

แบบสรุปโครงการวิจัย

สัญญาเลขที่	RDG5050036
ชื่อโครงการ	การผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียของโรงงานหีบน้ำมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์
หัวหน้าโครงการ	รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง
หน่วยงาน	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โทรศัพท์	66-2739-2418 ต่อ 169 หรือ 3
โทรสาร	66-2739-2418 ต่อ 169 หรือ 4
อีเมล	knduangk@kmitl.ac.th, dnananong@hotmail.com

ความสำคัญ / ความเป็นมา

ความต้องการพลังงานที่เพิ่มขึ้นและราคาน้ำมันดิบที่มีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้ทั่วโลกต่างพยายามหาพลังงานหมุนเวียนชนิดใหม่ วัสดุชีวมวลนับเป็นทางเลือกที่เหมาะสมสำหรับประเทศไทยรัฐบาลจึงมีนโยบายส่งเสริมและพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยตั้งเป้าไว้ที่ 722 ล้านลิตรต่อปีในปี 2554 และ 6,788 ล้านลิตรต่อปีในปี 2572 จึงต้องขยายพื้นที่ปลูกปาล์มน้ำมัน ขยายกำลังการผลิตของโรงงานหีบน้ำมันปาล์มที่มีอยู่ในปัจจุบัน รวมถึงสร้างโรงงานหีบน้ำมันปาล์มใหม่เพิ่มอีกจำนวนมาก กระบวนการหีบน้ำมันปาล์มต้องใช้น้ำปริมาณมากทำให้มีน้ำเสียออกจากการผลิตมากถึง 1.5 ตันต่อตันทะลายปาล์มสด (ประมาณ 5-7.5 ตันต่อตันน้ำมันปาล์มดิบ) จึงคาดว่าในอนาคตจะมีน้ำเสียเกินขีดความสามารถของระบบบำบัดที่ใช้ในปัจจุบัน และน้ำเสียที่ไม่ได้รับการบำบัดจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างรุนแรง เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปัญหาดังกล่าวจึงต้องพัฒนาเทคโนโลยีทางเลือกที่สามารถร่นระยะเวลาที่ใช้ในการบำบัด ให้มูลค่าเพิ่มในการบำบัด และคุ้มค่าในการลงทุน

โรงงานหีบน้ำมันปาล์มส่วนใหญ่ใช้บ่อกักในการบำบัดน้ำเสียด้วยวิธีทางชีวภาพ บางโรงงานเริ่มหันมาใช้การหมักภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนที่สามารถผลิตก๊าซชีวภาพและนำไปใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าได้ อย่างไรก็ตามการหมักมีข้อเสียหลายประการ เช่น ต้องใช้เวลาในการเปลี่ยนน้ำเสียเป็นผลิตภัณฑ์นาน (ประมาณ 10-20 วัน) ทำให้หน่วยบำบัดน้ำเสียมีขนาดใหญ่ ใช้พื้นที่กว้าง ต้องนำกากจากการบำบัดไปบำบัดอีกต่อหนึ่ง และมีการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก (มีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์) ออกสู่บรรยากาศเนื่องจากไม่สามารถรวบรวมก๊าซที่เกิดขึ้นได้ทั้งหมด

น้ำเสียจากโรงงานหีบน้ำมันปาล์มมีค่า COD และ BOD สูงถึง 50,000-80,000 และ 25,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ อุณหภูมิสูงประมาณ 80-90°C เมื่อพิจารณาองค์ประกอบพบว่ามีไขมัน 0.6-0.7%, ของแข็ง 4-5% และมีน้ำมากถึง 95-96% ซึ่งทั้งไขมันและของแข็งล้วนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนรวมอยู่ด้วย จึงน่าจะสามารถนำกลับมาในรูปของสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่มได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คณะผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะนำเทคโนโลยีการเร่งปฏิกิริยามาใช้ในการบำบัดและเปลี่ยนองค์ประกอบในน้ำเสียให้กลายเป็นสารเคมีที่มีมูลค่าสูง

การแปรรูปกากของเสียจากโรงงานบำบัดน้ำเสียที่มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นองค์ประกอบทำได้หลายวิธี เช่น การเปลี่ยนเป็นแก๊สด้วยความร้อน (gasification) และการเปลี่ยนเป็นของเหลวภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจน (liquefaction) ซึ่งทั้งสองกระบวนการเกิดภายใต้สภาวะและได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน สำหรับการเปลี่ยนเป็นแก๊สด้วยความร้อนเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 1000°C ได้แก๊สเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ของแข็งเป็นผลิตภัณฑ์รอง การเปลี่ยนเป็นของเหลวภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 500°C ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นของเหลวและมีแก๊สกับของแข็งเป็นผลิตภัณฑ์รอง งานวิจัยนี้เลือกที่จะนำกระบวนการเปลี่ยนเป็นของเหลวภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนมา

เปลี่ยนจากน้ำเสียเป็นของเหลวก่อน แล้วจึงนำของเหลวที่ได้ไปทำปฏิกิริยาต่อเพื่อนำกลับสารเคมีมูลค่าสูง ได้แก่ เมทานอล อะซีโตน กรดอะซิติก เอ็ม-เครซอล และฟีนอล โดยพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์เป็นหลัก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้คงทนภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาที่มีน้ำมาก และสามารถผลิตสารคีโตนจากของเหลวที่ได้จากการปรับสภาพกากของเสียโรงงานบำบัดน้ำเสียชุมชนภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มัล และสามารถนำกลับเมทานอล ฟีนอล อะซีโตนจากน้ำมันชีวภาพที่ได้จากการไพโรไลซิสกะลาปาล์มได้

งานวิจัยนี้ทำขึ้นเพื่อหาแนวทางและออกแบบกระบวนการในการนำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์มโดยนำเทคโนโลยีการเร่งปฏิกิริยาเชิงวิวิธพันธ์ซึ่งเป็นแนวทางใหม่มาใช้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งมีทางเลือกในการใช้ประโยชน์มากกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหมักภายใต้สภาวะไร้อากาศที่เป็นแก๊ส

วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากน้ำเสียของกระบวนการหีบน้ำมันปาล์ม
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. เพื่อออกแบบกระบวนการผลิตคีโตนจากน้ำเสียให้มีประสิทธิภาพในระดับห้องปฏิบัติการ
4. สร้างเครื่องต้นแบบและทดสอบประสิทธิภาพของกระบวนการโดยรวม

ผลการวิจัย

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เซอร์โคเนีย-เหล็กออกไซด์ที่สามารถผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียของการหีบน้ำมันปาล์ม
2. เทคโนโลยีในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียของการหีบน้ำมันปาล์ม
3. กระบวนการที่ใช้ผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียของการหีบน้ำมันปาล์ม
4. เครื่องต้นแบบที่สามารถกำจัดน้ำเสียได้ 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง
5. บทความวิจัยเผยแพร่ในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ 3 ฉบับ

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

มีการเผยแพร่ในงานประชุมวิชาการ แต่ยังไม่มีการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

หน่วยงานที่นำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์และใช้ประโยชน์ในด้านไหน

นักวิจัย และนักศึกษาในหน่วยงาน มีความเข้าใจเกี่ยวกับกระบวนการนำกลับสารเคมีจากน้ำเสียจากโรงงานหีบน้ำมันปาล์มและการเร่งปฏิกิริยามากขึ้น

การประชาสัมพันธ์

สิ่งพิมพ์ทางวิชาการ

1. Ratanaporn Yuangsawad, Walairat Suksamai and Duangkamol Na-Ranong "Catalytic decomposition of model compounds over zirconia supporting iron oxide catalyst" *15th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE) in Conjunction with the 22nd Symposium of Malaysian Chemical Engineers (SOMChE) Innovations for Sustainable for Sustainable Future*, Malaysia, 2008, 779-785.
2. Ratanaporn Yuangsawad, Walairat Suksamai and Duangkamol Na-Ranong "The Possibility of the Useful Chemicals Production from Sewage Sludge Derived Oil" *Proceedings of The 2nd Thammasat University International Conference on Chemical, Environmental and Energy Engineering*, Bangkok, 2009, 248-249.
3. ต้นฉบับบทความวิจัยเรื่อง "Catalytic Upgrading of Bio-Oil Derived from Palm Oil Mill Effluent" To be submitted to *17th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE2010)*

Abstract

The new approach for producing useful chemicals (i.e. methanol, acetone, acetic acid, phenol and m-cresol) from palm oil mill effluent has been proposed in this study. The liquid waste before entering a decantor was used as raw material. It was firstly separated to a solid cake and liquid. The obtained solid cake was dried and pyrolysed to produce bio-oil. The pyrolysed oil was subsequently reacted with the filtrated liquid to recover the target useful chemicals. Since the bio-oil had two phases (aqueous and oil), the reaction tests with a zirconia-iron oxide were performed separately to determine the optimal condition for each phase.

The liquid waste before entering the decantor composed of water, oil and suspended solid. It had several large molecular hydrocarbons such as cellulose, hemicelluloses, lignin and fatty acids. From the filtration, the solid cake (18.25 wt%) and liquid (81.75 wt%) were obtained. Pyrolysis of the solid cake gave solid (34.5%wt), liquid (44.8 wt%) and gas (20.7 wt%) products. The obtained pyrolysed liquid had aqueous- and oil phase 66.7 wt% and 33.3 wt%, respectively. The reaction of the aqueous phase over the zirconia-iron oxide under the optimum condition ($T=320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W/F = 2\text{ h}$) produced the liquid containing methanol (0.34 M), acetone (0.41 M) and acetic acid (0.06 M) with the price of 2,153 B/ton of aqueous phase. The reaction of the oil phase over the zirconia-iron oxide under the optimum condition ($T=320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W/F = 6\text{ h}$) produced the liquid containing acetone (0.06 M), phenol (0.08 M) and m-cresol (0.008 M) with the price of 4,117 B/ton of oil phase. The experimental results showed that the catalyst deactivated during the reaction. However, the catalyst regenerated under air at $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ showed the reaction performance similar to the fresh one. To evaluate the performance of the overall process, the reaction of each phase was tested using a pilot scale reactor (capacity = $0.5\text{ L}_{\text{liquid waste}}/\text{h}$). The large pilot scale reactor showed the recovery performance worse than the small experimental reactor. The poorer performance resulted from non-isothermal inside the large pilot scale reactor. The economical analysis based on $0.5\text{ L}_{\text{liquid waste}}/\text{h}$ scale showed that the proposed new process could be profitably operated: capital cost = 8.90 MB and profit = 8.88 MB/year.

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เสนอแนวทางใหม่ในการนำน้ำเสียจากโรงงานหีบน้ำมันปาล์มมาผลิตสารเคมีที่มีประโยชน์ ได้แก่ เมทานอล, อะซีโตน, กรดอะซิติก, ฟีนอล และเอม-เครซอล โดยใช้น้ำเสียจากกระบวนการผลิตก่อนเข้าดีแคนเตอร์ มากรองแยกของแข็งออกจากของเหลว นำของแข็งที่ได้ไปตากแห้งและนำไปไพโรไลซิสเปลี่ยนเป็นน้ำมัน จากนั้นนำน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้ไปทำปฏิกิริยาเชิงเร่งกับของเหลวที่ได้จากการกรองเพื่อนำกลับสารเคมี ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันไพโรไลซิสเมื่อตั้งทิ้งไว้จะแยกเป็นสองชั้น (ส่วนใสและส่วนขุ่น) จึงนำน้ำมันทั้งสองส่วนมาทำปฏิกิริยาแยกกัน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาของน้ำมันแต่ละส่วน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซอร์โคเนีย-เหล็กออกไซด์

น้ำเสียก่อนเข้าดีแคนเตอร์ประกอบด้วย น้ำ, น้ำมัน และของแข็งแขวนลอย มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โมเลกุลใหญ่จำพวกเซลลูโลส, เฮมิเซลลูโลส, ลิกนินและกรดไขมันเป็นองค์ประกอบ เมื่อนำมากรองได้กากของแข็ง (เค้ก) และของเหลวร้อยละ 18.25 และ 81.75 โดยน้ำหนักตามลำดับ การไพโรไลซิสเค้กที่ได้ทำให้ได้ของแข็ง, ของเหลว และแก๊ส ร้อยละ 34.5, 44.8 และ 20.7 โดยน้ำหนักตามลำดับ ทั้งนี้ของเหลวแบ่งเป็นส่วนใสและส่วนขุ่น ร้อยละ 66.7 และ 33.3 โดยน้ำหนักตามลำดับ เมื่อนำน้ำมันส่วนใสมาทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เซอร์โคเนีย-เหล็กออกไซด์พบว่าสภาวะที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบราคาสูงที่สุด (2,153 บาท/ตันน้ำมันส่วนใส) คือ อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนสารตั้งต้น 2 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีเมทานอล (0.34 M), อะซีโตน (0.41 M) และกรดอะซิติก (0.06 M) เป็นองค์ประกอบหลัก เมื่อนำน้ำมันส่วนขุ่นมาทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เซอร์โคเนีย-เหล็กออกไซด์ พบว่าสภาวะที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบราคาสูงที่สุด (4,117 บาท/ตันน้ำมันส่วนขุ่น) คือ อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการป้อนสารตั้งต้น 6 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีอะซีโตน (0.06 M), ฟีนอล (0.08 M) และเอม-เครซอล (0.008 M) เป็นองค์ประกอบหลัก นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพระหว่างการทำปฏิกิริยาแต่สามารถฟื้นฟูสภาพได้โดยการเผาในอากาศที่ 550 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ยังไม่เคยใช้งาน สำหรับการทดลองในระบบที่มีกำลังการผลิตสูงขึ้น (บำบัดน้ำเสียได้ 0.5 ลิตรต่อชม.) ใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดใหญ่พบว่ามีประสิทธิภาพในการนำกลับสารเคมีต่ำกว่าการทดลองที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดใหญ่มีค่าไม่คงที่ การประเมินทางเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น (อ้างอิงประสิทธิภาพของระบบขนาด 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง) ชี้ให้เห็นว่ากระบวนการนี้มีความคุ้มค่าในการดำเนินงาน กล่าวคือ ใช้เงินลงทุนเบื้องต้นประมาณ 8.90 ล้านบาท แต่สามารถทำกำไรได้ประมาณปีละ 8.88 ล้านบาท

เนื้อหางานวิจัย

1. ความสำคัญ / ความจำเป็น

ราคาน้ำมันดิบที่พุ่งสูงต่อเนื่องและแหล่งพลังงานฟอสซิลที่มีจำกัด ทำให้ทั่วโลกตระหนักถึงปัญหาพลังงานที่จะเกิดในอนาคตจึงมีความพยายามศึกษาหาแหล่งพลังงานหมุนเวียนแบบใหม่เพื่อทดแทนพลังงานฟอสซิล วัสดุชีวมวลนับเป็นทางเลือกสำคัญของแหล่งพลังงานหมุนเวียนในอนาคต สำหรับประเทศไทยรัฐบาลมีนโยบายเร่งด่วนในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มโดยมีเป้าหมายที่ 722 ล้านลิตรต่อปีในปี 2554 และ 6,788 ล้านลิตรต่อปีในปี 2572 ซึ่งในการนี้ต้องขยายพื้นที่ปลูกปาล์มน้ำมัน ขยายกำลังการผลิตโรงงานหีบน้ำมันปาล์มที่มีในปัจจุบัน รวมถึงต้องสร้างโรงงานหีบน้ำมันปาล์มใหม่อีกเป็นจำนวนมากในอนาคต

กระบวนการหีบน้ำมันปาล์มต้องใช้น้ำในขั้นตอนต่างๆ ปริมาณมาก [1] ทำให้เกิดน้ำเสียจากการผลิตถึง 1.5 ตันต่อตันทะลายปาล์มสด หรือประมาณ 5-7.5 ตันต่อตันน้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil) จึงคาดว่าในอนาคตจะมีน้ำเสียที่เกิดจากการหีบน้ำมันปาล์มเกินขีดความสามารถของการบำบัดด้วยบ่อกักซึ่งเป็นวิธีที่ใช้ในปัจจุบัน น้ำเสียที่ไม่สามารถบำบัดได้ทันจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเพื่อป้องกันปัญหาที่จะเกิดขึ้นจึงต้องพัฒนาเทคโนโลยีในการกำจัดขึ้นใหม่ให้มีประสิทธิภาพ สามารถทำได้รวดเร็ว และคุ้มค่าต่อการลงทุน

น้ำเสียที่เกิดจากการหีบน้ำมันปาล์มมีสีน้ำตาลเข้ม มีค่า COD และ BOD สูงถึง 50,000-80,000 และ 25,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ตามลำดับ มีอุณหภูมิสูงประมาณ 80-90 องศาเซลเซียส และมีความเป็นกรดสูง (pH ประมาณ 4-5) ทำให้ยากแก่การบำบัดด้วยวิธีทางชีวภาพทั่วไป ปัจจุบันโรงงานหีบน้ำมันปาล์มมักใช้บ่อกักบำบัดน้ำเสียเพราะมีต้นทุนต่ำแต่มีข้อเสียที่สำคัญคือต้องใช้เวลาที่กว้าง การหมักภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจน (anaerobic fermentation) เป็นเทคโนโลยีที่ถูกพัฒนาให้เป็นทางเลือกในการบำบัดน้ำเสียที่มีสมบัติเฉพาะดังกล่าว [2, 3] ซึ่งได้ก๊าซชีวภาพ (ก๊าซผสมของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์) ที่นำไปผลิตพลังงานได้ แต่การหมักภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนก็มีข้อจำกัดด้านเวลาซึ่งต้องใช้เวลาประมาณ 10-20 วัน ทำให้หน่วยบำบัดน้ำเสียแบบนี้มีขนาดใหญ่เช่นกัน และการรวบรวมมีเทนที่เกิดขึ้นทั้งหมดก็ทำได้ยากและมีการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกออกสู่บรรยากาศ นอกจากนี้กากที่ได้หลังการบำบัดก็ยังต้องนำไปบำบัดอีกต่อหนึ่ง

งานวิจัยเกี่ยวกับการแปรรูปกากของเสียโรงงานบำบัดน้ำเสียด้วยกระบวนการเปลี่ยนเป็นแก๊สด้วยความร้อน (gasification) [4-6] และกระบวนการเปลี่ยนเป็นของเหลวภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจน (liquefaction) [7-8] รายงานไว้ว่ากระบวนการทั้งสองเกิดที่อุณหภูมิต่างกันและให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊ส, ของแข็ง และของเหลวในสัดส่วนต่างกัน โดยที่กระบวนการเปลี่ยนเป็นแก๊สด้วยความร้อนเกิดที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000°C ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นแก๊สและได้ของแข็งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ซึ่งค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์รวมมีค่าสูงพอที่จะใช้ให้พลังงานแก่กระบวนการและผลิตพลังงานให้กระบวนการอื่นได้ ส่วนกระบวนการเปลี่ยนเป็นของเหลวภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า (ประมาณ 500°C) ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นของเหลวและมีแก๊สกับของแข็งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ของเหลวที่ได้มีสารเคมีมูลค่าสูงอยู่มากจึงเหมาะจะนำมาใช้ในกระบวนการนำกลับสารเคมีจากกากของเสียโรงงานบำบัดน้ำเสีย และแก๊สกับของแข็งที่เกิดขึ้นก็มีค่าความร้อนสูงพอที่จะนำไปใช้ในกระบวนการด้วย งานวิจัยที่ [9] ชี้ให้เห็นความเป็นไปได้ในการนำกลับสารคิโตนจากกากโรงงานบำบัดน้ำเสียชุมชนที่ผ่านการปรับสภาพภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มัล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ที่เตรียมด้วยวิธี impregnation และ co-precipitation ในการนำกลับ

น้ำเสียจากโรงงานหีบน้ำมันปาล์มประกอบด้วยไขมัน 0.6-0.7% ของแข็ง 4-5% และน้ำ 95-96% ทั้งไขมันและของแข็งที่เจือปนอยู่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนอยู่ด้วย ไม่มีองค์ประกอบพวกโลหะหรือธาตุที่อาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ จึงน่าจะนำกลับในรูปสารเคมีมูลค่าสูงได้โดยการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและ

ปฏิกิริยาที่เหมาะสม ปฏิกิริยาเชิงเร่งแบบวิวิธพันธุ์เป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีใช้เวลาสั้นกว่าการเปลี่ยนแปลงด้วยกระบวนการทางชีวภาพจึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้ร่นระยะเวลาการบำบัดและผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากน้ำเสีย

งานวิจัยนี้จัดทำขึ้นเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา และกระบวนการให้เป็นแนวทางใหม่ที่คุ้มค่าในการบำบัดและเพิ่มมูลค่าน้ำเสียจากโรงงานหีบน้ำมันปาล์ม โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะทำให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำเสียเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคุณค่าและแยกออกจากน้ำได้ง่าย ข้อเด่นของเทคโนโลยีที่เป็นผลลัพธ์ของงานวิจัยนี้คือผลิตภัณฑ์หลักเป็นของเหลวจึงมีทางเลือกในการใช้ประโยชน์มากกว่าแก๊สจากการหมักภายใต้สภาวะไร้อากาศ เพราะนอกจากจะนำไปใช้ในโรงงานได้แล้วยังสามารถขนย้ายไปแปรรูปและใช้ประโยชน์ในแหล่งอื่นได้อีก

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากน้ำเสียของกระบวนการหีบน้ำมันปาล์ม
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. เพื่อออกแบบกระบวนการผลิตต่อเนื่องจากน้ำเสียให้มีประสิทธิภาพในระดับห้องปฏิบัติการ
4. สร้างเครื่องต้นแบบและทดสอบประสิทธิภาพของกระบวนการโดยรวม

3. วิธีวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งการดำเนินงานเป็น 3 ส่วน คือ (1) การทดลองเพื่อเก็บข้อมูลสำหรับการออกแบบกระบวนการ, (2) การออกแบบกระบวนการและทดสอบประสิทธิภาพเครื่องต้นแบบ, (3) การวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น จึงแยกอธิบายรายละเอียดของแต่ละส่วนดังนี้

3.1 การทดลองเพื่อเก็บข้อมูลสำหรับการออกแบบกระบวนการ

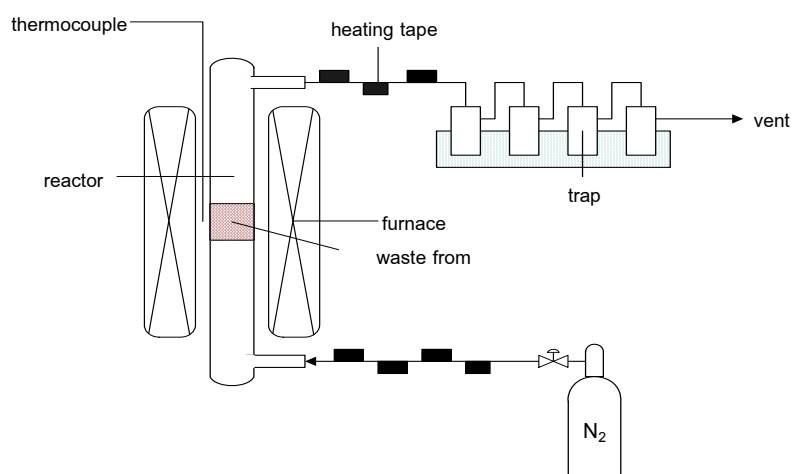
งานวิจัยนี้ได้นำน้ำเสียดิบจากโรงงานหีบน้ำมันปาล์ม (น้ำเสียก่อนเข้า Decanter) ไปกรองเพื่อแยกส่วนที่เป็นกากของแข็งและของแข็งแขวนลอยออกจากส่วนที่เป็นของเหลวก่อน จากนั้นนำของแข็งที่ได้ซึ่งมีลักษณะเป็นเค้กไปทำไพโรไลซิสภายใต้สภาวะไร้ออกซิเจนเพื่อเปลี่ยนเป็นของเหลว (liquefaction) และนำของเหลวที่ได้ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตสารเคมีมูลค่าสูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นถัดไป การทดลองส่วนแรกจึงมุ่งศึกษาการทำปฏิกิริยาปรับปรุงสมบัติ (catalytic upgrading) ของเหลวที่ได้จากการทำ liquefaction โดยมีรายละเอียดเกี่ยวกับการเตรียมสารตั้งต้น, การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา, วิธีทดลอง และวิธีวิเคราะห์ผลการทดลอง ดังนี้

3.1.1 สารตั้งต้น

สารตั้งต้นในการทดสอบปฏิกิริยาเตรียมจากของแข็งที่ได้จากการกรองน้ำเสียดิบ โดยนำน้ำเสียดิบมากรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 (Whatman) แยกเป็นเค้กของแข็งและของเหลวใสสีน้ำตาล (รูปที่ 3.1) เค้กของแข็งที่ได้จะถูกนำไปอบที่อุณหภูมิ 110°C นาน 24 ชั่วโมง และนำไปบดเป็นผงเพื่อนำไปไพโรไลซิสด้วยชุดไพโรไลซิส (รูปที่ 3.2) ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ส่วนที่เป็นไอจะถูกพาออกจากเครื่องปฏิกรณ์เข้าสู่เครื่องควบแน่นที่อุณหภูมิ 0°C เพื่อเปลี่ยนเป็นของเหลวในแทป และส่วนที่ไม่ควบแน่นจะถูกเก็บในถุงเก็บแก๊สเพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ FID และ MS สำหรับผลิตภัณฑ์ส่วนที่เป็นของแข็งที่เหลือจากการไพโรไลซิสจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุเพื่อหาปริมาณ C, H, N



รูปที่ 3.1 เค้กและของเหลวสีที่ได้จากการกรอง



รูปที่ 3.2 ชุดไพโรไลซิส

3.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีเหล็กออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก มีการเติม Zr หรือ Co ลงไปเล็กน้อยเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการทำงาน โดยแบ่งเป็น

- ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์เกรดการค้า (Fe_2O_3 , reagent grade, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) ใช้สัญลักษณ์ FeO_x (com)
- ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ที่เตรียมโดยการตกตะกอนเหล็กไนเตรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, reagent grade, Kanto Chemical Co., Inc.) ใช้สัญลักษณ์ FeO_x (pre)
- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติมเซอร์โคเนียลงบนเหล็กออกไซด์เกรดการค้าด้วยวิธีเคลือบฝัง (impregnation) ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ใช้สัญลักษณ์ $\text{ZrO}_2(5)/\text{FeO}_x$ (imp), $\text{ZrO}_2(10)/\text{FeO}_x$ (imp)
- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมของสารละลายเหล็กไนเตรตและเซอร์โคเนียในไนเตรต ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, reagent grade, Kanto Chemical Co., Inc.) โดยกำหนดให้มี ZrO_2 ร้อยละ 7.7 โดยน้ำหนัก ใช้สัญลักษณ์ $\text{ZrO}_2(7.7) \cdot \text{FeO}_x$ (co-pre)
- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมของสารละลายเหล็กไนเตรต, เซอร์โคเนียในไนเตรต และโคบอลต์ไนเตรต โดยกำหนดให้มี ZrO_2 , Co ร้อยละ 7.7 และ 2.5 โดยน้ำหนักตามลำดับ ใช้สัญลักษณ์ $\text{Co}(2.5) \cdot \text{ZrO}_2(7.7) \cdot \text{FeO}_x$ (co-pre)

3.1.3 การทดสอบปฏิกิริยา

การทดสอบปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิส

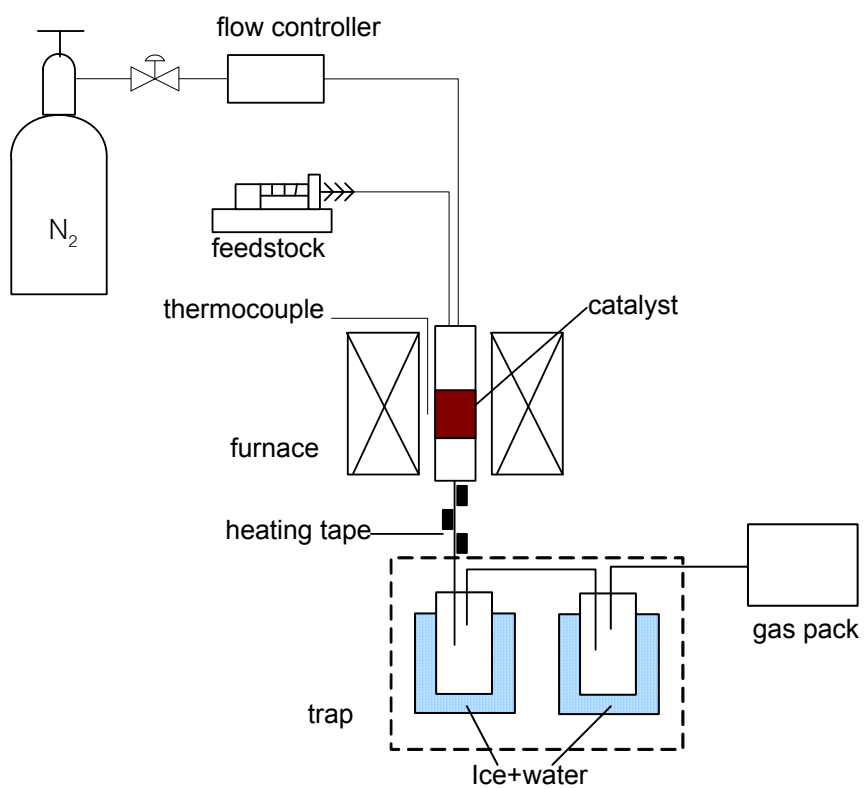
ของเหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสเมื่อตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจะเกิดการแยกเป็น 2 ชั้นดังรูปที่ 3.3 งานวิจัยนี้จึงนำของเหลวแต่ละส่วน (น้ำมันส่วนชั้นและน้ำมันส่วนใส) มาทดสอบปฏิกิริยานากลับสารเคมีแยกกัน ชุดทดสอบปฏิกิริยาที่ใช้มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 3.4 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นแบบเบดบรรจุมีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่ที่กึ่งกลางป้อนสารตั้งต้นเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์โดยใช้ syringe pump กำหนดอัตราการไหลเท่ากับ $0.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ และใช้ในโตรเจน (99.995%, Prax Air) เป็นแก๊สพา (อัตราการไหล $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) ผลิตภัณฑ์ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ผ่านอุปกรณ์ควบแน่นที่อุณหภูมิ 0°C ส่วนที่ควบแน่นเป็นของเหลวจะถูกเก็บในแทรป และส่วนที่ไม่ควบแน่นถูกเก็บในถุงเก็บแก๊สเพื่อนำไปวิเคราะห์ชนิดและองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ MS, FID และ TCD

ขั้นแรกนำตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมาทำปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐาน โดยใช้ น้ำมันส่วนใสเป็นสารตั้งต้นเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจะนำมาใช้ในการผลิตสารเคมีมูลค่าสูง เมื่อทราบชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงและคงทนแล้ว จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมาทดสอบปฏิกิริยาภายใต้สภาวะต่างๆ เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเรซิเดนซ์ไทม์ที่มีต่อประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาโดยใช้น้ำมันส่วนใสและส่วนชั้นเป็นสารตั้งต้น

สภาวะมาตรฐานในการทดสอบปฏิกิริยา คือ อัตราการป้อนสารตั้งต้น $0.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$, อัตราการป้อนแก๊สพา $15 \text{ cc} \cdot \text{min}^{-1}$, น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 g, สัดส่วนการผสมของน้ำต่อสารตั้งต้น 1:1, อุณหภูมิ 400°C



รูปที่ 3.3 ของเหลวส่วนใส และส่วนชั้นที่ได้จากการไพโรไลซิสเค้ก



รูปที่ 3.4 ชุดทดสอบปฏิกิริยาการผลิตสารเคมีมูลค่าสูง

การทดสอบปฏิกิริยาขององค์ประกอบหลักในน้ำมันไพโรไลซิส

กรดอะซิติก, อะซีโตน และเมทานอล ถูกเลือกเป็น model compound เนื่องจากน้ำมันไพโรไลซิสมีสารจำพวกกรดอินทรีย์, คีโตน และอัลกอฮอล์หลายชนิด ซึ่งผลที่ได้จะถูกใช้อธิบายแนวโน้มปฏิกิริยาของสารอินทรีย์แต่ละกลุ่ม การทดสอบปฏิกิริยาของ model compound ทำโดยใช้ชุดทดสอบ, วิธีทำปฏิกิริยา และวิธีวิเคราะห์สารตั้งต้น-ผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกับที่ใช้ทดสอบปฏิกิริยาน้ำมันไพโรไลซิส โดยใช้สารละลายของ model compound ที่มีความเข้มข้น 10%C ในน้ำกลั่นเป็นสารตั้งต้น สภาวะในการทดสอบปฏิกิริยา คืออัตราการป้อนสารตั้งต้น $0.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$, อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการไหลของสารตั้งต้น 0.5 – 10 h และ อุณหภูมิ 300 – 400°C

3.1.4 การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

นำผลการทดลองซึ่งแสดงการกระจายผลิตภัณฑ์ภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาต่างๆ (ข้อ 3.1.3) มาวิเคราะห์เพื่อสร้างแบบจำลองอย่างง่ายพร้อมทั้งประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา โดยพิจารณาบนสมมติฐานที่ว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นแบบเบดบรรจุที่มีการไหลแบบ plug flow และมีอุณหภูมิ, ความดันคงที่ มีพฤติกรรมแบบ pseudohomogeneous

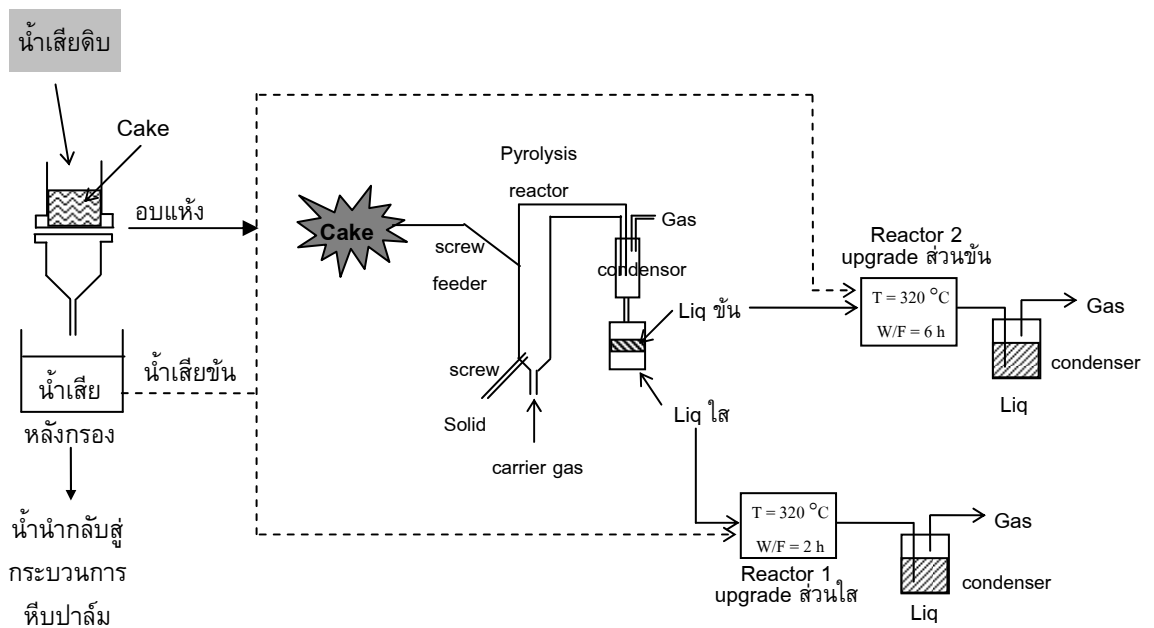
3.1.5 การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วมาวิเคราะห์สมบัติโดยใช้เทคนิค BET และ XRD

3.2 การออกแบบกระบวนการและทดสอบประสิทธิภาพเครื่องต้นแบบ

3.2.1 การออกแบบกระบวนการ

เครื่องต้นแบบที่ออกแบบในงานวิจัยนี้มีส่วนประกอบแสดงดังแสดงในแผนผังกระบวนการ (รูปที่ 3.5) การทำงานเริ่มจากนำน้ำเสียดิบ (ก่อนเข้าสู่ decanter) ไปกรองด้วยเครื่องกรองเพื่อแยกเอาส่วนที่เป็นของแข็งออกจากส่วนที่เป็นของเหลว ของแข็งหรือ “เค้ก” ที่ได้จะถูกนำไปทำให้แห้งและบดเป็นผงก่อนป้อนเข้าสู่เครื่องไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500°C ด้วย screw feeder ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้จากการไพโรไลซิสจะถูกดึงออกทางด้านล่างอย่างต่อเนื่องด้วย สกรู และไอจะถูกดึงออกทางด้านบนของเครื่องไพโรไลซิสผ่านเครื่องควบแน่นที่อุณหภูมิ 20°C ส่วนที่ควบแน่นกลายเป็นของเหลวจะถูกเก็บในถังบรรจุด้านล่างเครื่องควบแน่น ซึ่งเมื่อถึงไไว้จะแยกชั้นเป็นน้ำมันส่วนชั้น (ด้านบน) และน้ำมันส่วนใส (ด้านล่าง) ของเหลวทั้ง 2 ส่วนจะถูกนำไปทำปฏิกิริยาต่อด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุเครื่องที่ 2 และ 1 ตามลำดับ สำหรับแก๊สที่ไม่ควบแน่นที่อุณหภูมิ 20°C จะถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ TCD และ FID สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์เครื่องที่ 1 และ 2 จะถูกควบแน่นเป็นของเหลวที่อุณหภูมิ 0°C ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ไม่ควบแน่นจะถูกเก็บในถังเก็บแก๊สที่ปากทางออกของอุปกรณ์ควบแน่น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟแบบ MS และ FID เปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้ภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในหัวข้อ 3.1.3



รูปที่ 3.5 กระบวนการผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์ม

3.2.2 การทดสอบประสิทธิภาพเครื่องต้นแบบ

เครื่องต้นแบบในงานวิจัยนี้ออกแบบให้มีกำลังในการบำบัดน้ำเสียดิบเท่ากับ 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง การทดสอบประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์ทำภายใต้สภาวะปฏิบัติงานที่เหมาะสมที่สุดโดยอ้างอิงจากผลที่ได้ในหัวข้อ 3.1.3

3.3 การวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น

นำผลการศึกษาที่ได้จากหัวข้อ 3.1 และ 3.2 มาใช้ในการวิเคราะห์ความคุ้มค่าเชิงเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น

4. ผลการทดลอง

4.1 การทดลองเพื่อเก็บข้อมูลสำหรับการออกแบบกระบวนการ

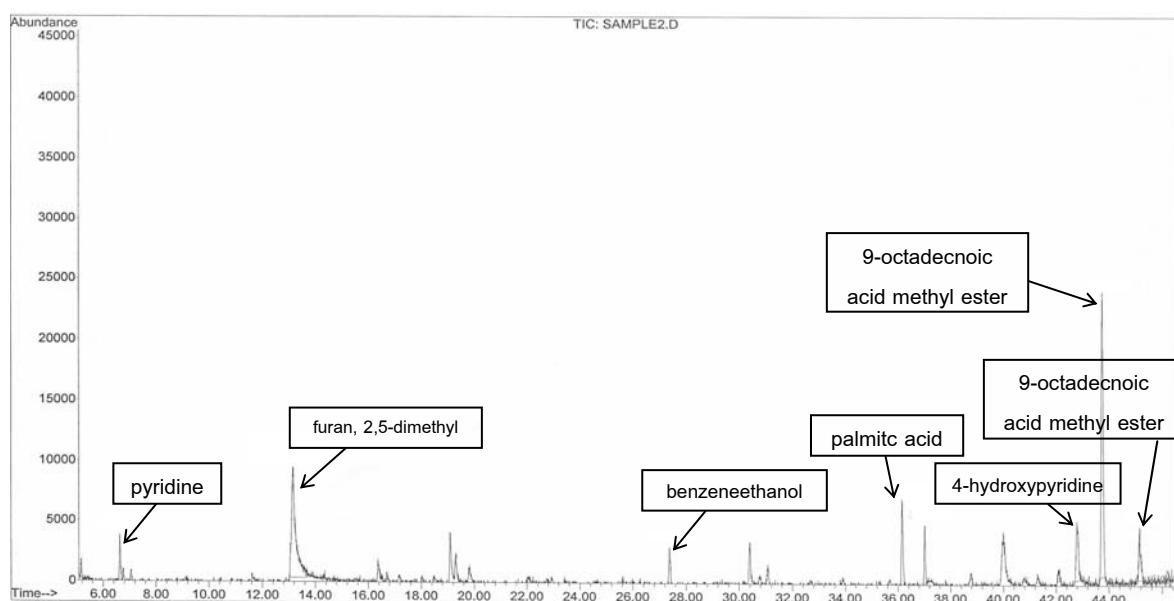
4.1.1 การเตรียมสารตั้งต้น (น้ำมันไพโรไลซิส)

เมื่อนำน้ำเสียดิบไปกรองจะได้เค้กของแข็งและของเหลวใสสีน้ำตาลดำ ดังรูปที่ 3.1 แบ่งเป็นเค้ก 18.25%wt และของเหลว 81.75%wt โดยเค้กที่ได้มีน้ำอยู่ 85.59%wt รูปที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบของของเหลวใสสีน้ำตาลดำที่ได้พบสารประกอบพวก furan, กรดไขมัน และเอสเทอร์ แต่ไม่พบเมทานอล, กรดอะซิติก, อะซิโตน, เอ็ม-เครซอล และฟีนอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่จะนำกลับในงานวิจัยนี้

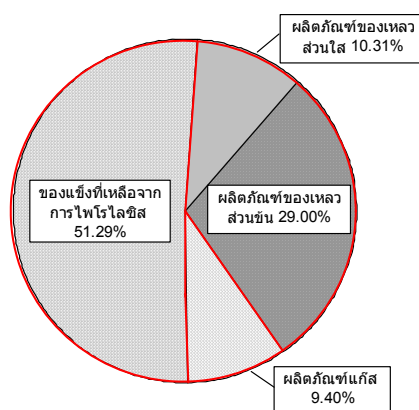
เมื่อนำเค้กที่อบแห้งไปทำไพโรไลซิสจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็ง, ของเหลว และแก๊สร้อยละ 34.5, 44.8 และ 20.7 โดยน้ำหนักตามลำดับ มีปริมาณคาร์บอนที่นำกลับได้ในผลิตภัณฑ์ต่างๆ ดังกราฟรูปที่ 4.2 ของเหลวเมื่อตั้งทิ้งไว้จะเกิดการแยกชั้นเป็นน้ำมันส่วนใสและน้ำมันส่วนข้นในสัดส่วน 2 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก

น้ำมันส่วนใสเมื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง CHN พบว่ามี C 16.0%wt, H 9.4%wt, N 0.3%wt ที่เหลืออีก 74.2%wt เป็นธาตุที่ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง CHN เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีแบบ MS และ FID พบองค์ประกอบที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนดังแสดงในรูปที่ 4.3 (ก) และตารางที่ 4.1 เช่น methanol, acetaldehyde, acetone, acetic acid, methyl ethyl ketone (MEK), 1-butanol, phenol สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีโครงสร้างทั้งแบบวง, สายโซ่ตรง, กรดอินทรีย์ ฯลฯ มีปริมาณเล็กน้อย ไม่สามารถระบุชนิดแน่ชัดได้ รวมอยู่เป็นปริมาณมาก การวิเคราะห์ผลในงานวิจัยนี้จะรวมเรียกองค์ประกอบเหล่านี้ในน้ำมันไพโรไลซิสส่วนใสว่า “others1”

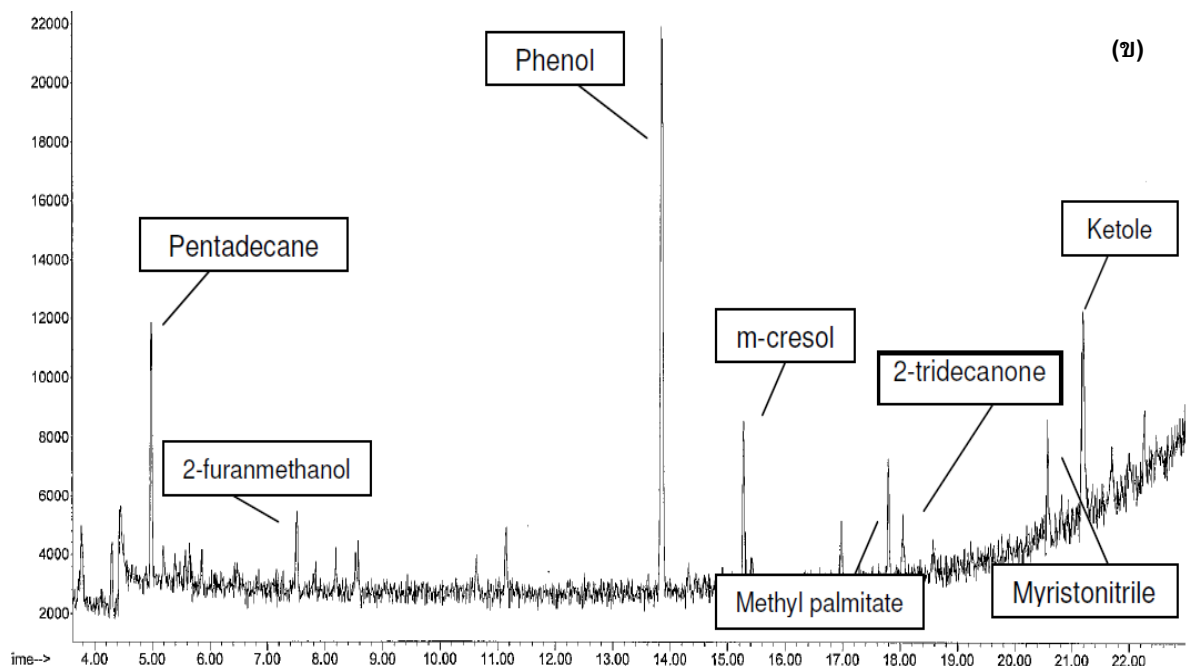
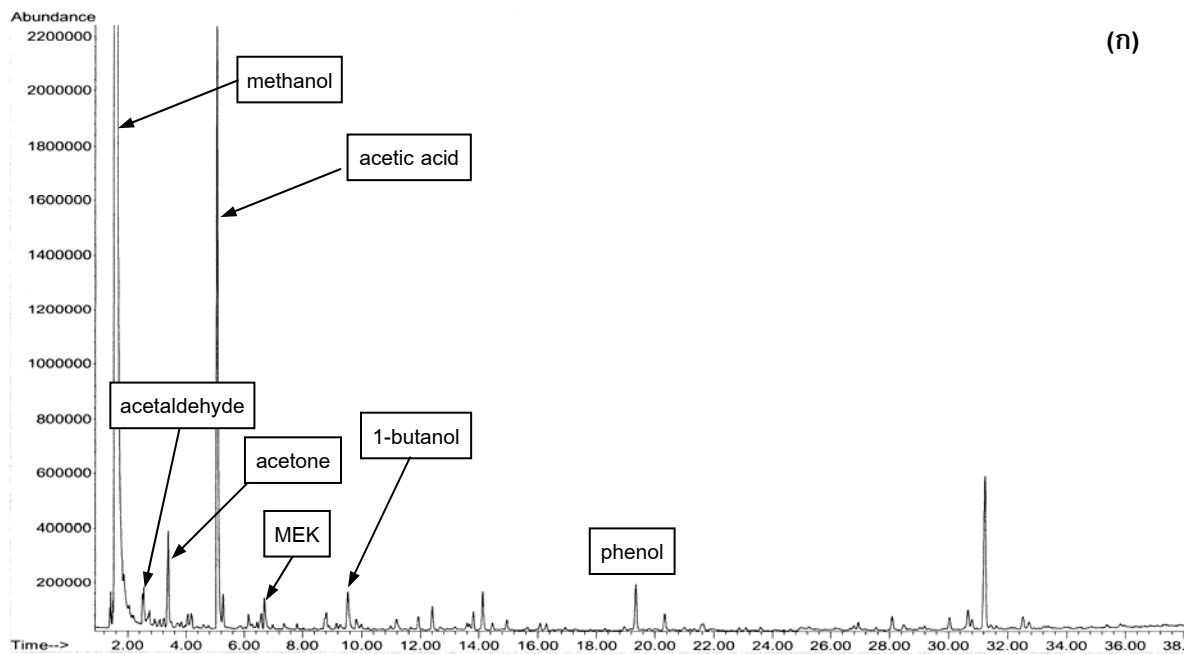
น้ำมันส่วนข้นเมื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง CHN พบว่ามี C 72.8%wt, H 8.8%wt, N 0.3%wt ที่เหลืออีก 18.1%wt เป็นธาตุที่ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง CHN เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีแบบ MS และ FID พบองค์ประกอบที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนดังแสดงในรูปที่ 4.3 (ข) และตารางที่ 4.2 เช่น pentadecane, 2-furanmethanol, phenol, m-cresol, methyl palmitate, 2-tridecanone, myristonitrile สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีโครงสร้างทั้งแบบวง, สายโซ่ตรง, กรดอินทรีย์ ฯลฯ มีปริมาณเล็กน้อย ไม่สามารถระบุชนิดแน่ชัดได้ รวมอยู่เป็นปริมาณมาก การวิเคราะห์ผลในงานวิจัยนี้จะรวมเรียกองค์ประกอบเหล่านี้ในน้ำมันไพโรไลซิสส่วนข้นว่า “others2”



รูปที่ 4.1 โครมาโตแกรมของของเหลวสีน้ำตาลดำที่ได้จากการนำน้ำเสียก่อนเข้าดีแคนเตอร์มากรอง วิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีแบบ GC-MS (Column: DB-WAX, Carrier Gas: He, T: 50 – 100°C: Ramp rate: 5°C/min และ T: 100 – 230°C: Ramp rate: 3°C/min)



รูปที่ 4.2 ปริมาณคาร์บอนที่นำกลับได้ในผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส เมื่อทำการไพโรไลซิสกากเค้ก



รูปที่ 4.3 โครมาโตแกรมของน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ GC-MS
 (ก) ส่วนใส (Solvent: Ethanol, Column: DB-WAX, Carrier Gas: He, T: 100-230°C, Ramp rate: 3°C/min)
 (ข) ส่วนข้น (Solvent: Methanol, Column: ZB-WAXplus, Carrier Gas: He, T: 100-230°C, Ramp rate: 5°C/min)

ตารางที่ 4.1: ปริมาณองค์ประกอบของน้ำมันส่วนใส

วิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ GC-FID
(Solvent: Ethanol, Column: DB-WAX capillary column,
Carrier Gas: He, T: 100-230°C, Ramp rate: 3°C/min)

องค์ประกอบ	ปริมาณ (%C)
methanol	4.2
acetaldehyde	0.6
acetone	2.2
acetic acid	20.0
MEK	0.7
ethyl acetate	0.1
1-butanol	4.7
phenol	4.1
others1*	63.4
รวม	100

ตารางที่ 4.2: ปริมาณองค์ประกอบของน้ำมันส่วนชั้นวิเคราะห์เชิง

ปริมาณด้วยเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ GC-FID
(Solvent: Methanol, Column: ZB-WAXplus capillary column,
Carrier Gas: He, T: 100-230°C, Ramp rate: 5°C/min)

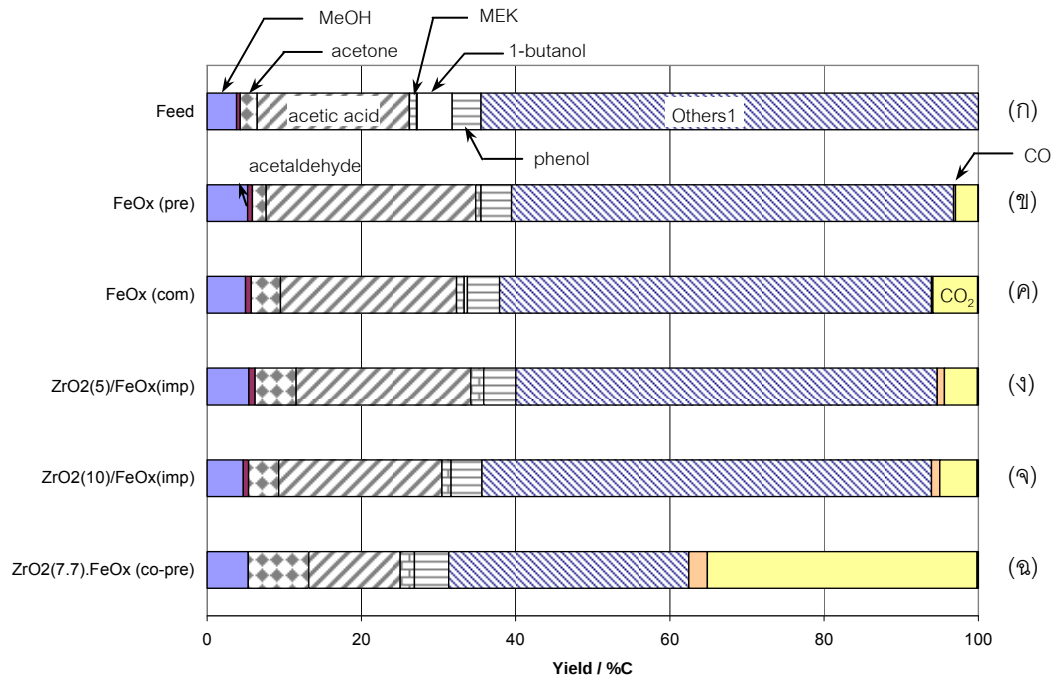
องค์ประกอบ	ปริมาณ (%C)
Pentadecane	1.6
Phenol	3.2
m-Cresol	1.0
2-Tridecanone	0.2
Myristonitile	0.5
Others2*	93.4
รวม	100

หมายเหตุ: "others1" และ "others2" คือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ระบุชนิดได้ถูกต้องแน่นอน โดยสารแต่ละชนิดมีอยู่ในน้ำมันเป็นปริมาณเล็กน้อย การวิเคราะห์ข้อมูลจึงคิดปริมาณรวมทั้งหมด

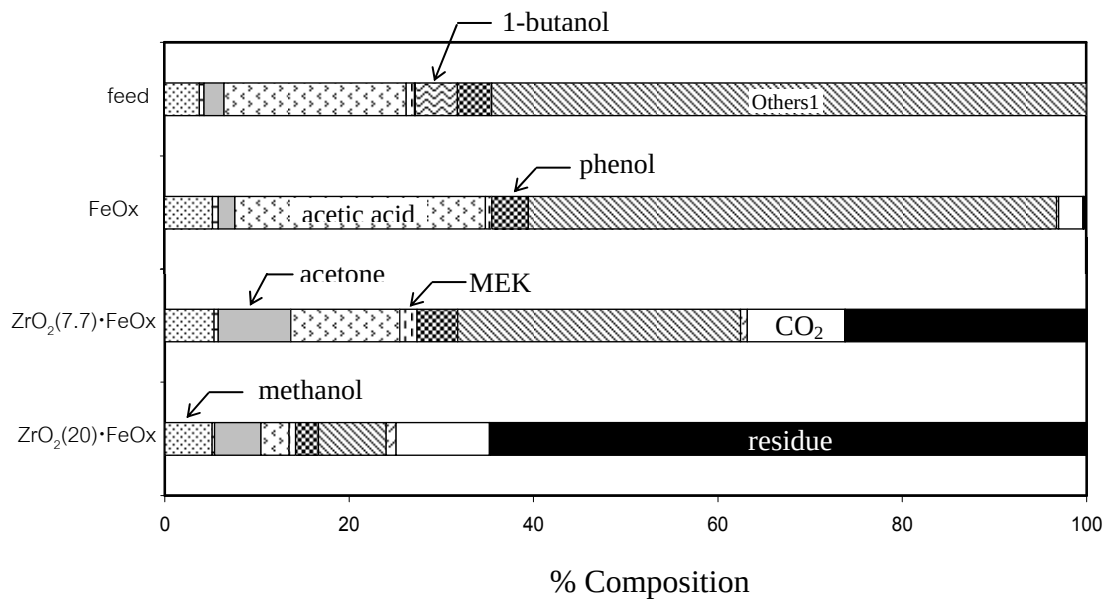
4.1.2 การพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม

การทดสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนสารเคมีในน้ำเสียส่วนใสเป็นสารเคมีที่มีมูลค่าสูงของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดภายใต้สภาวะมาตรฐานได้ผลดังรูปที่ 4.4 จะเห็นว่า FeOx (com) มีความสามารถในการลด others1 และผลิตสารคีโตนดีกว่า FeOx (pre) เล็กน้อย, การเติม ZrO₂ ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา FeOx (com) ด้วยวิธีเคลือบฝังไม่ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีขึ้น แต่เมื่อเติม ZrO₂ ลงในตัวเร่งปฏิกิริยา FeOx โดยใช้วิธีตกตะกอนร่วมจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂(7.7)·FeOx ทำปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ซึ่งเห็นได้จากผลิตภัณฑ์จะมีปริมาณ others1 ลดลงอย่างชัดเจน และมีปริมาณ acetone, methyl ethyl ketone และ phenol เพิ่มขึ้น จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO₂(7.7)·FeOx มีประสิทธิภาพในการผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำมันไพโรไลซิส ขั้นต่อไปจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมมาศึกษาต่อโดยปรับเปลี่ยนปริมาณ ZrO₂ ให้มีค่าเหมาะสม

การเร่งปฏิกิริยด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมที่มีปริมาณ ZrO₂ ต่างกันได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าเมื่อเติม ZrO₂ ลงไปมากขึ้นจะทำให้ปริมาณ others1 ลดลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าการเติม ZrO₂ มีส่วนช่วยให้ others1 ทำปฏิกิริยาเร็วขึ้น แต่ก็ทำให้มีคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา (residue) มากขึ้น ซึ่งการสะสมของคาร์บอนนอกจากจะทำให้ปริมาณคาร์บอนที่นำกลับได้ในรูปสารเคมีที่มีมูลค่าลดลงแล้ว ยังเป็นสาเหตุของการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงไม่ควรเติม ZrO₂ มากเกินไป ในขั้นต่อไปจึงเลือกใช้ปริมาณร้อยละ 7.7 เป็นมาตรฐานในการทดสอบปฏิกิริยา



รูปที่ 4.4 องค์ประกอบของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะมาตรฐาน
(H₂O:liquid = 1:1, T=400°C, W/F=4 h)



รูปที่ 4.5 อิทธิพลของปริมาณ ZrO₂ ต่อประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาของ ZrO₂.FeOx
(W/F = 4 h, T = 400°C)

4.1.3 อิทธิพลของเรซินเดนซ์ไทม์และอุณหภูมิที่มีต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา

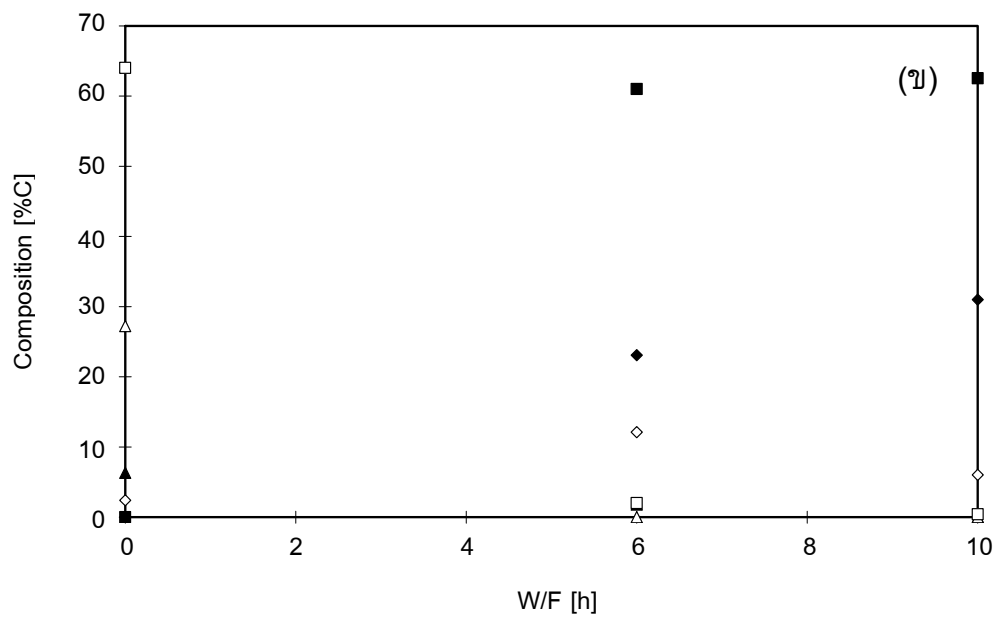
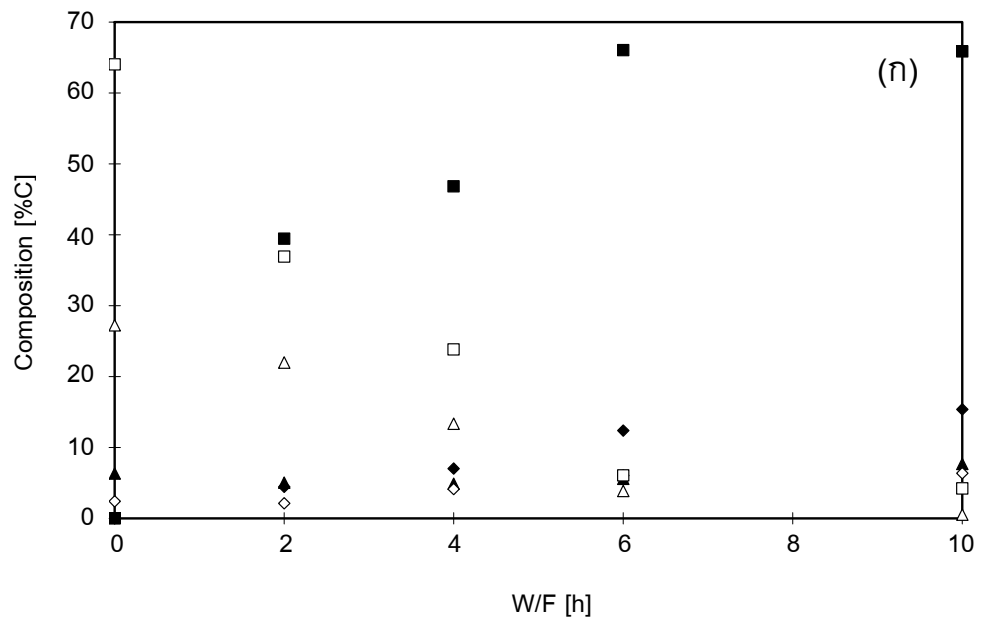
น้ำมันส่วนใส

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.6 (ก)-(ง) ซึ่งแสดงการกระจายผลิตภัณฑ์เมื่อทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนใสที่อุณหภูมิ 240-370°C และเรซินเดนซ์ไทม์ 0-10 ชั่วโมง จะเห็นว่า

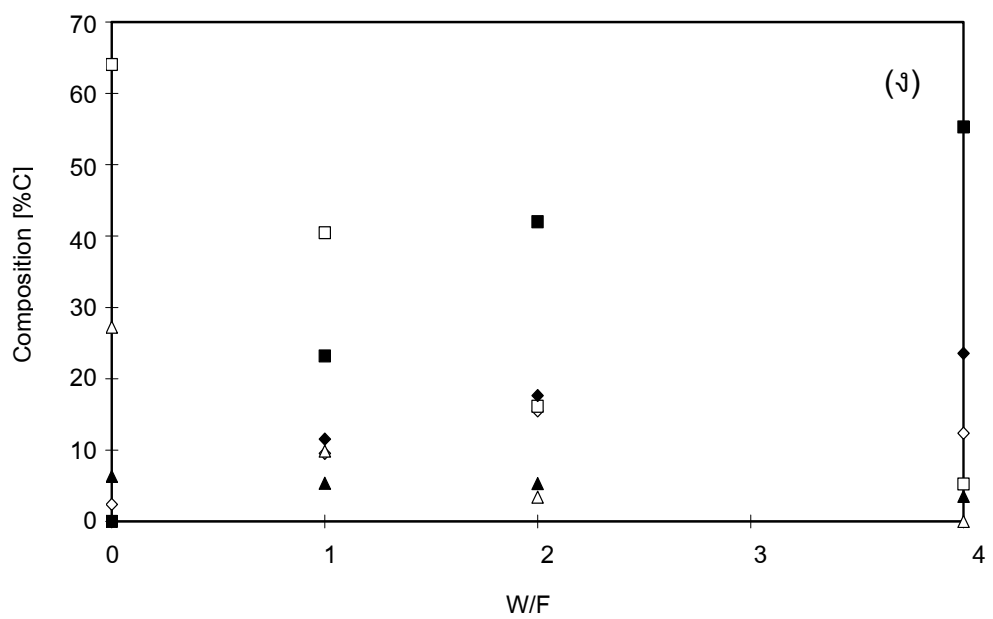
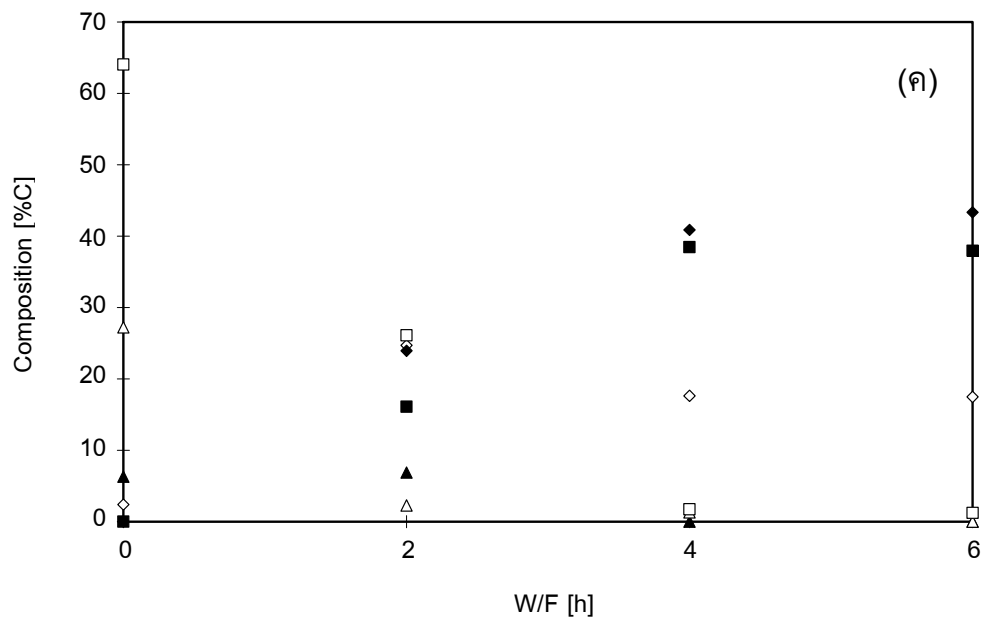
- ปริมาณของเมทานอล มีค่าค่อนข้างคงที่แม้จะเพิ่ม W/F จนถึง 10 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาดำ (รูปที่ 4.6 (ก)) แต่เมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูง (รูปที่ 4.6 (ข)-(ง)) ปริมาณของเมทานอลมีค่าลดลงจนหมดไปเมื่อ W/F เพิ่มขึ้น จึงกล่าวได้ว่าเมทานอลค่อนข้างเสถียรภายใต้สภาวะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ แต่เปลี่ยนเป็นสารอื่นได้ง่ายเมื่ออุณหภูมิสูง
- ปริมาณของกรดอะซิติก มีค่าลดลงอย่างชัดเจนตาม W/F ที่เพิ่มขึ้นเหมือนกันทุกอุณหภูมิที่ทดสอบปฏิกิริยา และอัตราการลดลงเทียบกับการเพิ่มของ W/F จะเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูงขึ้น และท้ายที่สุดกรดอะซิติกจะหมดไปเนื่องจากการทำปฏิกิริยา จึงกล่าวได้ว่ากรดอะซิติกถูกเลือกทำปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยา $ZrO_2(7.7) \cdot FeO_x$ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้
- ปริมาณของอะซิโตน มีค่าเพิ่มขึ้นตาม W/F ที่เพิ่มขึ้น โดยที่เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาดำ (รูปที่ 4.6(ก)) และเพิ่มขึ้นมากเมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูง (รูปที่ 4.6(ข)-(ง)) แต่เมื่อ W/F มีค่าสูงเกินค่าหนึ่งแล้ว ปริมาณของอะซิโตนที่เกิดจะลดลง ($W/F = 6$ และ 2 ชั่วโมง ในรูปที่ 4.6(ข) และ (ง) ตามลำดับ) จึงกล่าวได้ว่าอะซิโตนเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของสารที่มีอยู่ในน้ำมันไพโรไลซิสส่วนใส ที่มีความเสถียรระดับหนึ่ง โดยจะทำปฏิกิริยาต่อกลายเป็นผลิตภัณฑ์อื่นได้ภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาที่รุนแรง (T, W/F สูง)
- ปริมาณของ others 1 มีค่าลดลงอย่างชัดเจน โดยมีพฤติกรรมคล้ายกับกรดอะซิติก คือ อัตราการลดลงเทียบกับการเพิ่มของ W/F จะเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูงขึ้น และท้ายที่สุดกรดอะซิติกจะหมดไปเนื่องจากการทำปฏิกิริยา
- ปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์ มีค่าเพิ่มขึ้นชัดเจนตลอดช่วงการเพิ่มของ W/F เหมือนกันทุกอุณหภูมิที่ทดสอบปฏิกิริยาจึงกล่าวได้ว่าแก๊สเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่จะเพิ่มขึ้นต่อไปจนกระทั่งสารตั้งต้นหมดหรือสิ้นสุดการทำปฏิกิริยา
- ปริมาณของ residue (หรือคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา) มีค่าเพิ่มขึ้นตาม W/F ที่เพิ่มขึ้นจนถึงระดับหนึ่งจะมีค่าคงที่ จึงกล่าวได้ว่า residue เป็นผลิตภัณฑ์อีกชนิดหนึ่งที่เกิดจากการทำปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.7 ซึ่งแสดงถึงอิทธิพลของอุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิด พบว่าเมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาเพิ่มจาก 240 เป็น 320°C ทำให้อะซิโตนมีปริมาณเพิ่มขึ้นชัดเจนและคาร์บอนสะสมมีปริมาณลดลง แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำปฏิกิริยาให้สูงขึ้นถึง 370 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณของอะซิโตนมีแนวโน้มลดลงและปริมาณของคาร์บอนสะสมเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพส่วนใส จึงไม่ควรเกิน 320°C นอกจากนี้เมื่อนำสัดส่วนองค์ประกอบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะต่างๆ ไปคำนวณราคาของ methanol, acetone และ acetic acid พบว่าของเหลวที่นำกลับได้ที่อุณหภูมิ 320°C W/F = 2 ชั่วโมง มีราคาสูงที่สุด คิดเป็น 2,155 บาท เมื่อคิดเทียบกับการป้อนน้ำมันไพโรไลซิสส่วนใสเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ 1 ตัน

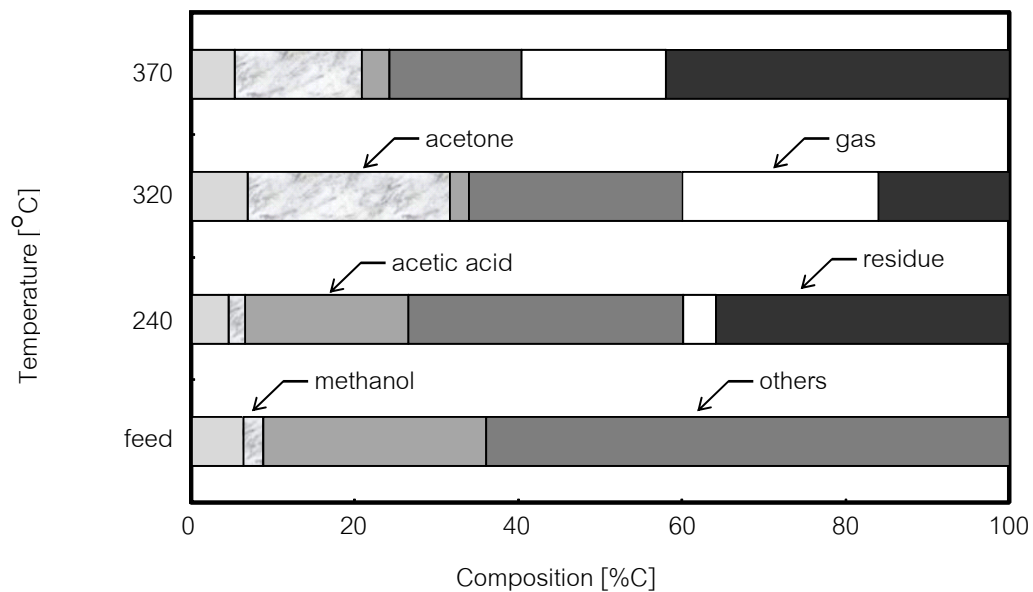
ผลการทดลองข้างต้นทำให้สามารถสรุปได้ว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาของน้ำมันส่วนใส คือ T = 320°C และ W/F = 2 ชั่วโมง โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.6 อิทธิพลของ W/F ต่อองค์ประกอบของน้ำมันส่วนใสที่อุณหภูมิ (ก) 240 °C, (ข) 310 °C
 (▲ , ---) methanol, (Δ , ---) acetic acid, (◇ , ---) acetone, (□ , ---) others 1,
 (◆ , ---) gas, (■ ,) residue



รูปที่ 4.6 (ต่อ)อิทธิพลของ W/F ต่อองค์ประกอบของน้ำมันส่วนใสที่อุณหภูมิ (ค) 320 °C, (ง) 370 °C
 (▲, ---) methanol, (△, ---) acetic acid, (◇, ---) acetone, (□, ---) others 1,
 (◆, —) gas, (■,) residue



รูปที่ 4.7 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการทำปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิสส่วนใส (W/F=2 ชั่วโมง, Feed:H₂O=1:1)

ตารางที่ 4.3: องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนใสภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สุด (W/F=2h, T=320°C)

องค์ประกอบ	%Carbon	Concentration [mol/l]	น้ำหนัก [kg]	ราคาเกรดการค้า [บาท/kg]	รายได้ [บาท]
methanol	6.88	0.34	17.0	15.0	255.0
acetone	24.71	0.41	16.8	46.0	773.0
acetic acid	2.27	0.06	49	23.0	1,127.0
others 1	26.11	-	-	-	-
gas	23.93	-	-	-	-
residue	16.1	-	-	-	-
รวม					2,155.0

หมายเหตุ: การคำนวณรายได้คิดโดยอ้างอิงปริมาณสารที่ได้ทั้งหมด โดยไม่หักค่าใช้จ่ายในการแยกสาร

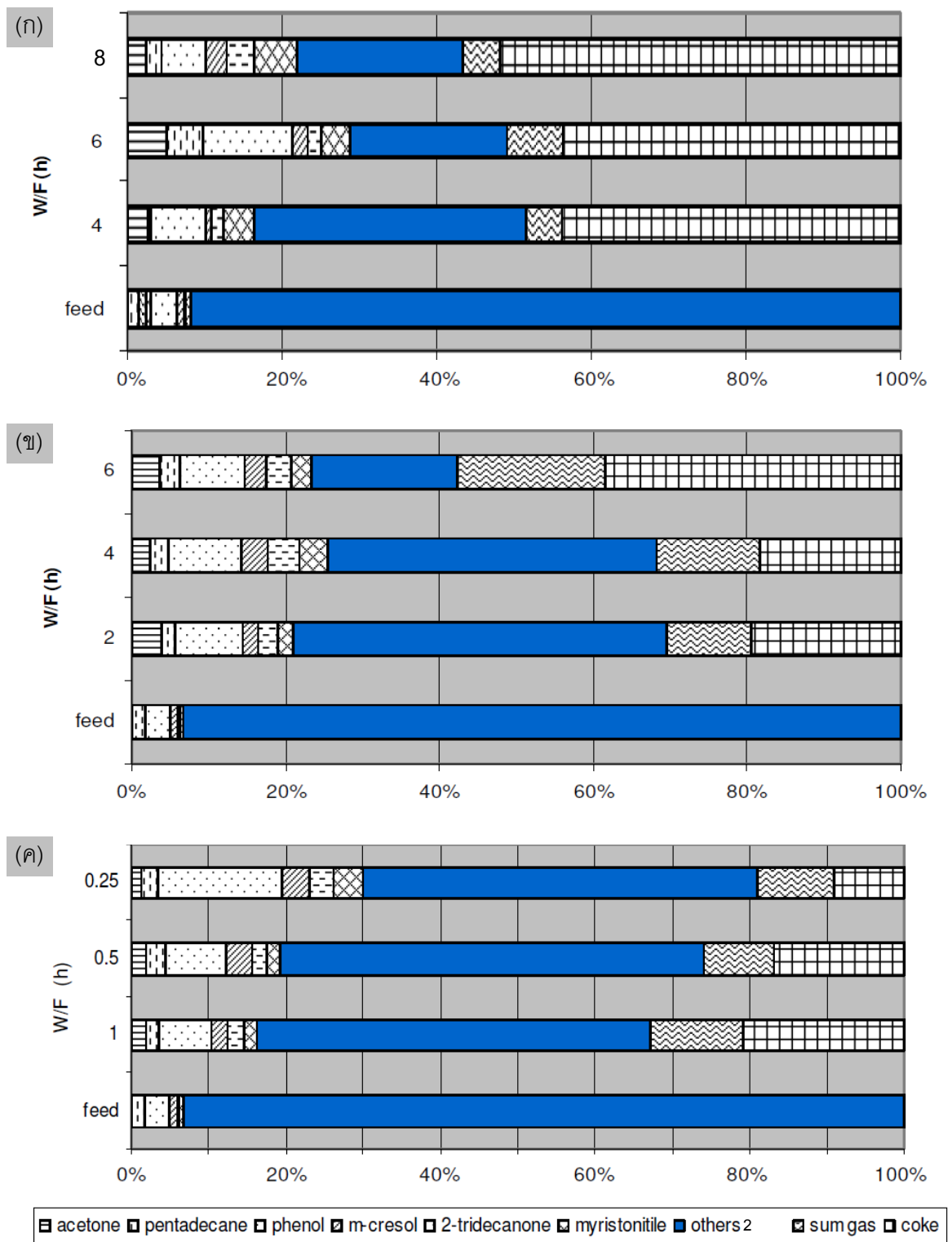
น้ำมันส่วนชั้น

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.8 (ก)-(ค) ซึ่งแสดงการกระจายผลิตภัณฑ์เมื่อทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนชั้นที่อุณหภูมิ 320-450°C และเรซิเดนซ์ไทม์ 0-8 ชั่วโมง จะเห็นว่าการเปลี่ยนแปลงที่สังเกตได้ชัดเจนดังนี้

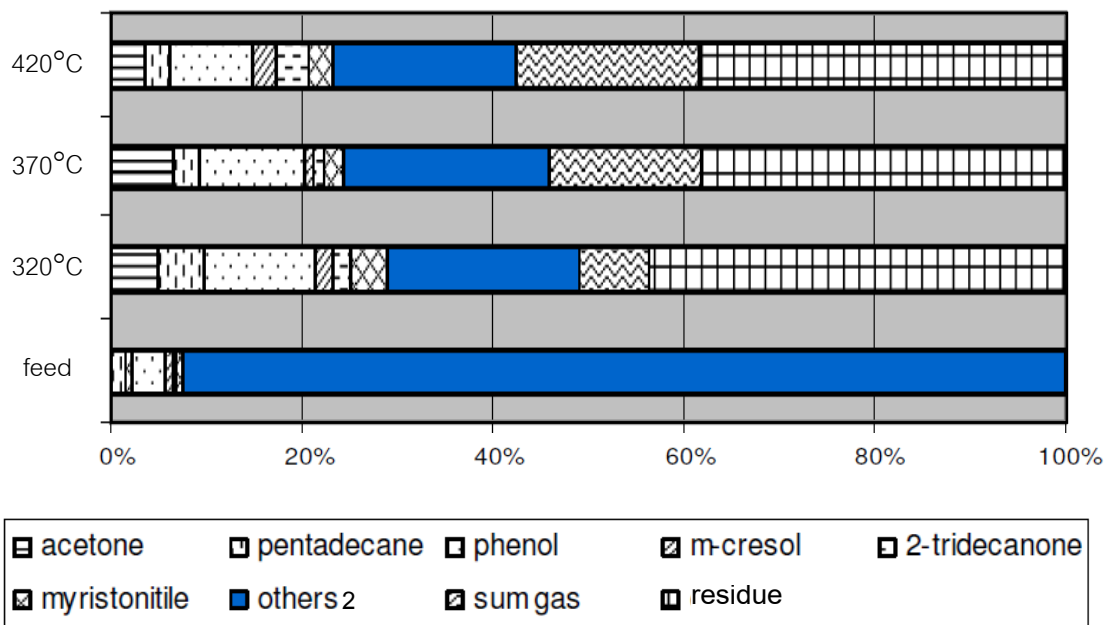
- มี อะซีโตน เกิดขึ้นเล็กน้อยเมื่อทำปฏิกิริยา (รูปที่ 4.6 (ก)-(ค)) โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 320 และ 420°C
- มี ฟีนอล เกิดขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 320°C ปริมาณของฟีนอลเพิ่มขึ้นตาม W/F ที่เพิ่มขึ้นในช่วง W/F < 6 ชั่วโมง และลดลงเมื่อ W/F เพิ่มขึ้นในช่วง W/F > 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 420°C ก็มีการเปลี่ยนแปลงในลักษณะเดียวกับที่อุณหภูมิ 320°C สำหรับที่อุณหภูมิ 450°C ซึ่งไม่พบการเพิ่มปริมาณของฟีนอลตาม W/F ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้ อธิบายได้ว่าที่อุณหภูมิสูง (450°C) ปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดฟีนอลและทำให้ฟีนอลสลายตัวเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังนั้นจุดเปลี่ยนรูปแบบความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณฟีนอลกับ W/F จึงควรเกิดขึ้นที่ W/F น้อยกว่า 0.25 ชั่วโมง (ข้อจำกัดของอุปกรณ์ที่ใช้ทดลองทำให้ไม่สามารถทำการทดลองที่ W/F < 0.25 ชั่วโมงได้)
- มี m-cresol เกิดขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 320°C ปริมาณของ m-cresol เพิ่มขึ้นตาม W/F ตลอดช่วงที่ทำการทดลอง แต่ที่อุณหภูมิ 450°C ปริมาณของ m-cresol ลดลงเมื่อ W/F เพิ่มขึ้นตลอดช่วงที่ทำการทดลอง และพบทั้งการเพิ่มขึ้นและลดลงตาม W/F เมื่ออุณหภูมิเท่ากับ 420°C จึงกล่าวได้ว่า m-cresol เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิสและสามารถสลายตัวต่อไปได้เช่นเดียวกับฟีนอล
- ปริมาณของ others 2 ลดลงตาม W/F ที่เพิ่มขึ้น แต่ไม่สามารถทำให้ลดลงได้ในระดับใกล้เคียงกับการลดลงของ others 1 ดังนั้น others 2 จึงน่าจะเป็นสารที่สลายตัวได้ยากกว่าสาร others 1
- ปริมาณของ แก๊สผลิตภัณฑ์ มีค่าเพิ่มขึ้นตาม W/F ตลอดช่วงการทดลองที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 420 และ 450°C แต่ที่อุณหภูมิ 320°C ปริมาณของแก๊สมีทั้งเพิ่มขึ้นและลดลงเมื่อ W/F เพิ่มขึ้นและมีปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นน้อยกว่าที่อุณหภูมิสูง (420 และ 450°C) จากข้อมูลดังกล่าวจึงอธิบายได้ว่าที่อุณหภูมิสูงน้ำมันไพโรไลซิสทำปฏิกิริยาได้เร็วโดยมีแนวโน้มเปลี่ยนเป็นแก๊สมากกว่าเปลี่ยนเป็นคาร์บอนสะสม แต่ที่อุณหภูมิต่ำ (320°C) น้ำมันไพโรไลซิสทำปฏิกิริยาได้ช้าและมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนเป็นแก๊สน้อยกว่าเปลี่ยนเป็นคาร์บอนสะสม
- ปริมาณของ residue มีค่าเพิ่มขึ้นตาม W/F ที่เพิ่มขึ้นตลอดช่วงที่ทำการทดลอง แต่จะเกิดเป็นปริมาณมากกว่าเมื่ออุณหภูมิปฏิกิริยาดำ จากข้อมูลดังกล่าวจึงอธิบายได้ว่าที่อุณหภูมิสูงมีแนวโน้มการเกิดคาร์บอนสะสมน้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำ

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.9 ซึ่งแสดงถึงอิทธิพลของอุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิด พบว่าเมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูงขึ้นทำให้ปริมาณสารเคมีที่นำกลับได้ในผลิตภัณฑ์ของเหลวมีปริมาณลดลง และทำให้มีคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ผลการทดสอบปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 270°C, W/F=6 ชั่วโมง, Feed:H₂O=1:8 ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น ดังนั้นอุณหภูมิ 320°C จึงถูกเลือกเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยานำกลับสารเคมี นอกจากนี้เมื่อนำสัดส่วนองค์ประกอบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะต่างๆ ไปคำนวณราคาของ acetone, phenol และ m-cresol พบว่าของเหลวที่นำกลับได้ที่อุณหภูมิ 320°C W/F = 6 ชั่วโมง มีราคาสูงที่สุด คิดเป็น 2,153 บาท เมื่อคิดเทียบกับการป้อนน้ำมันไพโรไลซิสส่วนใสเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ 1 ตัน ซึ่งมีองค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ 4.4 มีราคาสูงที่สุด คิดเป็น 4,117 บาท เมื่อป้อนน้ำมันไพโรไลซิสส่วนชั้นเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ 1 ตัน

ผลการทดลองข้างต้นทำให้สามารถสรุปได้ว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาของน้ำมันส่วนชั้น คือ T = 320°C และ W/F = 6 ชั่วโมง โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.8 อิทธิพลของ W/F ที่มีต่อการทำปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิสส่วนชั้น เมื่อสัดส่วน Feed:H₂O = 1:8 ที่อุณหภูมิ (ก) 320, (ข) 420 และ (ค) 450 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.9 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการทำปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิสส่วนชั้น (W/F=6 ชั่วโมง, Feed:H₂O=1:8)

ตารางที่ 4.4: องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนชั้นภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สุด (W/F=6h, T=320°C)

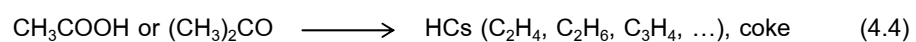
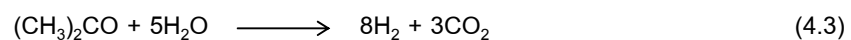
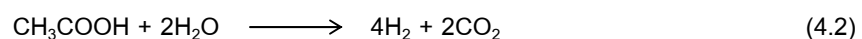
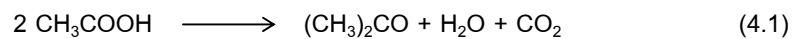
องค์ประกอบ	%Carbon	Concentration [mol/l]	น้ำหนัก [kg]	ราคาการตลาด [บาท/kg]	รายได้ [บาท]
acetone	5.15	0.06	28.00	46.0	1,288.0
phenol	11.74	0.08	13.00	107.0	1,391.0
m-cresol	1.23	0.008	25.23	57.0	1,438.0
others 2	30.56	-	-	-	-
gas	7.44	-	-	-	-
residue	43.88	-	-	-	-
รวม					4,117.0

หมายเหตุ: การคำนวณรายได้คิดโดยอ้างอิงปริมาณสารที่ได้ทั้งหมด โดยไม่หักค่าใช้จ่ายในการแยกสาร

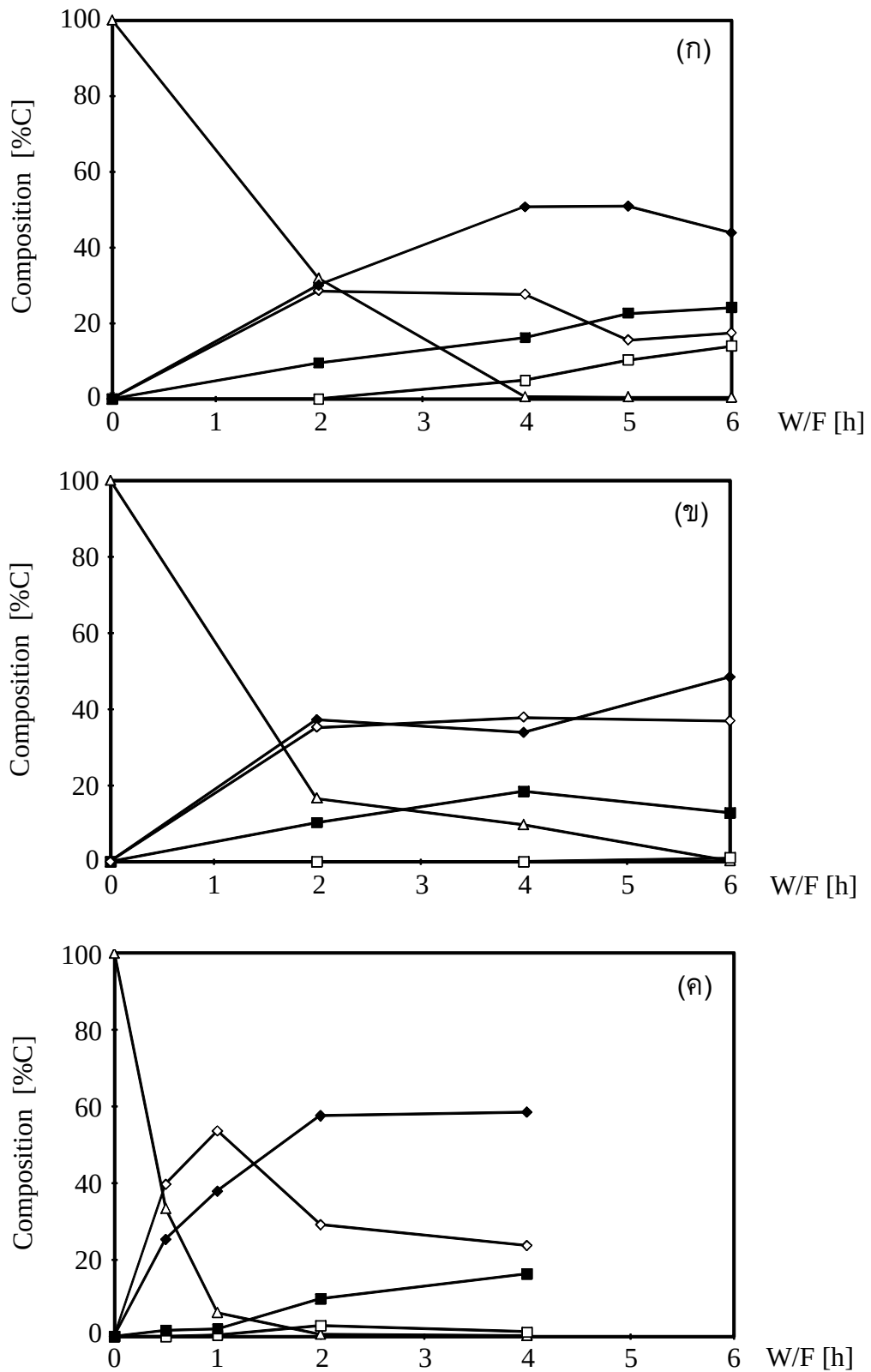
4.1.4 ปฏิกริยาของ model compound

ปฏิกริยาของกรดอะซิติก

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.10 ซึ่งแสดงการกระจายผลิตภัณฑ์เมื่อใช้กรดอะซิติกเป็นสารตั้งต้น พบว่าทุกอุณหภูมิที่ทำการทดลองเมื่อกรดอะซิติกทำปฏิกริยาจะทำให้เกิดอะซีโตนขึ้น โดยในช่วง W/F ต่ำปริมาณอะซีโตนเพิ่มขึ้นตาม W/F ที่เพิ่มขึ้นจนถึงค่าหนึ่งจากนั้นจึงมีปริมาณลดลงตาม W/F ในช่วงที่ W/F มีค่าสูง สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ไม่เลกุลมีขนาดเล็ก ได้แก่ ก๊าซ และคาร์บอนที่สะสมอยู่บนตัวเร่งปฏิกริยา (residue) จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นต่อเนื่องตาม W/F ที่เพิ่มขึ้น ผลการศึกษาปฏิกริยาของกรดอะซิติกบนตัวเร่งปฏิกริยาโลหะบนตัวรองรับออกไซด์ชนิดต่างๆ [10-12] เช่น Pt/CeZrO₂, Ni/Al₂O₃, Ni/La₂O₃ พบว่ากรดอะซิติกเปลี่ยนเป็นอะซีโตนโดยเกิดผ่านปฏิกริยา ketonization ตามปฏิกริยา 4.1 โดยกรดอะซิติกและอะซีโตนที่เกิดขึ้นยังสามารถทำปฏิกริยา steam reforming ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ ตามปฏิกริยา 4.2 และ 4.3 จากข้อมูลดังกล่าวจึงอธิบายผลการทดลองในรูปที่ 4.10 ได้ว่าเมื่อกรดอะซิติกทำปฏิกริยากับน้ำจะเกิดแก๊สและอะซีโตน โดยที่อะซีโตนสามารถทำปฏิกริยาเปลี่ยนเป็นแก๊สต่อไปได้อีก นอกจากนี้ยังพบคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกริยาเป็นปริมาณมากซึ่งเกิดจากการสลายตัวทางความร้อนเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนและสลายตัวต่อกลายเป็นคาร์บอนของกรดอะซิติกและอะซีโตน ดังปฏิกริยา 4.4 - 4.5



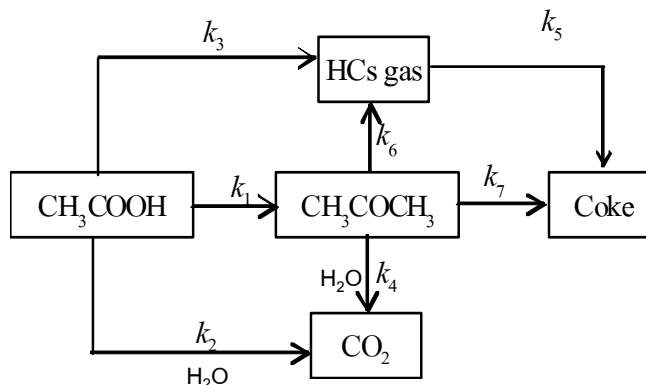
จากผลการทดลองและข้อมูลดังกล่าวสามารถนำเสนอเส้นทางการเกิดปฏิกริยาของกรดอะซิติกเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเหล็กออกไซด์ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.10 อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของกรดอะซิติกที่อุณหภูมิ (ก) 300°C (ข) 350°C และ (ค) 400°C

(Δ) acetic acid, (◇) acetone, (◆) CO₂, (□) HCs gas, (■) residue

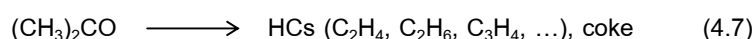
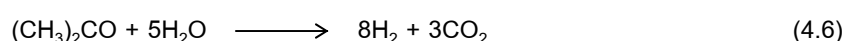
หมายเหตุ: พบ H₂ เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เพียงเล็กน้อยจึงไม่ได้รายงานไว้



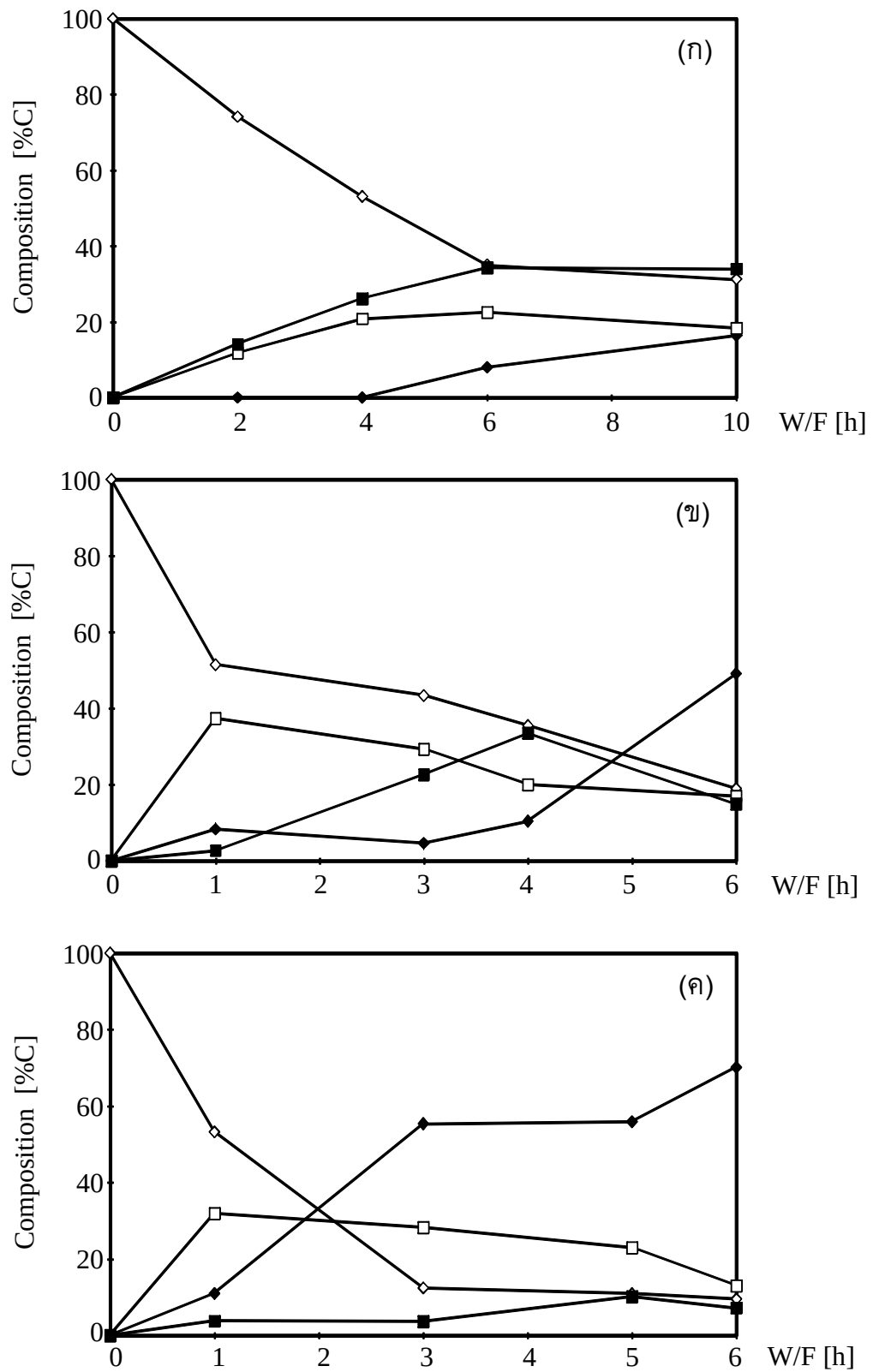
รูปที่ 4.11 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของกรดอะซิติก

ปฏิกิริยาของอะซิโตน

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.12 ซึ่งแสดงการกระจายผลิตภัณฑ์เมื่อใช้อะซิโตนเป็นสารตั้งต้น พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยา คือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสถานะแก๊ส (HCs), คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา (residue) โดยที่ HCs มีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เมื่อ W/F มีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงที่ W/F มีค่าน้อย แต่เมื่อ W/F มีค่าสูงถึงระดับหนึ่งปริมาณ HCs จะลดลงตาม W/F ที่เพิ่มขึ้น โดยค่า W/F ที่ทำให้เป็นจุดเปลี่ยนโค้งจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูงขึ้น (W/F = 6 h เมื่อ $T = 300^{\circ}\text{C}$, W/F = 3 h เมื่อ $T = 350^{\circ}\text{C}$ และ W/F = 1 h เมื่อ $T = 400^{\circ}\text{C}$) สำหรับคาร์บอนไดออกไซด์จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นตาม W/F ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และปริมาณ residue มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาตามปฏิกิริยาที่ 4.6 – 4.8 ซึ่งมีผู้เคยรายงานไว้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาของอะซิโตนบนตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนตัวรองรับประเภทต่างๆ ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/CeZrO_2 , Pd/CeZrO_2 , Rh/CeZrO_2) [12, 13] จึงสามารถอธิบายได้ว่าปฏิกิริยาของอะซิโตนเกิดขึ้นได้สองเส้นทางคือเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์โดยตรงหรือเกิดเป็น HCs ก่อนจากนั้นจึงออกซิไดซ์ต่อกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์หรือคาร์บอนสะสม



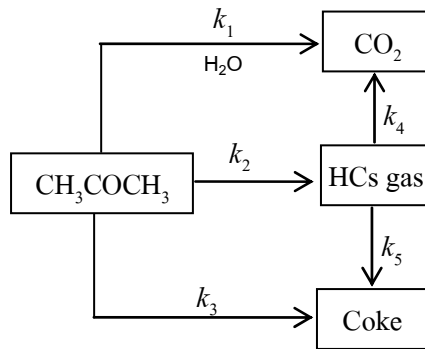
จากผลการทดลองและข้อมูลดังกล่าวสามารถนำเสนอเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของอะซิโตนเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.12 อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของอะซีโตนที่อุณหภูมิ (ก) 300°C (ข) 350°C และ (ค) 400°C

(◇) acetone, (◆) CO₂, (□) HCs gas, (■) residue

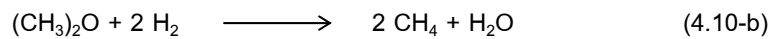
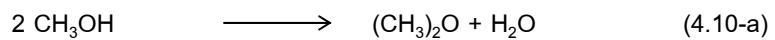
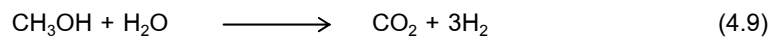
หมายเหตุ: พบ H₂ เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เพียงเล็กน้อยจึงไม่ได้รายงานไว้



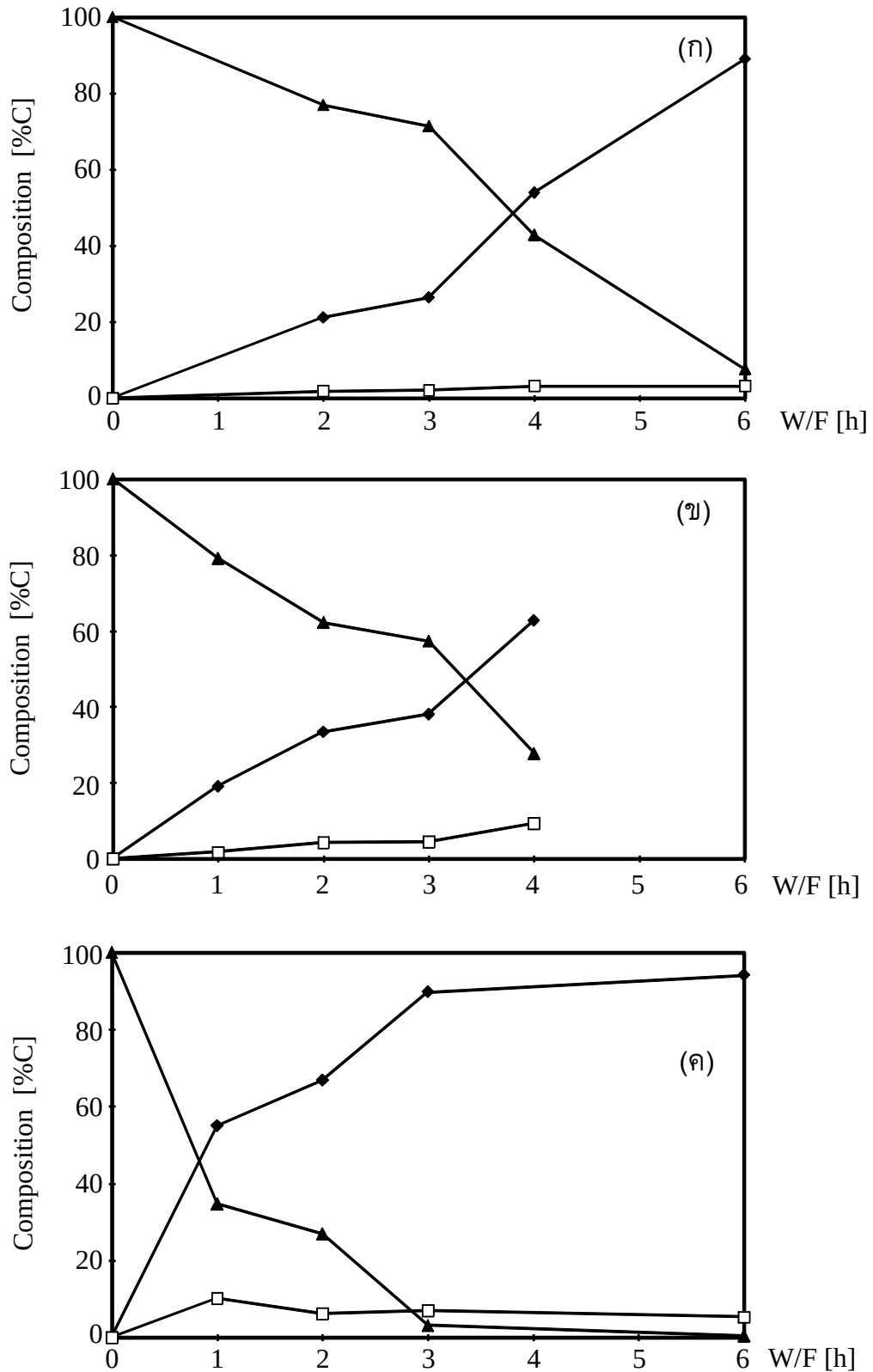
รูปที่ 4.13 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของอะซีโตน

ปฏิกิริยาของเมทานอล

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.14 ซึ่งแสดงการกระจายผลิตภัณฑ์เมื่อใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น พบว่ามีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับมีเทนเกิดขึ้น โดยไม่พบคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากข้อมูลการศึกษาปฏิกิริยาที่ฟอร์มมิงของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา Zn/TiO_2 , CuZnAlO [14-15] ซึ่งรายงานเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 4-9 - 4.10 จึงตั้งสมมติฐานได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์เซอร์โคเนียน่าจะเป็นดังสมการ 4-9 - 4.10 โดยที่ปฏิกิริยา 4.10-b เกิดรวดเร็วมาก



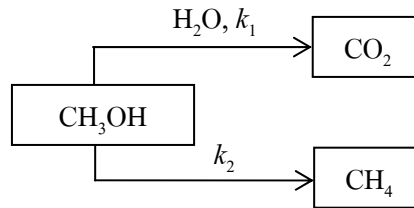
จากผลการทดลองและข้อมูลดังกล่าวสามารถนำเสนอเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.14 อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลที่อุณหภูมิ (ก) 300°C (ข) 350°C และ (ค) 400°C

(▲) methanol, (◆) CO₂, (□) CH₄

หมายเหตุ: พบ H₂ เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เพียงเล็กน้อยจึงไม่ได้รายงานไว้

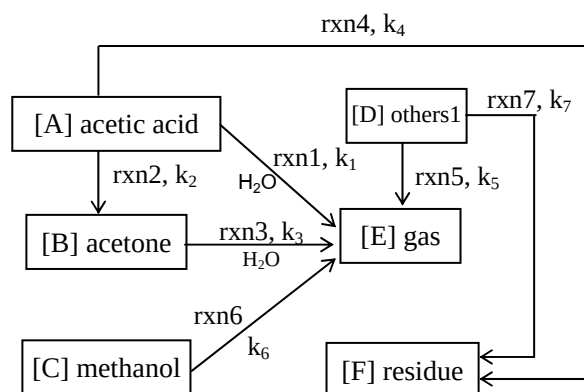


รูปที่ 4.15 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล

4.1.5 การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

น้ำมันส่วนใส

เนื่องจากน้ำมันไพโรไลซิสมีองค์ประกอบหลายชนิดทำให้การหากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริงทำได้ยาก ในเบื้องต้นจึงนำเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยข้อมูลที่ได้ในหัวข้อ 4.1.4 เป็นแนวทาง เมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของน้ำมันส่วนใสพบว่า HCs เกิดขึ้นเป็นปริมาณน้อยมาก ในงานวิจัยนี้จึงละทิ้งเส้นทางที่เกี่ยวข้องกับ HCs และนำเสนอเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายดังแสดงในรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในการนำกลีบสารเคมีจากน้ำมันส่วนใส

เมื่อสร้างสมการดุลโมลสารแต่ละชนิดแสดงการเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์บอนในสารประกอบแต่ละชนิด (f_i) เทียบกับ W/F โดยสมมติให้แต่ละขั้นของปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งได้ชุดสมการดังนี้

$$\frac{df_A}{d(W/F)} = -k_1 f_A - k_2 f_A - k_4 f_A$$

$$\frac{df_B}{d(W/F)} = -k_3 f_B + k_2 f_A$$

$$\frac{df_C}{d(W/F)} = -k_6 f_C$$

$$\frac{df_D}{d(W/F)} = -k_5 f_D - k_7 f_D$$

$$\frac{df_E}{d(W/F)} = k_1 f_A + k_3 f_B + k_5 f_D + k_6 f_C$$

$$\frac{df_F}{d(W/F)} = k_4 f_A + k_7 f_D$$

จากนั้นคำนวณค่าคงที่อัตราของแต่ละปฏิกิริยาโดยปรับพารามิเตอร์ให้ผลการคำนวณจากชุดสมการเข้ากันได้กับผลการทดลองได้ผลดังตารางที่ 4.5 เมื่อนำค่าที่ได้ไปคำนวณพลังงานกระตุ้นของแต่ละปฏิกิริยาจะได้ผลดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.5: ค่าคงที่อัตราของแต่ละปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ($k \equiv 1/s$)

อุณหภูมิ (°C)	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7
240	0.003	0.03	0.007	0.10	0.07	0.07	0.3
310	0.005	0.08	0.01	0.15	0.18	0.18	0.4
320	0.2	1.45	0.07	0.15	0.25	0.2	0.3
470	0.2	1.45	0.09	0.50	0.22	0.2	0.5

ตารางที่ 4.6: พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้น

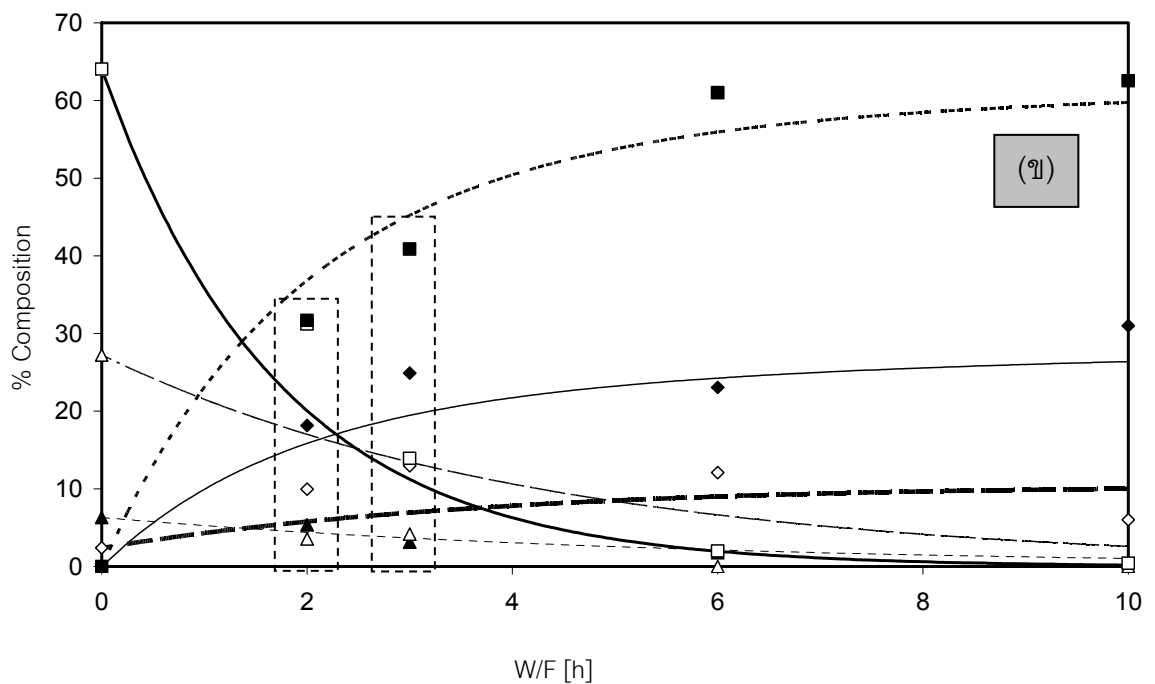
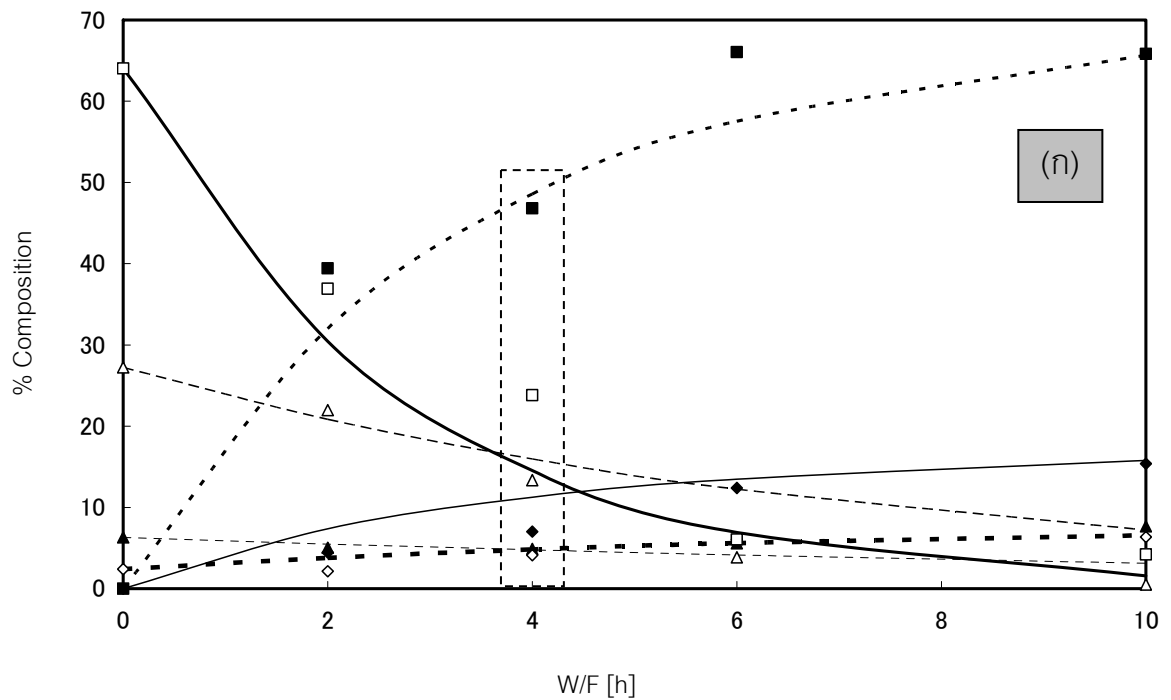
Rxn ขั้นที่	พลังงานกระตุ้น (kJ/mol)
1	92.08
2	85.62
3	55.01
4	30.55
5	26.57
6	23.97
7	9.35

รูปที่ 4.17 แสดงความน่าเชื่อถือของโมเดลและค่าคงที่ในโมเดลที่ประมาณได้ โดยเส้นกราฟความสัมพันธ์เป็นค่าที่ได้จากการคำนวณโดยใช้กลไกการเกิดปฏิกิริยาและสมการกฎอัตราที่นำเสนอ จุดต่างๆ แสดงผลการทดลองและผลการทดลองที่แสดงในกรอบสี่เหลี่ยม (เส้นประ) เป็นผลการทดลองที่ไม่ได้ใช้ในการประมาณค่าคงที่อัตราและพลังงานกระตุ้น เมื่อพิจารณาแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารต่างๆ ตาม W/F ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โมเดลที่นำเสนอพบว่าเส้นโค้งที่ได้จากการคำนวณทุกเส้นมีแนวโน้มเช่นเดียวกับพฤติกรรมที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.1.3 นอกจากนี้เมื่อนำผลการทดลองและผลการคำนวณในรูปที่ 4.17 ไปคำนวณค่า R^2 จะได้ผลดังตารางที่ 4.7

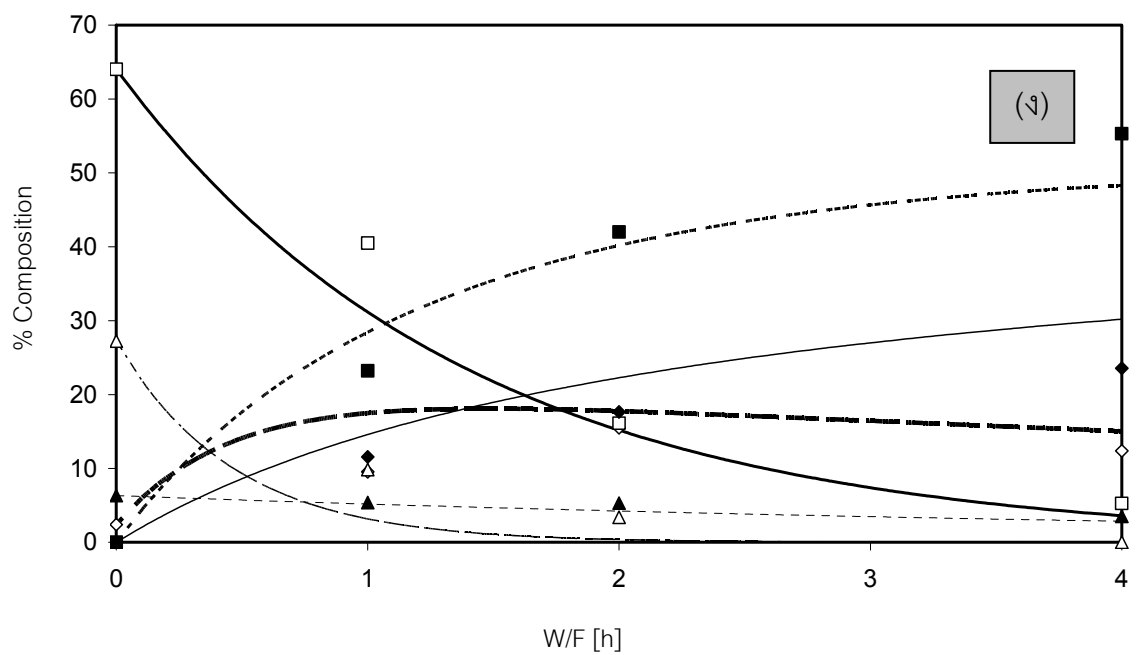
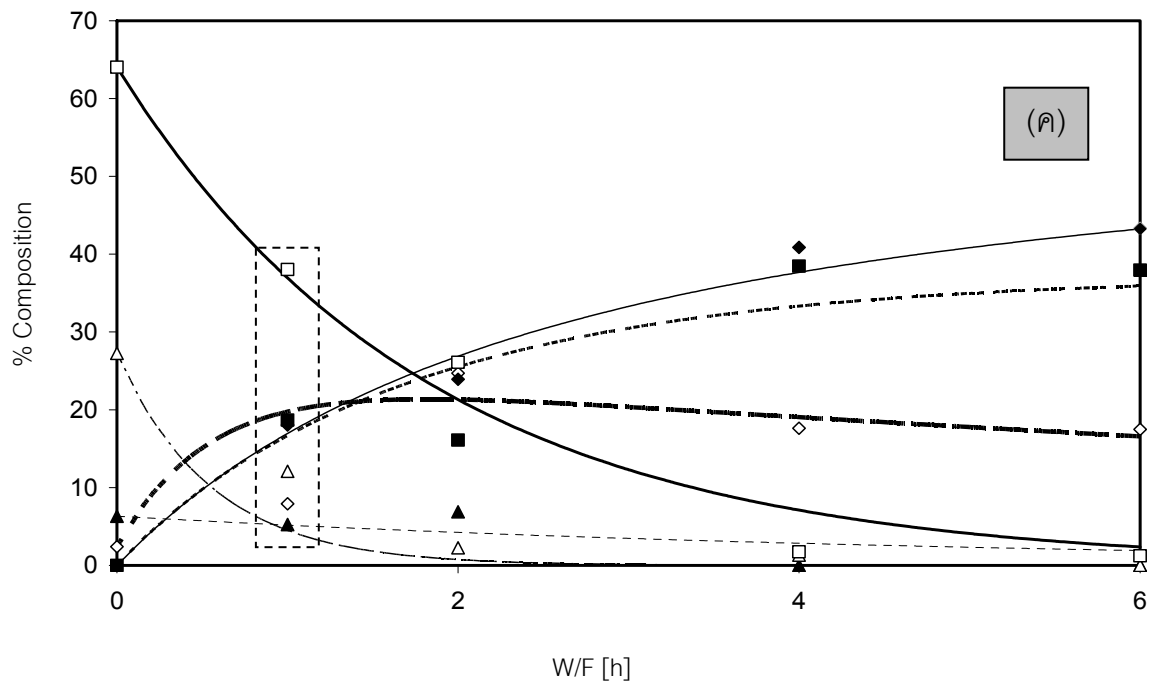
เมื่อพิจารณาจากความสัมพันธ์ของกราฟและจุดแสดงผลการทดลองในรูปที่ 4.16 และค่า R^2 ที่คำนวณได้จึงสามารถกล่าวได้ว่าจลนพลศาสตร์อย่างง่ายที่นำเสนอในงานวิจัยนี้สามารถอธิบายพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ และ W/F ที่ทำการศึกษาได้ในระดับที่น่าพอใจ

ตารางที่ 4.7 ค่า R^2 สำหรับการคำนวณที่แต่ละอุณหภูมิ

T [°C]	240	310	320	370	Avg.
R^2	0.74	0.70	0.70	0.72	0.72



รูปที่ 4.17 อิทธิพลของ W/F ต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำกลีบสารเคมีของน้ำมันส่วนใส อุณหภูมิ (ก) 240 °C, (ข) 310 °C, (ค) 320 °C, (ง) 370 °C
(▲ , ---) methanol, (Δ , ---) acetic acid, (◇ , ---) acetone, (□ , ---) others1,
(◆ , ---) gas, (■ ,) residue



รูปที่ 4.17 (ต่อ) อิทธิพลของ W/F ต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำกลีบสารเคมีของน้ำมันส่วนใส

อุณหภูมิ (ก) 240 °C, (ข) 310 °C, (ค) 320 °C, (ง) 370 °C

(▲, ---) methanol, (Δ, ---) acetic acid, (◇, ---) acetone, (□, ---) others1,

(◆, ---) gas, (■, ---) residue

น้ำมันส่วนชั้น

เนื่องจากน้ำมันส่วนชั้นมีองค์ประกอบที่ไม่ทราบชนิด (others2) อยู่หลายชนิดมาก และมีปริมาณรวมกันมากถึง 93.4%C (ตารางที่ 4.2) เมื่อนำไปทดสอบปฏิกิริยาการนำกลับสารเคมีก็ปรากฏว่าขณะที่ “others2” ทำปฏิกิริยา (ปริมาณลดลง) มีสารเคมีหลายชนิดที่มีปริมาณเพิ่มขึ้น-ลดลงอย่างชัดเจน (ข้อมูลในรูปที่ 4.7 และ 4.8) เช่น phenol, m-cresol, myristonitrile ฯลฯ จึงเป็นการยากที่จะตั้งสมมติฐานเกี่ยวกับเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของน้ำมันส่วนชั้น ในเบื้องต้นจึงอ้างอิงข้อมูลในรูปที่ 4.7 และ 4.8 เพื่อกำหนดสถานะในการทำปฏิกิริยาสำหรับเครื่องต้นแบบที่จะสร้างขึ้นเพื่อประเมินประสิทธิภาพการทำงาน

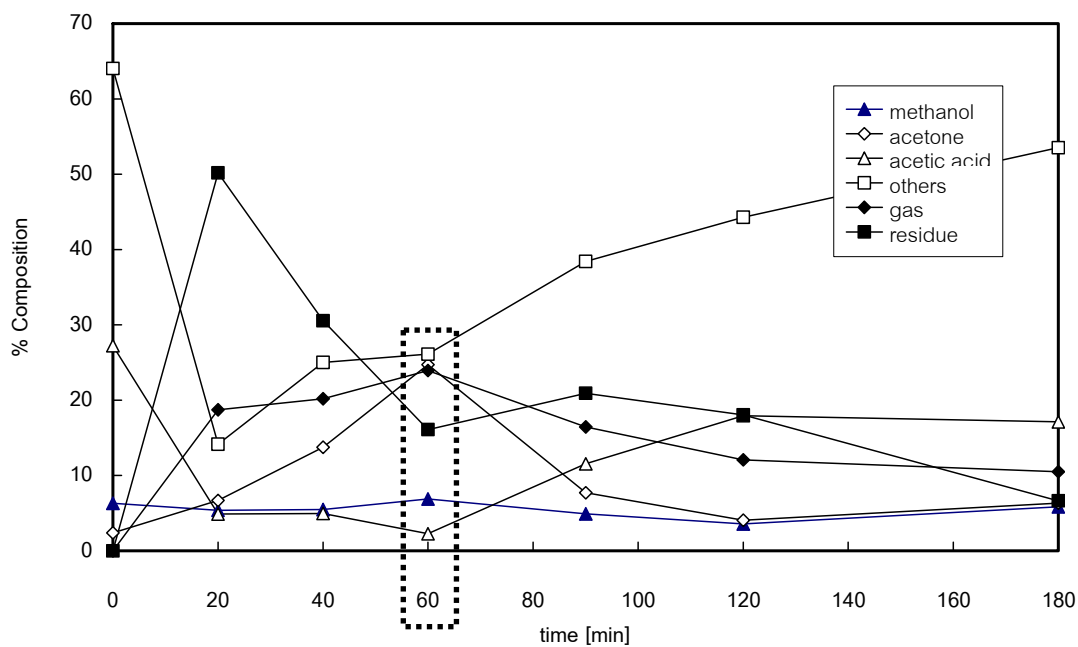
4.1.6 การเสื่อมสภาพและการฟื้นฟูประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดลองพบการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากการสะสมของคาร์บอนบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาและปริมาณสารต่างๆ ที่นำกลับได้เปลี่ยนไปเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ดังนั้นในขั้นนี้จึงทำการทดลองเพื่อกำหนดระยะเวลาการใช้งานที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา

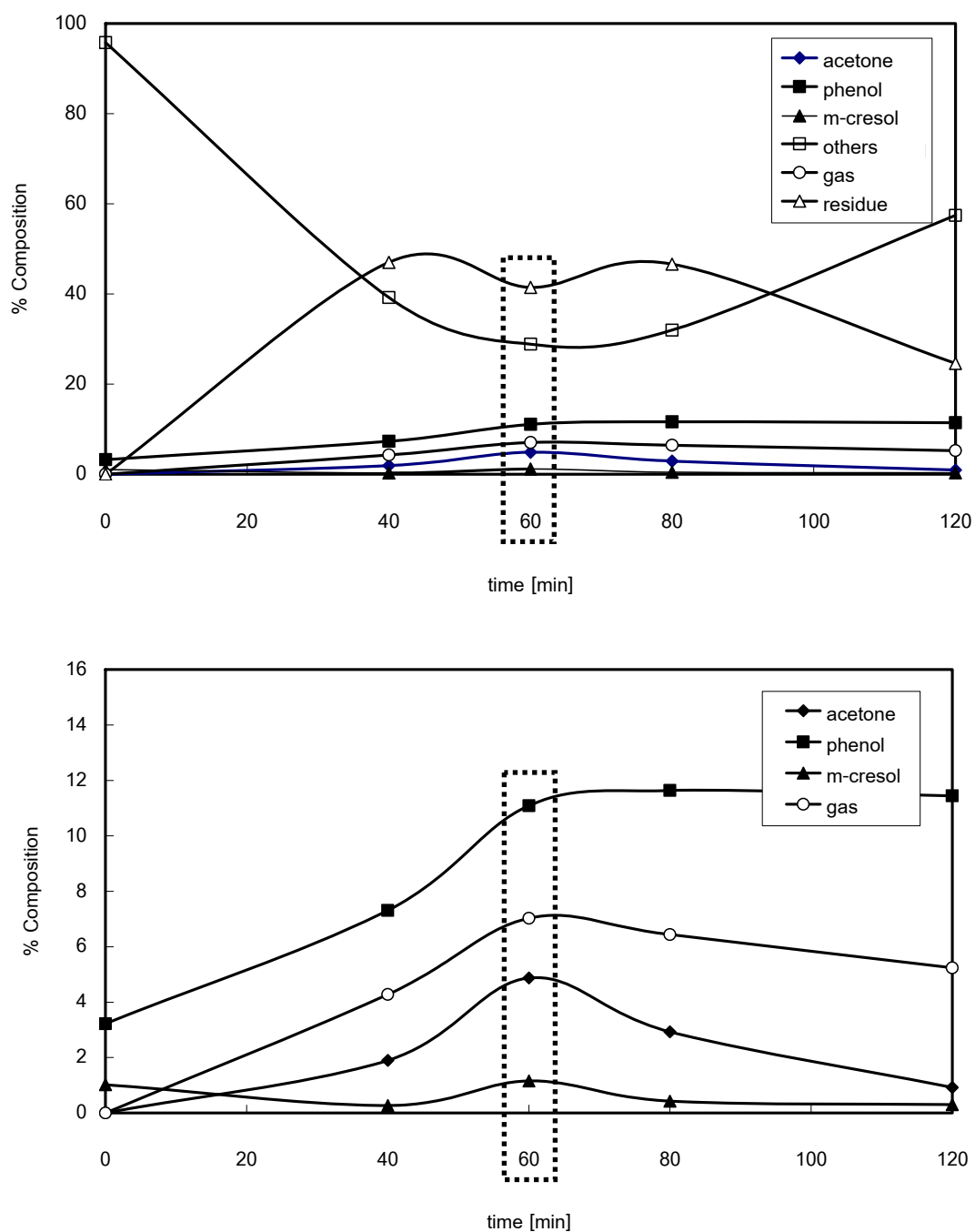
ผลการทดลองในรูปที่ 4.18 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำมันไฟโรไลซิสส่วนใส จะเห็นว่าช่วงเริ่มต้นทำปฏิกิริยา กรดอะซิติก และ others1 มีปริมาณลดลงอย่างรวดเร็ว พร้อมทั้งมีอะซิโตนและแก๊สเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว แสดงว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระยะเริ่มต้นทำปฏิกิริยามีค่าสูงมาก แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อยๆ จะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนสารตั้งต้นที่มีอยู่ในน้ำมันไฟโรไลซิสได้ช้าลง ทำให้ others 1 และกรดอะซิติกทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ในเครื่องปฏิกรณ์ได้น้อยลง จึงวัดปริมาณ others 1 และกรดอะซิติกที่ปากทางออกได้มากขึ้น, วัดปริมาณของอะซิโตนและแก๊สที่ปากทางออกได้น้อยลง ในงานวิจัยนี้จึงประมาณว่าระยะเวลาการใช้งานที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการนำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำมันไฟโรไลซิสส่วนใส คือ 60 นาที

ผลการทดลองในรูปที่ 4.19 แสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำมันไฟโรไลซิสส่วนชั้น จะเห็นว่ามีความผิดปกติคล้ายกับรูปที่ 18 กล่าวคือช่วงเริ่มต้นทำปฏิกิริยา others 2 มีปริมาณลดลงอย่างรวดเร็ว พร้อมทั้งมีสารเคมีมูลค่าสูง (อะซิโตน, ฟีนอล) และแก๊สเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว แสดงว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระยะเริ่มต้นของการทำปฏิกิริยามีค่าสูง แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อยๆ จะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนสารตั้งต้นที่มีอยู่ในน้ำมันไฟโรไลซิสได้ช้าลง ทำให้ others 2 ทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ในเครื่องปฏิกรณ์ได้น้อยลง จึงวัดปริมาณ others 2 ที่ปากทางออกได้มากขึ้น, วัดปริมาณของอะซิโตนและแก๊สที่ปากทางออกได้น้อยลง ในงานวิจัยนี้จึงประมาณว่าระยะเวลาการใช้งานที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการนำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำมันไฟโรไลซิสส่วนใส คือ 60 นาที

รูปที่ 4.20 แสดงประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ครั้งแรกกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพโดยการเผาในอากาศที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองแตกต่างกันเล็กน้อย โดยปริมาณการนำกลับอะซิโตนลดลงประมาณ 5%

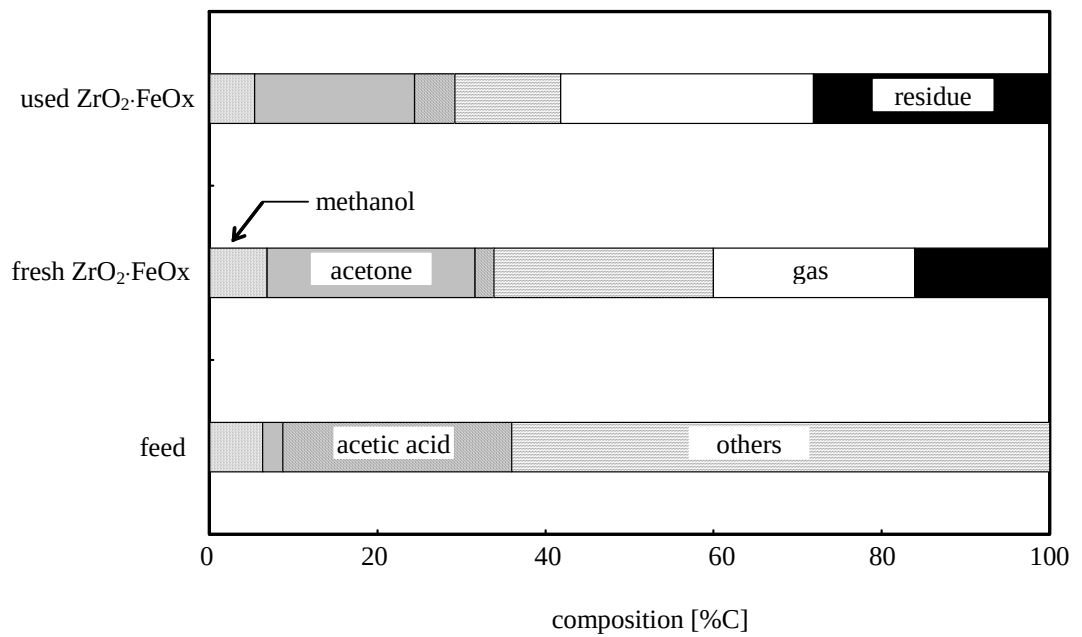


รูปที่ 4.18 การเปลี่ยนแปลงปริมาณองค์ประกอบที่นำกลับได้ในผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะเวลานาน สำหรับกรณีใช้น้ำมันไพโรไลซิสส่วนสืทำปฏิกิริยา (อุณหภูมิ 320 °C, W/F 2 ชั่วโมง, Feed:H₂O = 1:1)



รูปที่ 4.19 การเปลี่ยนแปลงปริมาณองค์ประกอบที่นำกลับได้ในผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นระยะเวลาานาน
กรณีใช้น้ำมันไพโรไลซิสส่วนชั้นทำปฏิกิริยา (อุณหภูมิ 320 °C, W/F 6 ชั่วโมง, Feed:H₂O = 1:8)

หมายเหตุ: กราฟด้านล่างเป็นการนำข้อมูลจากกราฟด้านบน (เฉพาะองค์ประกอบที่มีปริมาณนำกลับต่ำกว่าร้อยละ 20)
มาเขียนเพื่อให้สามารถอ่านค่าได้ชัดเจนยิ่งขึ้น



รูปที่ 4.20 เปรียบเทียบการกระจายผลิตภัณฑ์ระหว่างกรณีทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานครั้งแรกกับกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ

4.2 การออกแบบกระบวนการและทดสอบประสิทธิภาพเครื่องต้นแบบ

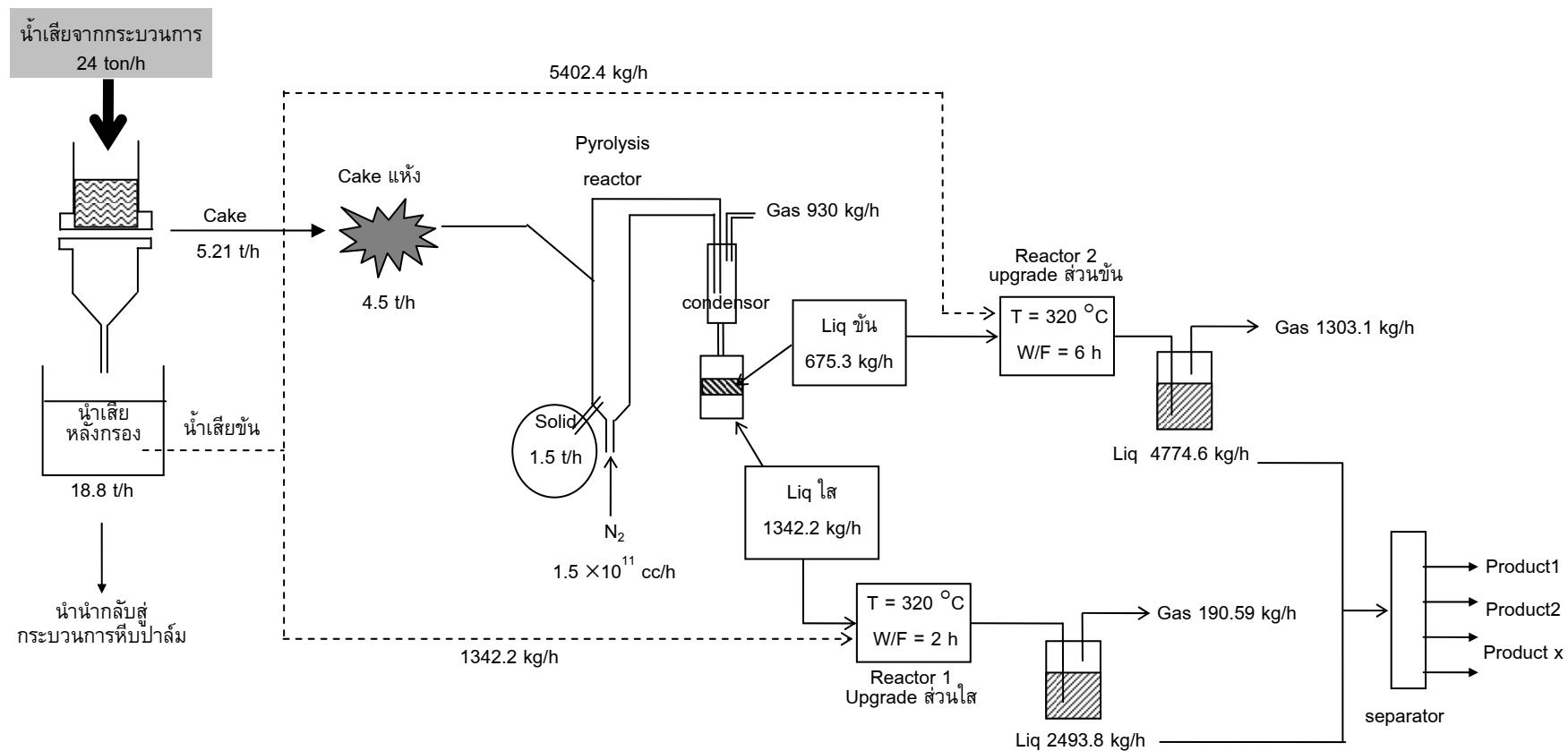
4.2.1 การออกแบบกระบวนการ

การผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์มที่ออกแบบในงานวิจัยนี้แสดงเป็นแผนภูมิ ดังรูปที่ 4.21 กระบวนการจะเริ่มจากการนำน้ำเสียที่ได้ (ก่อนเข้าสู่ decanter ของโรงงาน) ไปกรองด้วยเครื่องกรองเพื่อแยกเอาส่วนที่เป็นของแข็งออกจากส่วนที่เป็นของเหลว ของแข็งหรือ “เค้ก” ที่ได้จะถูกทำให้แห้งก่อนป้อนเข้าสู่เครื่องไพโรไลซิสต่อไป โดยกำหนดให้ทำปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ของแข็งจะถูกดึงออกทางด้านล่างและแก๊สจะถูกดึงออกทางด้านบนของเครื่องไพโรไลซิสอย่างต่อเนื่อง สำหรับแก๊สเมื่อผ่านเครื่องควบแน่นที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส จะมีบางส่วนกลายเป็นของเหลวที่เมื่อตั้งทิ้งไว้จะแยกชั้นกลายเป็นส่วนชั้น (ด้านบน) และส่วนใส (ด้านล่าง) ซึ่งทั้งสองส่วนจะถูกนำไปทำปฏิกิริยาต่อยกด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตบรจู เครื่องที่ 2 และ 1 ตามลำดับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานเพียง 1 ชั่วโมง จึงต้องทำการฟื้นฟูสภาพด้วยอากาศที่ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง เพื่อให้กระบวนการสามารถปฏิบัติงานได้ต่อเนื่องจึงจัดเตรียมเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการทำปฏิกิริยาแต่ละส่วนไว้ 3 เครื่องสลับกันใช้งานและฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับแก๊สที่ไม่ควบแน่นที่อุณหภูมิดังกล่าว พบว่ามีมีเทนเป็นองค์ประกอบหลักจึงจะถูกนำไปใช้เผาไหม้เพื่อให้ความร้อนแก่หน่วยต่างๆ ในกระบวนการ ผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์เครื่องที่ 1 และ 2 จะถูกนำไปควบแน่นให้ได้ของเหลวกับแก๊ส ซึ่งของเหลวจะถูกนำไปกลั่นด้วยหอกลั่นเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ของกอน้ำมันไปขาย ส่วนแก๊สที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองมีคาร์บอนไดออกไซด์กับแก๊สเฉื่อยเป็นหลัก (ไม่มีค่าความร้อนและไม่เป็นพิษ) จะถูกปล่อยทิ้งออกสู่บรรยากาศ หรืออาจเพิ่มถึงดักจับคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อลดการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ก็ได้

4.2.2 การสร้างเครื่องต้นแบบที่ใช้ทดสอบในห้องปฏิบัติการ

เครื่องต้นแบบที่สร้างขึ้นสามารถบำบัดน้ำเสียได้ 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง มีส่วนประกอบดังแสดงในรูปที่ 4.22 เมื่อนำมาทดสอบปฏิกิริยาพบว่าประสิทธิภาพการนำกลับสารเคมีจากน้ำมันส่วนใสและส่วนชั้นแตกต่างกันตามที่รายงานไว้ในหัวข้อ 4.1 ทั้งนี้จะมีสาเหตุมาจากการควบคุมการกระจายอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ทำได้ไม่ดีพอ (รูปที่ 4.23 แสดงตัวอย่างของการกระจายอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์เมื่อทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนใสและส่วนชั้น) ในขั้นนี้จึงสรุปว่าหากต้องการให้ประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาใกล้เคียงกับเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กจะต้องออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ให้มีรัศมีเล็กลงหรืออาจใช้การทำงานแบบฟลูอิดไรเซชันเพื่อให้การถ่ายเทความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์เกิดได้ดีขึ้น มีความแตกต่างของอุณหภูมิที่ตำแหน่งต่างๆ ภายในเครื่องปฏิกรณ์ลดลง

แผนภูมิในรูปที่ 4.24 แสดงดุลมวลของเครื่องต้นแบบที่ได้จากการทดลอง ตารางที่ 4.8 และ 4.9 แสดงผลการทำงานปฏิกิริยาโดยใช้ชุดปฏิกรณ์สำหรับการบำบัดน้ำเสีย 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง

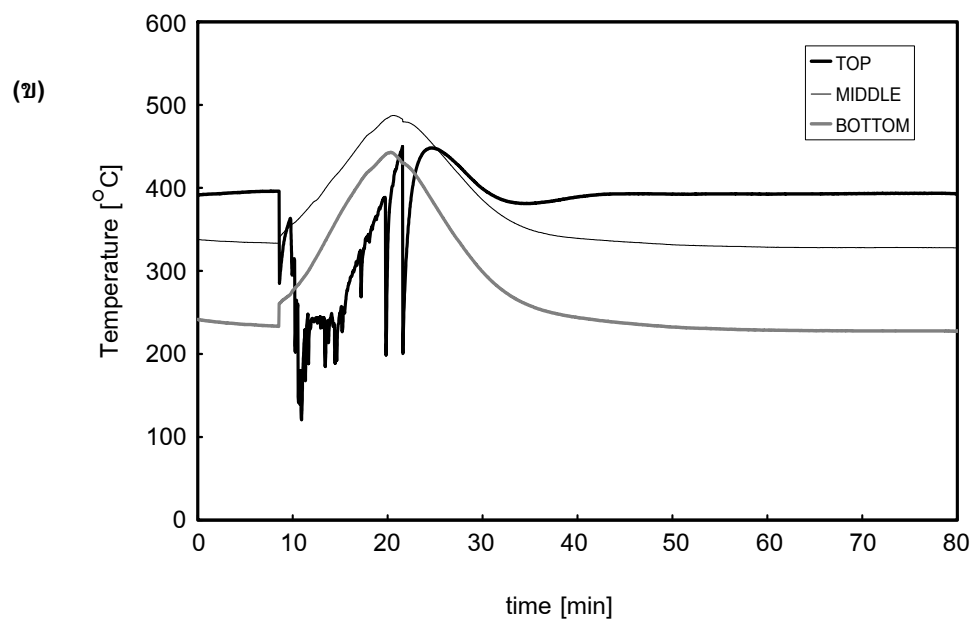
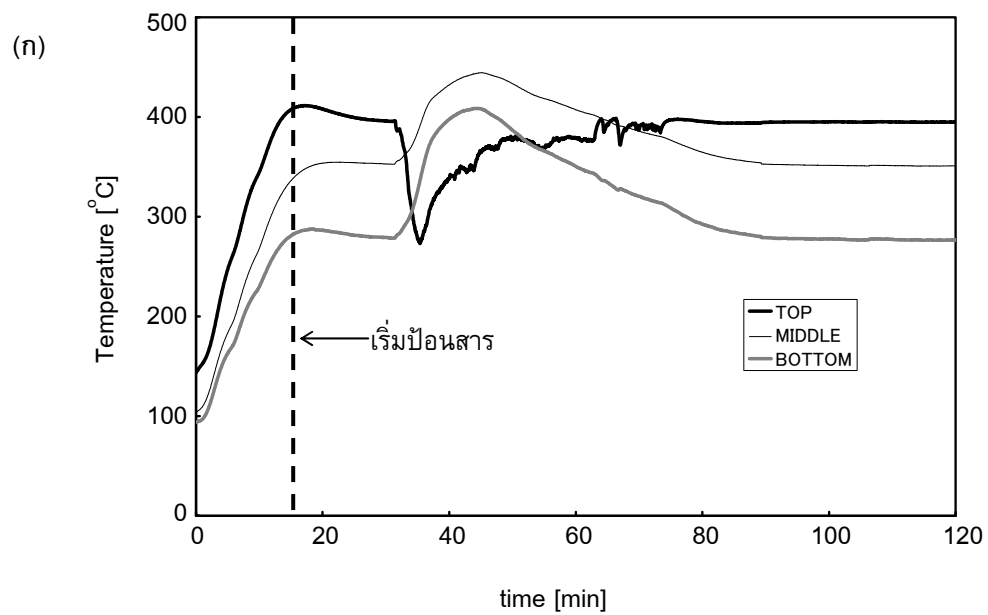


รูปที่ 4.21 กระบวนการผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์มที่มีกำลังการผลิต 24 ตันต่อชั่วโมง

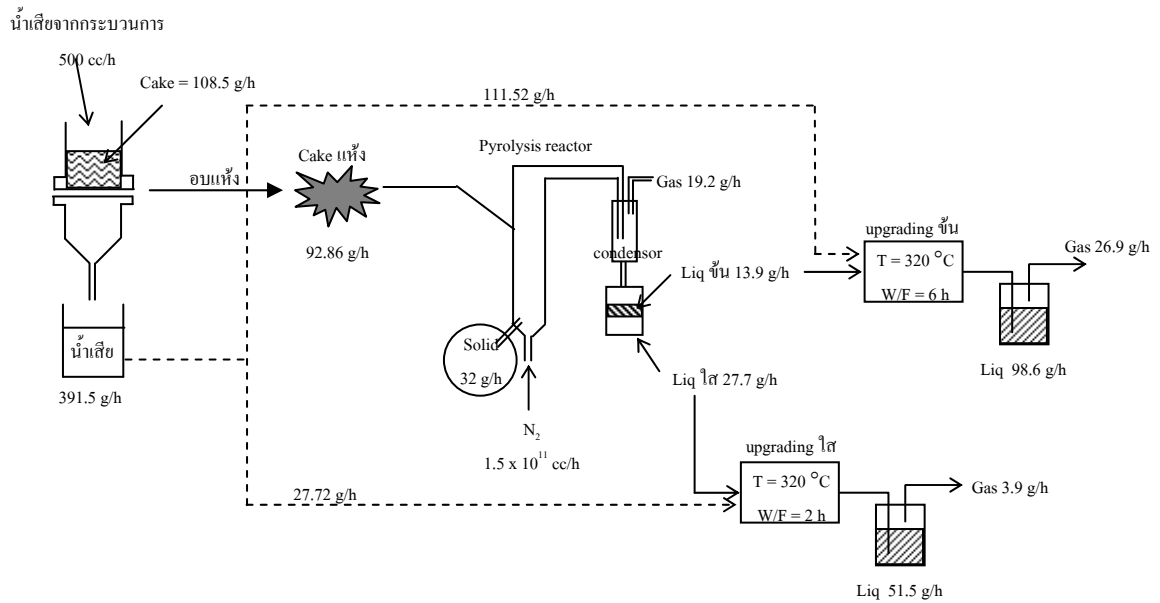


รูปที่ 4.22 เครื่องต้นแบบที่สามารถบำบัดน้ำเสียได้ 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง ประกอบด้วยชุดไพโรไลซิสแบบเบดเคลื่อนที่, ชุดทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนใส และชุดทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนชั้น

- | | |
|--|---|
| 1. ชุดควบคุมอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน | 9. ถังเก็บแก๊ส (ส่วนชั้น) |
| 2. screw feeder สำหรับป้อนสารตั้งต้นทำไพโรไลซิส | 10. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนใส |
| 3. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดเคลื่อนที่สำหรับไพโรไลซิส | 11. เตาเผาสำหรับการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนใส |
| 4. เตาเผาสำหรับไพโรไลซิส | 12. ชุดควบแน่นผลิตภัณฑ์ (ส่วนใส) |
| 5. ชุดควบแน่นผลิตภัณฑ์ (ไพโรไลซิส) | 13. ถังเก็บแก๊ส (ส่วนใส) |
| 6. เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนชั้น | 14. ป้อนน้ำสำหรับหล่อเย็น |
| 7. เตาเผาสำหรับการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนชั้น | 15. ป้อนสำหรับป้อนน้ำมันชีวภาพ |
| 8. ชุดควบแน่นผลิตภัณฑ์ (ส่วนชั้น) | 16. อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ |



รูปที่ 4.23 การกระจายอุณหภูมิขณะทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ชุดเครื่องต้นแบบสำหรับบำบัดน้ำเสีย 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง (ก) น้ำมันส่วนใส และ (ข) น้ำมันส่วนขุ่น



รูปที่ 4.24 กระบวนการผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์มที่มีกำลังการผลิต 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง (ไม่นับรวมหอกลิ้นในขั้นตอนทำให้บริสุทธิ์ในขั้นสุดท้าย)

ตารางที่ 4.8 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนใสภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สุด โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการบำบัดน้ำเสีย 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง (W/F=2h, T=320°C)

component	%C	concentration [mol/l]
methanol	6.78	0.31
acetone	11.31	0.17
acetic acid	21.84	0.5
others in liquid	41.08	-
gas	12.64	-
residue	6.35	-

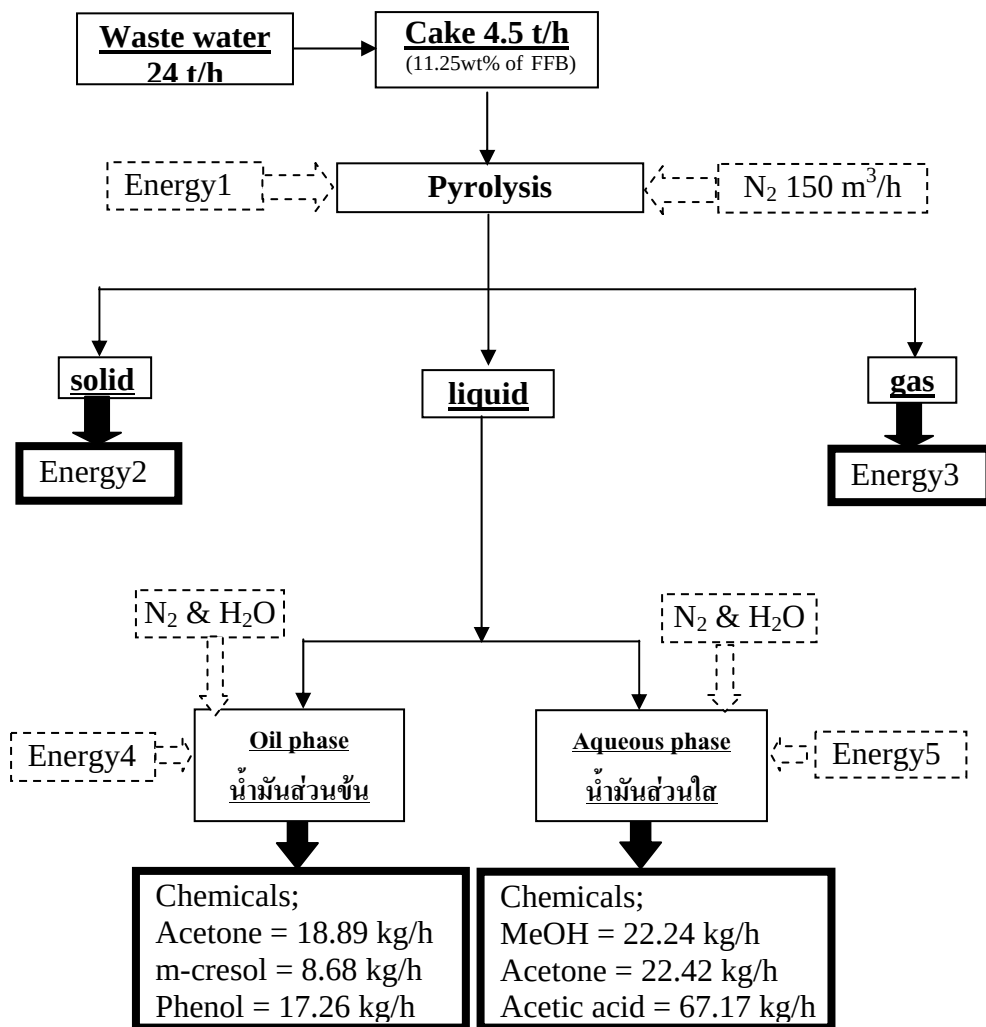
ตารางที่ 4.9 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนชั้นภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สุด โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการบำบัดน้ำเสีย 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง (W/F=6h, T=320°C)

component	%C	concentration [mol/l]
acetone	5.42	0.07
phenol	6.11	0.04
m-cresol	3.12	0.02
others in liquid	37.62	-
gas	12.5	-
residue	35.23	-

4.3 การวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น

ดุลมวลสารที่แสดงในรูปที่ 4.21 ได้จากการคำนวณโดยอ้างอิงจากผลการทดสอบประสิทธิภาพเครื่องต้นแบบในหัวข้อ 4.2 โดยกำหนดให้มีกำลังการผลิตประมาณ 24 ตันต่อชั่วโมง ซึ่งเทียบเท่ากับอัตราการปล่อยน้ำเสียจากโรงงานหีบน้ำมันปาล์มที่มีกำลังการผลิตขนาดกลางถึงใหญ่ในประเทศ (อ้างอิงตัวเลขจาก โรงงาน Thaksin Palm Oil Mill ในภาคใต้ [16]) แผนภูมิในรูปที่ 4.25 แสดงผลการคำนวณโดยสรุปของ

- (1) ปริมาณพลังงานที่ต้องใช้ในแต่ละขั้น
- (2) วัตถุดิบที่ต้องใช้ในแต่ละขั้น และ
- (3) ผลิตภัณฑ์และค่าพลังงานที่ได้จากแต่ละขั้น



input

Output

เมื่อ Energy 1 คือ พลังงานที่ใช้สำหรับการไพโรไลซิส

Energy 2 คือ พลังงานที่ได้จาก char

Energy 3 คือ พลังงานที่ได้จากไพโรไลซิสแก๊ส

Energy 4 คือ พลังงานที่ใช้สำหรับการทำปฏิกิริยาน้ำมันชีวภาพส่วนชั้น

Energy 5 คือ พลังงานที่ใช้สำหรับการทำปฏิกิริยาน้ำมันชีวภาพส่วนใส

รูปที่ 4.25 แผนภูมิสรุปภาพรวมกระบวนการผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์ม เมื่อกำหนด อัตราการป้อนน้ำเสียเท่ากับ 24 ตันต่อชั่วโมง ต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 1 ปี (8,000 ชั่วโมงทำงาน)

สำหรับพลังงานที่ต้องใช้ในกระบวนการทั้งหมด* (ไม่รวมขั้นตอนการแยกบริสุทธิ์สารผลิตภัณฑ์) ประกอบด้วยพลังงานที่ใช้ใน [I] เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการไพโรไลซิสพร้อมเครื่องควบแน่น (Energy 1), [II] เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนใสพร้อมเครื่องควบแน่น (Energy 5) และ [III] เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนข้นพร้อมเครื่องควบแน่น (Energy 4) โดยมีรายละเอียดในการประมาณค่า ดังนี้

[I] เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการไพโรไลซิสพร้อมเครื่องควบแน่น [Energy 1]

(ก) เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการไพโรไลซิส

ข้อมูลสำหรับใช้คำนวณ

- อัตราการป้อนสารเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ 4500 kg/h
- อัตราการไหลของไนโตรเจนเท่ากับ 150 m³/h
- อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นจาก 25 เป็น 500 องศาเซลเซียส
- ความจุความร้อนของไนโตรเจนเท่ากับ 1.1 kJ/kg-K [17]
- ความจุความร้อนจำเพาะของสารตัวอย่าง 3.5 kJ/kg-K (ประมาณโดยใช้ค่าความจุความร้อนของ wood) [18]

พลังงานความร้อนที่ต้องใช้ในการทำให้สารตัวอย่างมีอุณหภูมิเพิ่มเป็น 500 องศาเซลเซียส

$$\text{Energy balance} \quad \frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i - \Delta H_{Rxn} + Q = 0$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i &= \dot{m} C_p \Delta T|_{N_2} + \dot{m} C_p \Delta T|_{\text{sample}} \\ &= 187.5 \text{ kg/h} \times 1.1 \text{ kJ/kg-K} \times (773 - 298) \text{ K} + 4500 \text{ kg/h} \times 3.5 \text{ kJ/kg-K} \times (773 - 298) \text{ K} \\ &= 7.6 \times 10^6 \text{ kJ/h} \end{aligned}$$

และความร้อนปฏิกิริยาของการไพโรไลซิส (ΔH_{Rxn}) = 255 × 4500 kg/h = 1.15 × 10⁶ kJ/h
(อ้างอิงผลงานวิจัยการไพโรไลซิส wood [18-19] ΔH_{Rxn} = 255 kJ/kg)

จึงประมาณได้ว่า

พลังงานความร้อนที่ต้องใช้ในการไพโรไลซิสนี้มีค่าประมาณ 8.75 × 10⁶ kJ/h

หมายเหตุ: เนื่องจากงานวิจัยนี้มีขอบเขตการศึกษาเฉพาะส่วนที่เกี่ยวกับการทำปฏิกิริยานำกลับสารเคมีมูลค่าสูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้นจึงไม่มีข้อมูลเพียงพอและไม่ได้ออกแบบกระบวนการแยกสารที่ได้ให้บริสุทธิ์เพียงพอที่จะนำไปใช้งาน การวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์เบื้องต้นจึงไม่รวมผลการคำนวณพลังงานและต้นทุนที่ใช้ในขั้นตอนการแยกบริสุทธิ์

(ข) หน่วยควบแน่นสำหรับเครื่องไฟโรไลซิส

ข้อมูลสำหรับใช้คำนวณ

- ค่าความจุความร้อนของแก๊สที่ได้จากการไฟโรไลซิสประมาณค่าจากค่าความจุของแก๊สต่างๆ [17] ดังนี้

$$C_{p \text{ N}_2} = 1.1 \text{ kJ/kg-K}$$

$$C_{p \text{ CH}_4} = 3.7 \text{ kJ/kg-K}$$

$$C_{p \text{ CO}_2} = 1.17 \text{ kJ/kg-K}$$

$$C_{p \text{ เฉลี่ย}} = 2.3 \text{ kJ/kg-K} \text{ (คิดจากแก๊สที่มีมีเทน 60\%vol และ ไนโตรเจน 40\%vol)}$$

- ความหนาแน่นของแก๊ส [20]

$$\text{Density of methane} = 0.7 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Density of nitrogen} = 1.25 \text{ kg/m}^3$$

- อัตราการป้อนสารเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ $150 \text{ m}^3/\text{h}$
- อุณหภูมิของน้ำหล่อเย็นขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ เท่ากับ 15°C และ อุณหภูมิขาออกเท่ากับ 50°C

ดังนั้นจึงได้สร้างสมการดุลพลังงานดังนี้

ค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ = ค่าความร้อนที่น้ำได้รับ (100% efficiency)

$$m_g c_g \Delta T = m_w c_w \Delta T$$

เนื่องจาก ความหนาแน่นเฉลี่ยของแก๊สผลิตภัณฑ์ซึ่งคำนวณได้จากความหนาแน่นของแก๊สแต่ละชนิด

$$= 0.6 \times 0.7 + 0.4 \times 1.25 = 0.92 \text{ kg/m}^3$$

จึงได้ว่าต้องป้อนน้ำด้วยอัตราการไหล $m_w = m_g c_g \Delta T / c_w \Delta T = (150 \times 0.92 \text{ kg/h} \times 2.3) \times 485 / (4.2 \times 35)$

$$= 1,054 \text{ l/h} = 1.05 \text{ m}^3/\text{h}$$

จึงเลือกใช้ปั๊มน้ำที่มี capacity $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$ โดยมีกำลัง 0.11 kW (110 W) และต้องใช้พลังงานไฟฟ้าในทำความเย็น เท่ากับ 1000 W [21]

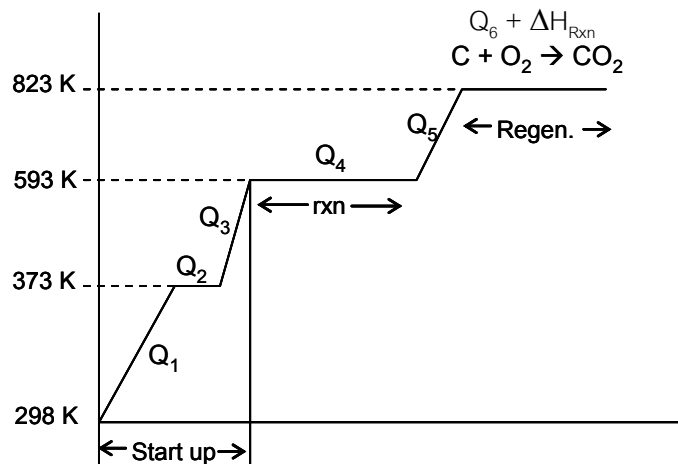
พลังงานไฟฟ้ารวมที่ต้องใช้ควบแน่นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฟโรไลซิส = $1100 \text{ W} = 4 \times 10^3 \text{ kJ/h}$

[II] เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนไฮพร้อมเครื่องควบแน่น [Energy 5]

การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบ่งเป็น 2 ชั้น คือ (2.1) ชั้นทำปฏิกิริยา และ (2.2) ชั้นฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา มีรายละเอียดการคำนวณดังนี้

1. ชั้นทำปฏิกิริยา

(ก) เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาน้ำมันไฮโดรไลซิสส่วนไฮ ($Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$)



ข้อมูลสำหรับใช้คำนวณ

- สารตั้งต้นประกอบด้วยน้ำมันชีวภาพและน้ำในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 อัตราการป้อนสารรวม เท่ากับ 2684.4 kg/h
- อัตราการไหลของไนโตรเจนเท่ากับ 1 m³/h (ต้องใช้พลังงานในการให้ความร้อนแก่ไนโตรเจนเท่ากับ 406 kJ/h)
- ขั้นตอน start up ($Q_1 + Q_2 + Q_3$) อุณหภูมิของน้ำและสารตั้งต้นเพิ่มจากอุณหภูมิห้องเป็นอุณหภูมิห้องเกิดปฏิกิริยา (320 องศาเซลเซียส)
- ค่า Q_1 คำนวณจากค่าความจุความร้อนของน้ำ (จากสมการ $Cp/R = 9.07$) [22]
- ค่า Q_2 เป็นขั้นตอนที่ไม่มีการเปลี่ยนอุณหภูมิของสารตั้งต้น ค่าความร้อนแฝง เท่ากับ 2268 kJ/kg
- ค่า Q_3 คำนวณจากค่าความจุความร้อนของไอน้ำ (จากสมการ $Cp/R = 3.47 + 1.45 \times 10^{-3}T + 0.121T^{-2}$) [22]
- ในระหว่างการทำปฏิกิริยาของน้ำมันไฮโดรไลซิสส่วนไฮ มีทั้งปฏิกิริยาดูดและคายความร้อนหลายปฏิกิริยาเกิดขึ้น สามารถประมาณได้ว่าความร้อนของปฏิกิริยารวมมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ Q_1 , Q_2 หรือ Q_3 จึงละทิ้งค่า Q_4 ได้

พลังงานรวมที่ต้องใช้ในชั้นทำปฏิกิริยา (Q_{total}) คือ พลังงานที่ต้องใส่ให้สารตั้งต้นและแก๊สเฉื่อยให้มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงได้ว่า

$$Q_{total} = (Q_1 + Q_2 + Q_3)_R + Q_{N2}$$

$$Q_{total} = \dot{m} \int_{298}^{373} Cp dT + \dot{m} \int_{373}^{593} Cp dT + \dot{m} L + \dot{m} \int_{298}^{593} Cp dT|_{N2}$$

$$Q = 2684.4 \int_{298}^{373} 8.314 \times 9.07 dT + 2684.4 \int_{373}^{593} 8.314 \times (3.47 + 0.00145T + 0.121T^2) dT + (2684.4 \times 2268) + 406$$

$$Q = 8.43 \times 10^5 + 1.14 \times 10^6 + 6.1 \times 10^6 + 406 = 8.1 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

พลังงานความร้อนที่ต้องใช้ทำปฏิกิริยาน้ำมันชีวภาพส่วนใส = $8.1 \times 10^6 \text{ kJ/h}$

(ข) หน่วยความแน่นของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาน้ำมันไพโรไลซิสส่วนใส

ข้อมูลสำหรับใช้คำนวณ

- อัตราการป้อนสารเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ $1 \text{ m}^3/\text{h}$
- อุณหภูมิของน้ำหล่อเย็นขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ เท่ากับ 15 องศาเซลเซียส และ อุณหภูมิขาออกเท่ากับ 50 องศาเซลเซียส
- แก๊สผลิตภัณฑ์ประกอบด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบหลัก (ไนโตรเจน > 90%)

$$C_{p, N_2} = 1.1 \text{ kJ/kg-K}, C_{p, CO_2} = 1.17 \text{ kJ/kg-K}$$

ดังนั้นจึงได้สร้างสมการดุลพลังงานดังนี้

ค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์ = ค่าความร้อนที่น้ำได้รับ (100% efficiency)

$$m_g c_g \Delta T = m_w c_w \Delta T$$

$$\text{จึงได้ว่าอัตราการไหลของน้ำที่ป้อน } m_w = m_g c_g \Delta T / c_w \Delta T = (1.25 \times 1.1 \times 305) / (4.2 \times 35) \\ = 3 \text{ l/h}$$

จึงเลือกปั๊มน้ำที่มี capacity $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$ โดยมีกำลัง 0.11 kW (110 W)

และต้องใช้พลังงานไฟฟ้าในทำความเย็นเท่ากับ 1000 W [21]

พลังงานไฟฟ้ารวมที่ต้องใช้ควบแน่นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาน้ำมันไพโรไลซิสส่วนใส
= $4 \times 10^3 \text{ kJ/h}$

2. ชั้นฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อมูลสำหรับใช้คำนวณ (at 298 K) [17]

- $C_{p, \text{air}} = 1.012 \text{ kJ/kg-K}$
- $C_{p, \text{Fe}_3\text{O}_4} = 151.4 \text{ J/mol-K} = 0.652 \text{ kJ/kg-K}$
- Carbon: heat of formation = 0, $C_p = 0.71 \text{ kJ/kg-K}$
- Oxygen: heat of formation = 0, $C_p = 0.918 \text{ kJ/kg-K}$
- CO_2 : heat of formation = -393.5 kJ/mol (8943 kJ/kg), $C_p = 0.846 \text{ kJ/kg-K}$

(ก) เครื่องปฏิกรณ์สำหรับฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ความร้อนที่ใช้อุ่นอากาศจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาฟื้นฟูสภาพ ($Q_5 + Q_6$)

- อุณหภูมิเพิ่มจาก 298 K ถึง 823 K
- ปริมาณอากาศที่ใช้ในการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาคำนวณจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยออกซิเจน

เมื่อสมมติให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการฟื้นฟูสภาพ คือ $C + O_2 \rightarrow CO_2$ จะได้ว่า C 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ O_2 1 โมล

เนื่องจากกรณีของการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนไฮโดรคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา 26 kg คิดเป็นคาร์บอน 2,167 โมล ดังนั้นจึงต้องใช้ออกซิเจน 2,167 โมล เพื่อให้ทำปฏิกิริยาพอดีกับคาร์บอน คิดเป็น 48.54 m^3 หรือ $48,540 \text{ dm}^3$ ($22.4 \text{ dm}^3 \times 2167$)

ในอากาศมีออกซิเจน 20%vol ดังนั้นจึงต้องป้อนอากาศเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ 242.7 m^3 และเพื่อให้มั่นใจว่าคาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกำจัดออกทั้งหมด จึงสมมติให้ป้อนอากาศเข้าไปประมาณ 2 เท่า ของปริมาณอากาศที่ใช้ทำปฏิกิริยาพอดีกับคาร์บอน ดังนั้นจึงประมาณว่าต้องป้อนอากาศด้วยอัตราเร็ว $500 \text{ m}^3/\text{h}$ (647 kg/h)

จึงสรุปว่าความร้อนที่ใช้เพื่ออุ่นอากาศสำหรับทำปฏิกิริยาฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนไฮ คือ

$$Q = 647 \text{ kg/h} \times 1.012 \text{ kJ/kg-K} \times [823 - 298 \text{ K}]$$

$$= 3.4 \times 10^5 \text{ kJ/h}$$

ความร้อนที่ใช้ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอุณหภูมิเท่ากับที่ทำปฏิกิริยาฟื้นฟูสภาพ ($Q_1 + Q_2$)

- อุณหภูมิเพิ่มจากอุณหภูมิทำปฏิกิริยานำกลับสาร 593 K ถึง 823 K
- น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำปฏิกิริยาน้ำมันไพโรไลซิสส่วนไฮหนัก 2,684 kg

ดังนั้นความร้อนที่ใช้ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอุณหภูมิเพิ่มถึงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาฟื้นฟูสภาพ คือ

$$Q = 2,684 \text{ kg/h} \times 0.652 \text{ kJ/kg-K} \times [823 - 593 \text{ K}]$$

$$= 4.1 \times 10^5 \text{ kJ/h}$$

ความร้อนที่คายออกมาเนื่องจากการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (ΔH_{rxn})

เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นขณะฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ซึ่งมี

$$-\Delta H_0 = -8943 - 0 - 0 = -8943 \text{ kJ/kg} \text{ และ}$$

$$-\Delta C_p = 0.846 - 0.71 - 0.918 = -0.782 \text{ kJ/kg-K}$$

จึงได้ว่าปฏิกิริยาดังกล่าวมี Heat of reaction ที่ 823 K (ΔH_{rxn})

$$= \Delta H_0 + \Delta C_p(T-T_{ref}) = -8943 + (-0.782)(525) = -9.4 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$$

เมื่อปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับน้ำมันส่วนไฮ คือ 26 kg/h

ดังนั้นจึงมีพลังงานความร้อนเกิดขึ้นขณะฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา = $(-) 2.4 \times 10^5 \text{ kJ/h}$

จึงสรุปได้ในขั้นการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

- ต้องใช้พลังงานความร้อน = $3.4 \times 10^5 + 4.1 \times 10^5 = 7.5 \times 10^5 \text{ kJ/h}$
 - มีพลังงานความร้อนเกิดขึ้น = $2.4 \times 10^5 \text{ kJ/h}^{**}$

(ข) เครื่องอัดอากาศเพื่อป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ขณะฟื้นฟูสภาพ

เมื่ออัตราการป้อนอากาศเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อฟื้นฟูสภาพ คือ $500 \text{ m}^3/\text{h}$ จะเลือกใช้เครื่องอัดอากาศที่มีกำลัง $4,000 \text{ W} = 1.44 \times 10^4 \text{ kJ/h}$

พลังงานไฟฟ้าที่ใช้ในการอัดอากาศสำหรับฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา = $1.44 \times 10^4 \text{ kJ/h}$

หมายเหตุ: ** พลังงานที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำไปรวมกับพลังงานที่เกิดขึ้นจากกระบวนการ

[III] เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนชั้นพร้อมเครื่องควบแน่น [Energy 4]

การคำนวณพลังงานที่ต้องใช้ในการทำปฏิกิริยาและฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับน้ำมันส่วนชั้นทำโดยใช้วิธีและสมมติฐานเช่นเดียวกับที่ใช้ในการคำนวณพลังงานที่ต้องใช้ในการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนใส ได้ผลการคำนวณดังนี้

1. ขั้นตอนปฏิกิริยา

(ก) เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาน้ำมันไพโรไลซิสส่วนชั้น ($Q_1+Q_2+Q_3+Q_4$)

ข้อมูลสำหรับใช้คำนวณ (เพิ่มเติม)

- สารตั้งต้นประกอบด้วยน้ำมันชีวภาพและน้ำในอัตราส่วน 1 ต่อ 8 อัตราการป้อนสารรวม เท่ากับ 6,077.7 kg/h

$$\text{คำนวณได้ } Q_{\text{total}} = 1.83 \times 10^7 \text{ kJ/h}$$

$$\text{พลังงานความร้อนที่ต้องใช้ทำปฏิกิริยาน้ำมันชีวภาพส่วนชั้น} = 1.83 \times 10^7 \text{ kJ/h}$$

(ข) หน่วยควบแน่นสำหรับเครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาน้ำมันไพโรไลซิสส่วนชั้น

$$\begin{aligned} \text{อัตราการไหลของน้ำที่ป้อน } m_w &= m_g c_g \Delta T / c_w \Delta T = (1.25 \times 1.1 \times 305) / (4.2 \times 35) \\ &= 3 \text{ l/h} \end{aligned}$$

เลือกใช้ปั๊มน้ำที่มี capacity 2.5 m³/h โดยมีกำลัง 0.11 kW (110 W)

และใช้พลังงานไฟฟ้าในทำความเย็นเท่ากับ 1000 W [21]

$$\begin{aligned} \text{พลังงานไฟฟารวมที่ต้องใช้ควบแน่นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาน้ำมันไพโรไลซิสส่วนชั้น} \\ = 4 \times 10^3 \text{ kJ/h} \end{aligned}$$

2. ขั้นตอนฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

(ก) เครื่องปฏิกรณ์สำหรับฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ความร้อนที่ใช้อุ่นอากาศจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาฟื้นฟูสภาพ (Q_5+Q_6)

เนื่องจากกรณีของการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนชั้นเกิดคาร์บอนสะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยา 40 kg คิดเป็นคาร์บอน 3,333 โมล ดังนั้นจึงต้องใช้ออกซิเจน 3,333 โมล เพื่อให้ทำปฏิกิริยาพอดีกับคาร์บอน คิดเป็น 74.66 m³ หรือ 74,659 dm³ (22.4 dm³ × 3,333)

เมื่อคิดว่าจะต้องป้อนอากาศเข้าทำปฏิกิริยาเกินพอ (คิดเป็น 2 เท่าของปริมาณคาร์บอนสะสม) จะได้ว่า อัตราเร็วของอากาศที่ต้องป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์มีค่าประมาณ 750 m³/h (970 kg/h)

จึงสรุปว่าความร้อนที่ใช้เพื่ออุ่นอากาศสำหรับทำปฏิกิริยาฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนชั้น คือ

$$Q = 970 \text{ kg/h} \times 1.012 \text{ kJ/kg-K} \times [823 - 298 \text{ K}] = 5.2 \times 10^5 \text{ kJ/h}$$

ความร้อนที่ใช้ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอุณหภูมิเท่ากับที่ทำปฏิกิริยาฟื้นฟูสภาพ (Q_5+Q_6)

- อุณหภูมิเพิ่มจากอุณหภูมิทำปฏิกิริยาน้ำกลั่นสาร 593 K ถึง 823 K
- น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำปฏิกิริยาน้ำมันไพโรไลซิสส่วนชั้นหนัก 4,052 kg

ดังนั้นความร้อนที่ใช้ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอุณหภูมิเพิ่มถึงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาฟื้นฟูสภาพ คือ

$$Q = 4,052 \text{ kg/h} \times 0.652 \text{ kJ/kg-K} \times [823 - 593 \text{ K}] = 6.1 \times 10^5 \text{ kJ/h}$$

ความร้อนที่คายออกมาเนื่องจากการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (ΔH_{Rxn})

เมื่อปริมาณคาร์บอนที่สะสมบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับน้ำมันส่วนชั้น คือ 40 kg/h พลังงานความร้อนที่เกิดขึ้นขณะฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ $= (-) 3.8 \times 10^5$ kJ/h

จึงสรุปได้ว่าในขั้นตอนการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

- ต้องใช้พลังงานความร้อน $= 5.2 \times 10^5 + 6.1 \times 10^5 = 1.13 \times 10^6$ kJ/h
- มีพลังงานความร้อนเกิดขึ้น $= 3.8 \times 10^5$ kJ/h **

(ข) เครื่องอัดอากาศเพื่อป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ขณะฟื้นฟูสภาพ

เมื่ออัตราการป้อนอากาศเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อฟื้นฟูสภาพ คือ $750 \text{ m}^3/\text{h}$ จะเลือกใช้เครื่องอัดอากาศที่มีกำลัง $5,000 \text{ W} = 1.80 \times 10^4$ kJ/h

พลังงานไฟฟ้าที่ต้องใช้ในการอัดอากาศสำหรับฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา $= 1.80 \times 10^4$ kJ/h

พลังงานความร้อนที่ต้องใช้ในกระบวนการทั้งหมด $= 3.7 \times 10^7$ kJ/h คือ ผลรวมของพลังงานที่ใช้ใน

1. การไฟโรไลซิสนี้มีค่าประมาณ 8.75×10^6 kJ/h
2. การทำปฏิกิริยาน้ำมันชีวภาพส่วนใส $= 8.10 \times 10^6$ kJ/h
3. การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนใส) $= 7.50 \times 10^5$ kJ/h
4. การทำปฏิกิริยาน้ำมันชีวภาพส่วนชั้น $= 1.83 \times 10^7$ kJ/h
5. การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนชั้น) $= 1.13 \times 10^6$ kJ/h

ดังสรุปที่แสดงในตารางที่ 4.10

สำหรับพลังงานความร้อนที่นำกลับได้จากกระบวนการทั้งหมดประกอบด้วย 3 ส่วน คือ [1] พลังงานความร้อนที่ได้จากการเผา char (Energy 2), [2] พลังงานความร้อนที่ได้จากแก๊สผลิตภัณฑ์ของขั้นตอนการไพโรไลซิส (Energy 3) และ [3] พลังงานที่ได้ในขั้นฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา** (Energy 4) โดยมีรายละเอียดในการประมาณค่า ดังนี้

1. Energy 2: พลังงานความร้อนที่ได้จาก char

เนื่องจากในกระบวนการมี char เกิดขึ้น 1500 kg/h เมื่อสมมติให้ค่าความร้อนของ char ที่ได้จากการไพโรไลซิสจากตะกอนน้ำเสียมีค่าเท่ากับค่าความร้อนของ char ที่ได้จากการไพโรไลซิส wood (24.1 MJ/kg, [23]) จะได้ว่าพลังงานความร้อนที่ได้จากการเผา char ทั้งหมด คือ $32.4 \text{ MJ/kg} \times 1500 \text{ kg/h} = 3.62 \times 10^7 \text{ kJ/h}$

2. Energy 3: พลังงานความร้อนที่ได้จากการเผาแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส

เนื่องจากในกระบวนการมีแก๊สผสม (มีเทนร้อยละ 60 โดยปริมาตร) เกิดขึ้น 930 kg/h เมื่อสมมติให้ค่าความร้อนของแก๊สที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับค่าความร้อนของ biogas (heating value of biogas = 18 kJ/kg, D. Ludington [24]) จะได้ว่าพลังงานความร้อนที่ได้จากการเผาแก๊สทั้งหมด คือ $1.67 \times 10^7 \text{ kJ/h}$

3. พลังงานความร้อนที่เกิดจากการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

อ้างอิงจากการคำนวณในหัวข้อ [II]-2-(ก) และ [III]-2-(ก) จะได้ว่าในขั้นที่ทำการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยามีพลังงานความร้อนเกิดขึ้น $= 3.80 \times 10^5 + 2.40 \times 10^5 = 6.20 \times 10^5 \text{ kJ/h}$

ตารางที่ 4.10 พลังงานความร้อนของแต่ละส่วนในระบบ (ไม่นับขั้นตอนการแยกสาร)

หน่วยปฏิบัติงาน	Input		Output
	ความร้อน	ไฟฟ้า	ความร้อน
I. Pyrolysis reactor	$8.75 \times 10^6 \text{ kJ/h}$	$4.00 \times 10^3 \text{ kJ/h}$	Gas $1.67 \times 10^7 \text{ kJ/h}$ Char $3.62 \times 10^7 \text{ kJ/h}$
II. Reactor (RXN-aqueous)			
- Reaction	$8.10 \times 10^6 \text{ kJ/h}$	$4.00 \times 10^3 \text{ kJ/h}$	
- Regeneration	$7.50 \times 10^5 \text{ kJ/h}$	$1.44 \times 10^4 \text{ kJ/h}$	$2.40 \times 10^5 \text{ kJ/h}$
III. Reactor (RXN-oil)			
- Reaction	$1.83 \times 10^7 \text{ kJ/h}$	$4.00 \times 10^3 \text{ kJ/h}$	
- Regeneration	$1.13 \times 10^6 \text{ kJ/h}$	$1.80 \times 10^4 \text{ kJ/h}$	$3.80 \times 10^5 \text{ kJ/h}$
	$3.70 \times 10^7 \text{ kJ/h}$	$4.44 \times 10^4 \text{ kJ/h}$	$5.35 \times 10^7 \text{ kJ/h}$

ตารางที่ 4.11 ผลการประมาณต้นทุนดำเนินการซึ่งประกอบด้วยต้นทุนคงที่และต้นทุนปฏิบัติการ

รายการ	ราคา (ต่อหน่วย)	จำนวน	ราคารวม (บาท)
1. ต้นทุนคงที่			
1.1 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับไพโรไลซิส* (d × h = 2 m × 3 m) + controller + heater	1,000,000	1 ชุด	1,000,000
1.2 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาส่วนใส* (d × h = 1.25 m × 2 m) + controller + heater	1,000,000	3 ชุด	3,000,000
1.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาส่วนชั้น* (d × h = 2.5 m × 4 m) + controller + heater	1,000,000	3 ชุด	3,000,000
1.4 ชุดอุปกรณ์สำหรับควบแน่น* (สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แต่ละเครื่อง)	500,000	3 ชุด	1,500,000
1.5 ชุดอุปกรณ์การกรองแยกกากตะกอน	100,000	1 ชุด	100,000
1.6 Air compressor สำหรับฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา	150,000	2 ชุด	300,000
ต้นทุนคงที่รวม			8,900,000
รายการ	ราคา (ต่อหน่วย)	ปริมาณที่ใช้	ราคารวม (ต่อปี)
2. ต้นทุนปฏิบัติงาน			
2.1 พลังงานความร้อน (แต่สามารถผลิตเองได้ในโรงงานจึงไม่ต้องใช้เงินซื้อ)	-	3.70×10^7 kJ/h	0
2.2 แก๊สไนโตรเจน	1.5 บาท/m ³	1,216,000 m ³	1,824,000
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (อายุการใช้งาน 6 เดือน)	2,000 บาท/kg	7,000 kg	28,000,000
2.4 ค่าไฟฟ้า (อุปกรณ์ควบแน่น, compressor)	2.7 บาท/kW-h**	13 kW-h	266,400
2.5 ค่าแรงงาน (ปฏิบัติงาน 3 กะ/1 วันทำงาน)	180 บาท/วัน***	50 คน	3,000,000
2.6 ค่าใช้จ่ายอื่นๆ (น้ำ, ไฟฟ้าเพื่อให้แสงสว่างในโรงงาน, ค่าบำรุงรักษา ฯลฯ)	40% ของต้นทุนคงที่ [25]	-	3,560,000
ต้นทุนปฏิบัติงานรวม			36,650,400

หมายเหตุ:

- ชุดอุปกรณ์สำหรับควบแน่นประกอบด้วย ชุดควบแน่นแบบ shell and tube, บั๊มสำหรับป้อนน้ำและสารหล่อเย็น และเครื่องทำความเย็น
- ราคาเครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาและการไพโรไลซิสเป็นราคารวมชุดอุปกรณ์สำหรับควบคุมต่างๆ
- *ขนาดและรูปร่างของเครื่องปฏิกรณ์และอุปกรณ์ควบแน่นแสดงในภาคผนวก จ
- **อัตราค่าไฟฟ้าที่เรียกเก็บสำหรับกิจการประเภทที่ 4 (ที่มา การไฟฟ้าส่วนภูมิภาค http://www.pea.co.th/th/rates/rates_tou_tod_ft.htm)
- ***ค่าจ้างแรงงาน 180 บาท/วัน (ที่มา ประกาศคณะกรรมการค่าจ้าง เรื่อง อัตราค่าจ้างขั้นต่ำในเขต ชลบุรี)

ผลได้จากการดำเนินงาน แบ่งเป็น พลังงานกับสารเคมีของเหลว ดังแสดงในตารางที่ 4.12 และ 4.13

ตารางที่ 4.12 พลังงานความร้อน

แหล่งที่มา	ปริมาณที่ผลิตได้	รายได้ต่อปี (บาท)	หมายเหตุ
1. แก๊สจากการไพโรไลซิส	1.67×10^7 kJ/h	-	ใช้ให้พลังงานความร้อนในกระบวนการทั้งหมด
2. char จากการไพโรไลซิส	3.62×10^7 kJ/h	24,624,000 (เหลือ char 5,472 ตัน/ปี ขายราคา 4,500 บาท/ตัน)	นำไปใช้เผาให้ความร้อน 816 kg/h (6,528 ตัน/ปี)
3. ความร้อนที่เกิดจากขั้นตอนการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา	6.20×10^5 kJ/h	-	ถูกใช้ในขั้นตอนการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด
พลังงานความร้อนทั้งหมด	5.35×10^7 kJ/h		

ตารางที่ 4.13 สารเคมี (ของเหลว)

component	อ้างอิงข้อมูลในหัวข้อ 4.1 (ตารางที่ 4.3 และ 4.4)		อ้างอิงข้อมูลในหัวข้อ 4.2 (ตารางที่ 4.8 และ 4.9)	
	อัตราการผลิต (kg/h)	รายได้* (บาท/ปี)	อัตราการผลิต (kg/h)	รายได้* (บาท/ปี)
methanol	31	3,720,000		2,668,800
Acetone (ส่วนใส)	66	24,288,000	22.24	8,250,560
Acetone (ส่วนขุ่น)	32	11,776,000	22.42	6,951,520
Acetic acid	9.4	1,729,600	18.89	12,359,280
Phenol	60	27,360,000	67.17	7,870,560
m-cresol	9.2	7,875,200	17.26	7,430,080
total		76,748,800	8.68	45,530,800

*ราคาสารเคมีและความบริสุทธิ์แสดงในภาคผนวก จ

การประเมินเศรษฐศาสตร์เบื้องต้นโดยอาศัยข้อมูลที่ได้จากการทดลองด้วยเครื่องต้นแบบขนาด 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง ทำให้สรุปได้ว่าต้องใช้เงินลงทุนทั้งสิ้นประมาณ 8.9 ล้านบาท ทำกำไรจากการขายสารเคมีปีละประมาณ 8.88 ล้านบาท โดยยังมี char เหลือ 5,472 ตัน/ปี กระบวนการนี้จึงสามารถคืนทุนได้ภายในระยะเวลา 1-2 ปี

หากสามารถปรับปรุงเครื่องปฏิกรณ์ให้ถ่ายโอนความร้อนได้ดีจนเหมือนปฏิบัติงานภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ ก็จะทำให้มีกำไรปีละประมาณ 40.1 ล้านบาท

5. สรุปและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้เสนอกระบวนการนำกลับเมทานอล, อะซีโตน, กรดอะซิติก, ฟีนอล และเอ็ม-เครซอล จากน้ำเสียก่อนเข้าดีแคนเตอร์ของโรงงานหีบน้ำมันปาล์ม โดยนำน้ำเสียก่อนเข้าดีแคนเตอร์มาเปลี่ยนเป็นน้ำมันชีวภาพด้วยวิธีไพโรไลซิสก่อน แล้วนำน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้ไปทำปฏิกิริยาต่อโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนีย-เหล็กออกไซด์ จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม $\text{ZrO}_2(7.7)\cdot\text{FeOx}$ มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในกลุ่มที่ศึกษา สามารถผลิตผลิตภัณฑ์เหลวที่มีเมทานอล (0.34 M), อะซีโตน (0.41 M) และกรดอะซิติก (0.06 M) เป็นองค์ประกอบหลักจากน้ำมันไพโรไลซิสส่วนใสได้ที่ 300 องศาเซลเซียสและ W/F 2 ชั่วโมง และผลิตผลิตภัณฑ์เหลวที่มีมีอะซีโตน (0.06 M), ฟีนอล (0.08 M) และเอ็ม-เครซอล (0.008 M) เป็นองค์ประกอบหลักจากน้ำมันไพโรไลซิสส่วนขุ่นได้ที่ 300 องศาเซลเซียสและ W/F 6 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพขณะทำปฏิกิริยา มีอายุการใช้งานเพียง 1 ชั่วโมงแต่สามารถฟื้นฟูสภาพและนำกลับมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาใหม่ได้โดยการเผาในอากาศที่ 550 องศาเซลเซียสนาน 1 ชั่วโมง การประเมินเชิงเศรษฐศาสตร์เบื้องต้นชี้ให้เห็นว่ากระบวนการที่นำเสนอนี้ใช้เงินลงทุน 8.9 ล้านบาท สามารถคืนทุนได้ในระยะเวลาไม่เกิน 2 ปี

งานวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่ากระบวนการที่นำเสนอมีปัญหาหลักที่เกี่ยวกับการทำปฏิกิริยา 2 ประการที่ต้องพัฒนาต่อไปเพื่อให้กระบวนการสามารถนำกลับสารได้มากขึ้น มีกำไรมากขึ้น และปฏิบัติงานได้ง่ายขึ้น คือ การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ให้เกิดการถ่ายโอนความร้อนดี และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ให้สามารถทำปฏิกิริยาและฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายและต่อเนื่อง การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบที่ใช้กันในกระบวนการ Fluid Catalytic Cracking น่าจะเป็นแนวทางหนึ่งที่แก้ปัญหาได้เพราะเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการเคลื่อนที่ของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาคลายของไหลไปมาระหว่างส่วนทำปฏิกิริยาและฟื้นฟูสภาพโดยไม่ต้องหยุดปฏิบัติงาน และทำให้มีการถ่ายเทความร้อนดี

นอกจากนี้การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีอายุการใช้งานยาวนานขึ้นจะทำให้ได้กำไรต่อปีมากขึ้นเนื่องจากค่าตัวเร่งปฏิกิริยาสูงถึง 76% ของต้นทุนปฏิบัติงานทั้งหมด

ผลการศึกษาในงานวิจัยนี้ชี้ให้เห็นความเป็นไปได้ในการนำกลับสารเคมีในรูปสารผสม การจะนำสารเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์ต่อ ในขั้นต่อไปจะต้องพัฒนากระบวนการแยกสารต่างๆ เหล่านี้ออกจากกัน

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] A.L. Ahmad, S. Ismail and S. Bhatia, J. Desalination, 157 (2003) 87-95.
- [2] R. Borja, C. J. Banks and E. Sanchez, Journal of Biotechnology, 45 (1996) 125-135.
- [3] A.A.L. Zinatizadeh, A.R. Mohamed, A.Z. Abdullah, M.D. Mashitah, M. Hasnain Isa, G.D. Najafpour, Water Research, 40 (2006) 3193-3208.
- [4] I. Petersen, J. Werther, Chem. Eng. and Proc., 44 (2005) 717-736.
- [5] M. Dogru, A. Midilli, C.R. Howarth, Fuel Proc. Technol., 75 (2002) 55-82.
- [6] J.A. Menedez, A. Dominguez, M. Inguanzo, J.J. Pis, J. Anal. Appl. Pyr., 74 (2005) 406-412.
- [7] S.K. Konar, D.G.B. Boocock, V. Mao, J. Liu, Fuel, 73 (1994) 642-646.
- [8] L. Shen, D. Zhang, Fuel 84 (2005) 809-815.
- [9] E. Fumoto, Y. Mizutani, T. Tago, T. Masuda, Appl. Catal. B: Env., 68 (2006) 154-159.
- [10] K. Takanabe, K.-I. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, J. Catal., 228 (2004) 101-108.
- [11] K. Takanabe, K.-I. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, Chem. Eng. J., 120 (2006) 133-137.
- [12] A. C. Basagiannis, X. E. Verykios, App. Catal. A: Gen., 308 (2006) 182-193.
- [13] C. Rioche, S. Kulkarni, F. C. Meunier, J. P. Breen, R. Burch, App. Catal. B: Env., 61 (2005) 130-139.
- [14] F. Pinzari, P. Pirono, U. Costantino, Catal. Commun., 7 (2006) 696-700.
- [15] Y. Li, W. Lin, L. Yu, Z. Hao, R. Mai, J. Nat. Gas Chem., 17 (2008) 171-174.
- [16] J. Chungsiriporn, S. Prasertsan, C. Bunyakan, Clean Techn Environ. Policy, (2006) 8: 151-158.
- [17] www.engineeringtoolbox.com
- [18] A. K. Sadhukhan, P. Gupta, R. K. Saha, Bioresource Technology, 100 (2009) 3134-3139.
- [19] K. T. Kuo, C. - L. Hsu, Combustion and Flame, 142 (2005) 401-412.
- [20] <http://encyclopedia.airliquid.com>
- [21] www.coleparmer.com
- [22] M. D. Koretsky, Engineering and Chemical Thermodynamics, John Wiley&Sons, Inc., 2004
- [23] K. Raveendran, A. Ganesh, Fuel, 75 (1996) 1715-1720.
- [24] http://www.dairyfarmenergy.com/dltech_publications/heating_value_of_biogass.pdf
- [25] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, R. E. West, Plant Design and Economics for Chemical Engineers, McGraw Hill, 2003

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก. บทความสำหรับการเผยแพร่

1. Ratanaporn Yuangsawad, Walairat Suksamai and Duangkamol Na-Ranong "Catalytic decomposition of model compounds over zirconia supporting iron oxide catalyst" *15th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE) in Conjunction with the 22nd Symposium of Malaysian Chemical Engineers (SOMChE) Innovations for Sustainable for Sustainable Future*, Malaysia, 2008, 779-785.
2. Ratanaporn Yuangsawad, Walairat Suksamai and Duangkamol Na-Ranong "The Possibility of the Useful Chemicals Production from Sewage Sludge Derived Oil" *Proceedings of The 2nd Thammasat University International Conference on Chemical, Environmental and Energy Engineering*, Bangkok, 2009, 248-249.
3. ตันฉบับบทความวิจัยเรื่อง "Catalytic Upgrading of Bio-Oil Derived from Palm Oil Mill Effluent" To be submitted to *17th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE2010)*

Catalytic Upgrading of Bio-Oil Derived from Palm Oil Mill Waste Water

Ratanaporn Yuangsawad and Duangkamol Na-Ranong

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,

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

Abstract

New approach for producing useful chemicals (i.e. methanol, acetone, acetic acid, phenol and m-cresol) from palm oil mill waste water has been proposed. In this new process, the liquid waste before entering a decanter was used as a raw material. It was firstly separated to a solid cake and liquid by filtration. The obtained solid cake was dried and pyrolysed to produce bio-oil. The pyrolysed oil was subsequently reacted with the filtrated liquid in order to recover the target useful chemicals. Since the bio-oil had two phases (aqueous and oil), the reaction tests with a zirconia-iron oxide catalyst were performed separately to determine the optimal condition for each phase.

The liquid waste before entering the decantor composed of water, oil and suspended solid. It had several large molecular hydrocarbons such as cellulose, hemicelluloses, lignin and fatty acids. From the filtration, the solid cake (18.25 wt%) and liquid (81.75 wt%) were obtained. The pyrolysis of the solid cake gave solid (34.5%wt), liquid (44.8 wt%) and gas (20.7 wt%) products. The obtained pyrolysed liquid had aqueous- and oil phase 66.7 wt% and 33.3 wt%, respectively. The reaction of the aqueous phase over the zirconia-iron oxide under the optimum condition ($T=320^{\circ}\text{C}$, $W/F = 2\text{ h}$) produced the liquid containing methanol (0.34 M), acetone (0.41 M) and acetic acid (0.06 M) with the price of 2,153 B/ton of aqueous phase. The reaction of the oil phase over the zirconia-iron oxide under the optimum condition ($T=320^{\circ}\text{C}$, $W/F = 6\text{ h}$) produced the liquid containing acetone (0.06 M), phenol (0.08 M) and m-cresol (0.008 M) with the price of 4,117 B/ton of oil phase. The experimental results showed that the catalyst deactivated during the reaction. However, the catalyst regenerated at 550°C in air showed the reaction performance similar to the fresh one. The economical analysis based on $0.5\text{ L}_{\text{liquid waste}}/\text{h}$ scale showed that the proposed process could be profitably operated.

ภาคผนวก ข. กิจกรรมที่เกี่ยวข้องกับการนำผลจากโครงการไปใช้ประโยชน์

1. วิทยานิพนธ์นักศึกษาระดับปริญญาเอก 1 เรื่อง
 - 1.1 การนำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากของเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์ม (ปีการศึกษา 2552)
2. วิทยานิพนธ์นักศึกษาระดับปริญญาตรี 2 เรื่อง
 - 2.1 การนำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากกากตะกอนน้ำเสียด้วยปฏิกิริยาเชิงเร่ง (ปีการศึกษา 2550)
 - 2.2 การนำกลับสารเคมีมูลค่าสูงจากกากตะกอนน้ำเสียด้วยปฏิกิริยาเชิงเร่ง (ปีการศึกษา 2551)

ภาคผนวก ค. ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผน กิจกรรมที่ดำเนินการมา และผลที่ได้รับ

วัตถุประสงค์	กิจกรรมที่วางแผนและดำเนินการมา	ผลที่ได้รับ
1. เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากน้ำเสีย	1.1 สร้างชุดทดสอบปฏิกิริยา	1. ชุดทำ liquefaction สำหรับเตรียมสารตั้งต้น 2. ชุดทดสอบการเร่งปฏิกิริยา
	1.2 ซ่อมแซมเครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟและหาสภาวะในการวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์	1. เครื่องวิเคราะห์โครมาโตกราฟแบบ TCD + สภาวะวิเคราะห์แก๊ส 2. เครื่องวิเคราะห์โครมาโตกราฟแบบ TCD + สภาวะวิเคราะห์แก๊สและของเหลวอินทรีย์
	1.3 ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่สภาวะมาตรฐาน	1. ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZrO_2(7.7)\cdot FeOx$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผลิตสารเคมีมูลค่าสูงได้ดีที่สุด
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยา	2.1 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ	1. อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาส่วนใส คือ $320\text{ }^{\circ}C$ 2. อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาส่วนขุ่น คือ $320\text{ }^{\circ}C$
	2.2 ศึกษาอิทธิพลของ resident time	1. เรซิเดนซ์ไทม์ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาส่วนใส คือ 2 h 2. เรซิเดนซ์ไทม์ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาส่วนขุ่น คือ 6 h
	2.3 วิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา	1. กลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่าย, อันดับปฏิกิริยา, ค่าคงที่อัตราและพลังงานกระตุ้น ที่สามารถทำนายการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนใสได้ดี
	2.4 ศึกษาปัจจัยที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ	1. สาเหตุการเสื่อมสภาพ คือ การสะสมคาร์บอน 2. สภาวะในการฟื้นฟูสภาพ คือ เฝานในอากาศที่ $550\text{ }^{\circ}C$ นาน 1 h
3. เพื่อออกแบบกระบวนการผลิตต่อเนื่องจากน้ำเสียให้มีประสิทธิภาพในระดับห้องปฏิบัติการและ pilot scale	3.1 รวบรวมและวิเคราะห์ผลที่เกี่ยวข้องกับการทำปฏิกิริยา	1. อายุการใช้งานที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 1 h 2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้
	3.2 ออกแบบกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องระดับห้องปฏิบัติการขยาย	1. ระบบประกอบด้วยเครื่องกรอง, ชุดไพโรไลซิส, ชุดปฏิกรณ์ทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนใส และชุดปฏิกรณ์ทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนขุ่น 2. เครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบเบดบรรจุที่มีการสลับให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยา-ฟื้นฟูสภาพได้ต่อเนื่อง
4. สร้างเครื่องต้นแบบและทดสอบกระบวนการโดยรวม	4.1 สร้างเครื่องต้นแบบ	1. เครื่องต้นแบบที่สามารถทำงานได้ต่อเนื่องขนาด 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง (รูปที่ 4-22)
	4.2 ทดสอบประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องต้นแบบ	1. องค์ประกอบและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาส่วนใส (ตารางที่ 4.8) และส่วนขุ่น (ตารางที่ 4.9)
5. วิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น*	5.1 ประเมินค่าเงินลงทุน, ต้นทุนปฏิบัติงาน รายได้ และระยะเวลาคืนทุน	1. ค่าการลงทุน 8.90 ล้านบาท 2. ต้นทุนปฏิบัติงาน 36.65 ล้านบาทต่อปี 3. รายได้ประมาณ 45.53 ล้านบาทต่อปี (+char 5,472 ตัน/ปี) 4. กำไรประมาณ 8.88 ล้านบาทต่อปี 5. ระยะเวลาคืนทุน ไม่เกิน 2 ปี
5. สรุปและเขียนรายงานการวิจัย	5.1 สรุปและเขียนรายงานการวิจัย	1. รายงานการวิจัย

ภาคผนวก ง. ข้อมูลดิบ

1. ข้อมูลดิบจากการทดสอบปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพส่วนชั้น

(1) อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส, W/F = 6 ชั่วโมง

component	Feed: Benzene:H ₂ O = 1:3:5		Feed: Benzene:H ₂ O = 1:3:8	
	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]
Acetone	3.11	0.11	3.41	0.10
Pentadecane	2.89	0.02	2.48	0.02
Phenol	6.27	0.02	8.06	0.10
m-cresol	2.35	0.04	2.55	0.04
2-tridecanone	1.85	0.02	3.11	0.02
Myristonitile	1.75	0.01	2.51	0.02
Others	42.38	-	17.97	-
Gas	11.41	-	18.17	-
Residue	27.48	-	36.37	-
% C recovery	100		95	

(2) W/F = 6 h

component	T = 320°C		T = 370°C		T = 420°C	
	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]
Acetone	4.87	0.17	6.04	0.26	3.41	0.10
Pentadecane	4.38	0.03	2.55	0.02	2.48	0.02
Phenol	11.09	0.19	10.31	0.18	8.06	0.10
m-cresol	1.16	0.03	0.81	0.02	2.55	0.04
2-tridecanone	1.86	0.02	1.08	0.01	3.11	0.02
Myristonitile	3.50	0.03	1.77	0.02	2.51	0.02
Others	19.13	-	19.91	-	17.97	-
Gas	7.03	-	14.80	-	18.17	-
Residue	41.46	-	35.33	-	36.37	-
% C recovery	96		95		95	

(3) อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส

component	W/F = 4 h		W/F = 6 h		W/F = 8 h	
	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]
Acetone	2.86	0.03	4.87	0.17	2.65	0.03
Pentadecane	0.37	0.01	4.38	0.03	1.20	0.01
Phenol	7.77	0.10	11.09	0.19	6.31	0.09
m-cresol	0.70	0.02	1.16	0.03	2.66	0.01
2-tridecanone	1.81	0.01	1.86	0.02	3.94	0.02
Myristonitile	4.23	0.01	3.50	0.03	5.69	0.02
Others	37.71	-	19.13	-	22.85	-
Gas	5.10	-	7.03	-	5.04	-
Residue	47.20	-	41.46	-	55.05	-
% C recovery	107		95		106	

(4) อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส

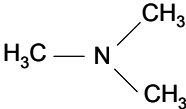
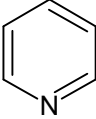
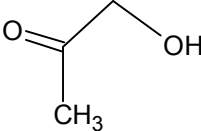
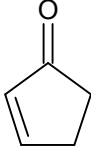
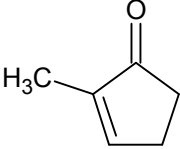
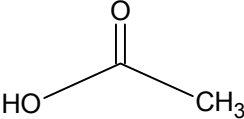
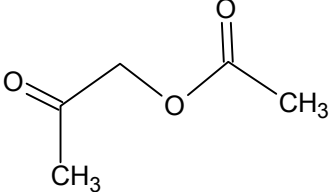
component	W/F = 2 h		W/F = 4 h		W/F = 6 h	
	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]
Acetone	3.59	0.09	2.60	0.06	3.41	0.10
Pentadecane	1.54	0.01	2.54	0.01	2.48	0.02
Phenol	8.36	0.11	10.01	0.11	8.06	0.10
m-cresol	1.75	0.02	3.74	0.04	2.55	0.04
2-tridecanone	2.50	0.01	4.22	0.02	3.11	0.02
Myristonitile	1.83	0.01	4.04	0.02	2.51	0.02
Others	45.10	-	45.39	-	17.97	-
Gas	10.28	-	14.22	-	18.17	-
Residue	18.08	-	19.61	-	36.37	-
% C recovery	94		106		95	

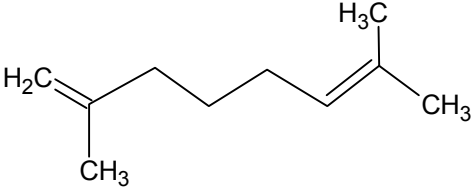
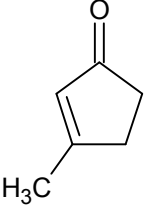
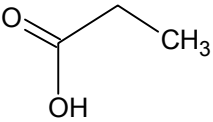
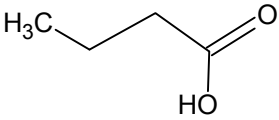
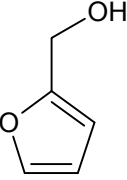
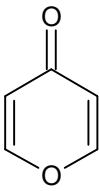
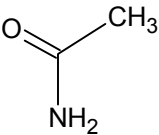
(5) อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

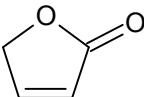
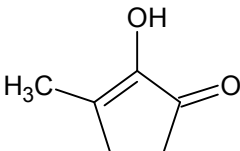
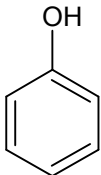
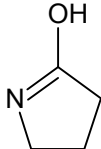
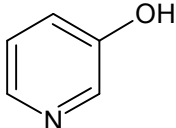
component	W/F = 0.25 h		W/F = 0.5 h		W/F = 1 h	
	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]
Acetone	1.49	0.03	1.80	0.03	1.98	0.03
Pentadecane	2.73	0.01	2.55	0.01	1.66	0.01
Phenol	20.18	0.13	7.76	0.06	6.83	0.05
m-cresol	4.47	0.02	3.15	0.02	1.97	0.01
2-tridecanone	4.01	0.02	1.95	0.01	2.07	0.01
Myristonitile	4.56	0.02	1.71	0.01	1.85	0.01
Others	44.20	-	53.90	-	50.92	-
Gas	12.30	-	8.90	-	12.06	-
Residue	11.31	-	16.65	-	20.89	-
% C recovery	105		98		100	

2. องค์ประกอบของน้ำมันไพโรไลซิซจากการวิเคราะห์ด้วย GC-MS

2.1 ส่วนใส (aqueous phase)

Component	Structure
Trimethylamine	
Methyl alcohol (methanol)	$\text{H}_3\text{C} - \text{OH}$
Pyridine	
1-hydroxy-2-propanone	
2-cyclopentenone	
2-methyl-2-cyclopentenone	
Acetic acid	
2-oxopropyl acetate	

2,5-dimethyl-1,4-hexadiene	
3-methyl-2-cyclopentenone	
Propanoic acid	
Butanoic acid	
Furfuryl alcohol	
2(5H)-Furanone	
Acetamide	

4-Pyrone	
2-hydroxy-1-methylcyclopenten-3-one	
Phenol	
2-Pyrrolidinone	
3-Pyridinol	

2.2 ส่วนชั้น (oil phase):

ชนิดขององค์ประกอบและ %ความนำเชื้อที่ไดจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ GC-MS
(Solvent: Methanol, Column: ZB-WAXplus capillary column, Carrier gas: He, Temperature: 50-230°C,
Ramp rate: 5°C/min)

R.T. (min)	องค์ประกอบ	% ความนำเชื้อ
1.392	Heptane	70
1.400	Heptene	87
1.480	2-Octene	76
2.006	Ethylbenzene	94
2.282	Dodecane	93
2.352	Pyridine	91
2.611	2-Dodecene	97
2.724	Styrene	95
2.886	Tridecane	96
3.777	Tetradecane	98
4.305	2-Tetradecene	98
4.980	Pentadecane	97
5.395	Hexylbenzene	81
5.654	1-Hexadecene	70
5.865	3-Octyne	74
7.492	2-Furanmethanol	68
8.552	8-Heptadecene	99
13.877	Phenol	94
15.182	m-Cresol	94
17.899	Methyl palmitate	74
18.021	2-Tridecanone	96
19.240	3-Octadecanone	78
20.551	Myristonitrile	87
21.490	Ketole	90

3. ข้อมูลดิบจากการทดสอบปฏิกิริยาของน้ำมันชีวภาพส่วนใส

(1) อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส

component	W/F = 2 h		W/F = 4 h		W/F = 6 h		W/F = 10 h	
	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]
Methanol	5.04	0.35	4.89	0.30	5.59	0.27	7.67	0.27
Acetone	2.14	0.05	4.13	0.08	6.05	0.10	6.37	0.08
Acetic acid	21.98	0.77	13.35	0.40	3.87	0.10	0.53	0.01
Others	36.93	-	23.81	-	6.06	-	4.21	-
Gas	4.46	-	7.02	-	12.39	-	15.38	-
Residue	39.45	-	46.81	-	66.03	-	65.84	-
%C recovery	105		107		100		99	

(2) อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส

component	W/F = 2 h		W/F = 3 h		W/F = 6 h		W/F = 10 h	
	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]
Methanol	5.39	0.35	3.15	0.19	1.80	0.09	0.00	0.00
Acetone	9.97	0.21	12.97	0.26	12.10	0.21	6.04	0.08
Acetic acid	3.56	0.12	4.18	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
Others	31.23	-	13.93	-	2.01	-	0.43	-
Gas	18.16	-	24.90	-	23.08	-	31.00	-
Residue	31.69	-	40.87	-	61.02	-	62.54	-
%C recovery	104		101		90		91	

(3) อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส

component	W/F = 1 h		W/F = 2 h		W/F = 4 h		W/F = 6 h	
	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]
Methanol	5.24	0.32	6.89	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00
Acetone	7.91	0.16	24.71	0.41	17.63	0.22	17.49	0.31
Acetic acid	12.10	0.38	2.27	0.06	1.31	0.02	0.00	0.00
Others	38.03	-	26.11	-	1.73	-	1.23	-
Gas	18.04	-	23.93	-	40.87	-	43.33	-
Residue	18.67	-	16.10	-	38.47	-	37.95	-
%C recovery	104		95		100		92	

(4) อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส

component	W/F = 1 h		W/F = 2 h		W/F = 4 h	
	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]
Methanol	5.37	0.39	5.31	0.32	3.52	0.21
Acetone	9.53	0.23	15.50	0.31	12.37	0.24
Acetic acid	9.86	0.36	3.41	0.10	0.00	0.00
Others	40.48	-	16.31	-	5.26	-
Gas	11.56	-	17.65	-	23.56	-
Residue	23.20	-	42.00	-	55.30	-
%C recovery	102		93		94	

4. ข้อมูลดิบจากการทดสอบอายุการใช้งานที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา

(1) กรณีใช้น้ำมันไฟโรไลซิสส่วนใส อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส, W/F = 2 ชั่วโมง, Feed:H₂O=1:1

องค์ประกอบ	ใช้งาน 20 นาที		ใช้งาน 40 นาที		ใช้งาน 60 นาที	
	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]
methanol	5.38	0.24	5.49	0.28	6.89	0.34
acetone	6.69	0.095	13.77	0.23	24.71	0.41
acetic acid	4.50	0.15	4.96	0.12	2.27	0.06
others	14.15	-	25.01	-	26.1	-
gas	18.71	-	20.20	-	23.93	-
residue	50.17	-	30.57	-	16.1	-
%C recovery	102		95		95	

องค์ประกอบ	ใช้งาน 90 นาที		ใช้งาน 120 นาที		ใช้งาน 180 นาที	
	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]
methanol	4.92	0.33	3.57	0.16	5.85	0.31
acetone	7.71	0.16	4.08	0.16	6.35	0.11
acetic acid	11.56	0.36	17.94	0.41	17.13	0.45
others	38.43	-	44.29	-	53.53	-
gas	16.45	-	17.07	-	10.51	-
residue	20.93	-	18.04	-	6.64	-
%C recovery	103		108		104	

(2) กรณีใช้น้ำมันไพโรไลซิสส่วนชั้น อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส, W/F = 6 ชั่วโมง, Feed:H₂O=1:8

component	ใช้งาน 40 นาที		ใช้งาน 60 นาที		ใช้งาน 80 นาที		ใช้งาน 120 นาที	
	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]	%C	Conc. [M]
Acetone	1.90	0.04	4.87	0.17	2.93	0.04	0.92	0.02
Pentadecane	1.14	0.01	4.38	0.03	2.29	0.01	2.18	0.01
Phenol	7.31	0.08	11.09	0.19	11.64	0.08	11.45	0.08
m-cresol	0.27	0.01	1.16	0.03	0.43	0.01	0.30	0.01
2-tridecanone	2.05	0.01	1.86	0.02	2.31	0.01	2.18	0.01
Myristonitile	0.40	0.01	3.50	0.03	1.60	0.01	1.47	0.01
Others	36.75	-	19.13	-	25.76	-	51.59	-
Gas	4.28	-	7.03	-	6.44	-	5.24	-
Residue	47.02	-	41.46	-	46.61	-	24.60	-
% C recovery	101		95		101		100	

5. ตารางเปรียบเทียบราคาสารเคมีที่ได้จากการนำกลับ เมื่อป้อนน้ำมันไพโรไลซิสส่วนใส 1000 kg

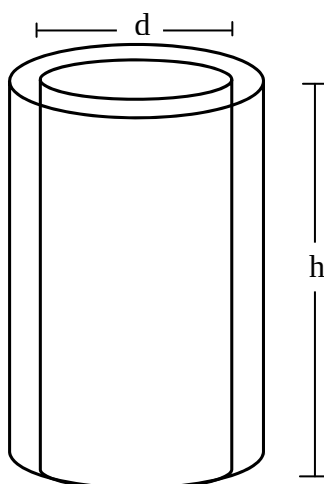
chemicals	W/F = 2 h, T = 320°C		W/F = 4 h, T = 370°C	
	Wt. (kg)	Price (B)	Wt. (kg)	Price (B)
Methanol	11.0	16.5	7.0	10.5
Acetone	24.0	110.4	14.0	64.4
Acetic acid	4.0	9.2	0	0
total		1360		749

ภาคผนวก จ. ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณเชิงเศรษฐศาสตร์

1. ราคาและความบริสุทธิ์ของสารเคมีพร้อมที่มาของข้อมูล

สารเคมี	ความบริสุทธิ์ (%)	ราคา (บาท/กก.)	ที่มา
เมทานอล	98.5	15	www.icispricing.com
กรดอะซีติก	98	23	www.icispricing.com
อะซีโตน	95	46	www.icispricing.com
ฟีนอล	99	57	www.icispricing.com
เอ็ม-เครซอล	N/A	107	www.the-innovation-group.com

2. มิติของเครื่องปฏิกรณ์และวัสดุที่ใช้ พร้อมทั้งราคาประเมินโดย บริษัท ศรีวิศาล เกษรา จำกัด



รูปที่ 1 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับไพโรไลซิสและเครื่องปฏิกรณ์สำหรับทำปฏิกิริยาน้ำมันชีวภาพ

เครื่องปฏิกรณ์	d (m)	h (m)	วัสดุที่ใช้
ไพโรไลซิส	2	3	Stainless steel 304
สำหรับทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนใส	1.25	2	Stainless steel 304
สำหรับทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนข้น	2.5	4	Stainless steel 304



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียของโรงงานหีบน้ำมันปาล์ม
ด้วยปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

โดย รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง และคณะ

เดือนปีที่เสร็จโครงการ เมษายน 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียของโรงงานหีบน้ำมันปาล์ม
ด้วยปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

คณะผู้วิจัย

- รศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง
- ดร.วัลย์รัตน์ จันทอัมพร

สังกัด

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชุดโครงการวิจัยด้านพลังงาน

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญ

หน้าที่

สารบัญรูป	ii
สารบัญตาราง	iv
แบบสรุปโครงการวิจัย	1
Abstract	4
บทคัดย่อ	5
เนื้อหางานวิจัย	6
1. ความสำคัญ / ความเป็นมา	6
2. วัตถุประสงค์ของโครงการ	7
3. วิธีวิจัย	7
3.1 การทดลองเพื่อเก็บข้อมูลสำหรับการออกแบบกระบวนการ	7
3.2 การออกแบบกระบวนการและการทดสอบประสิทธิภาพเครื่องต้นแบบ	11
3.3 การวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น	12
4. ผลการทดลอง	13
4.1 การทดลองเพื่อเก็บข้อมูลสำหรับการออกแบบกระบวนการ	13
4.2 การออกแบบกระบวนการและการทดสอบประสิทธิภาพเครื่องต้นแบบ	40
4.3 การวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์เบื้องต้น	44
5. สรุปและข้อเสนอแนะ	56
6. เอกสารอ้างอิง	57
ภาคผนวก	58
ก. บทความสำหรับการเผยแพร่	59
ข. กิจกรรมที่เกี่ยวข้องกับการนำผลจากโครงการไปใช้ประโยชน์	70
ค. ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผน กิจกรรมที่ดำเนินการมา และผลที่ได้รับ	71
ง. ข้อมูลดิบ	72
จ. ข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณเชิงเศรษฐศาสตร์	82

สารบัญรูป

หน้าที่

รูปที่ 3.1	เค้กและของเหลวไอที่ได้จากการกรอง	8
รูปที่ 3.2	ชุดไพโรไลซิส	8
รูปที่ 3.3	ของเหลวส่วนไอ และส่วนชั้นที่ได้จากการไพโรไลซิสเค้ก	10
รูปที่ 3.4	ชุดทดสอบปฏิกิริยาการผลิตสารเคมีมูลค่าสูง	10
รูปที่ 3.5	กระบวนการผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์ม	12
รูปที่ 4.1	โครมาโตแกรมของของเหลวไอสีน้ำตาลดำที่ได้จากการนำน้ำเสียก่อนเข้าดีแคนเตอร์มากรอง	14
รูปที่ 4.2	ปริมาณคาร์บอนที่นำกลับได้ในผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส เมื่อทำการไพโรไลซิสกากเค้ก	14
รูปที่ 4.3	โครมาโตแกรมของน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ แก๊สโครมาโตกราฟ GC-MS (ก) ส่วนไอ (ข) ส่วนชั้น	15
รูปที่ 4.4	องค์ประกอบของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะมาตรฐาน	17
รูปที่ 4.5	อิทธิพลของปริมาณ ZrO_2 ต่อประสิทธิภาพการทำปฏิกิริยาของ $ZrO_2 \cdot FeOx$	17
รูปที่ 4.6	อิทธิพลของ W/F ต่อองค์ประกอบของน้ำมันส่วนไอที่อุณหภูมิ (ก) 240 °C, (ข) 310 °C	19
รูปที่ 4.7	อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการทำปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิสส่วนไอ	21
รูปที่ 4.8	อิทธิพลของ W/F ที่มีต่อการทำปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิสส่วนชั้น	23
รูปที่ 4.9	อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการทำปฏิกิริยาของน้ำมันไพโรไลซิสส่วนชั้น	24
รูปที่ 4.10	อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของกรดอะซิติกที่อุณหภูมิ (ก) 300°C (ข) 350°C และ (ค) 400°C	26
รูปที่ 4.11	เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของกรดอะซิติก	27
รูปที่ 4.12	อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของอะซีโตนที่อุณหภูมิ (ก) 300°C (ข) 350°C และ (ค) 400°C	28
รูปที่ 4.13	เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของอะซีโตน	29
รูปที่ 4.14	อิทธิพลของ W/F ต่อการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลที่อุณหภูมิ (ก) 300°C (ข) 350°C และ (ค) 400°C	30
รูปที่ 4.15	เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอล	31
รูปที่ 4.16	เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในการนำกลับสารเคมีจากน้ำมันส่วนไอ	31
รูปที่ 4.17	อิทธิพลของ W/F ต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำกลับสารเคมีของน้ำมันส่วนไอ อุณหภูมิ (ก) 240 °C, (ข) 310 °C, (ค) 320 °C, (ง) 370 °C	34
รูปที่ 4.18	การเปลี่ยนแปลงปริมาณองค์ประกอบที่นำกลับได้ในผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นระยะเวลานาน สำหรับกรณีใช้น้ำมันไพโรไลซิสส่วนไอทำปฏิกิริยา	37
รูปที่ 4.19	การเปลี่ยนแปลงปริมาณองค์ประกอบที่นำกลับได้ในผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นระยะเวลานาน สำหรับกรณีใช้น้ำมันไพโรไลซิสส่วนชั้นทำปฏิกิริยา	38

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้าที่
รูปที่ 4.20 เปรียบเทียบการกระจายผลิตภัณฑ์ระหว่างกรณีทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้งานครั้งแรกกับกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ	39
รูปที่ 4.21 กระบวนการผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์มที่มีกำลังการผลิต 24 ตันต่อชั่วโมง	41
รูปที่ 4.22 เครื่องต้นแบบที่สามารถบำบัดน้ำเสียได้ 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง	42
รูปที่ 4.23 การกระจายอุณหภูมิขณะทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ชุดเครื่องต้นแบบสำหรับบำบัดน้ำเสีย 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง (ก) น้ำมันสวนไส และ (ข) น้ำมันสวนชั้น	43
รูปที่ 4.24 กระบวนการผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์มที่มีกำลังการผลิต 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง	44
รูปที่ 4.25 แผนภูมิสรุปภาพรวมกระบวนการผลิตสารเคมีมูลค่าสูงจากน้ำเสียโรงงานหีบน้ำมันปาล์มเมื่อกำหนดอัตราการป้อนน้ำเสียเท่ากับ 24 ตันต่อชั่วโมง ต่อเนื่อง	45

สารบัญตาราง

	หน้าที่
ตารางที่ 4.1 ปริมาณองค์ประกอบของน้ำมันส่วนไฮโดรคาร์บอนที่เชิงปริมาณด้วย เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ GC-FID	16
ตารางที่ 4.2 ปริมาณองค์ประกอบของน้ำมันส่วนไฮโดรคาร์บอนที่เชิงปริมาณด้วย เครื่องวิเคราะห์แก๊สโครมาโตกราฟ GC-FID	16
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนไฮโดรคาร์บอน สภาวะที่เหมาะสมที่สุด	21
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนไฮโดรคาร์บอน สภาวะที่เหมาะสมที่สุด	24
ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่อัตราของแต่ละปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ	32
ตารางที่ 4.6 พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาย่อยแต่ละขั้น	32
ตารางที่ 4.7 ค่า R^2 สำหรับการคำนวณแต่ละอุณหภูมิ	33
ตารางที่ 4.8 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนไฮโดรคาร์บอน ที่เหมาะสมที่สุด โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการบำบัดน้ำเสีย 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง (W/F=2h, T=320°C)	44
ตารางที่ 4.9 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาน้ำมันส่วนไฮโดรคาร์บอน ที่เหมาะสมที่สุด โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์สำหรับการบำบัดน้ำเสีย 0.5 ลิตรต่อชั่วโมง (W/F=6h, T=320°C)	44
ตารางที่ 4.10 พลังงานความร้อนของแต่ละส่วนในระบบ (ไม่นับขั้นตอนการแยกสาร)	53
ตารางที่ 4.11 ผลการประมาณต้นทุนดำเนินการซึ่งประกอบด้วยต้นทุนคงที่และต้นทุนปฏิบัติการ	54
ตารางที่ 4.12 พลังงานความร้อน	55
ตารางที่ 4.13 สารเคมี (ของเหลว)	55

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณผู้มีส่วนเกี่ยวข้องซึ่งทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ ได้แก่

1. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่สนับสนุนเงินทุนวิจัย
2. บริษัทสุขสมบูรณ์น้ำมันปาล์มที่อนุเคราะห์ตัวอย่างน้ำเสีย

คณะผู้วิจัย