

การพัฒนาเชื้อเพลิงและสารป้อนในอุตสาหกรรมจากสารอนุพันธ์ชีวมวลด้วยการเร่งปฏิกิริยาเคมี
Development of Fuels and Industrial Feed Stocks from Biomass-Derived Compounds
by Catalytic Chemistry

อาทิตย์ อัสวสุชี

ห้องปฏิบัติการวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุนาโนเพื่อพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม
สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี จ. นครราชสีมา 30000
E-mail: ausavasukhi@gmail.com

บทคัดย่อ

ปัจจุบันการพัฒนาแหล่งพลังงานหมุนเวียนสามารถทำได้โดยใช้กระบวนการเปลี่ยนสารชีวมวลซึ่งเป็นทรัพยากรที่อุดมไปด้วยสารไฮโดรคาร์บอนของประเทศไทย กระบวนการดังกล่าวมีศักยภาพที่จะช่วยลดการใช้พลังงานจากแหล่งฟอสซิลซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่ไม่สามารถหมุนเวียนได้ มากไปกว่านั้นยังเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใช้พลังงาน ลดมลภาวะ และลดการพึ่งพาการนำเข้าน้ำมันดิบ อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสารชีวมวล (สารอนุพันธ์ชีวมวล) มีปริมาณออกซิเจนอยู่มากทำให้ไม่มีเสถียรภาพทางความร้อน และทางเคมี กัดกร่อน และไม่รวมตัวกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องปรับปรุงสมบัติของสารอนุพันธ์ชีวมวล กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนสารอนุพันธ์ชีวมวลนี้ไม่เพียงแต่จะสามารถปรับปรุงสมบัติของเชื้อเพลิงได้ ยังสามารถผลิตสารป้อนในอุตสาหกรรมได้อีกด้วย โดยบทความนี้จะได้เสนอกระบวนการเปลี่ยนเอทานอล เอสเทอร์ และกรดไขมัน ผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิส กลูโคส และมีเทนไปเป็นเชื้อเพลิงและสารป้อนในอุตสาหกรรม

Abstract

In recent years, the development of renewable sources of energy has mainly focused on the conversion of biomass which is a rich hydrocarbon resource of Thailand. Such biomass conversion offers potential to reduce the usage of the reserved non-renewable fossil fuels. Moreover, biomass provides significant promises as alternative power sources to increase energy efficiency, reduce pollution, and minimize our dependence on imported oil. However, the high oxygen content of biomass products (biomass-derived compounds) makes it thermally and chemically unstable, corrosive, and immiscible with hydrocarbons. Therefore, upgrading of biomass-derived compounds to fuels is required. Catalytic conversion of biomass-derived compounds not only improves its fuel properties, but also provides alternative sources of industrial feed stocks. The conversion of (i) ethanol, (ii) ester and fatty acid, (iii) pyrolysed product, (iv) glucose, and (v) methane

to fuels and industrial feed stocks are focused in this article.

1. บทนำ

การแก้ไขปัญหาทางด้านพลังงานของประเทศไทยเพื่อลดการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ และทำให้ประเทศไทยสามารถพึ่งพาตนเองได้ตามปรัชญา “เศรษฐกิจพอเพียง” คือ การพัฒนาพลังงานจากชีวมวล (Biomass) ซึ่งคือสารอินทรีย์ที่ได้มาจากพืช และสัตว์ทั้งทางตรงและทางอ้อมโดยเป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติ สารชีวมวลประกอบด้วยธาตุหลักๆ คือ คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ออกซิเจน (O) และธาตุอื่นๆ อีกเล็กน้อย แหล่งที่มาของสารชีวมวลซึ่งสามารถนำมาผลิตเป็นพลังงาน [1] ได้แก่ พืชเกษตรกรรม วัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เนื้อไม้และวัสดุเหลือทิ้งของเนื้อไม้ วัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมขยะมูลฝอยและมูลสัตว์ รวมถึงสิ่งมีชีวิตบางชนิด

การพัฒนาพลังงานจากชีวมวล จะสามารถลดการใช้พลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่ใช้แล้วหมดไป และต้องนำเข้ามาจากต่างประเทศ ช่วยให้เศรษฐกิจของประเทศเกษตรกรรมมีการพัฒนามากยิ่งขึ้น ลดผลกระทบด้านสิ่งแวดล้อมเนื่องจากพืชที่ใช้เป็นแหล่งชีวมวลสามารถหมุนเวียนการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂)

ปัจจุบันการพัฒนาพลังงานจากชีวมวลสามารถจำแนกได้ 3 กระบวนการ คือ

1) กระบวนการทางความร้อน (Thermochemical process) [2-5] เป็นการเปลี่ยนสารชีวมวลให้เป็นพลังงานโดยการใช้ความร้อนจนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เช่น การเผาไหม้โดยใช้

ออกซิเจนหรือการสันดาป (Combustion) การเผาไหม้โดยไม่ใช้ออกซิเจนหรือไพโรไลซิส (Pyrolysis) และการทำให้เกิดแก๊ส (Gasification)

2) กระบวนการทางชีวเคมี (Biochemical process) [6] เป็นการเปลี่ยนสารชีวมวลเป็นพลังงานโดยอาศัยปฏิกิริยาทางชีวเคมีซึ่งต้องพึ่งพาจุลินทรีย์ (Microorganism) ชนิดต่างๆ โดยนำไปหมักจนเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นสารอินทรีย์ที่นำไปใช้เป็นพลังงานได้ เช่น เอทานอล (Ethanol; C₂H₅OH) และแก๊สมีเทน (Methane; CH₄)

3) กระบวนการทางเคมี (Chemical process) [7] เป็นการเปลี่ยนสารชีวมวลเป็นพลังงานโดยการใช้ปฏิกิริยาเคมี เช่น การผลิตไบโอดีเซล

อย่างไรก็ตามการพัฒนาพลังงานจากชีวมวลด้วยกระบวนการต่างๆ เหล่านี้มีข้อจำกัดเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสารชีวมวล ซึ่งในบทความนี้จะเรียกว่า สารอนุพันธ์ชีวมวล (Biomass-derived compounds) มีสมบัติที่แตกต่างจากเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งมีองค์ประกอบหลักเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ตัวอย่างเช่น ปัญหาจากการใช้เอทานอลเป็นส่วนผสมในน้ำมันแก๊สโซลีนในปริมาณสูง เช่น การใช้ น้ำมันแก๊สโซลีน E20 และ E85 ซึ่งมีส่วนผสมของเอทานอลอยู่ร้อยละ 20 และ 85 ตามลำดับ ไม่สามารถใช้ได้กับรถยนต์ทุกรุ่นทุกคัน จำเป็นต้องเป็นรถยนต์ที่ผลิตมาเพื่อให้ใช้ได้กับน้ำมันประเภทนี้เท่านั้น และวัสดุชิ้นส่วนในระบบเชื้อเพลิงจะต้องทนการกัดกร่อนได้สูง หรือปัญหาการใช้ น้ำมันไบโอดีเซลในเครื่องยนต์เกิดขึ้นเนื่องจากความหนืดซึ่งมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ทำให้น้ำมันไบโอดีเซลเกิดเป็นตะกอนเชื้อเพลิง (Fuel atomization) ได้ต่ำ ทำให้เกิดการเผา

ใหม่ไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้เกิดถ่านโค้กขึ้นทีละน้อยที่ปลายหัวฉีด (Injector tips) ทำให้สูญเสียกำลัง และเกิดการสึกหรอ

ในมิติหนึ่งของการแก้ไขปัญหานั้นสามารถทำได้โดยการออกแบบโมเลกุล (Molecular architecture) โดยการเปลี่ยนโครงสร้างของสารอนุพันธ์ชีวมวลที่ได้จากกระบวนการต่างๆ ในเบื้องต้น ให้มีสมบัติที่เหมือนหรือใกล้เคียงกับเชื้อเพลิงที่ได้จากแหล่งฟอสซิลด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางเคมี มากไปกว่านั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้สามารถนำไปใช้เป็นสารป้อนในอุตสาหกรรมเคมีได้อีกด้วย เช่น อุตสาหกรรมพลาสติก ยารักษาโรค เครื่องสำอาง เป็นต้น ซึ่งปกติสารป้อนในอุตสาหกรรมเหล่านี้เตรียมได้จากน้ำมันดิบ และแก๊สธรรมชาติ ในบทความนี้จะได้ยกตัวอย่างกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเคมีเพื่อเปลี่ยนสารอนุพันธ์ชีวมวลชนิดต่างๆ ให้เป็นเชื้อเพลิงและสารป้อนในอุตสาหกรรม

2. กระบวนการเปลี่ยนสารอนุพันธ์ชีวมวล

2.1 กระบวนการเปลี่ยนเอทานอล

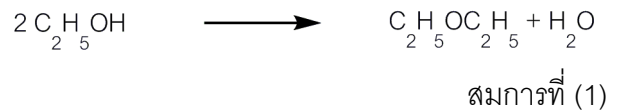
เอทานอลเป็นสารอนุพันธ์ชีวมวลซึ่งเตรียมได้จากกระบวนการทางชีวเคมี การเลือกใช้ชนิดของจุลินทรีย์ที่เหมาะสมกับวัตถุดิบที่นำมาหมัก จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการหมัก เอทานอลที่ได้จากกระบวนการหมักจะมีความเข้มข้นร้อยละ 8-12 โดยปริมาตร และสามารถเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลโดยใช้กระบวนการกลั่นลำดับส่วน จนมีความเข้มข้นร้อยละ 95 โดยปริมาตร จากนั้นจึงทำการแยกน้ำโดยใช้ตัวดูดซับ เช่น ซีโอไลต์ (Zeolite) กระบวนการกลั่นแบบเอซีไอโทรป (Azeotropic distillation) หรือ

กระบวนการแยกโดยใช้เมมเบรน (Membrane separation) ทำให้เอทานอลมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 99.6 โดยปริมาตร ซึ่งสามารถนำไปผสมกับน้ำมันแก๊สโซลีนเพื่อใช้ในเครื่องยนต์เบนซินได้

กระบวนการเร่งปฏิกิริยาเคมีของเอทานอลสามารถทำได้โดย

1) การผลิตไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether; $C_2H_5OC_2H_5$)

การผลิตไดเอทิลอีเทอร์สามารถทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ (Dehydration) (สมการที่ 1)

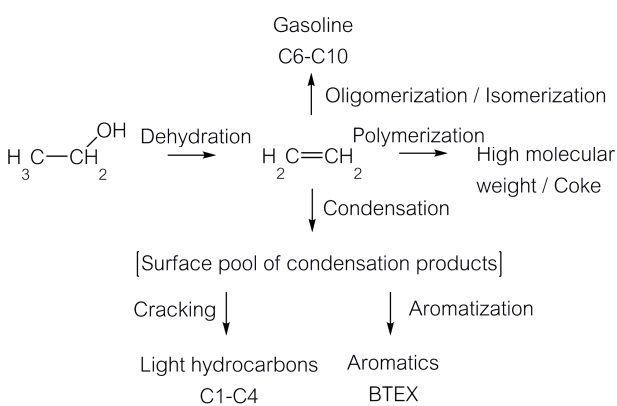


โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เช่น กลุ่มเฮทเทอโรพอลิแอซิด (Heteropolyacid) [8-9], กลุ่มโลหะออกไซด์ (Metal oxide) $VO_x-Al_2O_3$, $MoO_x-Al_2O_3$, และ $WO_x-Al_2O_3$ [10] และกลุ่มซีโอไลต์ (Ferrierite, ZSM-5 และ Mordenite) [11] ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 150-250 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยสามารถนำไดเอทิลอีเทอร์มาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ อย่างไรก็ตาม ไดเอทิลอีเทอร์เป็นสารที่ระเหยง่าย หากสูดดมในปริมาณมากจะเกิดอาการเวียนศีรษะ หรือหมดสติ

2) การผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

การเปลี่ยนเอทานอลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสามารถทำได้โดยการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำเพื่อเปลี่ยนเอทานอลเป็นเอทิลีน (Ethylene; C_2H_4) (สมการที่ 2) โดยเอทิลีนสามารถเกิดปฏิกิริยาโพลิโกเมอไรเซชัน (Oligomerization) และ/หรือไอโซ

เมอไรเซชัน (Isomerization) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรด เช่น ซีโอไลต์ให้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันแก๊สโซลีน และเอทิลีนสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่อง เช่นการควบแน่นเกิดเป็นสารตัวกลางที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Surface pool of condensation products) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาการแตกสลาย (Cracking) เป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก (Light hydrocarbons) ในช่วงคาร์บอน 1-4 อะตอม หรือเกิดการเร่งปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน (Aromatization) ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารอะโรมาติกส์ เช่น เบนซีน (Benzene) โทลูอีน (Toluene) เอทิลเบนซีน (Ethyl benzene) และไซลีน (Xylene) (อะโรมาติกส์กลุ่ม BTEX) ซึ่งใช้เป็นสารป้อนในอุตสาหกรรม นอกจากนี้เอทิลีนอาจเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ให้สารที่มีมวลโมเลกุลสูง (High molecular weight hydrocarbons) หรือโค้ก (Coke) ซึ่งอาจนำไปสู่การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเหล่านี้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 425-550 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ

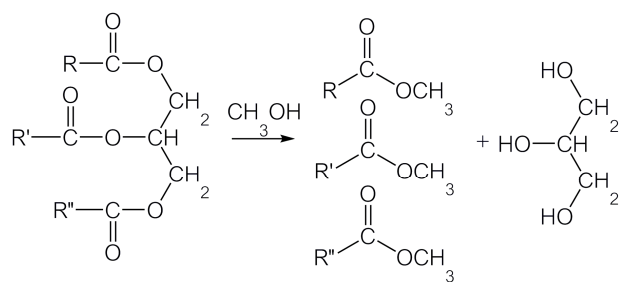


สมการที่ (2)

ปัจจุบันมีการศึกษากระบวนการเปลี่ยนเอทานอลโดยให้มีการเลือกสรรผลิตภัณฑ์สูงขึ้น เช่น ผลิตเป็นเอทิลีน โพรพิลีน และสารอะโรมาติกส์ โดยการเติมโลหะซิลเวอร์ และแคลเดียม [12-14] นิกเกิล [15] ฟอสฟอรัส [16] โลหะอัลคาไลน์ [17] และเหล็ก [18] ในตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5

2.2 กระบวนการเปลี่ยนเอสเทอร์ และกรดไขมัน

สารประกอบไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) และกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) เป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันพืช และน้ำมันสัตว์ การใช้ประโยชน์จากไตรกลีเซอไรด์นี้สามารถทำได้โดยการเปลี่ยนโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) โดยการทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ที่อุณหภูมิ 60-120 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้กรด หรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ในกระบวนการนี้คือ เมทานอล (Methanol; CH_3OH) หรือเอทานอล (สมการที่ 3)



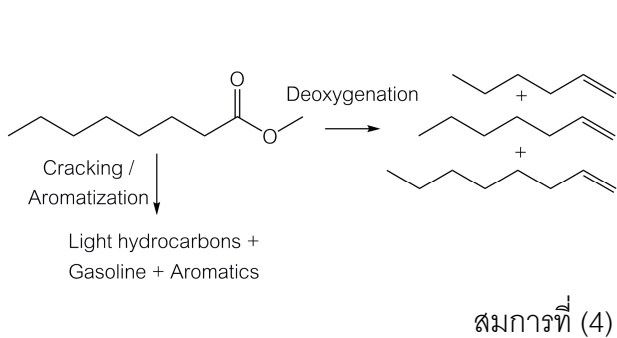
R, R', R'' = Alkyl group

สมการที่ (3)

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้คือ ไบโอดีเซลซึ่งเป็นสารประกอบเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและกลีเซอรอล (Glycerol) อย่างไรก็ตามสมบัติของ

เอสเทอร์กับสมบัติของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลมีความแตกต่างกัน

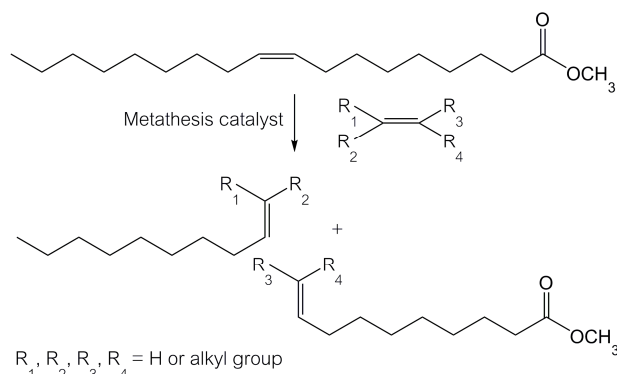
การพัฒนากระบวนการเร่งปฏิกิริยาเคมีเพื่อเปลี่ยนสารประกอบเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำพืช สามารถทำได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรด เช่น ซีโอไลต์ โดยตัวอย่างงานวิจัยนี้ใช้เมทิลออกทาโนเอท (Methyl octanoate) เป็นแบบจำลองในการศึกษา [19]



โดยใช้ปฏิกิริยาการแตกสลายด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) และปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชัน (สมการที่ 4) ที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก แก๊สโซลีน และสารอะโรมาติกส์ โดยขนาดของโมเลกุลจะถูกจำกัดด้วยขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยาการแตกสลายทำให้จำนวนคาร์บอนในโมเลกุลมีค่าลดต่ำลง จึงมีงานวิจัยที่ศึกษากระบวนการเร่งปฏิกิริยา โดยให้จำนวนคาร์บอนในโมเลกุลที่สังเคราะห์ขึ้นมีค่าใกล้เคียงกับโมเลกุลเดิมมากที่สุด โดยใช้การเร่งปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจน

(Deoxygenation) (สมการที่ 4) ซึ่งใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 400-425 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ซึ่งมีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นเบส (CsNaX) [20]

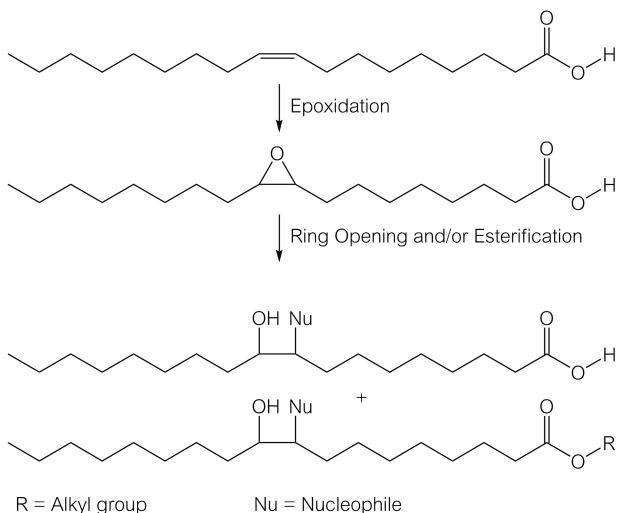
ในกรณีของสารประกอบเอสเทอร์ และกรดไขมันซึ่งมีพันธะไม่อิ่มตัว (พันธะคู่) อยู่ในโมเลกุล (น้ำมันพืชมีสารประกอบไม่อิ่มตัวร้อยละ 30-60) สามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยการเร่งปฏิกิริยาเมตาธีซิส (Metathesis) (สมการที่ 5)



โดยนำสารอนุพันธ์ชีวมวลของเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว หรือกรดไขมันไม่อิ่มตัวมาทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะไม่อิ่มตัว (สารป้อนร่วม) ทำให้สารประกอบเอสเทอร์และกรดไขมันที่มีพันธะไม่อิ่มตัวมีขนาดโมเลกุลเล็กลง โดยชนิดของสารป้อนร่วมนี้สามารถเลือกให้มีขนาดโมเลกุลแตกต่างกันและ/หรือโครงสร้างต่างกัน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมต่อการใช้งานในด้านต่างๆ ทั้งการเป็นเชื้อเพลิงหรือเป็นสารป้อนในอุตสาหกรรม ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเมตาธีซิส ได้แก่ สารประกอบเชิงซ้อนของรูทีเนียม [21-22] รีเนียม [23-24] โมลิบดีนัม [25-26] และทังสเตน [27] อย่างไรก็ตาม

การศึกษากระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารอนุพันธ์ชีวมวลจากน้ำมันพืชนี้ยังมีอยู่อย่างจำกัด

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารอนุพันธ์ชีวมวลที่มีพันธะไม่อิ่มตัวในโครงสร้างสามารถปรับปรุงให้เป็นน้ำมันหล่อลื่นได้ โดยนำสารประกอบเอสเทอร์หรือกรดไขมันไม่อิ่มตัว (ในกรณีนี้ยกตัวอย่างกรดไขมันไม่อิ่มตัว) มาทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxydation) เพื่อเปลี่ยนพันธะไม่อิ่มตัวให้เป็นหมู่อีพอกไซด์ซึ่งว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) เช่นกรดคาร์บอกซิลิก หรือแอลกอฮอล์ ทำให้วงของหมู่อีพอกไซด์แตกออก (Ring opening) (สมการที่ 6)



สมการที่ (6)

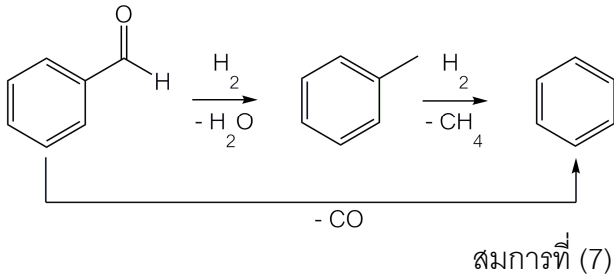
โดยโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการทำปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน นอกจากนี้ที่หมู่คาร์บอกซิลิก (Carboxylic group) ของกรดไขมันยังสามารถทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) กับแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาการเปิดวง และเอสเทอริฟิเคชัน

เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 60-120 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความหนืดสูงขึ้นเหมาะสำหรับนำมาใช้เป็นน้ำมันเครื่องสังเคราะห์จากชีวมวล (Synthetic biolubricants) [28]

2.3 กระบวนการเปลี่ยนผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิส หรือกระบวนการเผาโดยไม่ใช้ออกซิเจน เป็นการสลายสารชีวมวลที่มีองค์ประกอบของคาร์บอน เช่นเซลลูโลส ลิกนิน โดยใช้อุณหภูมิสูง 500-1000 องศาเซลเซียส โดยไม่เกิดการออกซิไดซ์ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีออกซิเจนอยู่ในโมเลกุล เช่น สารประกอบอัลดีไฮด์ (Aldehydes) สารประกอบคีโตน (Ketone) สารประกอบกลุ่มฟีนอล (Phenolic compounds) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรง เนื่องจากมีกลิ่น และมีฤทธิ์กัดกร่อน จึงต้องกำจัดออกซิเจนออกจากโมเลกุลด้วยปฏิกิริยากำจัดออกซิเจนซึ่งมีชื่อเรียกแตกต่างกันซึ่งจะได้กล่าวเป็นกรณีไป

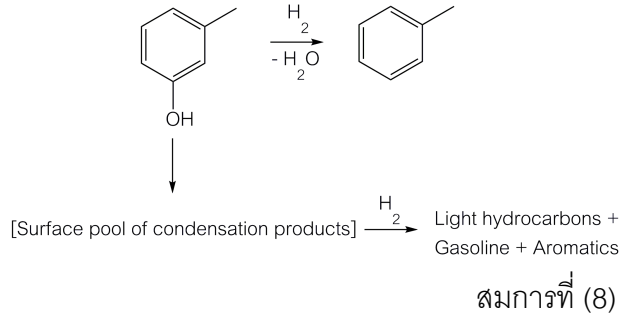
การศึกษาร่งปฏิกิริยากำจัดออกซิเจนนิยมใช้แบบจำลองของสารประกอบที่พบในกระบวนการไพโรไลซิสในการศึกษา เช่น เบนซัลดีไฮด์ (Benzaldehyde) เมตา-ครีซอล (*m*-cresol) เป็นต้น การเร่งปฏิกิริยากำจัดออกซิเจนสามารถทำได้โดยการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) และไฮโดรจิโนไลซิส (Hydrogenolysis) (สมการที่ 7)



ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเป็นปฏิกิริยาที่มีการเติมไฮโดรเจนในพันธะไม่อิ่มตัว ส่วนปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้พันธะไม่อิ่มตัวเกิดการแตกพันธะออกโดยใช้ไฮโดรเจน ในกรณีของการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ไฮโดรเจน พบว่าเบนซิลดีไฮด์สามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเปลี่ยนเป็นเบนซิลแอลกอฮอล์ (Benzyl alcohol) และทำปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสเพื่อเปลี่ยนเป็นโทลูอีน ซึ่งโทลูอีนนี้อาจเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีอัลคิเลชัน (Hydrodealkylation) ทำให้หมู่เมทิลซึ่งแทนที่ในวงอะโรมาติกส์หลุดออกเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเบนซิน และมีเทน ในกรณีของการเร่งปฏิกิริยาโดยไม่ใช้ไฮโดรเจน พบว่าเบนซิลดีไฮด์สามารถเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอนิเลชัน (Decarbonylation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการกำจัดหมู่คาร์บอนิล ให้ผลิตภัณฑ์เป็นเบนซิน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) การเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเบนซิลดีไฮด์สามารถทำได้ที่อุณหภูมิ 450-550 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ได้รับการเติมแต่งเกลือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Ga/HZSM-5) [29]

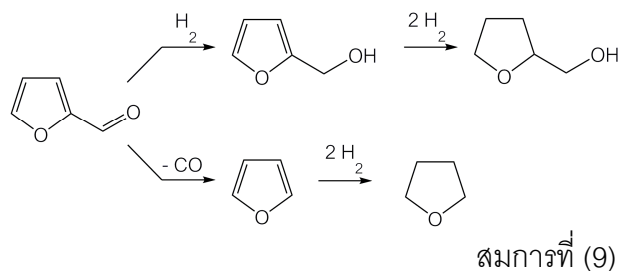
ในกรณีของการใช้เมตา-ครีซอลเป็นแบบจำลองในการศึกษาปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจน พบว่าการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสเพื่อกำจัดหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) ซึ่งเป็นหมู่แทนที่ในวง

เบนซินเพื่อเกิดผลิตภัณฑ์เป็นโทลูอีนนั้นเกิดขึ้นได้ยาก (สมการที่ 8)



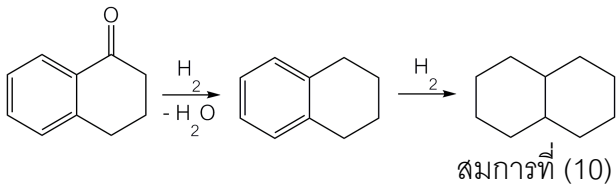
เนื่องจากความแข็งแรงของพันธะคาร์บอน-ออกซิเจน (C-O bond) ซึ่งมีสูงกว่าในกรณีของสารประกอบเบนซิลแอลกอฮอล์ กลไกการเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดผ่านสารตัวกลางที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [30] ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายโดยใช้ไฮโดรเจนให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก แก๊สโซลีน และสารอะโรมาติกส์ (สมการที่ 8) การเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเมตา-ครีซอลสามารถดำเนินการที่อุณหภูมิ 450-600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้ซีโอไลต์ชนิด Beta ที่ได้รับการเติมแต่งเกลือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Ga/HBeta)

การศึกษาปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนโดยใช้ออนุพันธ์ของสารเฟอร์ฟูรอลสามารถเกิดได้ในลักษณะเดียวกันคือเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส (สมการที่ 9)



การเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 125-250 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้โลหะแพลเลเดียม หรือโลหะแพลเลเดียม-คอปเปอร์บนซิดิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Pd/SiO₂ หรือ Pd-Cu/SiO₂) [31]

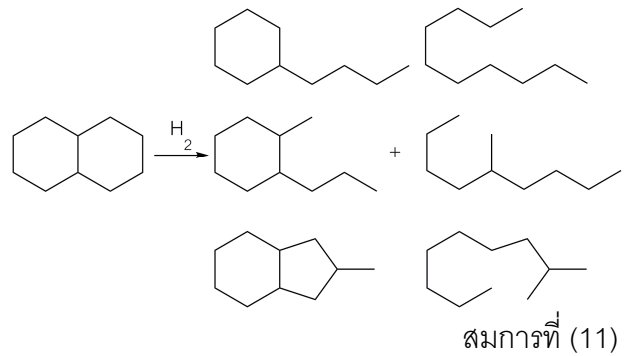
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนโดยใช้แบบจำลองโมเลกุลต่างๆ กำลังได้รับความสนใจในการศึกษาเป็นอย่างมากในสาขาวิศวกรรมเคมี ในงานวิจัยที่ใช้เตตระโธน (Tetralone) เป็นแบบจำลองโมเลกุล



เมื่อเตตระโธนเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และไฮโดรจิโนไลซิสเกิดเป็นเดคาลิน (Decalin) ซึ่งเป็นสารประกอบที่เป็นวงและมีพันธะอิ่มตัวทั้งหมด (สมการที่ 10)

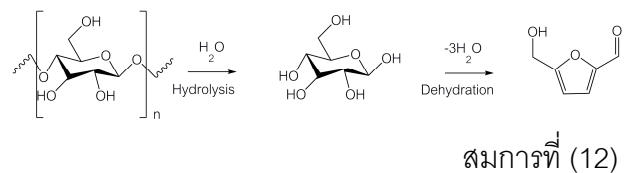
กระบวนการเปลี่ยนเดคาลินสามารถทำได้โดยทำปฏิกิริยาการเปิดวง (Ring opening) หรือการยุบวง (Ring contraction) ที่อุณหภูมิ 280-330 องศาเซลเซียส ความดัน 20 บรรยากาศ ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน (สมการที่ 11) และมีค่าซีเทน (Cetane number) ที่แตกต่างกันตามโครงสร้าง

ดังนั้นการศึกษาระบวนการเร่งปฏิกิริยาจึงมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในการเลือกสรรผลิตภัณฑ์ให้มีสมบัติตามที่ต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยานี้คือซีโอไลต์ HY และซีโอไลต์ที่ได้รับการเติมแต่งแพลทินัม (Pt/HY) [32]



2.4 กระบวนการเปลี่ยนกลูโคส

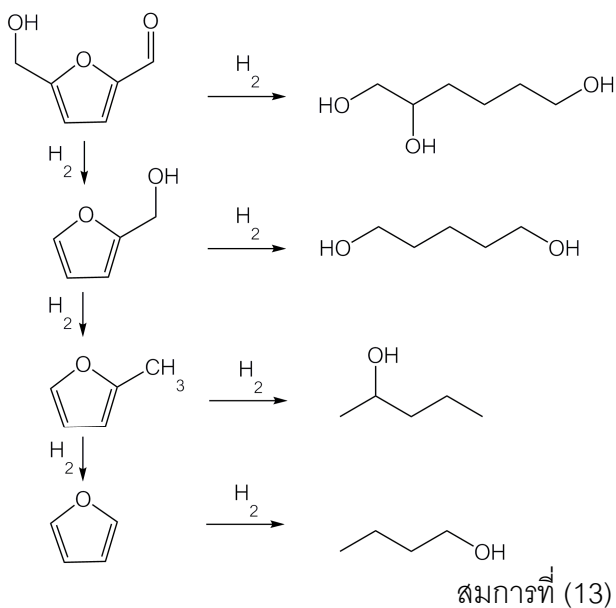
เซลลูโลสเป็นพอลิแซคคาไรด์ ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของพืช เกิดขึ้นจากหน่วยซ้ำของกลูโคส (C₆H₁₂O₆) ซึ่งมีธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ โดยปกติสามารถนำสารชีวมวลที่มีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบมาผลิตเป็นพลังงานโดยใช้กระบวนการไพโรไลซิส อย่างไรก็ตามมีงานวิจัยอีกส่วนหนึ่งซึ่งใช้การเร่งปฏิกิริยาเคมีเพื่อเปลี่ยนเซลลูโลสให้มีขนาดโมเลกุลเล็กลง โดยนำเซลลูโลสมาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เพื่อให้พอลิแซคคาไรด์สลายตัวจนได้มอนอแซคคาไรด์ของกลูโคส และเมื่อกลูโคสเกิดปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัล (5-hydroxymethylfurfural; HMF) (สมการที่ 12)



ปฏิกิริยาการเปลี่ยนเซลลูโลสไปเป็น 5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรัล เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 80-120 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้ระบบ

ของเหลวไอออนิก (Ionic liquid) ซึ่งมีคอปเปอร์(II) คลอไรด์/โครเมียม(II) คลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ($\text{CuCl}_2/\text{CrCl}_2$) [33]

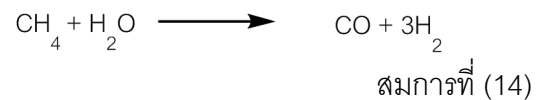
5-ไฮดรอกซีเมทิลเฟอรฟูรอลสามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และไฮโดรจิโนไลซิส (สมการที่ 13) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเชื้อเพลิงและสารป้อนในอุตสาหกรรมเช่นเดียวกับกระบวนการเปลี่ยนสารอนุพันธ์ของเฟอร์ฟูรอล (สมการที่ 9)



2.5 กระบวนการเปลี่ยนมีเทน

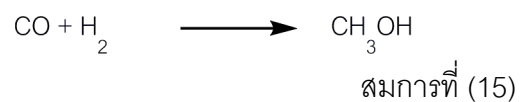
มีเทนเป็นแก๊สที่ได้จากกระบวนการหมักแบบไม่ใช้ออกซิเจน กระบวนการไพโรไลซิส หรือกระบวนการทำให้เกิดแก๊ส นอกจากนี้มีเทนยังเป็นองค์ประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติซึ่งมีอยู่มากในประเทศไทย มีเทนเป็นสารประกอบที่มีเสถียรภาพสูงเมื่อเปรียบเทียบกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เนื่องจากพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจนมีความแข็งแรงมาก

การศึกษากระบวนการเปลี่ยนมีเทนสามารถทำได้โดยใช้กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) ที่อุณหภูมิ 700-800 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้นิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนมีเทนให้เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน หรือที่เรียกว่าแก๊สสังเคราะห์ (Synthetic gas) (สมการที่ 14)

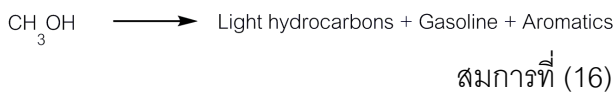


แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้

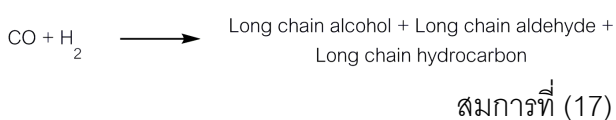
นอกจากนี้ยังสามารถเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์เป็นเมทานอล (สมการที่ 15) ที่อุณหภูมิ 250-300 องศาเซลเซียส ความดัน 50-100 บรรยากาศ โดยใช้คอปเปอร์เบนซินด์ออกไซด์ (Cu/ZnO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิง หรือนำมาทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซล



ในอีกกรณีหนึ่งสามารถนำเมทานอลมาเปลี่ยนโครงสร้างให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (สมการที่ 16) โดยใช้ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรด เช่น HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกับในกรณีของการศึกษากระบวนการเปลี่ยนเอทานอลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และมีสภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน

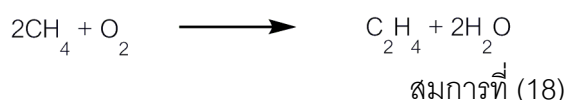


นอกจากนี้ยังสามารถเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ได้โดยใช้กระบวนการฟิชเชอร์-ทรอปช์ (Fischer-Tropsch) ให้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโซ่ยาว (สมการที่ 17)



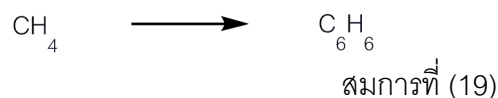
โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 300-350 องศาเซลเซียส ความดัน 20-25 บรรยากาศ โดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [34]

มากไปกว่านั้นยังมีความพยายามที่จะเปลี่ยนแก๊สมีเทนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในขั้นตอนเดียว เช่นปฏิกิริยาคลັปปิงด้วยออกซิเจน (Oxidative coupling) โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600-1000 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้แลนทานัมออกไซด์บนแคลเซียมออกไซด์ ($\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สเอทิลีน (สมการที่ 18) [35]



อย่างไรก็ตามการใช้ ออกซิเจน ในการทำปฏิกิริยาทำให้เกิดการสูญเสียผลิตภัณฑ์เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ควบคู่ไปด้วย

จึงมีความพยายามศึกษากระบวนการเปลี่ยนแก๊สมีเทนให้เป็นเบนซินโดยไม่ใช้ออกซิเจน (สมการที่ 19) ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้ซีโอไลต์ที่ได้รับการเติมแต่งโมลิบดีนัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Mo/HZSM-5) อย่างไรก็ตามร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีค่าค่อนข้างต่ำ [36]



3. สรุป

การเปลี่ยนสารอนุพันธ์ชีวมวลด้วยการเร่งปฏิกิริยาทางเคมี เป็นกระบวนการที่สำคัญเพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน และเพื่อผลิตสารป้อนในอุตสาหกรรม จำเป็นจะต้องมีการพัฒนาเทคโนโลยีในด้านต่างๆ ซึ่งท้าทายความรู้ความสามารถของนักวิจัย อีกทั้งยังจำเป็นต้องได้รับการสนับสนุนจากรัฐบาล เพื่อให้สามารถนำสารชีวมวลที่เป็นทรัพยากรของประเทศมาใช้เพื่อการพึ่งพาตนเองได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Laohalidanond, K. "The production of synthetic diesel from biomass" CMU. J. Nat. Sci., Vol. 6, Issue 1, 2007, pp. 127-139.
- [2] Yang, YB., et al. "Combustion of a single particle of biomass" Energy & Fuel, Vol. 22, 2008, pp. 306-316.
- [3] Malatak, J., et al. "Heat-emission characteristic of some energy plants" J. Fac.

Agric., OMU, Vol. 22, Issue 2, 2007, pp. 202-206.

[4] White, J.E., et al. "Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies" J. Anal. Appl. Pyr., Vol. 91, Issue 1, 2011, pp. 1-33.

[5] Ptasiński, K.J., et al. "Energetic evaluation of biomass gasification" Energy, Vol. 6, Issue 4, 2006, pp. 568-574.

[6] Choorit, W., and Wisarnwan, P. "Effect of temperature on the anaerobic digestion of palm oil mill effluent" Elect. J. Biotech., Vol. 10, Issue 3, 2007, pp. 376-385.

[7] Hossain, A.B.M.S., et al. "Biodiesel fuel production from algae as renewable energy" Amer. J. Biochem. Biotech., Vol. 4, Issue 3, 2008, pp. 250-254.

[8] Varisli, D., et al. "Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts" Chem. Eng. Sci., Vol. 62, Issues 18-20, 2007, pp. 5349-5342.

[9] Micek-Ilnicka, A., et al. "Carbon nanotubes, silica and titania supported heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$ as the catalyst for ethanol conversion" Appl. Catal. A, Vol. 421-422, 2012, pp. 91-98.

[10] Nair, H., et al. "Mechanistic insights into the formation of acetaldehyde and diethyl ether from ethanol over supported VO_x , MoO_x , and WO_x

catalysts" J. Catal., Vol. 279, Issue 1, 2011, pp. 144-154.

[11] Chiang, H., and Bhan, A. "Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites" J. Catal., Vol. 271, Issue 2, 2010, pp. 251-261.

[12] Ausavasukhi, A. "The Production of gasoline and aromatics from ethanol" (M. Sc. Thesis), King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 2002.

[13] Ausavasukhi, A., et al. "Reversible interconversion behavior of Ag species in AgHZSM-5: XRD, 1H MAS NMR, TPR, TPHE, and catalytic studies" Appl. Catal. A, Vol. 345, Issue 1, 2008, pp. 89-96.

[14] Ausavasukhi, A., and Sooknoi, T. "Additional Brønsted acid sites in [Ga]HZSM-5 formed by the presence of water" Appl. Catal. A, Vol. 361, Issues 1-2, 2009, pp. 93-98.

[15] Gayubo, A.G., et al. "Hydrothermal stability of HZSM-5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons" Fuel, Vol. 89, Issue 11, 2010, pp. 3365-3372.

[16] Takahashi, A., et al. "Effects of added phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts" Appl. Catal. A, Vol. 423-424, 2012, pp. 162-167.

[17] Goto, D., et al. "Conversion of ethanol to propylene over HZSM-5 type zeolites containing

- alkaline earth metals" Appl. Catal. A, Vol. 383, Issues 1-2, 2010, pp. 89-95.
- [18] Machado, N.R.C.F., et al. "Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites" Fuel, Vol. 84, Issue 16, 2005, pp. 2064-2070.
- [19] Danuthai, T., et al. "Conversion of methylesters to hydrocarbons over an H-ZSM5 zeolite catalyst" Appl. Catal. A, Vol. 361, Issues 1-2, 2009, pp. 99-105.
- [20] Sooknoi, T., et al. "Deoxygenation of methylesters over CsNaX" J. Catal., Vol. 258, Issue 1, 2008, pp. 199-209.
- [21] Gryp, P., et al. "Separation of different metathesis Grubbs-type catalysts using organic solvent nanofiltration" J. Memb. Sci., Vol. 353, Issues 1-2, 2010, pp. 70-77.
- [22] Rensburg, W.J., et al. "Mechanistic comparison of ruthenium olefin metathesis catalysts: DFT insight into relative reactivity and decomposition behavior" J. Organom. Chem., Vol. 691, Issues 24-25, 2006, pp. 5312-5325.
- [23] Tarasov, A.L., et al. "Olefin metathesis on supported rhenium catalysts activated by γ -irradiation". J. Mol. Catal. A, Vol. 115, Issue 1, 1997, pp. 219-228.
- [24] Buffon, R., et al. "Germanium and silicon compounds as promoters for $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ metathesis catalysts" J. Mol. Catal. A, Vol. 190, Issues 1-2, 2002, pp. 171-176.
- [25] Kwini, M.N., and Botha, J.M. "Influence of feed components on the activity and stability of cobalt molybdenum alumina metathesis catalyst" Appl. Catal. A, Vol. 280, Issue 2, 2005, pp. 199-208.
- [26] Handzlik, J., et al. "Anchored and impregnated molybdena-alumina metathesis catalysts-a comparative study" Appl. Catal. A, Vol. 273, Issues 1-2, 2004, pp. 99-104.
- [27] Duż, B., et al. "Electrochemically generated catalyst system with increased specificity and efficiency for olefin metathesis" J. Organo. Chem., Vol. 684, Issues 1-2, 2003, pp. 77-81.
- [28] Xuedong W., et al. "The Study of Epoxidised Rapeseed Oil Used as a Potential Biodegradable Lubricant" JAOCS, Vol. 77, Issue 5, 2000, pp. 562-563.
- [29] Ausavasukhi, A., et al. "Catalytic deoxygenation of benzaldehyde over gallium-modified ZSM-5 zeolite" J. Catal., Vol. 268, Issue 1, 2009, pp. 68-78.
- [30] Ausavasukhi, A., et al. "Hydrodeoxygenation of *m*-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts" J. Catal., Vol. 290, 2012, pp. 90-100.
- [31] Sitthisa, S., et al. "Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO_2 and $\text{Pd-Cu}/\text{SiO}_2$ catalysts" J. Catal., Vol. 280, Issue 1, 2011, pp. 17-27.

[32] Santikunaporn, M., et al. "Ring opening of decalin and tetralin on HY and Pt/HY zeolite catalysts" *J. Catal.*, Vol. 228, Issue 1, 2004, pp. 100-113.

[33] Su, Y., et al, "Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical" *Appl. Catal. A*, Vol. 361, Issues 1-2, 2009, pp. 117-122.

[34] Belosludov, R.V., et al. "Combinatorial computational chemistry approach as a promising method for design of Fischer-Tropsch catalysts based on Fe and Co" *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 189, Issues 3-4, 2002, pp. 245-252.

[35] Jašo, S., et al. "Oxidative coupling of methane in a fluidized bed reactor: Influence of feeding policy, hydrodynamics, and reactor geometry" *Chem. Eng. J.*, Vol. 171, Issue 1, 2011, pp. 255-271.

[36] Kikuchi, S., et al. "Study on Mo/HZSM-5 catalysts modified by bulky aminoalkyl-substituted silyl compounds for the selective methane-to-benzene (MTB) reaction" *J. Cat.*, Vol. 242, Issue 2, 2006, pp. 349-356.