที่ลอยขึ้นไปจะมีความเข้มข้นของสารที่ระเหยง่ายกว่ามากขึ้นทุกที. ส่วนของเหลวที่ไหลกลับลงสู่ขวดกลั่นจะเข้มข้นไปด้วยสารที่ระเหยยากกว่ามากขึ้นทุกที, โดยที่เมื่อการควบแน่นและกลายเป็นไอเช่นนี้ตลอดทางจากส่วนล่างถึงยอดกระบอกกลั่น จึงทำให้กลั่นได้

ของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำกว่าก่อน. ต่อจากนั้นของเหลวที่มีจุดเดือดสูงกว่า จะสามารถกลายเป็นไอได้ถึงยอดกระบอกกลั่นและกลั่นได้ในลำดับต่อมา. หลักการดังกล่าวนี้ จึงทำให้เราสามารถแยกของเหลวที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกันที่ผสมกันอยู่เพื่อให้ได้ของเหลวบริสุทธิ์แต่ละชนิดได้.



รูปที่ 1.7. เครื่องมือกลั่นลำดับส่วนในระดับห้องปฏิบัติการ.

1.2.2.3 การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการกลั่นน้ำมันดิน

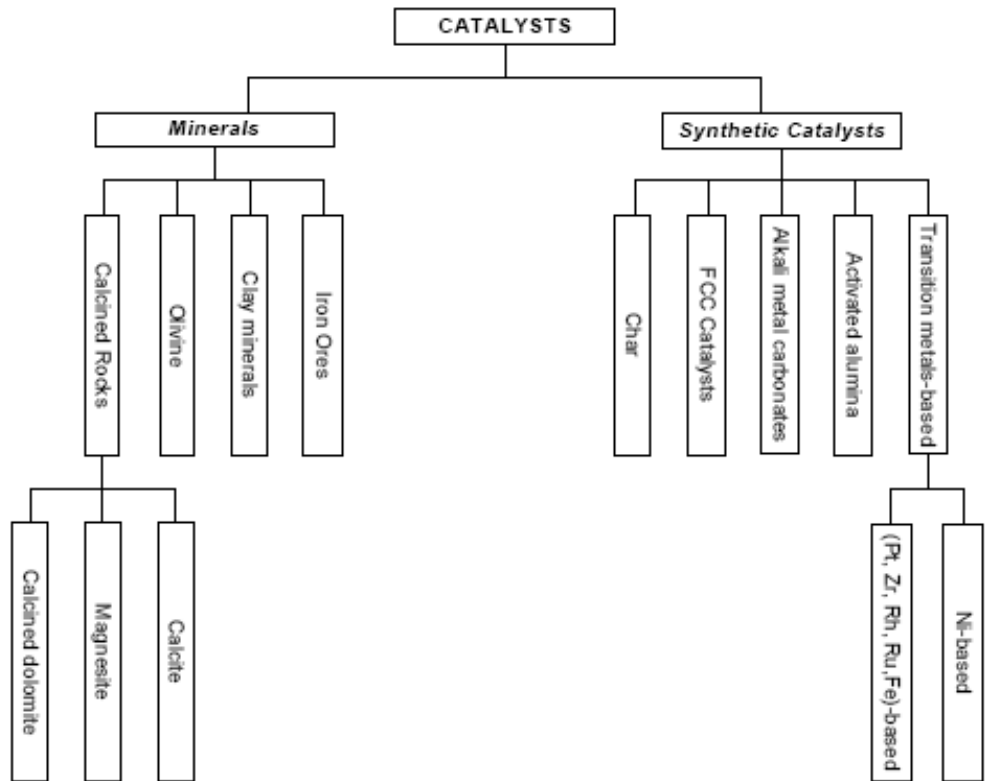
ในกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลนั้น จะก่อให้เกิดน้ำมันดิน, ทั้งในสภาพที่เป็นไอ (Bio-gas) และของเหลว (Bio-oil) ซึ่งเป็นปัญหาในระบบท่อขนส่งแก๊สที่ออกจากเตาเผา, ทำให้เกิดการอุดตันภายในท่อ และน้ำมันดินยังสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้. ดังนั้น การแก้ปัญหาของน้ำมันดินที่เกิดขึ้นจะต้องทำกระบวนการเปลี่ยนรูป (reforming) หรือสลายตัว (cracking) ด้วยวิธีการให้ความร้อนสูง หรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการช่วยลดอุณหภูมิของปฏิกิริยาลงได้.

ในกระบวนการทั้งสอง ยังสามารถทำให้น้ำมันดินที่ได้มีคุณสมบัติเปลี่ยนไป, ทั้งความหนืด, ค่าความร้อนจากการเผาไหม้ และยังสามารถนำมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลในปัจจุบัน.

ในกระบวนการกลั่นน้ำมันดินนั้น จะสามารถปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันดินได้, โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ซึ่งอยู่เหนือของเหลวในลักษณะ fixed bed, ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับไอของน้ำมันดินที่ได้จากการกลั่น. โดยโมเลกุลของน้ำมันดินจะทำปฏิกิริยากับโลหะที่อยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิหนึ่ง และเกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานพันธะภายในโมเลกุล, แล้วเกิดการจัดเรียงตัวเป็นโมเลกุลใหม่ขึ้นมา.

ประเภทและชนิดของตัวเร่งที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันดิน แสดงในรูปที่ 1.8, ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นสองชนิด คือ:

1. กลุ่มตัวเร่งที่ได้จากสินแร่ธรรมชาติ ได้แก่ สินแร่เหล็ก (iron ore), clay mineral, Olivine และแร่หิน ได้แก่ Calcite, Magnesite และ Calcined dolomite.
2. กลุ่มตัวเร่งที่สังเคราะห์ขึ้น ได้แก่ กลุ่มโลหะทรานซิชัน ซึ่งมีอยู่สองกลุ่มคือ ชนิด Nickel-based และโลหะอื่นๆ (Pt, Zr, Rh, Fe)-based, กลุ่ม activated alumina, alkali metal carbonate, fluid catalytic cracking (FCC catalyst) และถ่านต่างๆ (char).



รูปที่ 1.8. ประเภทและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยา.

อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิหรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา. อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เฉพาะในช่วงที่เหมาะสมในทางเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยา.

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อย่างแพร่หลาย ได้แก่

ตัวเร่งกลุ่มสินแร่ธรรมชาติ

ประกอบไปด้วย โลหะจำพวก alkaline earth oxide (CaO และ/หรือ MgO) เป็นหลัก และรวมไปถึง calcite, magnesite และ calcined dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) ซึ่งจะอยู่ในรูปเกลือของคาร์บอเนต. โดยความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยานั้นยังขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิว, โดยการเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งนั้น ยังสามารถทำได้โดยการเติม Ca/Mg ในอัตราส่วนต่างๆ.

ตัวเร่งชนิดนี้จะเสถียรภาพ โดยเกิดโค้ก (coke) ขึ้นรอบๆ พื้นที่ผิว และขึ้นอยู่กับความดันของ CO_2 . โดยโค้กนั้น จะอุดตันรูพรุนของตัวเร่ง ทำให้ปริมาณของ active site นั้นลดลง และเมื่อความดันของ CO_2 สูงเกินค่าสมดุล จะเกิดคาร์บอเนตที่ตัวเร่ง ทำให้ความว่องไวนั้นลดลง.

ส่วน dolomite นั้นนิยมใช้ทั่วไป ด้วยราคาที่ถูกลง, ให้อัตราการ conversion ที่สูง และทนต่อการเสียดสีจาก H_2S ได้, แต่มีความเปราะสูง ทำให้แตกง่าย เมื่อใช้ใน fluidized bed ที่มี turbulence สูง.

ตัวเร่งชนิด **Fluid catalytic cracking (FCC)**

ตัวเร่งหลักที่ใช้ในปฏิกริยานี้คือ Zeolite โดยเกิดการแตก (break down) ของโมเลกุลที่ใหญ่และซับซ้อน กลายเป็นโมเลกุลที่เล็กลง, อาศัยความร้อนช่วยในการเกิดปฏิกริยา โดยไม่ต้องใช้ไฮโดรเจนในปฏิกริยา, ซึ่งสามารถเปลี่ยน heavy oil ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงขึ้น และตัวเร่งชนิดนี้ยังมีราคาถูก แต่จะเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วโดยเกิด coke บนพื้นผิว.

ตัวเร่งกลุ่ม **Transition metal-based**

เป็นตัวเร่งที่ใช้ในปฏิกริยาการเปลี่ยนรูปของมีเทนและไฮโดรคาร์บอนด้วยไอน้ำและกระบวนการแบบแห้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเป็นนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา. มีราคาที่ถูกกว่าและยังมีความว่องไวเท่าๆ กันกับธาตุอื่นๆ (เช่น Pt, Ru และ Rh). โดยทั่วไป สามารถแบ่งองค์ประกอบของตัวเร่งชนิดนี้ได้สามอย่าง คือ นิกเกิล, ตัวรองรับ และตัวส่งเสริม (promoter).

โดยนิกเกิลจะเป็นที่ที่เกิดปฏิกริยา ส่วนอะลูมินาเป็นตัวรองรับหลักที่ใช้ในปฏิกริยาการเปลี่ยนรูป. ในส่วนของตัวส่งเสริมนั้น จะใช้ธาตุโลหะ alkaline earth เช่น แมกนีเซียมและโลหะ alkaline เช่น โพแทสเซียม. โดยแมกนีเซียมจะช่วยเพิ่มเสถียรภาพให้แก่ นิกเกิล, ส่วนโพแทสเซียมจะทำให้ตัวรองรับมีค่าความเป็นกรดที่เป็นกลางขึ้น ซึ่งช่วยลดการเกิด coke ที่พื้นผิวลงและยังช่วยเพิ่มความว่องไวของปฏิกริยา.

2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

ในโครงการวิจัยนี้ ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วน, คือ ส่วนที่หนึ่งการเตรียมสารเร่งปฏิกิริยา, ส่วนที่สองการทดลองกลั่นในระดับห้องปฏิบัติการขนาด 300 มิลลิลิตร และส่วนที่สามเป็นการทดลองกลั่นในระดับนำทางขนาด 20 ลิตร. รายละเอียดของการทดลองประกอบไปด้วย การวิเคราะห์คุณสมบัติเบื้องต้นของน้ำมันดินก่อนการกลั่น และคุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิน เช่น การวิเคราะห์โดยละเอียด (ultimate analysis), ค่าความร้อน (heating value), สารที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันดิน และจุดเดือด.

2.1 การเตรียมสารเร่งปฏิกิริยา

1. เตรียมสารละลาย 1 โมลาร์ของสารเร่งปฏิกิริยาโลหะประกอบด้วย FeSO_4 , NiCl_2 , CoCl_2 , และ MoO_3 .
2. ผสม 5 กรัมของ Al_2O_3 กับ 5, 10, 15 และ 20 มิลลิลิตรของสารละลาย 1 โมลาร์ ของสารเร่งปฏิกิริยาโลหะ.
3. นำส่วนผสมจากข้อ 2, ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100°C . เป็นเวลา 12 ชั่วโมงโดยประมาณ.
4. นำส่วนผสมจากข้อ 3, ไปเผาที่อุณหภูมิ 400°C . เป็นเวลา 30 นาที, แล้วทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง, ก่อนนำไปใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยา.



รูปที่ 2.1. ตู้อบ.



รูปที่ 2.2. เตาเผา.



รูปที่ 2.3. เตาเผาอุณหภูมิสูง.

2.2 การทดลองกลั่นในระดับห้องปฏิบัติการ

2.2.1 ขั้นตอนในการกลั่นแบบลำดับส่วน

ติดตั้งเครื่องมือดังในรูปที่ 2.4 และดำเนินการทดลอง ดังนี้:

1. รินน้ำมันดินใส่ในขวดกลั่นประมาณ $\frac{1}{2}$ ถึง $\frac{2}{3}$ ของขวดกลั่น
2. ใส่เศษกระเบื้อง 3-4 ชิ้น เพื่อป้องกันการประทุหรือทำให้ของเหลวเดือดอย่างสม่ำเสมอ
3. ให้ความร้อนให้เหมาะสมเมื่อของเหลวเริ่มเดือด
5. เมื่อปรับอัตราการกลั่นได้และอุณหภูมิที่หัวกลั่นคงที่แล้ว จึงปรับบันทึกอุณหภูมิที่หัวกลั่น อุณหภูมินี้คือจุดเดือดของของเหลวนั้น
6. เตรียมขวดรองรับของเหลวที่อุณหภูมิต่างๆ
7. ควรวเหลือของเหลวไว้ในขวดประมาณ 2-3 มิลลิลิตร



รูปที่ 2.4. ชุดกลั่นลำดับส่วนแบบอัตโนมัติ.

2.2.2 ขั้นตอนการกลั่นแบบธรรมดา

เมื่อติดตั้งเครื่องมือกลั่น เริ่มทำการกลั่นได้โดยมีขั้นตอนดังนี้.

1. เอาข้อลคที่มีเทอร์โมมิเตอร์เสียบอยู่ออกแล้วเสียบด้วยกรวยก้านยาวแทน รินตัวอย่างน้ำมันดินที่ต้องการกลั่นลงทางกรวยปริมาณ $\frac{1}{2}$ ถึง $\frac{2}{3}$ ของขวดกลั่น. ถ้าใส่ของเหลวน้อยกว่าครึ่งขวด จะทำให้สูญเสียบของเหลวไปบ้างหลังจากกลั่นเสร็จ. เนื่องจาก ในขณะที่ร้อนจะมีไอเต็มขวดกลั่น เมื่อหยุดกลั่น ไอจะควบแน่นเป็นของเหลวอยู่ในขวดกลั่นดั้งเดิม. แต่ถ้าใส่ของเหลวมากเกินไปของเหลวอาจจะเดือดล้นเข้าไปในเครื่องควบแน่นได้.

2. เอากรวยออก ใส่เศษกระดาษกรองลงไป 1-2 ชั้น แล้วเสียบเทอร์โมมิเตอร์กลับที่เดิม โดยจัดตำแหน่งของกระดาษกรองเทอร์โมมิเตอร์ให้เหมาะสม. ใส่เศษกระดาษกรองไปเพื่อป้องกันการประทุเนื่องจากอากาศที่อยู่ในรูปของเศษกระดาษกรองจะช่วยทำให้เกิดฟอง ซึ่งจะช่วยให้ของเหลวร้อนทั่วถึงและเดือดอย่างสม่ำเสมอ. ถ้าของเหลวที่กำลังเดือดถูกทำให้เย็นลงต่ำกว่าจุดเดือด ของเหลวจะไปแทนที่อากาศในรูปของเหลว ทำให้เศษกระดาษกรองเหล่านั้นหมดประสิทธิภาพทันที, ต้องรอให้ของเหลวมีอุณหภูมิลดลงต่ำกว่าจุดเดือดมากๆ ก่อนถึงจะเติมเศษกระดาษกรองไปอีก. ถ้าใส่เศษกระดาษกรองขณะที่ของเหลวร้อนจัดหรือกำลังเดือด อาจทำให้ของเหลวเดือดพุ่งขึ้นมาล้นขวดกลั่นได้.

3. เริ่มให้ความร้อนแก่ของเหลวในขวดกลั่นที่อุณหภูมิ 150°C . แล้วปรับเพิ่มเป็น 200°C . ถึง 250°C ., 300°C ., 310°C ., 320°C . และ 330°C ., ตามลำดับ.

4. เมื่อปรับอัตราการกลั่นได้และอุณหภูมิที่หัวกลั่นคงที่แล้ว จึงบันทึกอุณหภูมิที่หัวกลั่น, อุณหภูมินี้คือจุดเดือดของของเหลว.

5. ควรเหลือของเหลวในขวดกลั่นไว้ 2-3 มล. ถ้ากลั่นจนขวดกลั่นแห้ง จะไม่มีของเหลวที่จะรับความร้อนไปใช้ในการระเหย จะทำให้ขวดกลั่นร้อนจัดจนเกินไป. นอกจากนี้ ของเหลวบางชนิด เช่น อัลคีนและอีเทอร์อาจมีเปอร์ออกไซด์ผสมอยู่ด้วย. เมื่อกลั่นจนเหลือแต่เปอร์ออกไซด์ที่เข้มข้นมาก อาจเกิดการระเบิดได้ (รูปที่ 2.5-2.13).



รูปที่ 2.5. เเทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิ.



รูปที่ 2.6. เตาสำหรับกั้นแบบธรรมดา.



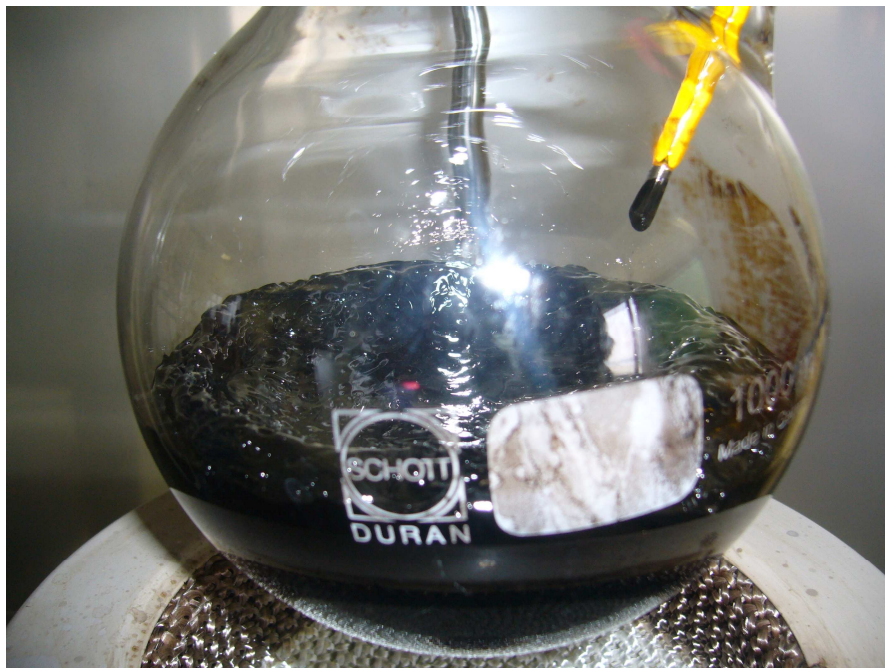
รูปที่ 2.7. ขวดก้นกลมหรือขวดกลั่น.



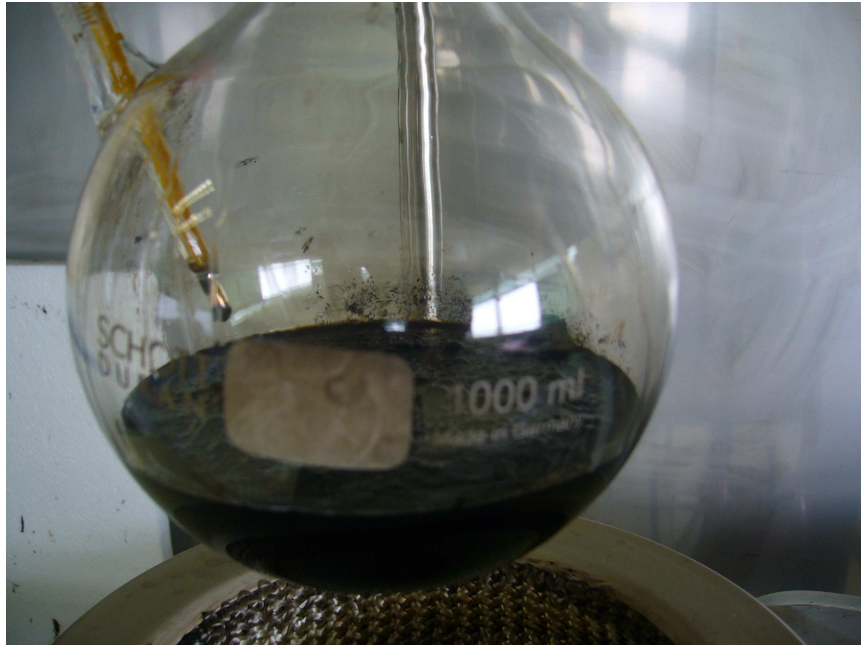
รูปที่ 2.8. อุปกรณ์ควบแน่น.



รูปที่ 2.9. ชุดอุปกรณ์การกลั่นแบบธรรมดาในระดับห้องปฏิบัติการ.



รูปที่ 2.10. ลักษณะของน้ำมันดินที่โด้ก.



รูปที่ 2.11. ลักษณะของน้ำมันดินที่ยังไม่โคลิก.



รูปที่ 2.12. เครื่องวิเคราะห์ค่าความร้อน.



รูปที่ 2.13. เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างของสาร.

2.3 การทดลองกลั่นในระดับนำทาง

เนื่องจากในน้ำมันดินประกอบไปด้วยโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนหลายชนิด มีคุณสมบัติทางเคมีและจุดเดือดที่แตกต่างกัน, โมเลกุลที่มีจุดเดือดต่ำกว่าจะแยกออกมาก่อน โดยการให้ความร้อนแก่น้ำมันดินที่อุณหภูมิ 330°C. โมเลกุลที่มีจุดเดือดต่ำกว่า 330°C. จะกลายเป็นไอลอยขึ้นตามท่อสูง. ไอดังกล่าวถูกทำให้ควบแน่นในระหว่างที่ลอยตัวขึ้นแล้วกลายเป็นผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิง. ส่วนสิ่งที่เหลือที่ไม่ละลายคือน้ำมันดินที่มีจุดเดือดสูงกว่า 330°C. ซึ่งจะไม่กลั่นตัวออกมาและจะกลายเป็นถ่านในที่สุด.

2.3.1 การออกแบบหอกลั่น

เนื่องจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนส่วนใหญ่ในน้ำมันดินมีจุดเดือดสูงหรือเป็นน้ำมันหนัก ส่วนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจุดเดือดต่ำหรือส่วนที่เป็นน้ำมันเบาและกลั่นตัวได้มีปริมาณประมาณร้อยละ 30 ของน้ำมันดิน. ดังนั้น การการออกแบบหอกลั่นจึงแตกต่างไปจากการกลั่นน้ำมันดิบทั่วไป ซึ่งได้ออกแบบเป็นการกลั่นแบบธรรมดา, เพื่อแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคุณสมบัติเป็นน้ำมันเบาออกมาจากส่วนประกอบของน้ำมันดิน และให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน.

การออกแบบเบื้องต้น

สารตั้งต้น (น้ำมันดิน) ร้อยละ 100 กลั่นแบบธรรมดา โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 330°C. ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามส่วน, ส่วนที่ 1, น้ำมันเชื้อเพลิงร้อยละ 30; ส่วนที่ 2, น้ำส้มควันไม้ร้อยละ 20 และส่วนที่ 3, กากน้ำมันดินหนักร้อยละ 50.

ดังนั้น ในน้ำมันดินมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจุดเดือดต่ำกว่า 330°C. หรือน้ำมันเชื้อเพลิงจากการกลั่น ปริมาตรร้อยละ 30.

ต้องการสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหรือน้ำมันเชื้อเพลิงจากการกลั่นปริมาณ 6 ลิตรต่อชั่วโมง, ดังนั้น ต้องกลั่นน้ำมันดิน 20 ลิตรต่อชั่วโมง.

หาปริมาณความร้อนที่ใช้ในการกลั่นน้ำมันดิน

ในกรณีนี้ น้ำมันดินเปลี่ยนสถานะโดยอุณหภูมิเปลี่ยน.

$$\text{ดังนั้น } Q = msT$$

เมื่อ Q คือปริมาณความร้อนที่น้ำมันดินได้รับ; kJ

m คือมวลของน้ำมันดิน; กก.

s คือความจุความร้อนจำเพาะของน้ำมันดิน; kJ/kgK

T คืออุณหภูมิที่ใช้ให้ความร้อนแก่น้ำมันดิน; K

ค่าความจุความร้อนจำเพาะของน้ำมันดิน = 1.47 kJ/kg.K

ปริมาตรของน้ำมันดิน = 0.02 m³

ความหนาแน่นของน้ำมันดิน = 1,187 kg/m³

เพราะฉะนั้น ปริมาณความร้อนที่น้ำมันดินได้รับ,

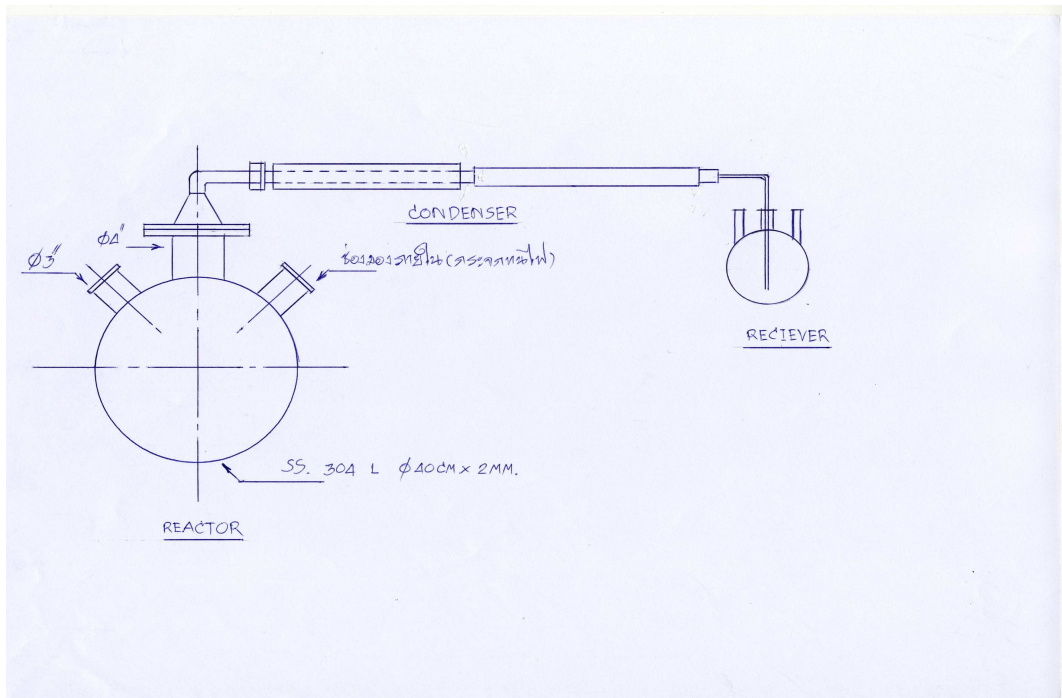
$$\begin{aligned} Q &= 0.02 \text{ m}^3 \times 1,187 \text{ kg/m}^3 \times 1.47 \text{ kJ/kg.K} \times 330 \text{ g} \\ &= 11,516.27 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณไอน้ำที่ต้องใช้} &= 11,516.27 \text{ kJ} / 2,706 \text{ kJ/kg ที่ } 120^\circ\text{C, } 2 \text{ bar} \\ &= 4.26 \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\text{เมื่อ } = 943 \text{ kg/m}^3$$

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้นปริมาณไอน้ำที่ต้องใช้} &= 4.26 \text{ kg} / 943 \text{ kg/m}^3 \\ &= 4,493 \text{ cm}^3/\text{hr} \end{aligned}$$

	= 4.5 liter/ hr
หม้อต้มปริมาตร	= 40,000 cm ³
รัศมี	= 20.58 cm
เส้นผ่าศูนย์กลาง	= 41.16 cm



รูปที่ 2.14. ชุดกลั่นน้ำมันดินขนาดนำทาง.

2.3.2 ขั้นตอนในการกลั่น

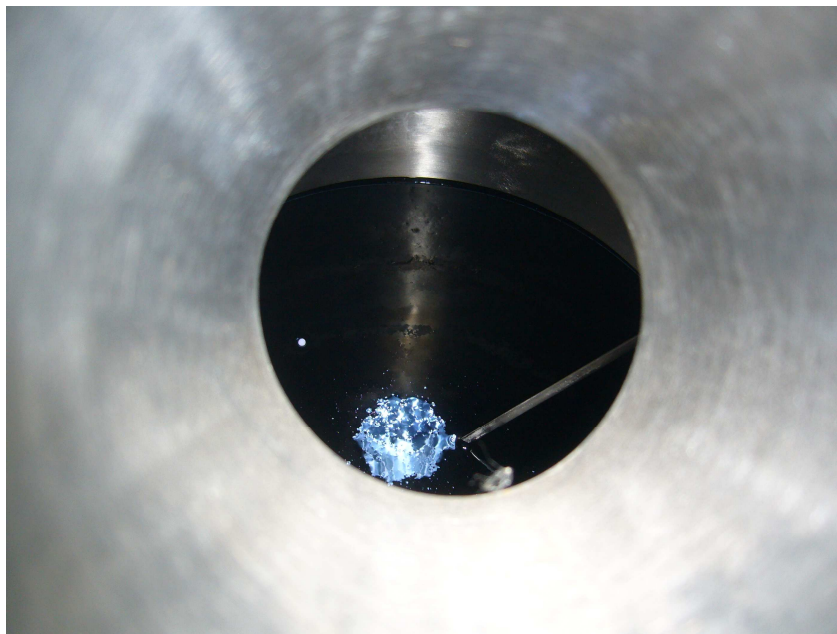
1. ชั่งน้ำมันดินในถังกลั่น, ใส่ลูกแก้วและสารเร่งปฏิกิริยา, แล้วติดตั้งเครื่องมือดังในรูปที่ 2.15.
2. ให้ความร้อนโดยใช้แก๊ส จนกระทั่งความร้อนของของเหลวกลั่นเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เป็น 100-250°ซ. และ 250-330°ซ.
3. เก็บตัวอย่างของน้ำมันเชื้อเพลิงที่กลั่นได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ.
4. วิเคราะห์สารที่เป็นองค์ประกอบ, ค่าความร้อน และจุดติดไฟ (รูปที่ 2.15-2.24).



รูปที่ 2.15. การติดตั้งอุปกรณ์เครื่องกลั่นในระดับนำทาง.



รูปที่ 2.16. การติดตั้งอุปกรณ์วัดอุณหภูมิ.



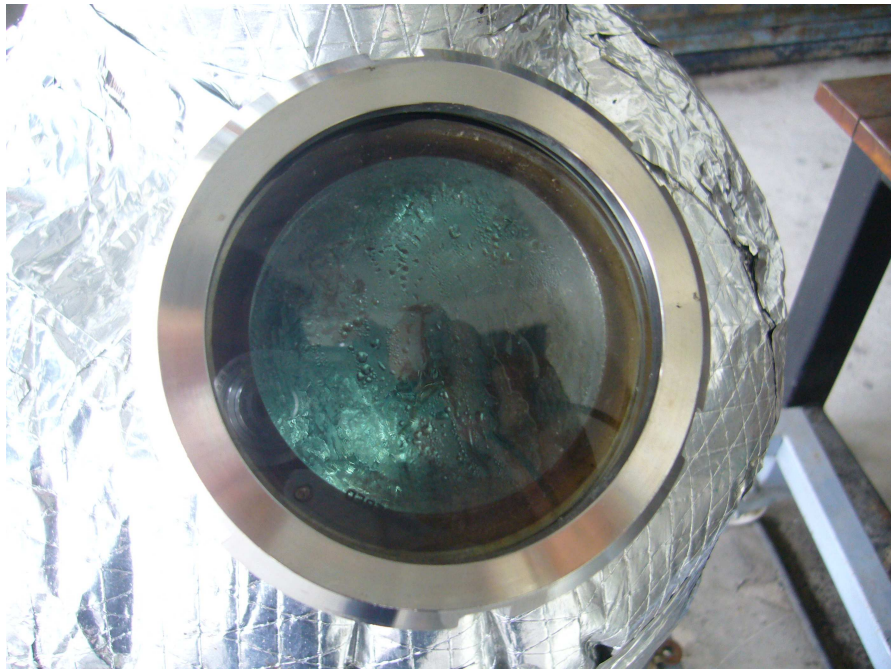
รูปที่ 2.17. น้ำมันดินก่อนกลั่นแยก.



รูปที่ 2.18. น้ำมันดินหลังกลั่นแยก.



รูปที่ 2.19. อุปกรณ์วัดอุณหภูมิของชุดกลั่นแยกน้ำมันดิน.



รูปที่ 2.20. อุปกรณ์ให้ความร้อนของชุดกลั่นแยกน้ำมันดิน.



รูปที่ 2.21. ช่องดู.



รูปที่ 2.22. อุปกรณ์วัดปริมาณแก๊ส.



รูปที่ 2.23. น้ำมันเชื้อเพลิงหลังจากกลั่นแยก.

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติเบื้องต้นของน้ำมันดิน

น้ำมันดินจากกระบวนการผลิตแก๊สรี้อน (gasification) โดยใช้ไม้อยูคาลิปตัสและไม้เบญจพรรณเป็นเชื้อเพลิง, น้ำมันดินเหล่านี้ได้ถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติเบื้องต้นก่อนนำมากลั่นแยกเป็นเชื้อเพลิง ดังนี้:

1. วิเคราะห์ค่าความร้อนของน้ำมันดิน โดยใช้เครื่อง Parr 6300 calorimete. ผลการวิเคราะห์ ดังแสดงในตารางที่ 3.1.

ตารางที่ 3.1. ค่าความร้อนในตัวอย่างน้ำมันดิน

ตัวอย่าง	ค่าความร้อน (กิโลแคลอรี /กก.)
น้ำมันดินจาก ไม้เบญจพรรณ	5694.27
น้ำมันดินจาก ไม้ยูคาลิปตัส	5605.83

2. วิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันดิน โดยใช้เครื่อง TruSpec CHN เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุคาร์บอน, ไฮโดรเจน, ไนโตรเจน และออกซิเจน, และวิเคราะห์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีในน้ำมันดิน. ผลการวิเคราะห์ ดังแสดงในตารางที่ 3.2 และ 3.3.

ตารางที่ 3.2. ปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันดิน

ตัวอย่าง	คาร์บอน (%)	ไฮโดรเจน (%)	ไนโตรเจน (%)	ออกซิเจน (%)
น้ำมันดินจาก ไม้เบญจพรรณ	59.45	6.86	0.016	33.674
น้ำมันดินจาก ไม้ยูคาลิปตัส	54.995	7.3752	0.08062	37.5439

ตารางที่ 3.3. จุดเดือดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันดิน

Tar composition	boiling point (°C)
Acenaphthalene	280
Acenaphene	279
Fluorene	295
Phenanthrene	340
Fluoranthene	375
Anthracene	340
Pyrene	404
Benz(a) anthracene	438
Chrysene	448

3.2 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดินในระดับห้องปฏิบัติการ

3.2.1 ผลการกลั่นลำดับส่วน

ได้ทดลองกลั่นลำดับส่วน ที่อุณหภูมิ 35-175°C. โดยใช้ชุดกลั่นแบบลำดับส่วน เพื่อหาอุณหภูมิที่มีผลต่ออัตราการกลั่นของน้ำมันดิน. ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.4 และที่อุณหภูมิสูงกว่า 175°C. ไอของน้ำมันดินจะไม่สามารถลอยตัวผ่านหอกลั่นลำดับส่วนออกมาได้ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่กลั่นได้จากการกลั่นนี้ไม่ติดไฟ เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้มีน้ำเป็นองค์ประกอบและมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนน้อย. ดังนั้น การกลั่นลำดับส่วนจึงไม่เหมาะสมกับการใช้ในการกลั่นน้ำมันดิน.

ตารางที่ 3.4. ปริมาณของไฮโดรเจนและคาร์บอนในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่กลั่นได้จากการกลั่น

อุณหภูมิ (°C.)	H (%)	C (%)	Yield (%)
88-100	10.715	10.507	20
101-120	9.444	25.518	8
121-175	8.160	54.349	6.9
250-310	10.787	11.076	4.6
น้ำมันดินส่วนที่ไม่ระเหย	7.001	59.702	61.5

3.2.2 ผลการกลั่นแบบธรรมดา

ได้ทดลองใช้ Glass bead, Hardened Steel และ Agate เป็นวัสดุป้องกันการประทุ และเป็นตัวทำให้ความร้อนถ่ายเทผ่านของเหลวอย่างสม่ำเสมอ, และอุณหภูมิ, ซึ่งเป็นตัวแปรที่มีผลต่อจุดเดือดของการกลั่นแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมันดิน. ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.5, สรุปได้ว่า การใช้วัสดุทั้ง 3 ชนิดเพื่อช่วยในการถ่ายเทความร้อนของน้ำมันดิน มีผลต่อการกลั่นตัวของน้ำมันเชื้อเพลิงให้ผลใกล้เคียงกัน.

ตารางที่ 3.5. ผลของ Glass bead, Hardened Steel และ Agate ที่มีต่อการกลั่นน้ำมันดินที่อุณหภูมิ 250-310 °ซ.

คุณสมบัติ	ตัวแปร		
	Glass bead	Hardened Steel	Agate
ร้อยละของคาร์บอน, % C	61.17	60.96	57.88
ร้อยละของไฮโดรเจน, %H	8.03	8.20	8.32
C/ H ratio	7.62	7.4	6.9
HHV, kcal/kg	6,100	6,000	6,000
Yield, %	28	25	25

จากผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.5 ได้เลือก Glass bead เป็นตัวกลางถ่ายเทความร้อนในน้ำมันดินและเป็นวัสดุป้องกันการประทุในระหว่างการกลั่น ที่อุณหภูมิ 250-310 °ซ. โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ FeSO_4 , NiCl_2 , CoCl_2 และ ZSM-5, ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.6.

ตารางที่ 3.6. ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกลั่นน้ำมันดิน

คุณสมบัติ	ตัวเร่งปฏิกิริยา				
	Non	FeSO_4	NiCl_2	CoCl_2	ZSM-5
Flash point, °C	48	44	42	42	46
HHV, kcal/kg	6000	6000	6400	6100	6550
C/ H ratio	7.25	7.29	7.56	7.42	7.72
Yield, %	28	32	30	43	31

3.3 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดินในระดับนำทาง

ได้เลือกใช้ NiCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อกลั่นแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนออกจากน้ำมันดิน. ผลการทดลอง พบว่า น้ำมันหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการกลั่นมีค่าความร้อน 7,000-7,100 กิโลแคลอรี/กก., มีปริมาณคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบร้อยละ 60 และ 8, ตามลำดับ, อัตราส่วนคาร์บอนต่อไฮโดรเจนเท่ากับ 7.5.

3.4 วิจารณ์ผลการทดลอง

3.4.1 การกลั่นลำดับส่วน

เนื่องจากน้ำมันดินเป็นของเหลวข้นและมีความหนืดสูงถึง 4,750 cP และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมันดินมีจุดเดือดสูงในช่วง 280-448 °C. ดังแสดงในตารางที่ 3.3. จากผลการทดลองในตารางที่ 3.4 พบว่า สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่กลั่นออกมาได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิมีปริมาณน้อยมากมีประมาณร้อยละ 4 เท่านั้นที่ติดไฟ, ส่วนที่เหลือร้อยละ 96 ไม่ติดไฟ, ซึ่งไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้. แสดงให้เห็นว่า สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมันดินนอกจากมีจุดเดือดสูงแล้ว ยังมีความดันไอต่ำ. ดังนั้น การกลั่นแยกแบบลำดับส่วนจึงไม่เหมาะสมต่อการกลั่นแยกน้ำมันดิน ซึ่งต้องเปลี่ยนไปเป็นวิธีการกลั่นแบบธรรมดา.

3.4.2 การกลั่นแบบธรรมดา

เนื่องจากคุณสมบัติเบื้องต้นของน้ำมันดิน มีลักษณะเป็นของเหลวที่มีความหนืดสูงมาก, มีจุดเดือดสูง และมีความดันไอต่ำ. ดังนั้น การกลั่นแยกน้ำมันดินจึงได้เป็นเพียงการกลั่นแยกเพื่อให้ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนกลุ่มที่มีจุดเดือดไม่สูงมากกลั่นตัวออกมา และน้ำมันที่ได้จากการกลั่นมีความหนืดไม่สูงมาก, สามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นเชื้อเพลิงและใช้งานได้สะดวกขึ้น.

3.4.3 การกลั่นในระดับนำทาง

เนื่องจากคุณสมบัติเบื้องต้นของน้ำมันดิน มีลักษณะเป็นของเหลวที่มีความหนืดสูงมาก, มีจุดเดือดสูง และมีความดันไอต่ำ. ดังนั้น การถ่ายเทความร้อนให้กับน้ำมันดินต้องใช้วัสดุเพื่อให้เกิดการถ่ายความร้อนในน้ำมันดินอย่างสม่ำเสมอ. หากควบคุมอุณหภูมิไม่ได้จะทำให้ได้น้ำมันเชื้อเพลิงหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่กลั่นตัวออกมาน้อย. ส่วนน้ำมันที่เหลือจะไหม้เป็นถ่านหรือเรียกว่า การโค้กของน้ำมันดิน.

3.5 สมดุลพลังงานและสมดุลมวล

สมดุลพลังงาน

ความร้อนเข้า = 0.300 kWh

ความร้อนออก = 6500 kcal/kg = 7.58 kWh heat out / heat in = 25.3 (with catalyst)

ความร้อนออก = 6000 kcal/kg = 7.00 kWh heat out / heat in = 23.3 (without catalyst)

ความร้อน 300 วัตต์ต่อชั่วโมง ที่ใช้เพื่อกลั่นแยกน้ำมันดิน ได้น้ำมันเชื้อเพลิง 6,500 กิโลแคลอรี/กก. หรือความร้อนเข้าต่อความร้อนออกเท่ากับ 25.3.

สมดุลมวล

มวลเข้า = 100 %

มวลออก = fuel-oil 40 % + น้ำส้มควันไม้ 20 % + กากน้ำมันดิน 40 % (with catalyst)

= fuel-oil 30 % + น้ำส้มควันไม้ 20 % + กากน้ำมันดิน 50 % (without catalyst)

4. สรุปผลการทดลอง

น้ำมันดินเป็นของเหลวข้นและมีความหนืดสูง 4,750 cP มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวก Acenaphthalene, Acenaphene, Fluorene, และ Phenanthrene, ที่มีจุดเดือดในช่วง 280-340°C. ดังนั้น พบว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่กลั่นออกมาได้ในช่วงอุณหภูมินี้มีอยู่ประมาณร้อยละ 30-40 ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ทั้งหมดในน้ำมันดิน. จากการกลั่นแบบลำดับส่วน พบว่า ที่อุณหภูมิดังกล่าว สารประกอบไฮโดรคาร์บอนกลั่นแยกออกมาได้น้อยมากเพียงร้อยละ 4 เท่านั้น, แสดงว่า สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันดินนอกจากมีจุดเดือดสูงแล้วยังมีความดันไอต่ำ จึงไม่สามารถกลั่นแยกออกมาได้, ต้องเปลี่ยนเป็นการกลั่นแบบธรรมดา, เพื่อให้ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนกลุ่มที่มีจุดเดือดไม่สูงมาก, สามารถกลั่นตัวได้ที่ความดันบรรยากาศ, และน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้มีความหนืดต่ำลง และสามารถนำไปใช้เชื้อเพลิงได้. จากการทดลองกลั่นแบบธรรมดา ในห้องปฏิบัติการ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะประกอบด้วย NiCl_2 , FeSO_4 , CoCl_2 เตรียมบนตัวรองรับ Al_2O_3 ซึ่งมีพื้นที่ผิว $350 \text{ m}^2/\text{g}$ และ ZSM-5 เตรียมจากอะลูมิเนียมซิลิเกต, ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า CoCl_2 เป็นตัวเร่งที่สามารถเปลี่ยนน้ำมันดินเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้ถึงร้อยละ 43, ในขณะที่ NiCl_2 , FeSO_4 และ ZSM-5 สามารถเปลี่ยนน้ำมันดินเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้ร้อยละ 30. แต่ในขณะเดียวกันหากใช้ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าความร้อนของน้ำมันเชื้อเพลิง 6,500 kcal/kg. ส่วน NiCl_2 จะให้ค่าความร้อนของน้ำมันเชื้อเพลิง 6,400 kcal/kg. ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ จะให้ค่าความร้อนของน้ำมันเชื้อเพลิง 6,000 kcal/kg. เมื่อขยายขนาดการกลั่นออกเป็นขนาดนำทาง โดยใช้ NiCl_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ค่าความร้อนสูงถึง 7,000 kcal/kg, ซึ่งเหมาะสมที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ที่มีความเร็วรอบต่ำ.

5. ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากน้ำมันดินประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวก Heterocyclic aromatic ที่เกิดจากการกลั่นสลายชีวมวล, ซึ่งค่าความร้อนของน้ำมันดินในแต่ละช่วงของการกลั่นสลายชีวมวลจะให้ค่าความร้อนออกมาแตกต่างกัน. เช่นที่อุณหภูมิ 673-923 K จะมีคุณสมบัติทางความร้อนของน้ำมันดินจะใกล้เคียงกับไม้ มีค่าความร้อนสูงประมาณ 22 ถึง 26 เมกะจูล/กก. และน้ำมันดินที่เกิดจากการกลั่นสลายชีวมวลที่อุณหภูมิ 973-1273 K จะมีค่าความร้อนใกล้เคียงกับกลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีค่าความร้อนสูงถึง 40 เมกะจูล/กก. เนื่องจากลักษณะของน้ำมันดินเป็นของเหลวข้น, มีความหนืดสูง, สีน้ำตาลเข้ม, และติดไฟยาก ดังนั้น เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งาน จึงต้องนำน้ำมันดินมากลั่น เพื่อแยกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจุดเดือดและความหนืดต่ำออกมา, น้ำมันเชื้อเพลิงที่กลั่นแยกออกมาได้ในขนาดนำทางมีค่าความร้อนสูง 7,000 กิโลแคลอรี/กก. ซึ่งเหมาะสมกับการนำไปใช้ในเครื่องยนต์ที่มีความเร็วรอบต่ำ. นอกจากนี้ หากต้องการนำไปใช้กับเครื่องยนต์ที่มีความเร็วรอบสูง ควรมีการศึกษาการนำเอาน้ำมันเชื้อเพลิงที่กลั่นได้จากน้ำมันดินไปผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนต่างๆ. หากน้ำมันผสมมีคุณสมบัติทางเคมีและทางกลใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ซึ่งหมายความว่า เราจะสามารถลดการใช้ น้ำมันดีเซลได้เท่ากับจำนวนน้ำมันเชื้อเพลิงที่กลั่นแยกจากน้ำมันดิน ซึ่งเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมทั่วไปและเครื่องยนต์ทางการเกษตรที่ใช้เครื่องยนต์ความเร็วรอบต่ำ.

6. เอกสารอ้างอิง

- Anna P., Sylwester K. and Wlodzimierz B., 2006. Effect of operation conditions on tar and gas composition in high temperature air /steam gasification (HTAG) of plastic containing waste, *Fuel processing technology*, **68**, pp. 160-170.
- Chunshan, L., and Kenzi, S., 2008. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview”, *Renewable and Sustainable Reviews*, Models RSER-525; No of Pages 11.
- Hongmei Z. and Jun W., 2007. Oil From biomass corncob tar as a fuel, *Energy Conversion & Management*, **48**, pp. 1,751-1,757.
- Jun, H., and Heejoon, K., 2008. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis : An overview, *Renewable and Sustainable Reviews*. **12**, pp. 397-416.
- Nikolas, D., Jose A. L. and Graham, J. H., 2009. Green catalysis with alternative feedstocks, *Top Catal*, **52**, pp. 258-268.
- Serdar, Y., 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion & Management*, **45**, pp. 651-671.
- Takeo, K., Tomohisa, M., Jin, N., Shigeru, K., Kado, O., Toshihiro, M., Shuichi, N., Kimio, K., and Keiichi, T., 2006. Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass, *Applied Catalysis B : Environmental*, **68**, pp.160-170.