

ผลของแร่ธาตุต่อการสลายตัวของความชื้นของชีวมวล



นางสาว จุฑามรรณม์ สิงห์สุธำ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF MINERAL MATTERS ON THERMAL DECOMPOSITION OF BIOMASS



Miss Jutaporn Singsuthum

สถาบันวิทยบริการ
Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science


Chulalongkorn University

Academic year 2007

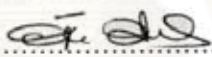
Copyright of Chulalongkorn University


หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของแร่ธาตุต่อการสลายตัวของความชื้นของชีวมวล
โดย	นางสาว จุฑาภรณ์ สิงห์สุถ้ำ
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.เลอสรวง เมฆสุด
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธารา

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ นารหนองบัว)

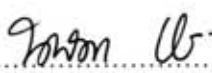
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร.เลอสรวง เมฆสุด)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธารา)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.นพิตา นิญชีระนันท์)

จุฑาภรณ์ สิงห์สุถ้ำ : ผลของแร่ธาตุต่อการสลายตัวด้วยความร้อนของชีวมวล (EFFECTS OF MINERAL MATTERS ON THERMAL DECOMPOSITION OF BIOMASS) อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. เลอสรวง เมฆสุด, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูณธรา จำนวนหน้า 82 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของแร่ธาตุต่อการสลายตัวด้วยความร้อนของชีวมวลและองค์ประกอบทางเคมี โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนน้ำหนักที่สูญเสีย และอัตราการเปลี่ยนน้ำหนักที่สูญเสียกับอุณหภูมิ ในกระบวนการไพโรไลซิสโดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric, TGA) โดยชีวมวลที่ใช้คือ แกลบ และองค์ประกอบเคมีหลัก 3 องค์ประกอบ คือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน จากการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุในตัวอย่าง (X-ray Fluorescence spectrometry, XRF) พบว่าแร่ธาตุในชีวมวลส่วนใหญ่ ได้แก่ โพแทสเซียม และแคลเซียม จากการศึกษาพบว่าแร่ธาตุทั้ง 2 ตัวนี้ในรูปของคาร์บอนेट มีผลต่อการไพโรไลซิสของชีวมวล โพแทสเซียมคาร์บอนेटมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ของเซลลูโลสและลิกนินเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะกรณีของเซลลูโลส และสามารถลดอุณหภูมิในการเกิดการไพโรไลซิสของเซลลูโลสลงประมาณ 80 ถึง 100 เคลวิน นอกจากนี้พบว่าการเติมโพแทสเซียมคาร์บอนेटและแคลเซียมคาร์บอนेटในองค์ประกอบผสมจะมีผลต่ออัตราการพอลิเมอไรเซชันที่เกิดขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างกันของเซลลูโลสกับลิกนิน และเซลลูโลสกับเฮมิเซลลูโลส นอกจากนี้พบว่าแกลบที่ผ่านการชะแร่ธาตุมีปริมาณถ่านชาร์มากขึ้นและมีอัตราการสลายตัวทางความร้อนสูงขึ้น เมื่อเติมแร่ธาตุโพแทสเซียมคาร์บอนेटและแคลเซียมคาร์บอนेटลงในแกลบที่ผ่านชะแร่ธาตุทำให้ปริมาณถ่านชาร์ของแกลบลดลง ซึ่งให้แนวโน้มของปริมาณถ่านชาร์ใกล้เคียงกับชีวมวลจริง ดังนั้นพฤติกรรมการไพโรไลซิสของชีวมวลจึงเป็นผลมาจากแร่ธาตุทั้ง 2 ตัวนี้

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

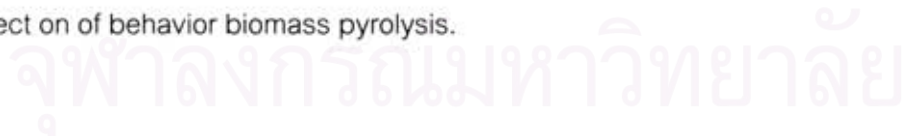
ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต..... จุฑาภรณ์ สิงห์สุถ้ำ
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2550..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4872246823: MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: CHEMICAL COMPOSITION / PYROLYSIS / DEMINERALIZATION / MINERAL MATTER

JUTAPORN SINGSUTHUM : EFFECTS OF MINERAL MATTERS ON THERMAL DECOMPOSITION OF BIOMASS : THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF. LURSUANG MEKASUT, Dr. Ing., THESIS COADVISOR : ASST.PROF.PRAPAN KUCHONTHARA, Ph.D.,

This research aims, to study the effect of minerals on thermal decomposition of biomass. Weight loss and rate of weight loss versus temperature from pyrolysis process by using the TGA were used to investigate thermal decomposition. Rice husk, cellulose, hemicellulose and lignin were used as biomass samples. The minerals in biomass mainly consist of potassium and calcium respectively. Potassium carbonate and Calcium carbonate were employed to represent minerals in biomass in this study. Potassium carbonate had a significant effect on increasing of char yield in case of cellulose and lignin decomposition, and on decreasing decomposition temperature of cellulose about 80–100 Kelvin. Addition of potassium carbonate and calcium carbonate to mixture had effect on the interaction between cellulose and lignin and cellulose and hemicellulose. When potassium carbonate and calcium carbonate were added to demineralized rice husk, char yield was dropped and the value is closed to that from the raw rice husk. From these reasons, it can be concluded that these minerals had a significant effect on of behavior biomass pyrolysis.



Department.....Chemical Technology.....
Field of study.....Chemical Technology.....
Academic year...2007.....

Student's signature..... *Jutaporn Singsuthum*
Advisor's signature..... *L. Mekasut*
Co-Advisor's signature..... *Prapan Kuchonthara*

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชดาราและรองศาสตราจารย์ ดร. เลอสรวงเมฆสุด ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ได้ให้คำแนะนำ

ขอขอบพระคุณ ศูนย์วิจัยข้าวโพดและข้าวฟ่าง ที่กรุณาอนุเคราะห์ให้ตัวอย่างแกลบและเพื่อใช้ในการทำวิทยานิพนธ์นี้ ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์วิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาช่วยเหลือพร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์

งานวิจัยนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี ทุนหน่วยปฏิบัติการวิจัยการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีและทุนอุดหนุนโครงการวิจัยหรือค้นคว้าเพื่อทำวิทยานิพนธ์ ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ อาจารย์ ดร.นพิตา ธิญะธีระนันท์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการจนงานวิจัยสำเร็จลงด้วยดี ขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคและผู้ที่อยู่เบื้องหลังทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจให้การทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา พี่ น้อง ที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำแนะนำความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
1.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	4
2 ทฤษฎี.....	5
2.1 ชีวมวล.....	5
2.2 การแปรรูปเชื้อเพลิง.....	13
2.3 การแปรรูปชีวมวล.....	13
2.4 กระบวนการไพโรไลซิส.....	14
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	33
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	33
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	35
3.3 วิธีการทดลอง.....	36
4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	39
4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติต่างๆของแกลบ.....	39
4.2 ผลการไพโรไลซิส.....	40
4.2.1 ผลการไพโรไลซิสในองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล.....	41
4.2.2 ผลการไพโรไลซิสร่วมระหว่างองค์ประกอบในชีวมวล.....	47

บทที่	หน้า
4.2.3 ผลการไฟโรไลซิสในชีวมวล.....	61
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	64
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	64
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	66
รายการอ้างอิง.....	67
ภาคผนวก.....	72
ภาคผนวก ก.....	73
ภาคผนวก ข.....	75
ภาคผนวก ค.....	77
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	82



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ศักยภาพชีวมวลในประเทศไทย.....	7
4.1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ของแกลบ	39
4.2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของแกลบ.....	39
4.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอนินทรีย์ในตัวอย่าง ด้วยเทคนิค XRF.....	40
4.4 ปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน.....	40
4.5 ผลของแร่ธาตุโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตต่อปริมาณถ่านชาร์ ที่ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนขององค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล.....	45
4.6 ผลของแร่ธาตุโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตต่ออุณหภูมิของ การสลายตัวด้วยความร้อนขององค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล.....	47
4.7 ผลของแร่ธาตุโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตต่อปริมาณถ่านชาร์ ที่ได้ขององค์ประกอบผลผสมของชีวมวล.....	56
4.8 ผลของแร่ธาตุโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตต่อของอุณหภูมิที่ มีการสลายตัวขององค์ประกอบผลผสมของชีวมวล.....	56
4.9 ผลของแร่ธาตุโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตต่อปริมาณถ่านชาร์ ที่ได้ขององค์ประกอบผลผสม 3 องค์ประกอบของชีวมวล.....	61
ง1 ปริมาณของNDF เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในตัวอย่างชีวมวล.....	80

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 โครงสร้างของเซลลูโลส.....	8
2.2 โครงสร้างองค์ประกอบหลักของเฮมิเซลลูโลส.....	9
2.3 โครงสร้างของลิกนิน.....	10
2.4 โครงสร้างองค์ประกอบหลักของลิกนิน.....	10
2.5 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชีวมวล	14
2.6 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่อุณหภูมิต่ำ.....	17
2.7 การเกิดไพโรไลซิสเซลลูโลสที่แข่งกัน.....	18
2.8 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่อุณหภูมิสูง.....	18
2.9 การเกิดไพโรไลซิสของลิกนิน.....	19
2.10 ผลิตภัณฑ์ขั้นปฐมภูมิทุติยภูมิและตติยภูมิที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวล.....	22
3.1 อุปกรณ์ชุดรีฟลักซ์.....	33
3.2 เครื่อง thermogravimetric/differential thermal analyzer.....	34
3.3 ขั้นตอนการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักทางเคมีของชีวมวล.....	37
4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของเฮมิเซลลูโลสกับเฮมิเซลลูโลสที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต.....	41
4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของเซลลูโลสกับเซลลูโลสที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต.....	42
4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของเซลลูโลสกับเซลลูโลสที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต.....	44
4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของส่วนประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียม คาร์บอเนต.....	47

	๗
ภาพประกอบ	หน้า
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ ของส่วนประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับลิกนินที่ผ่านการเติมโพแทสเซียม คาร์บอเนตและแคลเซียม คาร์บอเนต.....	50
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ ของส่วนประกอบผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนินที่ผ่านการเติมโพแทสเซียม คาร์บอเนตและแคลเซียม คาร์บอเนต.....	53
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ ของส่วนประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสกับลิกนินที่ผ่านการเติม โพแทสเซียม คาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต.....	57
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ ของแกลบกับแกลบที่ผ่านการล้างกรด.....	61

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจของประเทศต่าง ๆ อยู่ที่ การจัดการทรัพยากรธรรมชาติของประเทศนั้นๆว่ามีประสิทธิภาพและประสิทธิผลเพียงใด โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออุตสาหกรรมเข้ามาเป็นกลไกหลักของการพัฒนาเศรษฐกิจ ย่อมมีการ ใช้พลังงานและวัสดุที่จำเป็นในการผลิต การคมนาคม การขนส่ง ตลอดจนการอุปโภคและ บริโภคในชีวิตประจำวันอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้

พลังงานและวัสดุมากมายหลายชนิดที่จำเป็นต่อการดำรงชีพของมนุษย์ในปัจจุบัน ได้จากเชื้อเพลิงที่มาจากฟอสซิล ได้แก่ น้ำมัน แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน ซึ่งไม่สามารถ สร้างขึ้นมาทดแทนได้ในเวลาอันสั้น เมื่อความต้องการเพิ่มมากขึ้น จึงส่งผลให้ราคา เชื้อเพลิงฟอสซิลมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้การเผาผลาญพลังงานจากฟอสซิลรวมถึงการใช้วัสดุที่ได้จากเชื้อเพลิงดังกล่าวยังก่อให้เกิดมลภาวะที่ส่งผลกระทบต่อ บรรยากาศ และภูมิอากาศของโลก มลภาวะที่เป็นปัญหาที่สำคัญ คือ “ภาวะเรือนกระจก” (Greenhouse effect) ที่ทำให้อุณหภูมิของโลกร้อนขึ้นอย่างมาก ด้วยเหตุผลดังกล่าวทำให้ หลายประเทศเริ่มสนใจแสวงหาแหล่งพลังงานใหม่ และวัสดุทดแทนแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิล โดยมุ่งความสนใจไปที่พลังงานหมุนเวียนและวัสดุที่ จะนำมาแปรสภาพเป็นวัสดุใช้งานที่ไม่ ก่อให้เกิดมลภาวะ มีราคาถูก และสามารถผลิตทดแทนได้ในเวลาอันรวดเร็ว

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมผลผลิตหลักของประเทศ คือ สินค้าทาง การเกษตรซึ่งเป็นรายได้หลักอย่างหนึ่ง ผลผลิตข้างเคียงที่เกิดขึ้น คือ เศษวัสดุทาง การเกษตร ซึ่งเดิมกำจัดทิ้งโดยการฝังหรือคลุมดิน แต่ปัจจุบันได้มีการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง เพื่อผลิตพลังงานความร้อนหรือพลังงานไฟฟ้า เศษวัสดุที่กล่าวถึงนี้เรียกโดยทั่วไปว่า ชีวมวล (Biomass) เช่น แกลบ กากอ้อย เศษไม้และขี้เลื่อย กะลา และกากใยปาล์ม เป็นต้น

การที่ประเทศไทยประสบปัญหาทางเศรษฐกิจในปลายปี 2540 ก่อให้เกิดผลกระทบ กับโครงสร้างทางเศรษฐกิจและสังคมของประเทศ ทำให้มีความจำเป็นอย่างเร่งด่วนในการ ประหยัดค่าใช้จ่ายของประเทศ จากรายงานด้านพลังงานของประเทศไทยโดยกรมพัฒนา และส่งเสริมพลังงาน (ปัจจุบันเป็นกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน) พบว่า

ในปี 2540 มีการนำเข้าพลังงานคิดเทียบเท่ากับน้ำมันดิบรวม 41.4 ล้านตัน แนวทางหนึ่งในการส่งเสริมการประหยัดพลังงาน คือ การใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพ ตลอดจนการส่งเสริมให้มีการใช้พลังงานภายในประเทศมากขึ้น

จากการสำรวจของกรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงานในปี 2539 พบว่าเชื้อเพลิงชีวมวลประกอบด้วย กากอ้อย แกลบ ชังข้าวโพด ลำต้นมันสำปะหลัง และลำต้นถั่วเหลืองที่ประเทศไทยผลิตได้ ทั้งที่เป็นวัสดุเหลือใช้จากพื้นที่การเกษตรและโรงงานอุตสาหกรรมมีปริมาณทั้งสิ้น 285 ล้านตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ ในขณะที่ปีดังกล่าวมีการใช้ชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงเพียง 20 ล้านตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ หรือคิดเป็นร้อยละ 7 ของปริมาณชีวมวลทั้งหมดที่ผลิตได้ ดังนั้นหากมีการสำรวจปริมาณศักยภาพของแหล่งผลิต และมีการพัฒนาการใช้เชื้อเพลิงชีวมวลก็จะสามารถนำชีวมวลเหล่านี้มาใช้ทดแทนพลังงานเชิงพาณิชย์ซึ่งจะต้องนำเข้าจากต่างประเทศได้

การนำชีวมวลมาใช้สามารถทำได้โดยใช้เทคโนโลยีการแปรรูปทางความร้อน โดยกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) เป็นเทคโนโลยีแปรรูปทางความร้อนกระบวนการหนึ่งทำให้เกิดการสลายตัวทางเคมีได้ผลิตภัณฑ์เป็นถ่านชาร์ (char) น้ำมันทาร์ (liquid tar) และแก๊ส (gas) โดยตัวแปรทางเคมีที่สำคัญซึ่งมีผลกระทบต่อกระบวนการไพโรไลซิส คือ แร่ธาตุองค์ประกอบทางเคมีในชีวมวลที่มีสมบัติแตกต่างกันไปทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน นอกจากตัวแปรพื้นฐานกายภาพที่สำคัญได้แก่ อุณหภูมิ เวลา อัตราการให้ความร้อน เป็นต้น (Vamvuka et al., 2003)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาเป็นจำนวนมากได้มุ่งเน้นหาความสัมพันธ์ระหว่างแร่ธาตุกับพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อนของถ่านหินซึ่งถือว่าเป็นเชื้อเพลิงแข็งเช่นเดียวกับชีวมวล พบว่าแร่ธาตุมีผลต่อพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อนของถ่านหิน แต่ในแร่ธาตุหลักที่อยู่ในถ่านหินแตกต่างกับในชีวมวล เนื่องจากชีวมวลต้องผ่านกระบวนการทางการเกษตร ทำให้ชีวมวลมีแร่ธาตุหลายชนิดปะปนอยู่ ซึ่งทำให้ผลของแร่ธาตุต่อพฤติกรรมการสลายตัวของชีวมวลแตกต่างกับของผลของแร่ธาตุต่อถ่านหิน (Vamvuka et al., 2006)

โครงการวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างแร่ธาตุในชีวมวล ที่มีต่อองค์ประกอบทางเคมีในชีวมวลซึ่งแตกต่างกันไปตามชนิดของชีวมวลแต่ละชนิด และศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อน โดยเครื่อง Thermo Gravimetric Thermal Analyzer (TG/DTA) เพื่อให้สามารถนำชีวมวลไปใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาผลของแร่ธาตุต่อการสลายตัวด้วยความร้อนขององค์ประกอบต่างๆในชีวมวล
- 1.2.2 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างแร่ธาตุชนิดต่างๆกับพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อนของชีวมวล

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาและรวบรวมข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับแร่ธาตุและองค์ประกอบในชีวมวล
2. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของชีวมวลที่ใช้ในงานวิจัย
3. เตรียมตัวอย่างชีวมวล
4. วิเคราะห์สารอินทรีย์ในชีวมวลก่อนและหลังการชะด้วยกรดไนตริก
5. ศึกษาผลของการเติมแร่ธาตุต่างๆ ได้แก่ โพแทสเซียม แมกนีเซียม และแคลเซียม
6. ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermo Gravimetric/Differential Thermal Analyzer (TG/DTA)
7. วิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างแร่ธาตุชนิดต่างๆและพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อน
8. รวบรวมข้อมูล สรุปผลการวิจัย และ เขียนวิทยานิพนธ์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เป็นข้อมูลพื้นฐานในการเลือกใช้ชีวมวลที่เหมาะสมกับกระบวนการแปรรูปทางความร้อนแต่ละกระบวนการ
2. ทราบถึงผลของแร่ธาตุที่มีอยู่ในชีวมวลต่อพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อน ทำให้สามารถควบคุมกระบวนการไพโรไลซิส เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ดีที่สุด

1.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย

1. วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของชีวมวล
 - การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis ASTM D3172,3173,3174,3175) ได้แก่ ปริมาณความชื้น ปริมาณสารระเหย ปริมาณคาร์บอนคงตัว และปริมาณเถ้า
 - การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) ด้วยเครื่อง CHN analyzer ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน
2. เตรียมตัวอย่างถ่านหินและชีวมวล
 - บดชีวมวล
 - ล้างสารอินทรีย์ออกจากถ่านหินและชีวมวลด้วยกรดไนตริก (HNO_3)
 - นำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำเก็บไว้ในหม้อดูดความชื้น (Dessicator)
3. วิเคราะห์หาชนิดและปริมาณแร่ธาตุชีวมวลก่อนและหลังการล้าง โดยใช้เครื่อง X-ray fluorescence spectroscope (XRF)
4. ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermo Gravimetric/Differential Thermal Analyzer (TG/DTA) โดยวัดการสูญเสียน้ำหนักของตัวอย่างซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลาและอุณหภูมิ

ภาวะที่ใช้ในการทดลอง

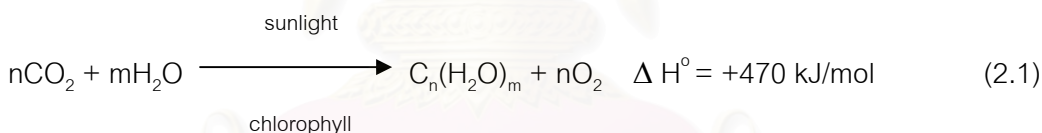
 - วัตถุประสงค์ : ชีวมวล
 - ขนาด : < 250 ไมโครเมตร
 - น้ำหนักตัวอย่าง : 7 มิลลิกรัม
 - อัตราการให้ความร้อน : 20 เคลวินต่อนาที
 - อุณหภูมิสุดท้าย : 1173 เคลวิน
 - แก๊สพา : ไนโตรเจน
 - อัตราการไหลของแก๊สพา : 50 มิลลิลิตรต่อนาที
5. ศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนหลังการเติมแร่ธาตุต่าง ได้แก่ โฟสเฟตซีเยม และแคลเซียม
6. วิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างแร่ธาตุชนิดต่าง ๆ และพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อนขององค์ประกอบในชีวมวล
7. วิเคราะห์ รวบรวมข้อมูล สรุปผลการวิจัย และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล คือสารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้เป็นพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม การเกษตร เช่น แกลบ ชานอ้อย ชังข้าวโพด เป็นต้น ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานประเภทหนึ่งคือ พลังงานทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจน ที่ประกอบกันเป็นโมเลกุลของ สารอินทรีย์ที่ถูกออกซิไดซ์ได้สะสมอยู่ใน แหล่งกำเนิดของคาร์บอนและไฮโดรเจนมาจากแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ การสังเคราะห์แสง (photosynthesis) ของพืชจะเปลี่ยนแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำไปเป็นสารอินทรีย์ต่าง ๆ ที่สามารถเผาไหม้ได้ องค์ประกอบที่จำเป็น สำหรับกระบวนการนี้คือ คลอโรฟิลล์ (chlorophylls) และแสงอาทิตย์ โดยคลอโรฟิลล์ที่มีอยู่ใน พืชสีเขียวจะดูดซับพลังงานแสงอาทิตย์เพื่อทำให้เกิดการสังเคราะห์แสงขึ้น ปฏิกริยาทางเคมีต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องแสดงได้ดังสมการที่ 2.1 (Probstein. and Hicks., 1982)



$\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ แสดงถึงสารประกอบอินทรีย์จำพวกคาร์โบไฮเดรตและสารอื่น ๆ ที่สังเคราะห์ ขึ้นจากปฏิกิริยา คาร์โบไฮเดรตประมาณหนึ่งในสี่จากการสังเคราะห์แสงจะถูกออกซิไดซ์ต่อกับ กระบวนการผันกลับได้ของการหายใจในพืชเพื่อให้พลังงานสำหรับการเจริญเติบโต โดยส่วนที่ เหลือจะสะสมไว้

เชื้อเพลิงชีวมวลสามารถแยกออกได้เป็น 4 ประเภท คือ

1. เชื้อเพลิงชีวมวลที่ได้จากป่าไม้ (Forest Biomass) ซึ่งสามารถแยกออกได้เป็นไม้ เนื้ออ่อน (Soft wood) และไม้เนื้อแข็ง (Hard wood) ได้แก่ เศษไม้ เปลือกไม้ กิ่งไม้ และพวง ชี้อ้อย

2. เชื้อเพลิงที่ได้จากการเกษตร (Agriculture Biomass) ส่วนใหญ่จะเป็นของเหลือจาก ภาคการเกษตร เช่น ฟางข้าว ชังข้าวโพด แกลบ เป็นต้น

3. เชื้อเพลิงชีวมวลจากอุตสาหกรรม (industrial waste) เช่น เชื้อเพลิงที่ได้จากโรงงานน้ำตาล ได้แก่ ชานอ้อย นอกจากนี้ยังมีกากสับปะรดที่ได้จากโรงงานทำสับปะรดกระป๋อง ซึ่งเชื้อเพลิงประเภทนี้จะมีปริมาณความร้อนสูงมาก

4. เชื้อเพลิงที่ได้จากของเหลือใช้จากครัวเรือน (Domestic waste) ได้แก่ เชื้อเพลิงที่ได้จากขยะเทศบาล

2.1.1 ศักยภาพของพลังงานชีวมวลในประเทศไทย

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมและได้พัฒนาเป็นประเทศอุตสาหกรรมเกษตร ผลผลิตหลักของประเทศ คือ สินค้าทางการเกษตรและผลผลิตข้างเคียงที่เกิดขึ้น คือ เศษวัสดุทางการเกษตรที่เรียกว่า ชีวมวล

จากการที่ประเทศไทยเป็นประเทศนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงคิดเป็นร้อยละ 60 ของการใช้พลังงานของประเทศ ทำให้ประเทศต้องสูญเสียเงินตราต่างประเทศเป็นจำนวนมาก ในปี 2546 ประเทศไทยต้องนำเข้าน้ำมันถึง 45,025 ล้านลิตร คิดเป็นเงินจำนวน 3 แสนล้านบาท ในขณะที่ราคาน้ำมันมีแนวโน้มแพงขึ้น ในปี 2547 ประเทศไทยจะใช้เงินเพื่อนำเข้าน้ำมันเป็นมูลค่าสูงกว่า 4 แสนล้านบาท ดังนั้นจำเป็นต้องส่งเสริมการนำพลังงานในประเทศมาใช้ทดแทนน้ำมันนำเข้า จากการศึกษาของกรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน ในปี 2539 พบว่าเชื้อเพลิงชีวมวลประกอบด้วย กากอ้อย แกลบ ชังข้าวโพด ลำต้นมันสำปะหลัง และลำต้นถั่วเหลืองที่ผลิตได้มีปริมาณทั้งสิ้น 285 ล้านตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ ในขณะที่มีการใช้ชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงเพียง 20 ล้านตันเทียบเท่าน้ำมันดิบ คิดเป็นเพียงร้อยละ 7 ของปริมาณชีวมวลทั้งหมดที่ผลิตได้ (กระทรวงพลังงาน, 2005)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 แสดงศักยภาพชีวมวลของประเทศไทย (กระทรวงพลังงาน, 2005)

ชนิดของพืช	ชนิดของชีวมวล	ต่อผลิต (ตัน/ปี)	ค่าเปลี่ยนเป็นชีวมวล	ปริมาณชีวมวล (ตัน/ปี)	ปริมาณการใช้ชีวมวล(ตัน/ปี)					คงเหลือ (ตัน/ปี)	สัดส่วนนำมาใช้ได้ (ตัน/ปี)	ปริมาณที่นำมาใช้ได้ (ตัน/ปี)	ค่าความร้อน (เมกะจูล/กก.)	พลังงานคงเหลือ		ค่ากำลังไฟฟ้า (MW)
					เกษตร	อุตสาหกรรม	ผลิตไฟฟ้า	อื่นๆ	ปริมาณรวม					(เทราจูล)	(Ktoe)	
ข้าว	แกลบ	36,507,164	0.226	8,250,619	2,335,910	2,325,270	1,189,000	92,455	5,942,635	2,307,984	90	2,077,186	14.54	30,202	715	192
	ฟางข้าว	36,507,164	1.190	43,443,525	18,751,512	-	-	-	18,751,512	24,692,013	50	12,346,007	13.80	170,375	4,034	1,080
ข้าวโพดเลี้ยงสัตว์	ลำต้นยอด	5,295,895	0.892	4,723,938	671,010	-	-	-	617,010	4,052,928	60	2,431,757	16.01	38,932	922	247
	ซังข้าวโพด	5,295,895	0.189	1,000,924	408,431	10,151	-	80,000	498,582	502,342	90	452,108	16.78	7,586	180	48
ช้อย	ยอด	75,610,632	0.204	15,424,569	4,012,136	-	-	-	4,012,136	11,412,433	70	7,988,703	16.15	129,018	3,055	818
	กากช้อย	75,610,632	0.303	22,910,021	-	10,904,303	12,005,718	-	22,910,021	0	95	0	16.21	0	0	0
สับปะรด	ตอซัง	3,558,302	0.588	2,092,282	1,824,214	-	-	-	1,824,214	268,068	90	241,261	15.76	3,802	90	24
มันสำปะหลัง	ลำต้น	20,809,437	0.121	2,517,942	1,503,032	-	-	-	1,503,032	1,014,910	80	811,928	15.59	12,658	300	80
	เหง้า	20,809,437	0.091	1,893,656	47,446	-	-	-	47,446	1,846,213	80	1,476,970	16.11	23,794	563	151
ถั่วเหลือง	ลำต้น ใบ	223,024	1.177	262,499	160,788	-	-	-	160,788	101,711	70	71,198	16.23	1,156	27	7
มะพร้าว	กะลา	2,415,741	0.245	596,681	428,078	1,751	-	80,000	509,829	86,852	80	69,482	18.26	1,269	30	8
	เปลือก กาบ	2,415,741	0.565	1,364,879	854,721	-	-	350,000	1,204,721	160,158	100	160,158	16.41	2,628	62	17
	ก้านใบ	2,415,741	0.563	1,360,047	100,385	-	-	10	100,395	1,259,652	100	1,259,652	15.43	19,436	460	123
ปาล์มน้ำมัน	ทางใบ ก้าน	3,978,285	0.272	1,082,094	1,063,408	-	-	-	1,063,408	18,686	100	18,686	16.03	300	7	2
	กาบใบ	3,978,285	0.149	592,764	461,783	118,094	-	-	579,877	12,887	100	12,887	17.25	222	5	1
	กะลา	3,978,285	0.129	513,199	24,473	472,379	-	-	496,852	16,347	100	16,347	18.53	303	7	2
		3,978,285	0.215	855,331	618,046	-	-	-	618,046	273,285	90	213,557	16.32	3,485	83	22
ไม้ยูคาลิปตัส และยางพารา	ถ่านไม้	5,124,835	0.297	1,522,076	761,035	-	-	422,980	1,184,015	338,061	90	304,255	30.20	9,188	218	58
	ไม้พิน	5,124,835	0.248	1,270,959	-	1,347,701	-	291,410	1,639,111	368,152	100	368,152	16.85	6,203	147	39
	เศษไม้	5,124,835	0.101	517,608	302,737	-	-	291,410	594,147	76,539	90	68,885	17.30	1,192	28	8
	ขี้เลื่อย	5,124,835	0.034	174,244	54,241	-	-	3,000	57,241	117,003	90	93,603	16.65	1,558	37	10
รวมค่าพลังงานคงเหลือที่นำมาใช้ได้ของชีวมวลทุกประเภท														448,519	10,621	2,844

คำอธิบาย 1 เมกะจูล เท่ากับ 1 เทราจูล*10⁶ และเท่ากับ 23.67*10⁹ Ktoe

1 Kwh เท่ากับ 85.21*10³ Ktoe และเท่ากับ 3.6 เมกะจูล

1MW เท่ากับ 8.76 ล้าน Kwh/yr

การคำนวณค่ากำลังไฟฟ้าใช้ประสิทธิภาพโรงไฟฟ้าที่ 20 % ซึ่งเป็นตัวเลขที่ได้จากการสอบถามตัวแทนจำหน่ายอุปกรณ์โรงไฟฟ้าภายในประเทศ

2.1.2 แกลบ

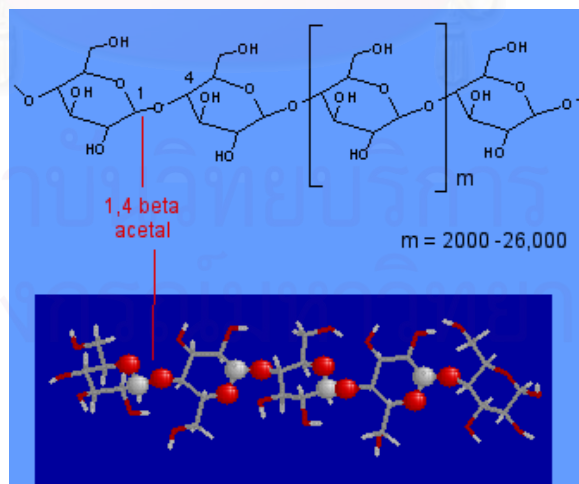
แกลบเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการสีข้าวเปลือก มีค่าพลังงานความร้อนต่ำ (LHV) ของแกลบเท่ากับ 14.54 MJ/kg แกลบมีการใช้ประโยชน์ในโรงสีเป็นส่วนใหญ่ โดยใช้เป็นเชื้อเพลิงในการอบข้าวและผลิตเป็นพลังงานใช้ในกระบวนการของโรงสี รวมทั้งเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้าของโรงไฟฟ้าชีวมวล ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคนิคการใช้แกลบเป็นเชื้อเพลิง เช่น การใช้แกลบในกระบวนการแกซีฟิเคชัน การอัดแกลบเป็นก้อนเชื้อเพลิง เป็นต้น

2.1.3 ส่วนประกอบสำคัญของชีวมวล

ส่วนประกอบที่สำคัญของชีวมวลคือ เซลลูโลส (cellulose) เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และลิกนิน (lignin) โดยสัดส่วนทั่วไปเมื่อคิดตามน้ำหนักแห้ง เซลลูโลส ร้อยละ 40-45 เฮมิเซลลูโลสร้อยละ 15-35 และลิกนินร้อยละ 25-35 ซึ่งโครงสร้างส่วนใหญ่จะประกอบด้วยน้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาลซึ่งเรียกว่า พอลิแซคคาไรด์ (polysaccharides)

- เซลลูโลส (cellulose)

เซลลูโลสคือเส้นใยของพอลิแซคคาไรด์ที่เป็นส่วนประกอบหลักในผนังเซลล์ (cell wall) ของพืชเป็นลูกโซ่ของ ดี-กลูโคส (D-glucose) ซึ่งเรียงตัวเกาะกันแบบ β -1,4-glycosidic bond ซึ่งมีความยาวต่างกันไป จับกับลูกโซ่ข้างเคียงด้วยแขนแบบไฮโดรเจน (hydrogen bond) ซึ่งถ้ามีจำนวนพันธะไฮโดรเจนมากจะเป็นส่วนที่มีความแข็งแรงสูง ซึ่งเป็นองค์ประกอบของผนังเซลล์

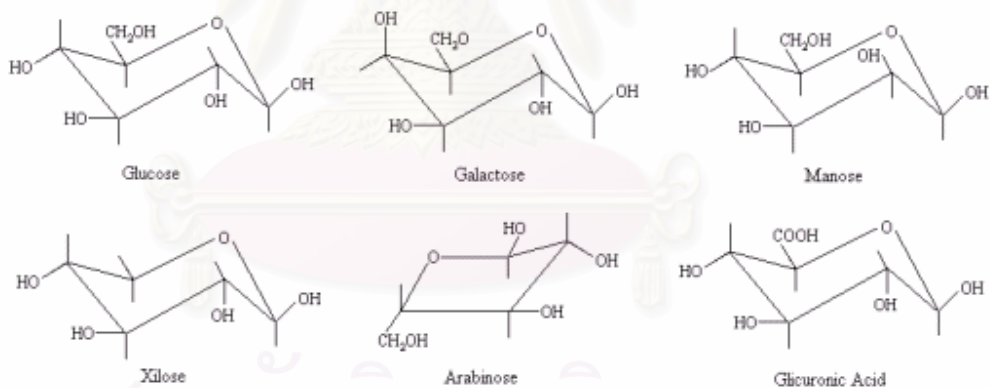


รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเซลลูโลส

(ที่มาจาก www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/547cellulose.html)

-เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose)

เฮมิเซลลูโลสมีลักษณะโครงสร้างประกอบด้วยโมโนแซคคาไรด์ของน้ำตาลหลายชนิดไซแลนด (xylans) ซึ่งมักเป็นน้ำตาลไซโลส (xylose) แมนแนน (mannans) ซึ่งมีน้ำตาลแมนโนส (Mannose) และกาแลคแทน (galactans) ซึ่งประกอบด้วยน้ำตาลกาแลคโตส (galactose) นอกจากนี้ยังมี กลูโคสแมนแนน ซึ่งประกอบด้วยน้ำตาลกลูโคส และน้ำตาลแมนโนสไซโลกลูแคน ประกอบด้วย น้ำตาลไซโลสและน้ำตาลกลูโคส และแคลโลส (callose) จัดเป็นเฮมิเซลลูโลสซึ่งประกอบด้วยน้ำตาล กลูโคสที่เกาะกันแบบ β -1,3-glycosidic bond ทำให้เฮมิเซลลูโลสอยู่ในรูปอสัณฐาน (amorphous) โดยไม้เนื้ออ่อนจะประกอบด้วยโครงสร้างของกลูโคแมนแนนร้อยละ 20 และไซเลน ร้อยละ 10 ขณะที่ไม้เนื้อแข็งประกอบด้วยโครงสร้างของกลูโคแมนแนนร้อยละ 5 และไซเลนร้อยละ 25-30 ซึ่งยังพบอีกว่าในไม้เนื้อแข็งยังประกอบด้วยมอนอเมอร์ของน้ำตาลเพนโทสเป็นส่วนมาก พวก พอลิเมอร์ของเฮมิเซลลูโลสที่ประกอบด้วยหน่วยย่อย 50-200 หน่วย และต่อกันแบบกิ่งก้านสาขา มากกว่าแบบเส้นตรง

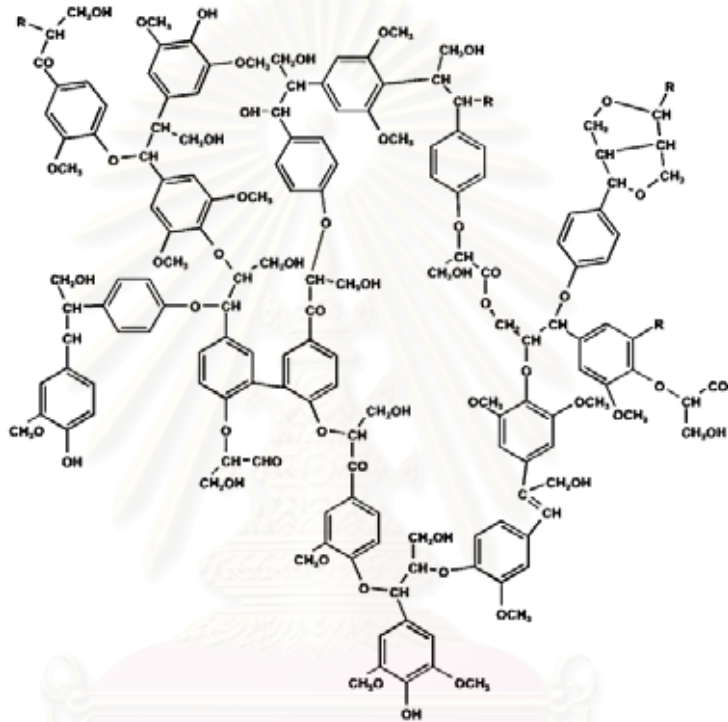


รูปที่ 2.2 โครงสร้างองค์ประกอบหลักของเฮมิเซลลูโลส

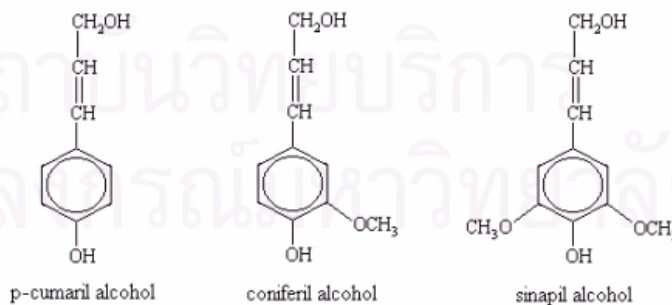
(ที่มาจาก www.engin.umich.edu/dept/che/research/savage/Fernando/Fernando_main.htm)

- ลิกนิน (lignin)

ลิกนิน เป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งในพืช ประกอบด้วยด้วยสารเคมีที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง พวกฟีนอลิก (phenolics) ซึ่งจะเห็นว่าลิกนินมีคุณลักษณะที่เหมาะสมในการเป็นผนังเซลล์ของพืชที่เป็นเสมือนกาวยึดและเพิ่มความแข็งแรงของเซลล์พืชและต้านทานต่อสารเคมีและการกระทบกระแทกต่าง ๆ นอกจากนี้ลิกนินยังอยู่ในรูปอสัณฐานเช่นเดียวกับพวกเฮมิเซลลูโลส



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของลิกนิน (Antal., 1982)



รูปที่ 2.4 โครงสร้างองค์ประกอบหลักของลิกนิน

(ที่มา www.engin.umich.edu/dept/che/research/savage/Fernando/Fernando_main.htm)

2.1.4 องค์ประกอบของชีวมวล

องค์ประกอบของชีวมวลหรือสสารทั่วไป แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลักคือ

- ความชื้น (Moisture)

ความชื้นหมายถึงปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร ถ้าต้องการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานโดยการเผาไหม้ ชีวมวลควรมีความชื้นไม่เกินร้อยละ 50 ถ้าชีวมวลมีความชื้นมากต้องนำไปตากแดดหรืออบแห้งก่อน

- ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance)

ส่วนที่เผาไหม้ได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ สารระเหย (Volatile matter) และคาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) สารระเหย คือส่วนที่ลุกเผาไหม้ง่าย สลายตัวเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศ ดังนั้นชีวมวลที่มีค่าสารระเหยสูงแสดงว่าติดไฟได้ง่าย ส่วนคาร์บอนคงตัวเป็นของแข็งที่เป็นคาร์บอนที่เหลืออยู่

- ขี้เถ้า (Ash)

ขี้เถ้าคือส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีขี้เถ้าประมาณร้อยละ 1-3

ยกเว้นแกลบและฟางข้าวจะมีสัดส่วนขี้เถ้าประมาณร้อยละ 10-20 ซึ่งจะมีปัญหาการเผาไหม้และกำจัดพอสมควร ซึ่งในขี้เถ้ายังมีตัวแปรทางทางเคมีที่สำคัญที่มีผลต่อพฤติกรรมของการแปรรูปของชีวมวล นั่นคือ แร่ธาตุ (Vamvuka et al., 2003)

2.1.5 แร่ธาตุ (mineral)

แร่ธาตุเป็นธาตุอาหารที่มีความจำเป็นต่อการเจริญเติบโตของพืช ซึ่งปริมาณแร่ธาตุที่อยู่ในพืชแต่ละชนิดจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล แร่ธาตุมีความสำคัญต่อพืช ดังนี้

1. แร่ธาตุนั้นต้องจำเป็นต่อการเจริญเติบโตและการขยายพันธุ์พืช ถ้าขาดไปจะทำให้พืชเจริญไม่ครบวงจรชีวิต
2. พืชต้องการแร่ธาตุนั้นในลักษณะเฉพาะเจาะจง ไม่มีธาตุอื่นทำหน้าที่แทนได้

3. แร่ธาตุนั้นมีผลต่อการเจริญเติบโตของพืชโดยตรง กล่าวคือ จะต้องมึน้ำที่เฉพาะอย่างใดอย่างหนึ่งในขบวนการเมตาบอลิซึม (metabolism) ในพืช

จากหลักการดังกล่าวข้างต้น จะมีธาตุที่จำเป็น (essential elements) สำหรับพืช 16 ธาตุ คือ คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ออกซิเจน (O) ไนโตรเจน (N) ฟอสฟอรัส (P) โพแทสเซียม (K) แคลเซียม (Ca) แมกนีเซียม (Mg) กำมะถัน (S) เหล็ก (Fe) ทองแดง (Cu) สังกะสี (Zn) โบรอน (B) แมงกานีส (Mn) โมลิบดีนัม (Mo) และคลอรีน (Cl) แต่ในปัจจุบันนี้ได้มีการยอมรับว่าธาตุบางชนิดมีความจำเป็นต่อพืชบางชนิดเช่น ซิลิคอน (Si) มีความจำเป็นต่อข้าวหรือโคบอลต์ (Co) มีความจำเป็นต่อพืชตระกูลถั่ว เป็นต้น จากธาตุ 16 ธาตุนี้ C, H และ O เป็นธาตุที่พืชได้จากอากาศและน้ำ และอีก 13 ธาตุ พืชจะได้จากดินโดยตรง ซึ่งแบ่งธาตุเหล่านี้ได้เป็น 2 ประเภท ดังนี้

- ธาตุปริมาณมาก (macro elements) ธาตุเหล่านี้พืชต้องการในปริมาณที่สูง มี 6 ธาตุ คือ N, P, K, Ca, Mg และ S ซึ่งธาตุทั้ง 6 นี้ ธาตุ N, P และ K พืชต้องการในปริมาณมากและในดินส่วนใหญ่จะมีธาตุเหล่านี้ไม่เพียงพอต่อความต้องการของพืช ดังนั้นจึงเรียกธาตุทั้ง 3 นี้ว่า ธาตุอาหารหลัก (Primary nutrient elements) ส่วนธาตุ Ca, Mg และ S มักจะมีในปริมาณที่เพียงพอต่อความต้องการของพืช จึงเรียกว่า ธาตุอาหารรอง (Secondary nutrient elements)

- ธาตุปริมาณน้อย (micro elements) ได้แก่ ธาตุ 7 ธาตุ คือ Fe, Cu, Zn, B, Mn, Mo และ Cl ธาตุเหล่านี้พืชต้องการในปริมาณน้อยแต่ก็ขาดไม่ได้ ในดินทั่วไปจะพบธาตุเหล่านี้ในปริมาณที่เพียงพอกับความต้องการของพืช และพืชทั่วไปมักจะไม่แสดงอาการขาด แต่ดินบางชนิดจะมีธาตุพวกนี้อยู่มากซึ่งอาจเป็นพิษต่อพืชได้

2.1.6 ข้อดีของการใช้ชีวมวลเป็นพลังงาน

1. การนำชีวมวลมาใช้เป็นการนำวัสดุเหลือใช้กลับมาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด นอกจากจะก่อให้เกิดรายได้แก่เกษตรกรแล้ว ยังช่วยลดภาระในการกำจัด เช่น การนำไปฝังกลบหรือเผาทิ้ง เป็นต้น

2. การปล่อยชีวมวลย่อยสลายตามธรรมชาติ จะทำให้เกิดแก๊สมีเทนซึ่งถือว่าเป็นแก๊สเรือนกระจกชนิดหนึ่ง และเป็นอันตรายกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ถึง 21 เท่า

3. ชีวมวลจะมีปริมาณกำมะถันหรือซัลเฟอร์ไม่เกินร้อยละ 0.2 ดังนั้นการนำชีวมวลมาเผาไหม้จะไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสภาพแวดล้อม

4. ซี้เถ้าของชีวมวลมีสภาพเป็นต่าง ดังนั้นเหมาะสมที่จะนำไปเพาะปลูกหรือปรับสภาพดินที่เป็นกรด นอกจากนี้ยังสามารถนำไปใช้อุตสาหกรรมมาถลุงเหล็กผสมในซีเมนต์
5. ก่อให้เกิดรายได้
6. ประหยัดเงินตราในการนำเข้าเชื้อเพลิงจากต่างประเทศ เช่น น้ำมันเตาและถ่านหิน เป็นต้น

2.1.7 ข้อเสียของการใช้ชีวมวลเป็นพลังงาน

1. ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีความชื้นสูง ดังนั้นจึงต้องเพิ่มอุปกรณ์ในการลดความชื้นเพิ่มเติม
2. ซี้เถ้าชีวมวลมีจุดหลอมเหลวต่ำ ดังนั้นถ้าอุณหภูมิในเตาเผาสูงเกินไปจะทำให้ซี้เถ้าหลอมละลายติดในห้องเผาไหม้ ซึ่งมีผลให้เครื่องปฏิกรณ์มีประสิทธิภาพที่ลดลงได้
3. ชีวมวลบางประเภทมีส่วนของอัลคาไลน์ (alkaline) ซึ่งจะเกิดการกัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์ได้

2.2 การแปรรูปเชื้อเพลิง

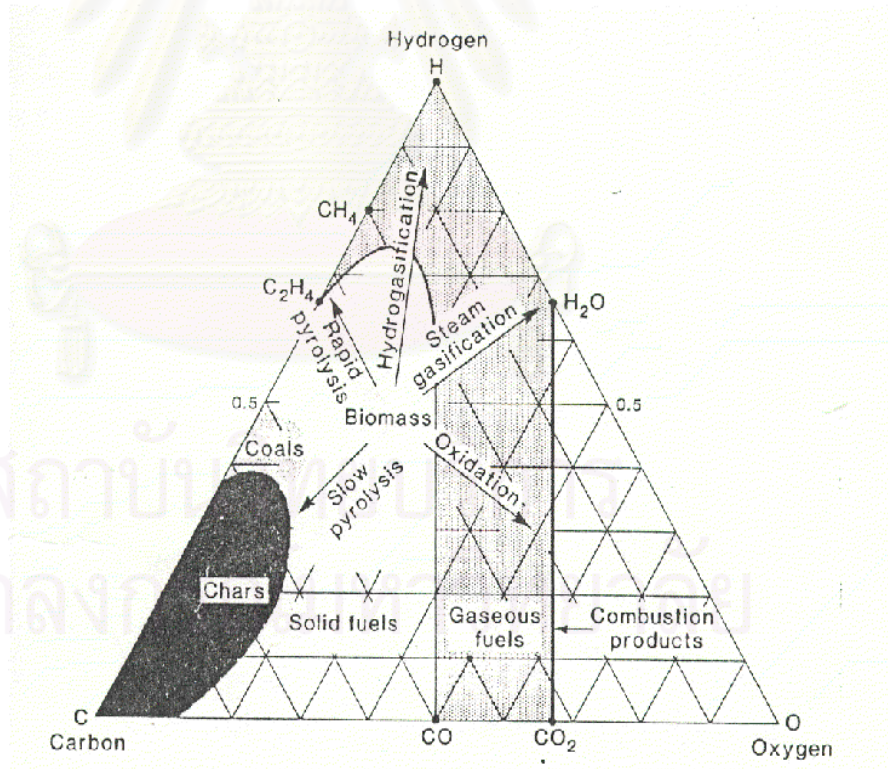
การแปรรูปเชื้อเพลิงมีความสำคัญในด้านการนำเชื้อเพลิงไปใช้งานเพื่อให้เกิดความเหมาะสมและคุ้มค่าในทางเศรษฐศาสตร์ ดังนั้นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงจึงมีความสำคัญโดยกระบวนการแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงรูปแบบต่าง ๆ ได้ดังนี้

- กระบวนการทำให้เป็นเชื้อเพลิงแข็ง (solid fraction) เป็นกระบวนการซึ่งได้ผลิตภัณฑ์คือ ถ่านโค้ก (Coke) และผลผลิตพลอยได้ คือ แก๊สเชื้อเพลิงและของเหลวจากกรีทอर्थ
- กระบวนการทำให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (liquefaction) เป็นการผลิตเชื้อเพลิงเหลวเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันปิโตรเลียม โดยการทำให้องค์ประกอบของเชื้อเพลิงละลายลงในตัวทำละลายแล้วเติมไฮโดรเจน ภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง และต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เข้าร่วมด้วย ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องใช้เทคโนโลยีสูงและจัดได้ว่าก้าวหน้าที่สุด
- กระบวนการทำให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิง (gasification) เป็นกระบวนการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง โดยทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงบางส่วน กับอากาศและออกซิเจนและหรือไอน้ำ

2.3 การแปรรูปชีวมวล

เมื่อพิจารณาถึงสมบัติของพวกชีวมวลจะเห็นได้ว่า ชีวมวลสามารถแปรรูปไปเป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการต่าง ๆ ซึ่งอาจเป็นกระบวนการทางชีวภาพหรือกระบวนการทางเคมีความร้อน

การแปรรูปชีวมวลให้เป็นแหล่งพลังงานที่มีประสิทธิภาพ กระทำได้โดยใช้เทคโนโลยีการแปรรูปทางความร้อน (Thermal conversion technology) ซึ่งเป็นเทคโนโลยีที่คล้ายกับการแปรรูปถ่านหินเนื่องจากถ่านหินและชีวมวลถือเป็นเชื้อเพลิงในลักษณะที่เป็นของแข็ง แต่เนื่องจากสมบัติเบื้องต้นทางองค์ประกอบพื้นฐานที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ภาวะของกระบวนการรวมทั้งลักษณะปฏิกิริยาของกระบวนการแตกต่างกันไป เทคโนโลยีการแปรรูปทางความร้อนสำหรับชีวมวลสามารถแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการคือ ไพโรไลซิส (Pyrolysis) แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) และการเผาไหม้ (Combustion) โดยแผนภาพอธิบายกระบวนการเหล่านี้ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ แสดงดังกราฟสามเหลี่ยมรูป 2.4



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชีวมวล (Probstien and Hick, 1982)

2.4 กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis)

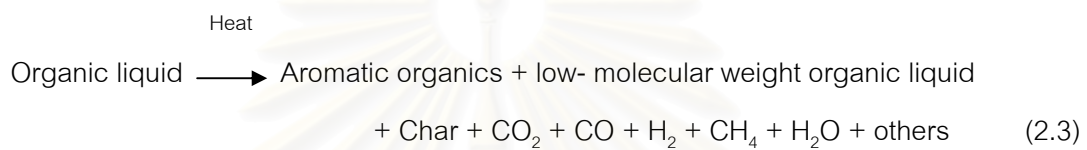
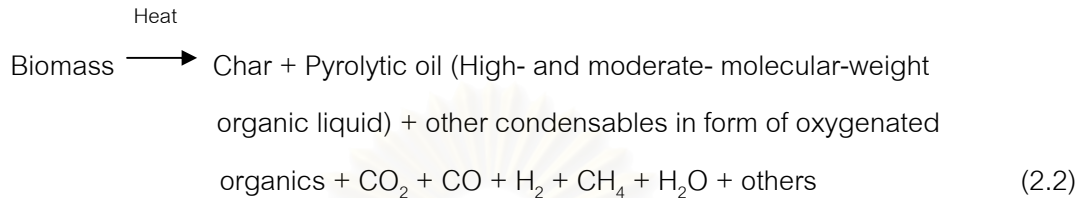
ไพโรไลซิส เป็นกระบวนการสลายสารประกอบอินทรีย์ของชีวมวล ถ่านหิน หรือสารอินทรีย์ โดยการให้ความร้อนในที่อับอากาศหรือบรรยากาศแก๊สเฉื่อย นอกจากนี้ยังมีคำที่มีความหมายเหมือนกับไพโรไลซิส คือ การสลายตัวทางความร้อน (thermal decomposition) การระเหย (devolatilization) การทำลายโครงสร้างเนื่องจากความร้อน (destructive distillation)

ชีวมวลประกอบด้วยพอลิเมอร์ ซึ่งมีสายโซ่คาร์บอนอะตอมจำนวนมากเชื่อมต่อกันจนเป็นแมคโครโมเลกุล (macromolecule) สายโซ่หลักของพอลิเมอร์ประกอบด้วยพันธะเคมีเชื่อมระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน คาร์บอนกับออกซิเจน หรือแร่ธาตุอื่น ๆ เช่นไนโตรเจนหรือซัลเฟอร์ พอลิเมอร์ส่วนใหญ่สามารถถูกอธิบายโดยองค์ประกอบย่อยของโมเลกุลที่ใหญ่กว่าแทนที่จะอธิบายในเชิงโครงสร้างอะตอมของสายโซ่ เมื่อได้รับความร้อนพันธะเคมีจะถูกกระตุ้นทางความร้อน ดังนั้นพันธะบางพันธะจะสลาย ในเซลล์ลูโลสพันธะจะสลายอย่างสุ่มที่ตำแหน่งต่าง ๆ บนสายโซ่ ซึ่งจำนวนของสายโซ่ที่มอนอเมอร์ที่ซ้ำกัน คือ degree of polymerization (D_p) ดังนั้น หากได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่อง พอลิเมอร์จะสลายสภาพจากพอลิเมอร์โมเลกุลใหญ่ที่มี D_p สูงไปเป็นพอลิเมอร์โมเลกุลเล็กที่มี D_p ต่ำจำนวนมาก

ไพโรไลซิสหรือการกลั่นสลาย (Destructive distillation) เป็นกระบวนการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation) ที่ไม่สมบูรณ์ในภาวะที่ไม่มีออกซิเจน (ไม่มีการเติมน้ำ ไฮโดรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์) ที่มีการถ่ายเทความร้อนโดยทางอ้อม ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบของแข็งคือชาร์ ของเหลวที่ควบแน่นได้ ทาร์และแก๊ส (Jones, 1978)

ปฏิกิริยาไพโรไลซิสต้องการความร้อนทั้งทางตรงจากการออกซิเดชันเพียงบางส่วน หรือจากปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ และทางอ้อม (รีเทอร์ท) ซึ่งในปัจจุบันการสลายตัวทางความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนน้อย หรือในที่มีมีการถ่ายเทความร้อนให้เกิดการไพโรไลซิสโดยตรงจากการเผาไหม้บางส่วนของชาร์และแก๊ส เรียกได้ว่าเป็นกระบวนการไพโรไลซิส (Kohan and Barkodor, 1979)

เมื่อชีวมวลเกิดการสลายตัวทางความร้อนจะเกิดอนุกรมของปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้แก่แก๊สที่มีพลังงานปานกลาง น้ำมันที่มีองค์ประกอบซับซ้อน และชาร์ ซึ่งปฏิกิริยาของกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลแสดงได้ดังสมการที่ 2.2 และ 2.3



การไพโรไลซิสแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ การไพโรไลซิสแบบช้าและแบบเร็ว การไพโรไลซิสแบบช้าจะเกิดสมดุลในบริเวณช่วงแคบ โดยอัตราการให้ความร้อนจะช้าพอ ที่จะทำให้เกิดความสมดุลตามอุณหภูมิ ในกรณีนี้ปริมาณและการกระจายของผลิตภัณฑ์จะขึ้นอยู่กับแนวของอุณหภูมิเดิม (Temperature history) มีการให้ความร้อนแก่ชีวมวลอย่างช้าๆ ในระยะเวลาสั้นน้อยกว่า 5 วินาที ที่ช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ส่วนการไพโรไลซิสแบบรวดเร็วจะให้ความร้อนแก่ชีวมวลอย่างรวดเร็ว จะไม่คำนึงถึงปฏิกิริยาที่เกิดในช่วงการให้ความร้อน แต่การไพโรไลซิสจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ของช่วงอุณหภูมิสุดท้าย มักให้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าทางความร้อนสูง เช่น โอลิฟิน เอทิลีนและโพรพิลีน

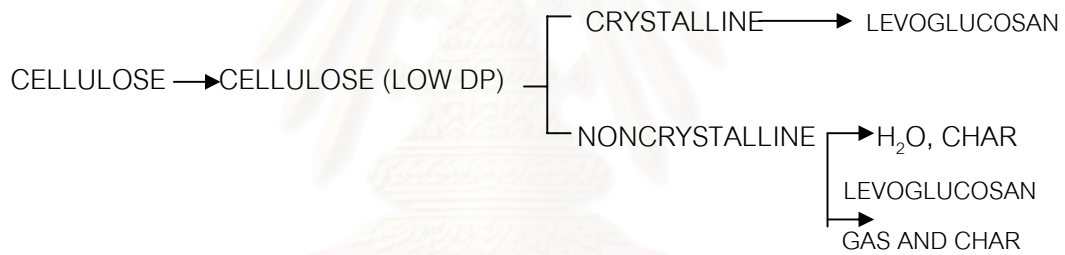
2.4.1 กลไกการเกิดไพโรไลซิส

การไพโรไลซิสสามารถเข้าใจได้โดยศึกษาพฤติกรรมขององค์ประกอบแต่ละตัวที่มีอยู่ภายใน ได้แก่ พอลิเมอร์ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งแต่ละชนิดมีโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกันทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ต่างกัน นอกจากนี้อาจศึกษาถึงสารต่าง ๆ ที่แยกได้จากปฏิกิริยา เช่น ไฮโดรคาร์บอน ทาร์ แก๊ส เป็นต้น ส่วนการกระจายของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ สามารถควบคุมได้ถ้าทราบถึงกลไกและจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา

1. เซลลูโลส (cellulose)

จากการศึกษาพบว่า กลไกของการเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงอุณหภูมิกว้าง ๆ คือ

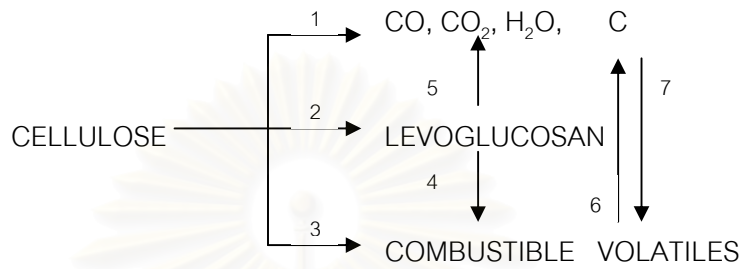
ช่วงอุณหภูมิต่ำ (<250 องศาเซลเซียส) ในช่วงเริ่มต้นของการไพโรไลซิสจะมีการแตกพันธะไกลโคซิดิก (Glycosidic) ที่บริเวณขอบเขตระหว่างโครงสร้างรูปผลึกและอสัณฐานด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับศูนย์ ทำให้อัตราการพอลิเมอไรเซชันลดลงอย่างรวดเร็วจาก 1000 หน่วยมาคงที่ประมาณ 200 หน่วยในโครงสร้างทั้งที่เป็นรูปผลึกและอสัณฐาน สายของพอลิเมอร์จะไม่จับตัวเข้าคู่กัน (Unzipping) ซึ่งในโครงสร้างรูปผลึกจะมีการเปลี่ยนรูปไปเป็นพวงเลวโกลูโคซาน ส่วนในโครงสร้าง อสัณฐานจะมีการแตกของสายเซลลูโลส ที่เกิดการแยกตัวของอะตอมไฮโดรเจนจากอะตอมของคาร์บอน ทำให้มีการดึงอะตอมไฮโดรเจนจากสายพอลิเมอร์ข้างเคียง สายของพอลิเมอร์ทั้งสองจะมีส่วนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง (Active site) ทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุล (Cross link) ขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.6 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่อุณหภูมิต่ำ (Antal., 1982)

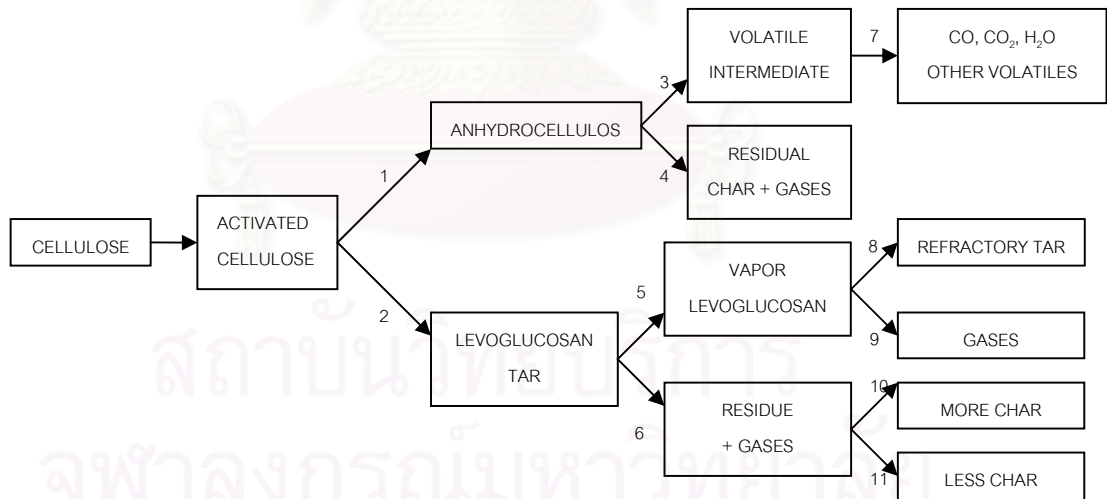
ช่วงอุณหภูมี่ปานกลาง (250-500 องศาเซลเซียส) จะเกิดการแตกตัวของเซลลูโลสอย่างรวดเร็วและสมบูรณ์ และเกิดการสลายตัวแข่งกันของปฏิกิริยาดิพอลิเมอไรเซชันกับการไล่น้ำออก (dehydration) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ตามปฏิกิริยาที่ 1 จะเกี่ยวข้องกับผลิตภัณฑ์ขั้นกลาง (intermediate) ทำให้เกิดการไล่น้ำออกและเกิดชาร์ขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยาที่ 2 และ 3 ที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนปฏิกิริยาที่ 2 จะมีการแลกเปลี่ยนอิออนระหว่างพันธะไกลโคซิดิก (transglucosylation) ทำให้เกิดเลวโกลูโคซานขึ้น โดยกลไกที่เกี่ยวข้องประกอบด้วย 2 กลไกคือ กลไกแรกจะเป็นการแตกพันธะไกลโคซิดิกแบบโฮโมไลติก (homolytically) และเกิดการดิพอลิเมอไรเซชันตามกลไกของอนุมูลอิสระ (free radical) กลไกที่สองจะมีการแตกพันธะแบบเฮเทอโรไลติก (heterolytically) และเกิดการดิพอลิเมอไรเซชันของผลิตภัณฑ์ขั้นกลางของคาร์บอนเนียมอิออน (carbonium ion) ในปฏิกิริยาที่ 3 เป็นการเกิดฟิชชัน (fission) และการไม่เป็นสัดส่วนกัน

(disproportionation) ปัจจัยที่มีผลกระทบอย่างมากต่อปฏิกิริยาเหล่านี้ ได้แก่ อุณหภูมิ ช่วงเวลาให้ความร้อน บรรยากาศแวดล้อม (ออกซิเจน น้ำ แก๊สเฉื่อย ตัวทำปฏิกิริยาอื่น ๆ) องค์ประกอบ และธรรมชาติทางกายภาพของชีวมวล



รูปที่ 2.7 การเกิดไพโรไลซิสเซลลูโลสที่แข่งกัน (Antal., 1982)

ช่วงอุณหภูมิสูง (> 500 องศาเซลเซียส) กลไกการเกิดไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงเป็นไปตามรูปที่ 2.9, 2.10 ซึ่งเมื่อความดันสูงขึ้นมีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาตามปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ได้ซาร์ ในขณะที่การเกิดสารระเหยได้ผ่านปฏิกิริยาที่ 3 และ 5 จะต้องใช้ความดันต่ำลง



รูปที่ 2.8 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่อุณหภูมิสูง (Antal., 1982)

ปฏิกิริยาเหล่านี้ต่างจากปฏิกิริยาการแตกตัวชนิดดูดความร้อนตรงที่มันจะปลดปล่อยความร้อน (exothermic) ถ้าทำการไพโรไลซิสวัสดุปริมาณมากๆ จะก่อให้เกิดกลุ่มพลังงานความร้อน ซึ่งไปกระตุ้นกระบวนการไพโรไลซิสโดยรวม การกำจัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการไพโรไลซิสและการทำให้เย็น

โดยการนำมันออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ไปยังส่วนที่เย็นซึ่งมักเป็นส่วนที่ทำความเย็น จะทำให้ได้สารที่ใช้เป็นสารเคมีหรือเชื้อเพลิงได้

2. เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose)

การไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลสหรือพอลิเมอร์ของน้ำตาลจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของแก๊สมากกว่า และน้ำมันหรือน้อยกว่าเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน เมื่อพิจารณาถึงปฏิกิริยาที่ทำให้ได้สารที่สามารถควบแน่นได้จะพบว่า มีลักษณะเช่นเดียวกับเซลลูโลส โดยกลไกของการเกิดไพโรไลซิสของเฮมิเซลลูโลสจะมีการสลายตัว 2 ขั้นตอน เริ่มจากการดีพอลิเมอไรเซชันไปเป็นพวกที่ละลายน้ำได้ แล้วตามด้วยการสลายตัวไปเป็นสารระเหยได้

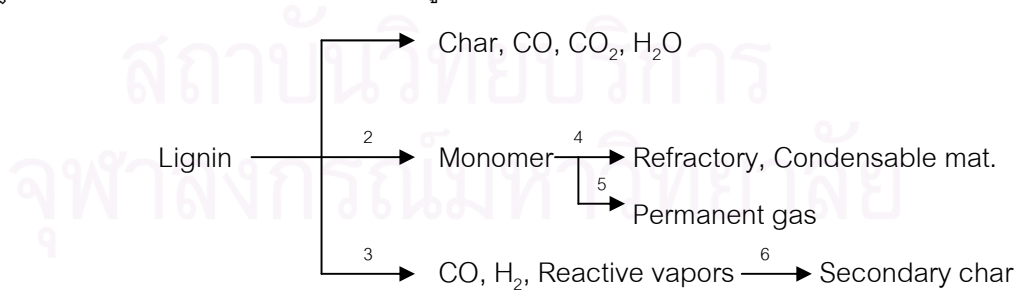
โดยในช่วงแรกจะมีการแตกสลายพันธะระหว่าง คาร์บอนอะตอมและออกซิเจนอะตอมไปเป็นเพนโตซาน (pentosan) ที่จะนำไปสู่การเกิดกรดอะซิติก พอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ที่อาจมีผลกระทบต่อการไพโรไลซิสของเซลลูโลสและลิกนิน

3. ลิกนิน (lignin)

ลิกนินเป็นโมเลกุลใหญ่ที่มีโครงสร้างต่าง ๆ มาประกอบรวมกันจึงทำให้มีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาได้หลายทางที่จะได้สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถควบแน่นได้ โดยการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญแสดงได้ดังรูปที่ 2.11 ซึ่งชนิดของชีวมวลและภาวะที่ใช้ในการทดลองจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก โครงสร้างของปฏิกิริยาเหล่านี้จะคล้ายกับการเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลส

ช่วงอุณหภูมิต่ำ (<240 องศาเซลเซียส) จะเกิดปฏิกิริยาการไล่น้ำออกตามปฏิกิริยาที่ 1 แล้วเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุล ทำให้ได้ถ่านชาร์และแก๊สมากขึ้น

ช่วงอุณหภูมิปานกลาง (240-500 องศาเซลเซียส) จะเกิดลิกนินมอนอเมอร์ขึ้นจากปฏิกิริยาที่ 2 โดยที่อัตราการให้ความร้อนสูงและความดันต่ำจะทำให้เกิดมอนอเมอร์ของลิกนินได้ดี



รูปที่ 2.9 การเกิดไพโรไลซิสของลิกนิน (Antal., 1982)

ช่วงอุณหภูมิสูง (>500 องศาเซลเซียส) แบ่งการเกิดปฏิกิริยาได้เป็น 2 พวกคือ มอนอเมอร์ต่าง ๆ ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ 2 จะเริ่มมีการแตกตัวในวัฏภาคไอและเกิดการไพโรไลซิสตามปฏิกิริยาที่ 4 และ 5 การควบแน่นของวัฏภาคไอที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำตามปฏิกิริยาที่ 4 จะได้วัสดุทนไฟและสารที่ควบแน่นได้ขึ้น ในขณะที่การแตกกิ่ง (cracking) ของวัฏภาคไอที่อุณหภูมิสูงกว่าตามปฏิกิริยาที่ 5 จะได้พวกแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ เมื่อถูกให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะเกิดปฏิกิริยาที่ 3 และ 6 และเมื่อเกิดการควบแน่นของสารที่เหลืออยู่ในไอในภาวะอิมตัวยิ่งยวดจะเกิดซาริซัน ซึ่งการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงจะเกิดปฏิกิริยาแตกตัวตามปฏิกิริยาที่ 3 และได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในปริมาณที่สูง

2.4.2 ผลิตรภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส (ฉัตรชัย ธนศรีสุข, 2541)

เมื่อชีวมวลผ่านกระบวนการไพโรไลซิส จะมีการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยของน้ำและสารระเหยรวมทั้งแก๊สต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นด้วย องค์ประกอบของสารอินทรีย์และอนินทรีย์เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งด้านกายภาพและเคมี ผลิตรภัณฑ์ที่ได้เป็นผลรวมของการสลายตัวของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยองค์ประกอบของผลิตรภัณฑ์ที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีและเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ ผลิตรภัณฑ์หลักที่ได้มี 3 ประเภทคือ

1. ผลิตรภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง (solid)

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนพทาซีน แอนทราซีน และสารประกอบไซยาโนเจน แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน เพื่อใช้ในบ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลางได้ดี เช่น เป็นเชื้อเพลิงให้หม้อไอน้ำ การเผาอิฐ การอบแห้งผลิตรภัณฑ์ทางการเกษตร โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ หรือใช้ในโรงงานถลุงเหล็กและทองแดง เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันจากพวกสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

2. ผลิตรภัณฑ์ที่เป็นของเหลว (liquid)

ประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันทาร์ องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีโครงสร้างส่วนมากเป็นพวกวงแหวนแนพทาซีนเชื่อมด้วยหมู่เอทีลีน โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอน

ตั้งแต่ $C_5 - C_6$ ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่าง ๆ อาจมีมากกว่า 200 ชนิด แบ่งออกได้ตาม อุณหภูมิที่ใช้ในการกลั่นเป็น 5 ส่วน คือ

- น้ำมันเบา (light oil) ช่วงอุณหภูมิ <200 องศาเซลเซียส ได้แก่ เบนซิน เบนโซลดิบ โทลูอีน เอทิลเบนซีน ไโซลีน
- น้ำมันช่วงกลาง (middle oil) ช่วงอุณหภูมิ 200 – 250 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟีนอล ไพรีดีน
- น้ำมันช่วงหนัก (heavy oil) ช่วงอุณหภูมิ 250 – 300 องศาเซลเซียส ได้แก่ ไดเมทิล แนพทาไลน์
- น้ำมันแอนทราซีน (anthracence) ช่วงอุณหภูมิ 300 – 350 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟลูออรีน พีแนพทีน
- พิตช์ (pitch) ช่วงอุณหภูมิ >350 องศาเซลเซียส ได้แก่ น้ำมันหนักบางประเภทพวกไข (red wax) ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือจากการกลั่น

โดยผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว พวกน้ำมันทาร์ปัจจุบันมีคุณค่าทางเศรษฐกิจมาก คุณค่าของน้ำมันทาร์นี้ขึ้นกับกระบวนการผลิต เช่น ถ้าผลิตภัณฑ์อุณหภูมิสูงจะกลั่นได้แนพทาไลน์และแอนทราซีน ซึ่งสามารถแยกเป็นส่วนต่าง ๆ ได้ ส่วนการผลิตที่อุณหภูมิต่ำน้ำมันเบาและหนักจะเป็นของผสมอิมัลชัน ซึ่งไม่เหมาะที่จะนำไปกลั่นแยกให้บริสุทธิ์สามารถนำไปใช้ผลิตน้ำมันแทนการผลิตจากการกลั่นปิโตรเลียมเหลวหรือใช้ผลิตสารเคมีอื่นได้ ส่วนที่เป็นน้ำมันหนักจะผ่านการกลั่นลำดับส่วนแยกเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ น้ำมันเตา และสารเคมีชนิดต่าง ๆ ได้แก่ น้ำมัน แนพทาไลน์ แอนทราซีน ฟีนอล ซายลอน ไพรีดีน เป็นต้น หรือใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมการผลิตเรซิน

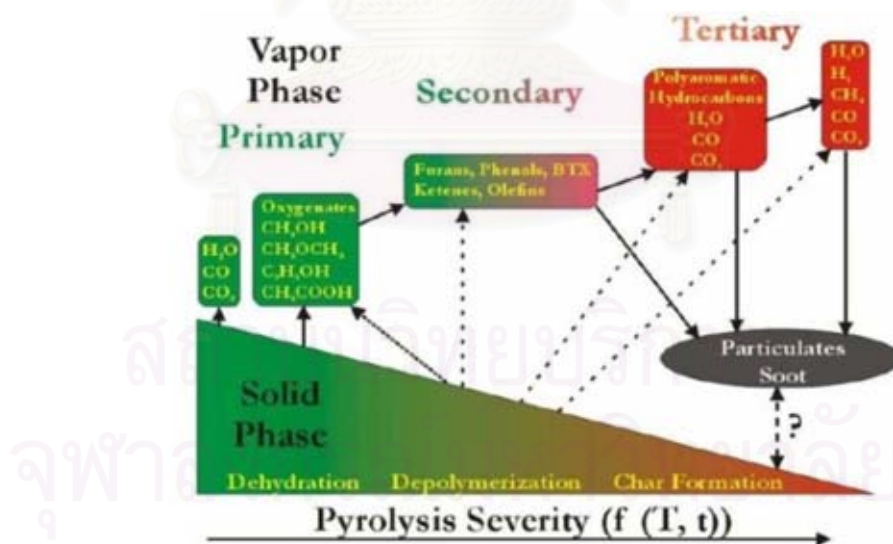
3. ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส (gases)

เป็นของผสมระหว่างแก๊สอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน และแอมโมเนีย ส่วนแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ มีเทน อีเทน เอทิลีน เป็นต้น โดยแก๊สส่วนใหญ่จะเป็นแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทนซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้เพื่อให้ความร้อน หรือการผลิต

ไฟฟ้า แก๊สที่เผาไหม้ได้ คือ คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน ออกซิเจน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้ยังมีแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และแอมโมเนียในปริมาณเล็กน้อย

กระบวนการไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนต่ำจะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นชาร์ ส่วนกระบวนการไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนสูง เซลลูโลสจะเปลี่ยนไปเป็นแก๊สที่มีสัดส่วนของพวกโอเลฟินสูงเป็นส่วนใหญ่ และได้ชาร์จำนวนน้อยมาก

ในการไพโรไลซิสของไม้ เป็นแหล่งกำเนิดของกรดอะซิติก อะซิโตน และเมทานอล หรือที่รู้จักในชื่อ wood alcohol สารระเหยอาจเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ได้เช่นกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและระยะเวลา จากรูปที่ 2.9 ได้จากการศึกษาของ T.A. Milne และ R.Evams แห่ง National Renewable Laboratory โดยสังเกตการเปลี่ยนแปลงของแข็งและแก๊สในการไพโรไลซิสชีวมวล เช่น ไม้เนื้อแข็ง เมื่อใช้ภาวะในการไพโรไลซิสที่รุนแรงขึ้น ในระบบปฏิกิริยาเคมี ซึ่งความรุนแรงในภาวะหมายถึง ระยะเวลาที่ให้ความร้อน รวมทั้งอุณหภูมิสุดท้ายจะส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส ในภาวะที่ไม่รุนแรง คือ ระยะเวลาสั้น ๆ และอุณหภูมิสุดท้ายประมาณ 250 องศาเซลเซียส บางครั้งเรียกว่า ทอริฟิเคชัน (torrefaction) จะให้ผลิตภัณฑ์ที่สูญเสียน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไปบางส่วนระหว่างกระบวนการแต่ค่าความร้อนยังใกล้เคียงค่าเดิม



รูป 2.10 ผลิตภัณฑ์ขั้นปฐมภูมิ ทุติยภูมิและตติยภูมิที่ได้จากการไพโรไลซิสชีวมวล

(Overend, 2004)

2.4.3 ผลกระทบของตัวแปรต่าง ๆ ต่อกระบวนการไฟโรไลซิส

กระบวนการไฟโรไลซิสส่วนใหญ่จะสนใจถึงอัตราและปริมาณของสารระเหยที่ได้ การกระจายของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ รวมถึงภาวะในการทดลอง โดยตัวแปรทางเคมีที่สำคัญคือธาตุองค์ประกอบของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในชีวมวลที่มีสมบัติแตกต่างกันไป นอกจากนี้ตัวแปรพื้นฐานทางกายภาพที่สำคัญได้แก่ อุณหภูมิ เวลา อัตราการให้ความร้อน ซึ่งตัวแปรเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อกระบวนการไฟโรไลซิส (ชูศักดิ์ โภคะนุทรานนท์, 2536) ดังนั้นในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์จะต้องทำการควบคุมตัวแปรเหล่านี้ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติตามต้องการ เนื่องจากอิทธิพลเหล่านี้จะส่งผลทำให้ปริมาณและสมบัติของผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลวและแก๊สเปลี่ยนแปลงได้ นอกจากนี้แล้วการศึกษาถึงอิทธิพลเหล่านี้มีผลให้เกิดแนวความคิดในการออกแบบสร้างเครื่องมือที่ใช้สำหรับกระบวนการไฟโรไลซิสที่มีประสิทธิภาพด้วย

ปัจจัยที่มีผลต่อการไฟโรไลซิส จำแนกได้เป็น 2 ประเภท คือ ปัจจัยทางกายภาพและปัจจัยทางเคมี

2.4.3.1 ปัจจัยทางกายภาพ

- อิทธิพลของอัตราการให้ความร้อน

ในปฏิกิริยาไฟโรไลซิส ถ้าอัตราการให้ความร้อนเร็วทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้มีมาก ได้ถ่านชาร์น้อย และการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิการสลายตัวของชีวมวลได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส และของเหลวมากกว่าการให้ความร้อนด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ช้า เนื่องจากชีวมวลถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลวได้ง่ายขึ้น (Zanzi et.al., 1996) และโมเลกุลของน้ำมันที่ที่อยู่ในสภาวะแก๊สมีช่วงเวลาที่ได้รับความร้อนสั้นมาก ผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจึงเกิดปฏิกิริยาน้อย เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดส่วนใหญ่จะเกิดที่อุณหภูมิสุดท้ายซึ่งไม่ขึ้นกับปฏิกิริยาก่อนหน้านั้น กล่าวคือ ไม่เกิดปฏิกิริยาทุติยภูมิและเวลาในการเกิดการแตกตัวของชาร์น้อยทำให้ไม่ต้องสูญเสียปริมาณและสมบัติของน้ำมันชาร์ จึงได้ชาร์ มีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มาก แต่ไฮโดรคาร์บอนและไฮโดรเจนลดลง โดยอัตราเร็วในการเกิดแก๊สแต่ละชนิดไม่แตกต่างกัน เมื่อเปลี่ยนอัตราการให้ความร้อนอาจเนื่องมาจากข้อจำกัดในการถ่ายโอนความร้อนในระบบการทดลอง (Seebaver. and Putun., 1997)

นอกจากนี้ อัตราการให้ความร้อนมีผลอย่างมากต่อการไพโรไลซิสในการเกิดถ่านชาร์ของชีวมวลมากกว่าถ่านหิน (Maniatis and Buekens, 1988) เนื่องจากชีวมวลมีปริมาณเซลลูโลสสูง อัตราการให้ความร้อนมีผลอย่างมากต่อการไพโรไลซิสของเซลลูโลส โดยจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเซลลูโลส และเกิดการดีพอลิเมอร์ไรเซชันของเซลลูโลส โดยเปลี่ยนไปเป็นแอนไฮโดรเซลลูโลสที่มีความอยู่ตัวมากขึ้น และให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นถ่านชาร์มากขึ้น แต่ถ้าใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อย อัตราการให้ความร้อนก็จะมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาน้อยเพราะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจะน้อยมาก

- อิทธิพลของอุณหภูมิ

ช่วงอุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสจะมีผลกระทบต่อทั้งปริมาณ และองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้ โดยการไพโรไลซิสแบ่งได้เป็น 3 ชั้นคือ ชั้นแรกที่อุณหภูมิมะหว่าง 200 – 300 องศาเซลเซียส จะมีการปลดปล่อยสารระเหยเล็กน้อย และแก๊สที่ประกอบด้วยออกไซด์ของคาร์บอน และน้ำเป็นส่วนใหญ่ ชั้นที่สองอุณหภูมิมะหว่าง 300 – 500 องศาเซลเซียส จะมีการสลายตัวที่ปลดปล่อยสารระเหยออกมาประมาณสามในสี่ของสารระเหยทั้งหมด ชั้นที่สาม อุณหภูมิมะหว่าง 500 – 800 องศาเซลเซียส จะมีการไล่แก๊สออกอีกเป็นครั้งที่สอง พร้อมกับมีการเปลี่ยนแปลงของชาร์รวมไปถึงการปลดปล่อยแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ซึ่งส่วนใหญ่เป็นพวกไฮโดรเจน

ได้มีการศึกษาอุณหภูมิในการไพโรไลซิสไม้ ช่วงอุณหภูมิประมาณ 600 ถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เริ่มเกิดกระบวนการไพโรไลซิส ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ไม้เปลี่ยนเป็นสารระเหยได้ร้อยละ 75 และเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 82 ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยอุณหภูมิมีผลต่อปฏิกิริยาการไพโรไลซิสทั้งในด้านปริมาณและองค์ประกอบของสารระเหยได้ คือ เมื่ออุณหภูมิมากขึ้น น้ำหนักที่หายไปเพิ่มขึ้น ปริมาณการเกิดชาร์จะลดลง (Maniatis and Buekens, 1988)

นอกจากนี้จากการศึกษาการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิที่ 900 องศาเซลเซียส จะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มมากขึ้นและคุณสมบัติของน้ำมันทาร์จะมีโครงสร้างเปลี่ยนไปด้วย เพราะการเพิ่มของอุณหภูมิเป็นการเพิ่มพลังงานเพื่อนทำลายพันธะภายในโครงสร้างของวัตถุดิบนั้น เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของทาร์จากปฏิกิริยาขั้นทุติยภูมิมากขึ้น เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ มีเทน และไฮโดรเจน ในปริมาณมากขึ้นส่วนไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นจะลดลง ทำให้ปริมาณทาร์และ

ซาร์ที่ได้ลดลงและมีการสะสมของคาร์บอน โดยการแตกตัวของสารระเหยบนพื้นผิวซาร์ที่ร้อน โดยปริมาณซาร์ไม่เกิดขึ้นมากในปฏิกิริยาขั้นต้น และแก๊สที่ไม่สามารถกลั่นตัวได้มาจากการหลอมเหลวในขั้นแรกโดยไม่ผ่านซาร์ (Xianwen, 2000) นอกจากนี้ขั้นแรกสารระเหยได้ที่ออกมาปริมาณไม่มาก และแก๊สที่ได้ส่วนใหญ่เป็นน้ำและสารประกอบออกไซด์ของคาร์บอน หลังจากนั้นขั้นที่สองจึงเกิดดีแก๊สซิฟิเคชัน จึงปล่อยแก๊สที่ไม่ควบแน่นโดยส่วนใหญ่เป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งมีผลต่อเนื่องกับการเปลี่ยนรูปไปเป็นถ่านซาร์ต่อไป

- อิทธิพลของขนาดอนุภาค

ขนาดวัตถุที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ ขนาดใหญ่มีผลทำให้อัตราการเพิ่มความร้อนเป็นไปได้ช้ามาก ดังนั้น อุณหภูมิเฉลี่ยของอนุภาคขนาดใหญ่จะต่ำกว่าอุณหภูมิเฉลี่ยของขนาดเล็ก เป็นผลให้สารระเหยที่ได้จากวัตถุดิบขนาดใหญ่มีปริมาณน้อย เนื่องจากขนาดใหญ่มีรูพรุนมาก การนำความร้อนไม่ดี กระจายความร้อนได้ไม่ทั่วถึงและไม่สม่ำเสมอมากกว่านั่นเอง อีกทั้งการที่มีอนุภาคใหญ่ๆ จะทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง แต่มีเทน อีเทนและโพรเพนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาในการแตกตัวขั้นทุติยภูมิของซาร์ในช่องว่างระหว่างอนุภาคได้มากกว่าขนาดเล็ก (Seebaver et al., 1997) และยังพบว่าอนุภาคขนาดใหญ่มีการตอบสนองต่ออุณหภูมิลดลงต้องใช้เวลามากใช้ในการเกิดปฏิกิริยา จึงเกิดปฏิกิริยาในขั้นทุติยภูมิมากขึ้น ได้แก่ แก๊สอีเทน มีเทน แต่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนซัลไฟด์ลดลงเล็กน้อย

- อิทธิพลของความดัน

ความดันมีผลต่อปริมาณและสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ การลดความดันส่งผลทำให้ปฏิกิริยาแตกตัวลดลง ได้ปริมาณน้ำมันซาร์มากกว่าที่ความดันสูง แต่ปริมาณถ่านซาร์เพิ่มขึ้นและการเพิ่มความดัน (Seebaver et al., 1997) ส่งผลให้ปฏิกิริยาแตกตัวได้ดีขึ้นทำให้สารระเหย และซาร์ในถ่านหินลดลง ส่วนปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนมากขึ้น แต่ปริมาณอีเทน อีเทน โพรเพน และไฮโดรเจนลดลง ขณะที่คาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้นแล้วคงที่ โดยที่อุณหภูมิต่ำ (ประมาณ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส) เกิดคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ส่วนที่อุณหภูมิปานกลาง (450 ถึง 600 องศาเซลเซียส) เกิดมีเทน

- อิทธิพลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณและคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์จากการไฟโรไลซิส โดยยิ่งใช้เวลาในการทดลองมากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟโรไลซิสต่อเนื่องในชั้นทุติยภูมิส่งผลให้ได้ถ่านชาร์มากขึ้น ส่วนทาร์จะแตกตัวทำให้มีปริมาณลดลงนำไปสู่การเกิดแก๊สมีเทน หรือไฮโดรเจนและมีอิทธิพลต่อองค์ประกอบของแก๊สที่ได้อื่นๆ ด้วย (Zanzi, 1996)

2.4.3.1 ปัจจัยทางเคมี

- อิทธิพลขององค์ประกอบของชีวมวล

ชีวมวลเป็นวัสดุซับซ้อนไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งจะมีโครงสร้างและองค์ประกอบแตกต่างกันไปตามส่วนต่าง ๆ และชนิดของพืชนั้น สารเหล่านี้แต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติทางความร้อนและก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างกันไป โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียสจะมีการแตกตัวของพอลิแซคคาไรด์ที่สายเชื่อมกลูโคสิดิก (glucosidic linkage) ทำให้ได้น้ำมันทาร์ที่ประกอบด้วยอนุพันธ์ของแอนไฮโดรซุการ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และชาร์จำนวนเล็กน้อย ในขณะที่ลิกนินส่วนใหญ่จะควบแน่นเป็นชาร์และสารประกอบฟีนอลบางส่วน

ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของชีวมวลจะเป็นสิ่งกีดขวางการใช้ประโยชน์ทางเคมีเนื่องจากสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแต่ละองค์ประกอบจะได้น้อย ซึ่งจะมีผลกระทบต่อปริมาณชาร์ และเชื้อเพลิงอื่น ๆ ที่ได้จากการไฟโรไลซิสโดยตรง

- อิทธิพลของตัวเติมและตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการที่ชีวมวลมีแร่ธาตุองค์ประกอบพวกอัลคาไลน์และอัลคาไลน์เอทเป็นองค์ประกอบ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้แตกต่างกันไป โดยมีการศึกษาพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อันได้แก่ นิกเกิล-อะลูมิเนียม เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของนิกเกิลระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล-อะลูมิเนียม จะทำให้ได้แก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้น แต่แก๊สมีเทนและอีเทนลดลง

นอกจากนี้ผลของไอออนบวกสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย (Pan, 1989) โดยไอออนบวกมีผลต่อกระบวนการไฟโรไลซิสและกระบวนการแตกตัวของทาร์ กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิ

เพิ่มขึ้น โฟแทสเซียม แคลเซียม และโซเดียม ทำให้ทาร์และชาร์ลดลง แต่ได้แก๊สเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำกว่า 450 °C ออกไซด์ของโพแทสเซียมจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันและที่อุณหภูมิ 650 °C ออกไซด์ของโพแทสเซียมลดลงเกิดเป็นโพแทสเซียม โดยออกซิเจนไปสะสมในระบบอะโรมาติกในชาร์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นเช่นกัน

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Liu และคณะ (2004) ศึกษาอิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่อความว่องไวและจลนพลศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิสของถ่านหิน โดยใช้ถ่านหิน 2 ชนิดในประเทศจีน คือ ถ่านหินซับบิทูมินัส และถ่านหินลิกไนต์ การทดลองทำโดยใช้เครื่อง Thermo gravimetric analyzer (TGA) เพื่อติดตามพฤติกรรมของกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินที่ทำการล้างสารอนินทรีย์ด้วยกรดไฮโดรคลอริก และกรดไฮโดรฟลูออริก และถ่านหินที่ล้างสารอนินทรีย์และมีการเติมสารอนินทรีย์ เช่น แคลเซียมออกไซด์ โพแทสเซียมคาร์บอเนต และอลูมิเนียมออกไซด์ ตามลำดับ จากผลแสดงว่า สารอนินทรีย์ที่มีอยู่ในถ่านหินก่อนทำการล้างไม่มีผลต่อความว่องไวและจลนพลศาสตร์อย่างชัดเจน ในกระบวนการไพโรไลซิส สำหรับการเติมสารแคลเซียมออกไซด์ โพแทสเซียมคาร์บอเนต และอลูมิเนียมออกไซด์มีผลในลักษณะเร่งปฏิกิริยาต่อความว่องไวในกระบวนการไพโรไลซิส อิทธิพลเหล่านี้สัมพันธ์กับช่วงอุณหภูมิที่ใช้และชนิดของถ่านหิน กระบวนการไพโรไลซิสของตัวอย่างทั้งหมดที่ศึกษาสามารถอธิบายได้โดยแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ โดยการเติมสารอนินทรีย์จะลดพลังงานกระตุ้นและสมบัติทางอุณหภูมิจากถ่านหินจะเปลี่ยนไป

Chang yan และคณะ (2005) ศึกษาผลกระทบของแร่ธาตุในชีวมวลต่อการไพโรไลซิส ซึ่งได้ศึกษาซังข้าวโพดโดยมีวิธีการเตรียมตัวอย่างต่างกัน แล้วนำตัวอย่างแต่ละวิธีไปทดสอบโดยใช้การทดสอบการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้เครื่อง TGA และ fourier transform infrared spectrometer (FTIR) นำตัวอย่างมาเตรียมโดยผ่านการล้างด้วยน้ำและกรด ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า การล้างตัวอย่างกรดสามารถชะโพแทสเซียมไอออน (K^+) ได้เกือบทั้งหมด และชะแคลเซียม (Ca^{2+}) ได้เกือบร้อยละ 78 ในขณะที่น้ำสามารถชะโพแทสเซียมได้เกือบทั้งหมด แต่ไม่สามารถชะแคลเซียมได้เลย และเห็นได้ชัดว่า K^+ และ Ca^{2+} ที่ไม่ได้ถูกชะมีส่วนช่วยในการเกิดสารประกอบที่มีหมู่คาร์บอนิลและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แต่จะไปลดผลิตภัณฑ์ของสารประกอบที่มีหมู่ C-O-C อย่างไรก็ตามการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำ คาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน มีผลกระทบ

เล็กน้อย เมื่อชะสารอนินทรีย์ออกจากกระบวนการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FTIR พบว่าโครงสร้างไอออนของโลหะถูกดูดซับโดยเซลลูโลส ทำให้ทราบว่า มี ion-force ระหว่างไอออนของโลหะกับสารประกอบเซลลูโลสของชีวมวล และค่าทางจลนพลศาสตร์แสดงให้เห็นว่าแรงนี้สามารถลดพลังงานกระตุ้นการไพโรไลซิสของชีวมวล

Rustamov และคณะ(2001) ศึกษาความสม่ำเสมอของปฏิกิริยา ไพโรไลซิส (prehydrolysis) ของชีวมวล ได้แก่ ไม้ไผ่และ ไม้สน โดยเปรียบเทียบกับองค์ประกอบสังเคราะห์ของเซลลูโลสบริสุทธิ์ พบว่าปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ในกระบวนการ liquefaction ขึ้นกับปริมาณของเพนโตซาน (ไซแลน) โดยสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในปฏิกิริยา ของชีวมวลถูกพิสูจน์ในตัวทำละลายเอทิลีนและเอทิลีนไกลคอลกับน้ำและสารอัลคาไลน์โดยวิธีเคลือบฝัง โดยผลของการไพโรไลซิส และดีพอลิเมอร์ไรเซชันของสารคาร์โบไฮเดรต (น้ำตาลมอนอเมอร์กลีโคสโคซาน และน้ำตาลโอเลโก) พิสูจน์โดยความสามารถในการละลายน้ำ ซึ่งในขั้นตอนของกระบวนการไพโรไลซิสมีการเอาน้ำออกจากคาร์โบไฮเดรตที่อุณหภูมิระหว่าง 280 ถึง 350 องศาเซลเซียส และมีการเปลี่ยนรูปของไฮดรอกซีคาร์บอนิล ที่อุณหภูมิ 350 ถึง 500 องศาเซลเซียส และมีการเปลี่ยนรูปไปมาระหว่างรูปเอลโดสและคีโตส (ปฏิกิริยา De Bruin and Van Ekenstein) และเทโทสมेरริก (tetosmeric) เปลี่ยนรูปจากออกโซ (oxo) เป็นไซโคล (cyclo) และโดยผลิตภัณฑ์มีเสถียรภาพคล้ายกับอีเทอร์ โดยพลังงานกระตุ้นของทั้ง 2 ชั้นลดต่ำลง ซึ่งมีการตั้งสมมติฐานว่าเกิดมาจากการเกิดผลิตภัณฑ์ของความหลากหลายของแต่ละชนิดของไม้ในกระบวนการเปลี่ยนเชื้อเพลิงในรูปของเหลว

Chen และคณะ (2000) ศึกษาการไพโรไลซิสเปลือกถั่วลิสง โดยส่วนแรกสนใจผลของตัวเร่งปฏิกิริยาของไอออนบวกคือ ธาตุอัลคาไลน์ และส่วนที่สอง สนใจผลของการเตรียมสารตั้งต้นจากเครื่องอบแห้งแบบไมโครเวฟ โดยในส่วนแรกเปลือกถั่วลิสงถูกชะด้วยกรดซัลฟิวริกไฮโดรคลอริกร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และชะด้วยน้ำกลั่น จากนั้นได้มีการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและโดโดไมตรีร้อยละ 1 และ 10 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยปริมาณของธาตุอัลคาไลน์ในสารตั้งต้นที่ไม่ผ่านกระบวนการชะแร่ธาตุและที่ผ่านกระบวนการชะแร่ธาตุถูกตรวจสอบโดยใช้ ICP-AES และมีการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนโดยใช้สภาวะคือ อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อ นาที อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 100 มิลลิลิตรต่อนาที โดยเปรียบเทียบผลซึ่งกันและกัน ซึ่งจากการศึกษาอัตราการสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าเปลือกถั่วลิสงที่ผ่านการชะด้วยกรดจะมีอัตราการสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่าถั่วลิสงที่ยังไม่มีการชะด้วยกรด อีกทั้ง

ยังได้ผลิตภัณฑ์ซาร์ที่เพิ่มขึ้นอีกด้วย ตัวอย่างที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตยังมีผลต่อการไพโรไลซิสของชีวมวลมากกว่าโดโลไมต์อีกด้วย โดยทำให้อัตราการสลายตัวด้วยความร้อนเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าเดิม และศึกษาจลนพลศาสตร์โดยวิธีของอาร์เรเนียส โดยแบ่งกระบวนการเป็น 2 ขั้นตอนและเป็นปฏิกิริยาเคมีอันดับที่หนึ่ง

จากการอบแห้งด้วยเตาอบไมโครเวฟก่อนนำเปลือกถั่วลิสงมาผ่านการไพโรไลซิสทำให้ใช้เวลาน้อยกว่า จึงประหยัดพลังงานมากกว่าเตาอบไฟฟ้า ซึ่งผลที่ตามมา คือ จะเพิ่มพื้นที่ผิวสำหรับปฏิกิริยาของ แก๊ส-ของแข็ง ซึ่งมีผลต่อการได้ผลิตภัณฑ์ bio-oil

Raveedran และคณะ (1994) ได้ศึกษาการไพโรไลซิสของไม้และชีวมวลรวม 12 ชนิด ซึ่งพบว่าโดยชีวมวลที่มีการเตรียมตัวอย่างโดยการชะด้วยกรดจะทำให้มีผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารระเหยเพิ่มสูงขึ้นและมีอุณหภูมิในการเริ่มสลายและอัตราการสลายตัวก็สูงขึ้นเช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตาม coir pith groundnut shell และแกลบ ชีวมวลเหล่านี้เมื่อผ่านการชะด้วยกรดพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ซาร์เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากมีปริมาณลิกนิน ธาตุโพแทสเซียมและซิงค์ ในปริมาณที่สูงซึ่งให้ผลสอดคล้องกับการทดลองการเคลือบฝังด้วยเกลือ การนำไปใช้ในสารละลายกรด ขององค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลสังเคราะห์ โดยถูกพัฒนาเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างผลของเถ้าต่อปริมาณผลิตภัณฑ์สารระเหย ชีวมวลทุกชนิดที่ถูกชะแร่ธาตุผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะสูงขึ้น และผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะลดลง เนื่องจากพื้นที่ผิวจะเพิ่มขึ้นเมื่อผ่านการชะด้วยกรด ค่าความจุความร้อนของผลิตภัณฑ์ของเหลวจะสูงขึ้น ส่วนค่าความจุความร้อนของซาร์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

Yang และคณะ (2006) ได้ทำการศึกษาผลของแร่ธาตุต่อการสลายตัวด้วยความร้อนของชีวมวล ซึ่งรวมถึงองค์ประกอบของชีวมวล โดยใช้ชีวมวลสังเคราะห์และชีวมวลในธรรมชาติ โดยใช้การวิเคราะห์ทางเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA) โดยเริ่มจากใช้สารประกอบของแร่ธาตุ คือ โพแทสเซียมคลอไรด์ โพแทสเซียมคาร์บอเนต โซเดียมคาร์บอเนต แคลเซียมแมกนีเซียมคาร์บอเนต เหล็กออกไซด์ และอะลูมิเนียมออกไซด์ ผสมกับแต่ละองค์ประกอบของชีวมวล ได้แก่ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลสและลิกนิน ที่อัตราส่วนของน้ำหนัก เท่ากับ 0.1 ซึ่งพบว่าเมื่อเติมแร่ธาตุเกือบทุกชนิดจะไม่ผลต่อการสลายตัวด้วยความร้อนของชีวมวล ยกเว้นโพแทสเซียมคาร์บอเนตซึ่ง

โพแทสเซียมคาร์บอเนตให้กับองค์ประกอบเฮมิเซลลูโลสจะไปยับยั้งทำให้การอัตราการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสลดลงร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนักต่อองศาเซลเซียส ในขณะที่ทำให้เซลลูโลสเกิดการสลายตัวได้เร็วขึ้นเป็นอย่างมาก ส่งผลให้ค่าพลังงานการกระตุ้นปฏิกิริยาของเฮมิเซลลูโลส และเซลลูโลสลดลงจาก 204 กิโลจูลต่อโมลเป็น 42 กิโลจูลต่อโมล

ในส่วนที่สองได้ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลสังเคราะห์กับโพแทสเซียมคาร์บอเนต ซึ่งเมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตที่อัตราส่วน 0.05 ถึง 0.1 พบว่าทำให้กราฟการสลายตัวเกิดการซ้อนทับกันระหว่างเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ซึ่งเป็นผลจากการที่โพแทสเซียมคาร์บอเนตไปทำให้เซลลูโลสเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิเร็วขึ้น ทำยที่สุดได้มีการศึกษากับชีวมวลจริงที่ยังไม่ผ่านกระบวนการเริ่มต้นและที่ผ่านการล้างด้วยน้ำและที่เติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต พบว่าชีวมวลที่ผ่านการล้างด้วยน้ำอุณหภูมิในการสลายตัวจะสูงขึ้นประมาณ 20 องศาเซลเซียส และชีวมวลที่มีการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตจะมีอุณหภูมิในการการสลายตัวลดลงประมาณ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นถึงผลในเชิงการเร่งปฏิกิริยาของโพแทสเซียมคาร์บอเนตซึ่งถูกคาดการณ์ว่าจะไปเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของเฮมิเซลลูโลสหรือการสลายตัวของเซลลูโลสนั่นเอง

เอกสิทธิ์ สกกุลการค้า, 2006 ได้ศึกษาผลของแร่ธาตุต่อการแกซีฟิเคชันร่วมของถ่านหินและชีวมวลประกอบด้วยแคลเซียมและซิงค์ซาวโพด ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยจะศึกษาเปรียบเทียบผลของแร่ธาตุที่มีอยู่ต่อการไพโรไลซิส การไพโรไลซิสร่วม การแกซีฟิเคชัน การแกซีฟิเคชันร่วม โดยพิจารณาจากผลของการเปลี่ยนน้ำหนักที่สูญเสียและผลของอัตราการเปลี่ยนน้ำหนักที่สูญเสียกับอุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิส และผลของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ กับสัดส่วนการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส ทาร์ และชาร์ พบว่าแร่ธาตุในถ่านหินไม่มีผลต่อการไพโรไลซิสแต่แร่ธาตุในชีวมวลจะมีผลต่อการไพโรไลซิส โดยจะลดอุณหภูมิในการเกิดการไพโรไลซิสประมาณ 40 ถึง 50 องศาเซลเซียส และการชะแร่ธาตุส่งผลให้อัตราการสลายตัวโดยรวมสูงขึ้นเมื่อผสมกับถ่านหินที่ผ่านการชะแร่ธาตุแล้ว ส่วนแร่ธาตุในชีวมวลพบว่าช่วยลดอุณหภูมิในการไพโรไลซิสมีผลเช่นเดียวกันในกรณีของไพโรไลซิสชีวมวลเพียงอย่างเดียว อีกทั้งการชะแร่ธาตุยังส่งผลให้อัตราการสูญเสียน้ำหนักสูงขึ้นในการไพโรไลซิสร่วม สำหรับในกระบวนการแกซีฟิเคชันพบว่า แร่ธาตุในถ่านหินโดยเฉพาะแคลเซียมและเหล็กมีบทบาทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะปฏิกิริยาออกเตออร์แกนิสฟิเคชัน ส่งผลให้มีปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและแก๊ส

คาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน ส่วนแร่ธาตุในชีวมวลโดยเฉพาะโพแทสเซียมส่งผลต่อการลดการรีพอลิเมอร์ไรเซชันทำให้มีปริมาณชาร์ลดลง สารระเหยหรือน้ำมันทาร์สูงขึ้น

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่นำมาเสนอไว้ข้างต้นสามารถนำมาสรุปประเด็นสำคัญได้ว่า แร่ธาตุเป็นปัจจัยหนึ่งซึ่งมีผลต่อพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อนของชีวมวล โดยพบว่าแร่ธาตุที่มีผลต่อพฤติกรรมการสลายตัวนี้มากที่สุด คือ โพแทสเซียม จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาผลของแร่ธาตุต่อชีวมวล ซึ่งนำตัวอย่างชีวมวลมาชะด้วยกรด เพื่อศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวที่แตกต่างออกไป หรือได้ทำการศึกษาผลของแร่ธาตุต่อแต่ละองค์ประกอบเท่านั้นแต่ได้มองข้ามผลของแร่ธาตุต่อองค์ประกอบที่อยู่ร่วมกัน โดยโครงการวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลของแร่ธาตุต่อองค์ประกอบเดี่ยวของชีวมวลและผลของแร่ธาตุต่อองค์ประกอบที่อยู่ร่วมกัน นอกจากนี้ได้ศึกษาผลของแร่ธาตุต่อชีวมวลจริงเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้เชื้อเพลิงแข็งได้อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

3.1.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้เตรียมตัวอย่าง

- 1) เครื่องบดชีวมวลชนิดหยาบ
- 2) เครื่องบดชีวมวลชนิดละเอียด
- 3) เตาอบ (Oven)
- 4) เครื่องคัดขนาดและตะแกรงร่อนขนาด 75 150 250 และ 425 ไมโครเมตร

3.1.2 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้เตรียมวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบทางเคมีในชีวมวล

- 1) เตาไฟฟ้าแบบให้ความร้อน (Hot plate)
 - 2) เตาเผาความร้อนสูง (Muffle furnace)
 - 3) เครื่องวัดความเป็นกรดต่าง (pH meter)
 - 4) กระจกตวงขนาด 100 และ 1000 มิลลิลิตร
 - 5) ชุดอุปกรณ์รีฟลักซ์ ประกอบด้วย เครื่องควบแน่น (condensor), ขวดก้นกลม mantle furnace ดังรูป 3.1
 - 6) อุปกรณ์เครื่องแก้วต่างๆ เช่น ปีกเกอร์ แท่งแก้วคน ขวดรูปชมพู่ ขวดวัดปริมาตร
- ปิเปต เป็นต้น



รูป 3.1 อุปกรณ์ชุดรีฟลักซ์

3.1.3 ชุดอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการล้างสารอินทรีย์

- ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร พร้อมฝาปิด
- เครื่องเขย่า
- ชุดอุปกรณ์กรองแบบสุญญากาศ (suction) ประกอบด้วย
 - กระดาษกรองเบอร์ 1
 - Suction filtering flask ขนาด 1000 ลูกบาศก์เซนติเมตร
 - กรวยกรอง (buchner funnel)
 - ปั๊มสุญญากาศ (vacuum pump)
- pH มิเตอร์
- กรดไนตริกเข้มข้นร้อยละ 15.6
- น้ำกลั่น

3.1.3 เครื่อง Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer รุ่น MITTLER (TG/DTA)

เครื่อง TG/DTA เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนหรือพฤติกรรมทางความร้อนของตัวอย่างแถบ และชีวมวลสังเคราะห์ ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 เครื่อง Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

3.2.1 ชีวมวลและองค์ประกอบหลักทางเคมีในชีวมวล

1. ชีวมวล ได้แก่ แถบขนาด 250 ไมโครเมตร (จากศูนย์วิจัยข้าวโพดข้าวฟ่างแห่งชาติ จังหวัดนครราชสีมา)

2. องค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน จากบริษัท sigma-aldrich

3.2.2 สารเคมีสำหรับผสมในชีวมวล

1. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) จาก unilab

2. แคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) จาก unilab

3.2.3 สารเคมีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบหลักทางเคมีในชีวมวล

1. Sodium lauryl sulfate (APS)
2. Disodium ethylenediamine tetraacetate (EDTA) (APS)
3. Sodium borate decarhydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (APS)
4. Disodium hydrogen phosphate (Na_2HPO_4) (Merck)
5. 2-Ethoxyethanol (Ethylene glycol monoethyl ether) (Merck)
6. Sodium Sulfite (NaSO_3) (Scharlau)
7. Decahydronaphtalene (Fluka)
8. Acetone (Merck)
9. Sulfuric acid (Merck)
10. Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) (SERVA)
11. Potassium permanganate (KmnO_4) (Carlo Erba)
12. Silver sulfate (Ag_2SO_4) (Carlo Erba)
13. Ferric nitrate nanohydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (APS)
14. Silver nitrate (AgNO_3) (Merck)
15. Potassium acetate (Scharlau)
16. Acetic acid, glacial (Merck)
17. Tertiary butyl alcohol (Butanol) (APS)
18. Oxalic acid dehydrate (Carlo Erba)
19. 95% Ethanol
20. Hydrochloric acid (HCl) (Merck)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมตัวอย่าง

3.3.1.1 การเตรียมตัวอย่างชีวมวล

1. นำตัวอย่างชีวมวล อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างชีวมวลที่อบแล้วมาบดด้วยเครื่องบดตัดชีวมวล
2. นำตัวอย่างชีวมวลที่ได้ไปผ่านตะแกรงร่อนขนาด 150 และ 250 ไมโครเมตร และเก็บตัวอย่างชีวมวลที่มีขนาดน้อยกว่า 250 ไมโครเมตร แต่มากกว่า 150 ไมโครเมตร

3. นำตัวอย่างชีวมวลที่เก็บได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้ในหม้อดูดความชื้น

3.3.1.2 การเตรียมตัวอย่างชีวมวลสังเคราะห์

นำองค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน มาผสมกันด้วยสัดส่วนต่างๆดังนี้ 3 ต่อ 1 1 ต่อ 1 และ 1 ต่อ 3 ในระหว่าง 2 องค์ประกอบ ได้แก่ เซลลูโลส กับเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลสกับลิกนิน เฮมิเซลลูโลสกับลิกนิน และ สัดส่วน 1 ต่อ 1 ต่อ 2 1 ต่อ 2 ต่อ 1 และ 2 ต่อ 1 ต่อ 1 ระหว่าง 3 องค์ประกอบ ได้แก่ เฮมิเซลลูโลสต่อเซลลูโลสต่อลิกนิน

3.3.2 การล้างสารอนินทรีย์ออกจากตัวอย่าง (Deminerlization)

- นำตัวอย่าง 1 กรัม ผสมกับกรดไนตริกเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- กวนสารผสมในข้อ 1 นาน 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง
- กรองและล้างตัวอย่างด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งน้ำที่ล้างตัวอย่างเป็นกลางทดสอบโดย pH มิเตอร์
- อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เก็บตัวอย่างในหม้อดูดความชื้น

3.3.3 การผสมสารเคมีที่เป็นแร่ธาตุลงในตัวอย่างชีวมวล

นำโพแทสเซียมคาร์บอเนตมาผสมในชีวมวลมีผ่านการล้างสารอนินทรีย์ออก หรือในชีวมวลสังเคราะห์ ในอัตราส่วน 0.1 โดยวิธีการผสมแบบแห้ง (dry mixing) ซึ่งในกรณีของแคลเซียมคาร์บอเนตก็ใช้วิธีเดียวกัน

3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของชีวมวล

3.3.4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

วิเคราะห์ตามวิธีมาตรฐานของ ASTM ได้แก่ ปริมาณความชื้น, ปริมาณเถ้า, ปริมาณสารระเหยได้ และค่าความร้อน

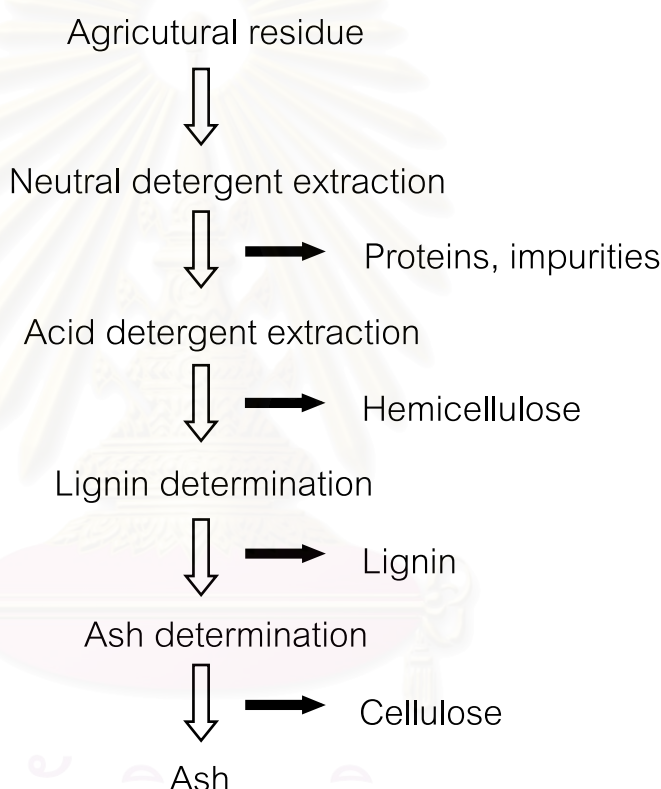
3.3.4.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)

วิเคราะห์ปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน และ ไนโตรเจน ด้วยเครื่องมือ CHN Analyzer

3.3.4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณสารอนินทรีย์ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence:XRF (ASTM Standard:D4326-94) โดยส่งตัวอย่างวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3.4.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบหลักทางเคมีในชีวมวล

วิเคราะห์หาปริมาณเฮมิเซลลูโลสหรือไซแลน เซลลูโลสและลิกนินในชีวมวล ตามวิธีของ Goering และ Van Soest (1970) ซึ่งมีขั้นตอนโดยดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการวิเคราะห์องค์ประกอบหลักทางเคมีของชีวมวล

3.3.3 ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนระหว่างไพโรไลซิส

โดยศึกษาจากการวัดการสูญเสียน้ำหนักของตัวอย่างซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลาและอุณหภูมิ ชีวมวล ได้แก่ แกลบ ขนาดอนุภาค 250 ไมโครเมตร และชีวมวลสังเคราะห์ (เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน) น้ำหนักตัวอย่างประมาณ 7 มิลลิกรัม โดยมีภาวะที่ใช้ในการทดลองคือ

- แก๊สพา ไนโตรเจน ด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที
- อุณหภูมิ 30 – 950 องศาเซลเซียส
- อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลของแร่ธาตุที่มีต่อพฤติกรรมการสลายตัวของชีวมวล ได้แก่ แกลบ ด้วยเทคนิค TGA (thermogravimetric analysis) โดยนำชีวมวลที่ต้องการศึกษามาผ่านกระบวนการชะแร่ธาตุ (demineralization) ซึ่งในการทดลองได้ศึกษาผลของแร่ธาตุต่อแต่ละองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่มีต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน และหาความสัมพันธ์ระหว่างแร่ธาตุองค์ประกอบกับผลที่ได้จากการกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อน

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 4 ส่วนด้วยกัน ส่วนที่ 1 คือ ผลการวิเคราะห์สมบัติของชีวมวล ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ ส่วนที่ 2 คือ วิเคราะห์ปริมาณแร่ธาตุโดยใช้เทคนิค XRF และส่วนที่ 3 คือ การวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีในชีวมวล และส่วนที่ 4 คือ ผลการศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนขององค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลและแกลบ

4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ

4.1.1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

การวิเคราะห์แบบประมาณโดยวิธีมาตรฐาน ASTM D3173-3175 เป็นการวิเคราะห์ในขั้นแรกเพื่อศึกษาสมบัติของตัวอย่าง โดยตัวอย่างที่ใช้คือ แกลบ จากศูนย์วิจัยข้าวโพดและข้าวฟ่าง และแกลบที่ผ่านกระบวนการชะแร่ธาตุซึ่งมีสมบัติแสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าเมื่อผ่านชะแร่ธาตุแกลบจะมีปริมาณเถ้าและสารระเหยลดลงเนื่องจากกรดไนตริกจะไปชะส่วนของแร่ธาตุที่อยู่ในเถ้า และส่วนที่เป็นคาร์บอนของพวกสารระเหยเนื่องจากมีความแข็งแรงของพันธะต่ำ จึงสามารถถูกไฮโดรไลซ์ด้วยกรดได้ง่าย จึงทำให้ส่วนของคาร์บอนคงตัวเพิ่มสูงขึ้น

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างแบบประมาณ

ตัวอย่าง	สารระเหยได้	คาร์บอนคงตัว	เถ้า
แกลบ	63.59	16.35	20.06
แกลบที่ผ่านการชะแร่ธาตุ	60.71	23.37	15.92

4.1.2 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างแบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)

การวิเคราะห์แบบแยกธาตุเป็นการวิเคราะห์อย่างละเอียดโดยวิเคราะห์ธาตุสำคัญที่มีในตัวอย่าง คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHN analyzer ได้ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าแกลบมีปริมาณคาร์บอนสูงที่สุด รองลงมาคือ ออกซิเจน ไฮโดรเจนและไนโตรเจน ตามลำดับ ซึ่งแกลบที่ผ่านการชะแร่ธาตุจะมีปริมาณออกซิเจนถูกชะมากที่สุด และปริมาณคาร์บอนมีค่าเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของคาร์บอนคงตัวจากตารางที่ผ่านมา

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างแบบแยกธาตุ

ตัวอย่าง	C	H	N	O	Ash	Total
แกลบ	37.33	4.96	0.49	37.16	20.06	100
แกลบที่ผ่านการชะแร่ธาตุ	45.96	5.99	0.14	31.99	15.92	100

4.1.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอนินทรีย์ในตัวอย่าง

ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอนินทรีย์ในตัวอย่างด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF) เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างแต่ละชนิดดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าในแกลบจะมีแร่ธาตุจำพวกอัลคาไลน์และอัลคาไลน์เอิร์ทสูงซึ่งต่างจากแร่ธาตุของถ่านหิน ซึ่งถือว่าเป็นเชื้อเพลิงแข็งเช่นเดียวกันซึ่งแร่ธาตุในถ่านหินส่วนมากเป็นพวกโลหะ ซึ่งก่อนทำการชะแร่ธาตุแกลบมีปริมาณซิลิกอน โพแทสเซียมและแคลเซียมมากที่สุด เทียบกับปริมาณแร่ธาตุอื่น หลังทำการชะแร่ธาตุด้วยกรดไนตริก ทำให้โลหะอัลคาไลน์และโลหะอัลคาไลน์เอิร์ทละลายออกมาส่งผลให้มีปริมาณโลหะเหล่านี้เหลือน้อยลงมาก

ตารางที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอนินทรีย์ในตัวอย่างด้วยเทคนิค XRF

ตัวอย่าง	% Element							
	Si	Al	P	S	K	Ca	Mn	Fe
แกลบ	7.77	0.06	0.16	0.04	0.56	0.71	0.02	0.03
แกลบที่ผ่านการชะแร่ธาตุ	4.47	0.03	-	0.01	0.01	0.02	-	-

4.1.4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีในตัวอย่าง

ผลการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีในตัวอย่างด้วยวิธีของ Goering และ Van Soest (1970) เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างแต่ละชนิดดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ของตัวอย่างชีวมวล

ตัวอย่าง	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก (ndf))		
	เฮมิเซลลูโลส	เซลลูโลส	ลิกนิน
แกลบ	13.04	72.51	14.45
แกลบที่ผ่านการชะแร่ธาตุ	17.41	52.38	30.21

จากตารางที่ 4.4 พบว่าแกลบจะมีปริมาณองค์ประกอบเซลลูโลสสูงที่สุด รองลงมาคือ ลิกนิน และเฮมิเซลลูโลส ตามลำดับ เมื่อถูกชะแร่ธาตุด้วยกรดไนตริกองค์ประกอบที่เป็น เซลลูโลสจะลดลง เนื่องจากกรดไนตริกจะไปไฮโดรไลซ์องค์ประกอบเซลลูโลสที่มีกลูโคสเป็น องค์ประกอบหลักในโครงสร้าง ทำให้เกิดการแตกออกเป็นโมเลกุลที่สั้นลง

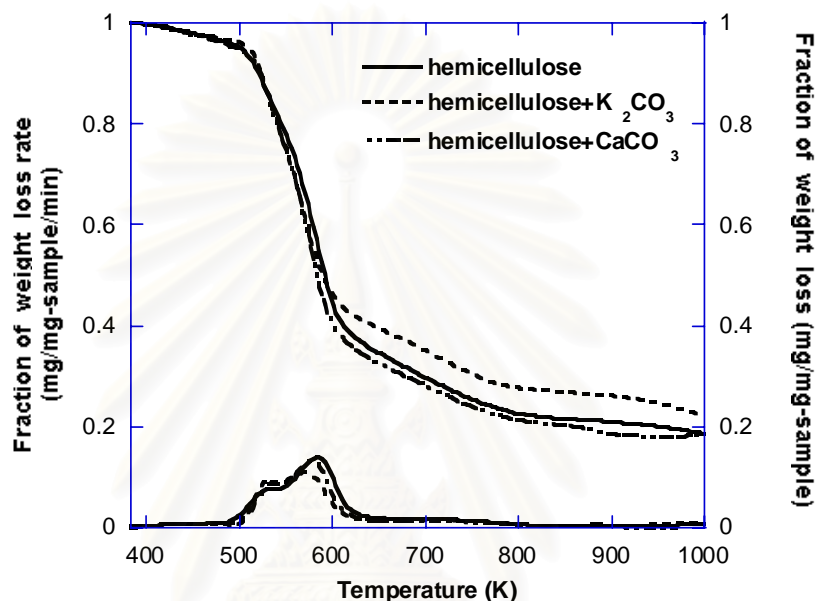
4.2 ผลการไพโรไลซ์

ชีวมวลมีองค์ประกอบหลักอยู่ 3 องค์ประกอบ คือ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน งานวิจัยนี้จึงใช้เครื่อง TGA ศึกษาผลของแร่ธาตุต่อการสลายตัวด้วยความร้อนใน แต่ละองค์ประกอบของชีวมวล และในแกลบที่ผ่านการชะแร่ธาตุและที่ไม่ผ่านการชะแร่ธาตุ ทำการไพโรไลซิสด้วยเครื่อง TG/DTA จากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 1173 เคลวิน

4.2.1 ผลการไพโรไลซิสในองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล

4.2.1.1 อิทธิพลของแร่ธาตุต่อการไพโรไลซิสขององค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล

- อิทธิพลของแร่ธาตุต่อการไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลส

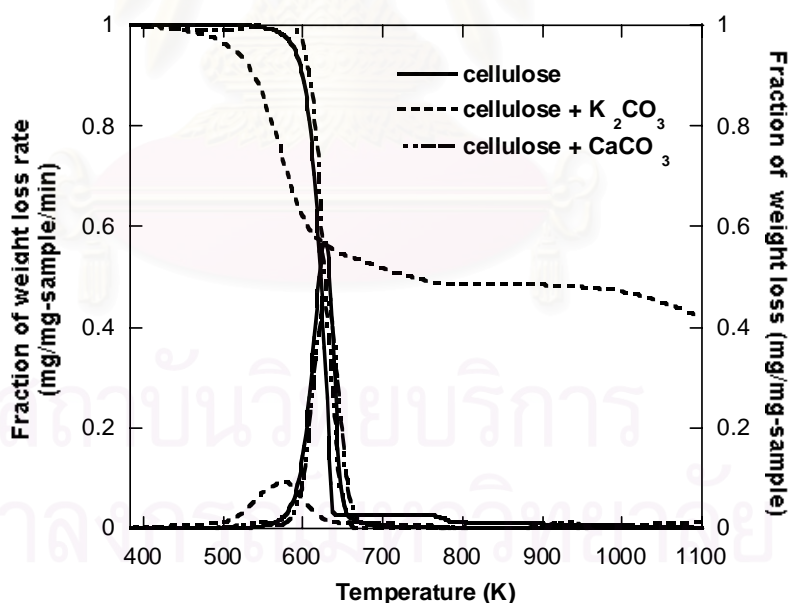


รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของเฮมิเซลลูโลสกับเฮมิเซลลูโลสที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต

จากรูปที่ 4.1 แสดงถึงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ (เส้นบน) ที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่า เฮมิเซลลูโลสที่ยังไม่ผ่านการเติมแร่ธาตุ เมื่อสิ้นสุดการไพโรไลซิสปริมาณถ่านชาร์ที่เกิดขึ้นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก โดยสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิที่ 500 ถึง 600 เคลวินหลังจากอุณหภูมิ 600 เคลวินการสูญเสียน้ำหนักของเฮมิเซลลูโลสจะค่อยๆ ลดลงจนถึงอุณหภูมิสุดท้าย และเฮมิเซลลูโลสที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตที่ผ่านการไพโรไลซิสผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่เกิดขึ้นมากกว่าเดิมเล็กน้อย ส่วนในกรณีของการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อผ่านการไพโรไลซิสผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่ได้ลดลงเล็กน้อยเทียบกับเฮมิเซลลูโลสที่ยังไม่ผ่านการเติมแร่ธาตุ

กราฟเส้นล่างจะพิจารณาความสัมพันธ์ของอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ (DTG) กราฟมีลักษณะคล้ายภูเขาโดยส่วนนี้เราจะพิจารณาได้เป็น 2 กรณี คือตำแหน่งของอุณหภูมิ ณ จุดที่มีค่าอัตราการสูญเสียน้ำหนักสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 580 เคลวิน ซึ่งแสดงถึงความว่องไวของปฏิกิริยา ถ้าอุณหภูมินี้ต่ำแสดงว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดี กรณีที่สองคือ ความสูงของพีค แสดงถึงอัตราการสลายตัวของเชื้อเพลิง จากกราฟพบว่าเฮมิเซลลูโลสที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตให้ผลการสลายตัวแตกต่างจากเฮมิเซลลูโลสที่ยังไม่ผ่านการเติมแร่ธาตุ โดยอัตราการสูญเสียน้ำหนักลดลงจากเดิมเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับกราฟการสูญเสียน้ำหนักที่ได้ โดยไม่พบถึงความแตกต่างมาก ซึ่งผลที่ได้เหมือนกับการศึกษาของ Yang และคณะ (2006) เนื่องจากโพแทสเซียมคาร์บอเนตจะไปเปลี่ยนแปลงกลไกของการสลายตัวด้วยความร้อนของเฮมิเซลลูโลส โดยเฮมิเซลลูโลสมีโครงสร้างอสังฐาน มีสายโซ่ที่เป็นโซ่กิ่งมาก ทำให้ง่ายต่อการแตกสลายและเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สเบาที่อุณหภูมิต่ำๆ ส่วนการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตทำให้การสลายตัวที่ได้เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตมีการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่ต่างไป จึงไม่มีผลต่อการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส

- อิทธิพลของแร่ธาตุต่อการไพโรไลซิสเซลลูโลส

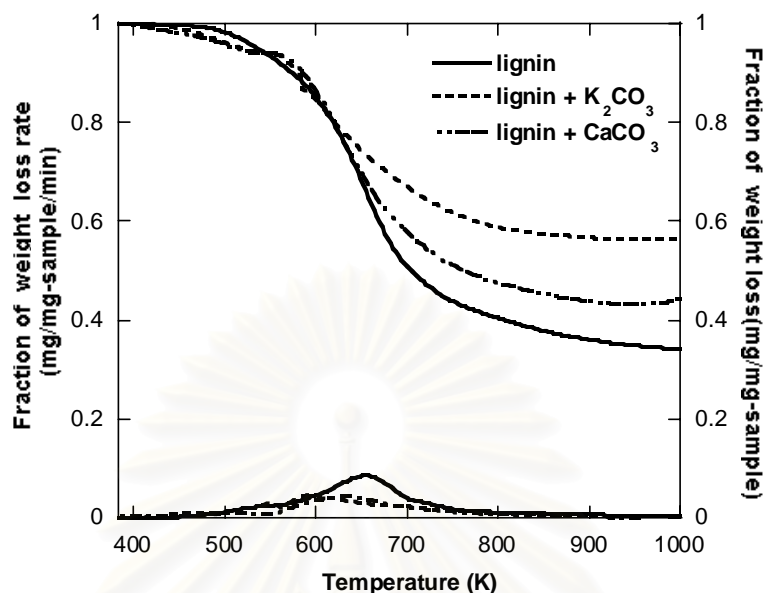


รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของเซลลูโลสกับเซลลูโลสที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต

จากรูปที่ 4.2 แสดงถึงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของเซลลูโลส พบว่าเซลลูโลสเมื่อผ่านการไพโรไลซิสไม่มีผลิตภัณฑ์ชาร์เกิดขึ้น แต่หลังจากเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงไป มีปริมาณถ่านชาร์หลังการสลายตัวเกิดขึ้นอย่างชัดเจน เหลือประมาณร้อยละ 42 โดยน้ำหนัก และสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 600 – 650 เคลวิน ส่วนการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่า ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของปริมาณถ่านชาร์ที่ได้

กราฟเส้นล่างจะพิจารณาความสัมพันธ์ของอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ พบว่าเซลลูโลสจะมีอัตราการสลายตัวสูงสุดที่ 620 เคลวิน และเซลลูโลสที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงไป พบว่าการสลายตัวแตกต่างจากเซลลูโลสบริสุทธิ์ โดยพบพีคของอัตราการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิต่ำลงจากเดิมประมาณ 100 องศาเซลวิน และมีความสูงลดลง ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับกราฟการสูญเสียน้ำหนักที่ได้ คือ การสลายตัวลดลงทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นถ่านชาร์มากขึ้น เนื่องจากเซลลูโลสเมื่อผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะเกิดปฏิกิริยาสูญเสียน้ำหนักออกทำให้ได้อนุพันธ์ เลโวกลูโคซาน เลโวกลูโคซิโนน (Shafizadeh, 1984) ซึ่งเป็นสารตัวกลางที่มีความว่องไวในการเกิดรีพอลิเมอร์ไรเซชัน (repolymerization) ซึ่งเป็นกลไกหนึ่งในการเกิดชาร์ โดยโพแทสเซียมคาร์บอเนตไปเร่งการเร่งปฏิกิริยารีพอลิเมอร์ไรเซชัน (Yang, 2006) ทำให้การสลายตัวเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าเดิมและผลิตภัณฑ์ชาร์ที่ได้สูงขึ้น ส่วนในกรณีของเซลลูโลสที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนตไม่พบความแตกต่างของอุณหภูมิของการสลายตัวและอัตราการสลายตัวเทียบกับเซลลูโลสที่ยังไม่ผ่านการเติมแร่ธาตุ

- อิทธิพลของแร่ธาตุต่อการไพโรไลซิสลิกนิน



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับคุณสมบัติของเซลลูโลสกับเซลลูโลสที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต

จากรูปที่ 4.3 แสดงถึงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักกับคุณสมบัติของลิกนิน พบว่าลิกนินเมื่อผ่านกระบวนการไพโรไลซิสมีผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์เกิดขึ้นร้อยละ 36 และหลังจากที่เติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตลงไปแก่ลิกนิน ทำให้ปริมาณถ่านชาร์มากขึ้น โดยลิกนินที่เติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตมีปริมาณถ่านชาร์ร้อยละ 55 และ 45 ตามลำดับ และสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิกว้างที่ 450 – 800 เคลวิน และค่อยๆ ลดลงอย่างช้าๆ จนสิ้นสุดกระบวนการสลายตัว

กราฟเส้นล่างพิจารณาความสัมพันธ์ของอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ โดยจากกราฟพบว่าลิกนินจะมีอัตราการสลายตัวสูงสุดที่ 650 เคลวิน และพีคที่ได้แสดงให้เห็นว่าการสลายตัวตั้งแต่อุณหภูมิต่ำ และมีอัตราการสูญเสียน้ำหนัก 0.1 มิลลิกรัม ต่อ นาที ซึ่งต่ำกว่าของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส จากการที่อัตราการสูญเสียน้ำหนักต่ำสอดคล้องกับผลของการสูญเสียน้ำหนักที่ได้ โดยพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เป็นถ่านชาร์สูง เนื่องจากลิกนินมีองค์ประกอบที่เป็นอะโรมาติกและส่วนที่เป็นกิ่งก้าน จึงมีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิกว้างและได้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ในปริมาณที่สูง ในการเกิดผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์สัมพันธ์กับความ

แข็งแรงของพันธะ ถ้ามีพันธะที่ไม่แข็งแรง เช่น พันธะแอลกอฮอล์กับแอลดีไฮด์ในโครงสร้าง ลิกนิน จะมีผลไปต้านรีพอลิเมอร์ไรเซชันในโครงสร้าง ซึ่งถ้ามีปฏิริยาการรีพอลิเมอร์ไรเซชัน มากและได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นถ่านชาร์ (Klein, 1981 และ Gray, 1985) ในกรณีของลิกนินที่ ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต ทำให้อัตราของการสูญเสีย น้ำหนักลดลง เนื่องจากเกลือของสารประกอบของโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียม คาร์บอเนต มีผลทำให้พันธะในโครงสร้างในส่วนที่เป็นกิ่งก้านที่มีความไม่แข็งแรงของลิกนิน โดยเร่งให้แตกตัวและเกิดการจับตัวเป็นโมเลกุลให้มีความแข็งแรงมากขึ้น ทำให้เกิดการ สลายตัวยากขึ้นจึงส่งผลให้อัตราการสูญเสียน้ำหนักลดลง และปริมาณของผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ ที่ได้สูงขึ้น

ผลของโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตต่อ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน สามารถสรุปโดยแบ่งเป็น 2 ประเด็น คือ ปริมาณถ่านชาร์เมื่อสิ้นสุดการไพโรไลซิส และอุณหภูมิที่มีการอัตราการสลายตัวสูง ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.5 และ 4.6

ตารางที่ 4.5 ผลของแร่ธาตุโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตต่อปริมาณถ่าน- ชาร์ที่ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนขององค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล

mineral component	K_2CO_3	$CaCO_3$
	hemicellulose	+
cellulose	+++	0
lignin	++	+

- ปริมาณถ่านชาร์ที่ลดลงเมื่อมีการเติมแร่ธาตุให้แก่องค์ประกอบ
- 0 ปริมาณถ่านชาร์ที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลง
- + ปริมาณถ่านชาร์ที่สูงขึ้นเมื่อมีการเติมแร่ธาตุให้แก่องค์ประกอบ

ตารางที่ 4.6 ผลของแร่ธาตุโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตต่อคุณสมบัติของการสลายตัวด้วยความร้อนขององค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล

องค์ประกอบ \ แร่ธาตุที่เติม	K_2CO_3	$CaCO_3$
hemicellulose	0	0
cellulose	-	0
lignin	0	0

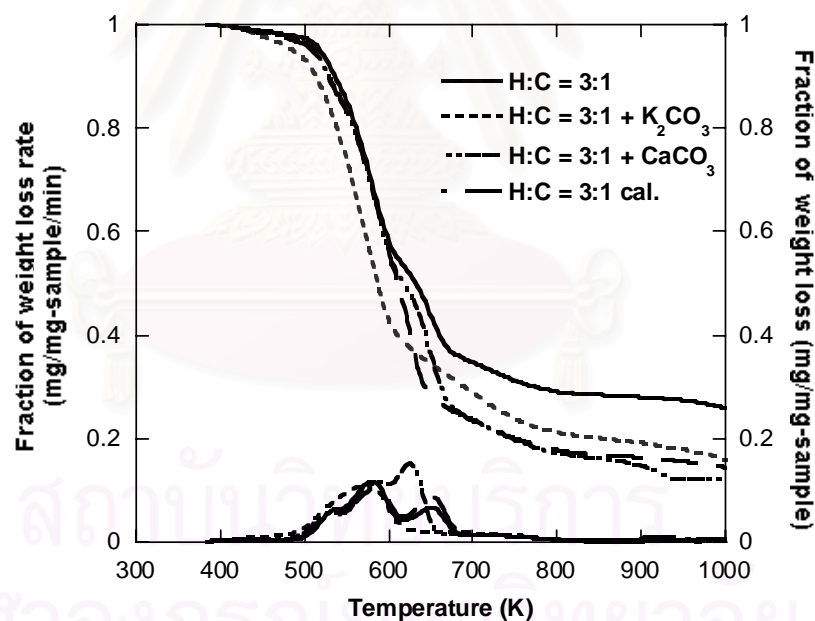
- คุณสมบัติของการสลายตัวลดลงเมื่อมีการเติมแร่ธาตุให้แก่องค์ประกอบ
- 0 คุณสมบัติของการสลายตัวไม่เปลี่ยนแปลง
- + คุณสมบัติของการสลายตัวเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมแร่ธาตุให้แก่องค์ประกอบ

4.2 ผลการไพโรไลซิสร่วมระหว่างองค์ประกอบในชีวมวล

ในชีวมวลมีองค์ประกอบหลัก 3 องค์ประกอบ คือ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และ ลิกนิน ซึ่งมีในปริมาณสัดส่วนแตกต่างกันตามชนิดของชีวมวล ดังนั้น จึงได้ศึกษาผลของแร่ธาตุต่อองค์ประกอบของชีวมวลที่อยู่ร่วมกัน โดยผสมองค์ประกอบทางเคมีในอัตราส่วน 1:1 1:3 และ 3:1 ในส่วนผสมของ เฮมิเซลลูโลสต่อเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสต่อลิกนิน เซลลูโลสต่อลิกนิน และในอัตราส่วน 1:1:2 1:2:1 และ 2:1:1 สำหรับส่วนผสม 3 องค์ประกอบระหว่างเซลลูโลสต่อเฮมิเซลลูโลสต่อลิกนิน

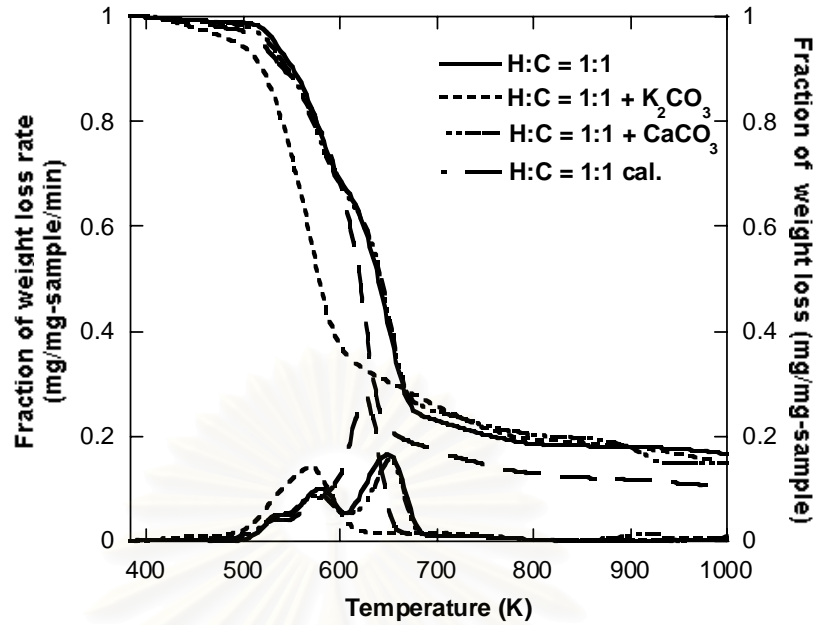
4.2.1. อิทธิพลของแร่ธาตุต่อการไพโรไลซิส 2 องค์ประกอบที่อยู่ร่วมกันของชีวมวล

- อิทธิพลของแร่ธาตุต่อการไพโรไลซิสร่วมระหว่างเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส

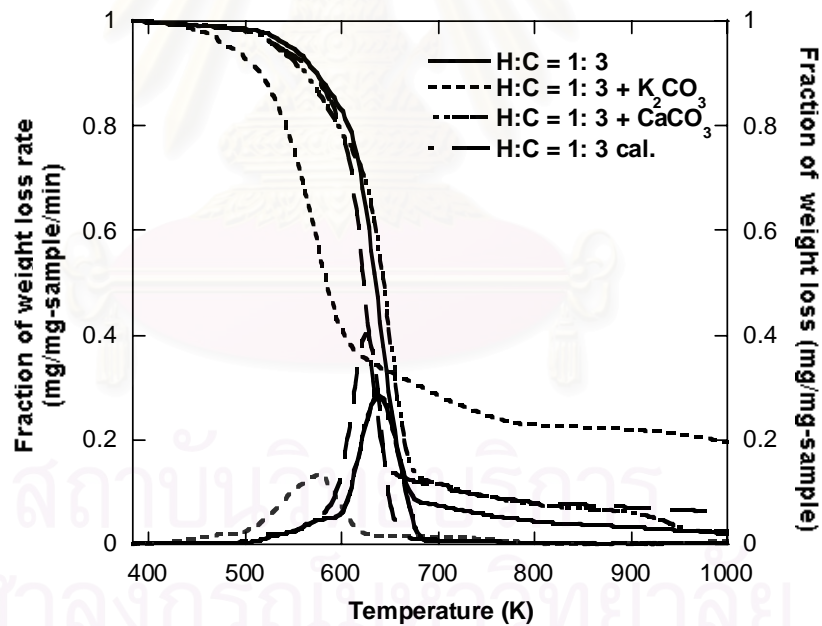


(ก)

รูปที่ 4.4 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับคุณสมบัติของส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลส ในอัตราส่วน (ก) 3:1



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.4 (ข) และ (ค) ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสีย น้ำหนักกับคุณสมบัติของส่วนประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลส ในอัตราส่วน 1:1 และ 1:3 ที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต ตามลำดับ

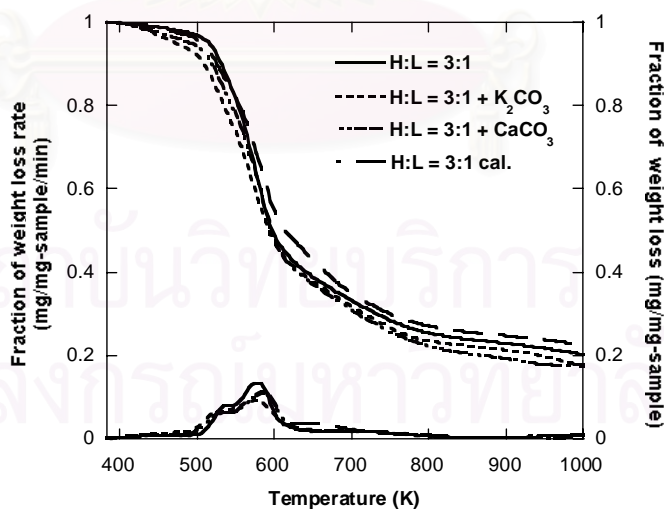
จากรูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิในองค์ประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลส (เส้นบน) ในอัตราส่วน 3:1 1:1 และ 1:3 ตามลำดับ ซึ่งประกอบด้วย ผลของส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสจากการทดลองจริง ผลของส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต ผลของส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสที่ผ่านการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต และผลของส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสที่ได้จากการคำนวณ โดยเส้นกราฟที่ได้จากการทดลองขององค์ประกอบผสมที่ยังไม่ผ่านการเติมแร่ธาตุใด ๆ และเส้นกราฟขององค์ประกอบผสมที่ได้จากการคำนวณถ้าไม่ทับกัน แสดงว่า มีอันตรกิริยาเกิดขึ้นระหว่าง 2 องค์ประกอบที่อยู่ร่วมกันทำให้การสลายตัวด้วยความร้อนที่ได้เปลี่ยนแปลงไป หลังจากการไพโรไลซิส พบว่า กราฟของการสูญเสียน้ำหนักของส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสที่อัตราส่วน 3 ต่อ 1 จะได้ปริมาณถ่านชาร์ร้อยละ 27 โดยน้ำหนัก ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลของการไพโรไลซิสที่ได้จากการคำนวณ พบว่าปริมาณถ่านชาร์มากขึ้นประมาณร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ซึ่งต่างจากงานวิจัยที่ผ่านมา (Hosoya et al., 2007) ที่พบว่าเมื่อองค์ประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสผ่านการเมื่อไพโรไลซิสจะไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน จึงไม่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ ทาร์ และแก๊สที่ได้ ซึ่งคาดว่าเป็นผลของอัตราส่วนของการผสมเนื่องจากการทดลองของผู้วิจัยอื่นได้ใช้ปริมาณเซลลูโลสต่อเฮมิเซลลูโลส 2 ต่อ 1 ซึ่งพบว่าที่ปริมาณเซลลูโลสสูงกว่าเฮมิเซลลูโลสจะไม่เกิดอันตรกิริยาขึ้น ซึ่งได้พบผลในลักษณะเดียวกันดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.4 (ข) และ (ค) ซึ่งพบผลของอันตรกิริยาน้อยมาก แต่ที่อัตราส่วนของเฮมิเซลลูโลสต่อเซลลูโลสสูง จะพบว่าอันตรกิริยาเกิดขึ้นชัดเจน เนื่องจากอุณหภูมิของการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสใกล้เคียงกัน โอกาสที่โมเลกุลของเซลลูโลสที่จะทำปฏิกิริยากับเฮมิเซลลูโลสมีสูง ส่งผลต่อให้เซลลูโลสสลายตัวได้น้อยลง

เมื่อเติมโพแทสเซียมและแคลเซียมคาร์บอเนตองค์ประกอบผสมที่อัตราส่วนเฮมิเซลลูโลสต่อเซลลูโลส 3 ต่อ 1 โพแทสเซียมคาร์บอเนตมีผลทำให้ปริมาณถ่านชาร์ที่ลดลงเนื่องจากโพแทสเซียมคาร์บอเนตมีผลต่ออันตรกิริยาที่เกิดขึ้น และเมื่อเพิ่มสัดส่วนของเซลลูโลส คือ ที่อัตราส่วนองค์ประกอบผสม 1 ต่อ 1 และ 1 ต่อ 3 ผลของโพแทสเซียมคาร์บอเนตต่อองค์ประกอบเซลลูโลสเด่นชัด ทำให้ได้ผลของปริมาณถ่านชาร์มากขึ้น ส่วนในกรณีขององค์ประกอบผสมที่ผ่านการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต ที่อัตราส่วนเฮมิเซลลูโลสต่อเซลลูโลส 3 ต่อ 1 ปริมาณถ่านชาร์ที่ลดลง และที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 และ 1 ต่อ 3 เนื่องจากผลของแคลเซียมต่อการสลายตัวขององค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส

เมื่อพิจารณากราฟ (เส้นล่าง) พิจารณาความสัมพันธ์ของอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ ที่อัตราส่วนของประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส 3 ต่อ 1 ตัวอย่างทั้งหมดมีอุณหภูมิที่มีอัตราเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่ 500 ถึง 680 เคลวิน ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส เมื่อเปรียบเทียบระหว่างผลของการทดลองจริงและผลการทดลองที่ได้จากการคำนวณ พบว่าอัตราการสลายตัวขององค์ประกอบผสมจากการทดลองจริงต่ำกว่าจากการคำนวณ ซึ่งคาดว่าเมื่อเฮมิเซลลูโลสอยู่ร่วมกับเซลลูโลสจะทำให้เกิดการสลายตัวยากขึ้น ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นถ่านชาร์สูงขึ้น

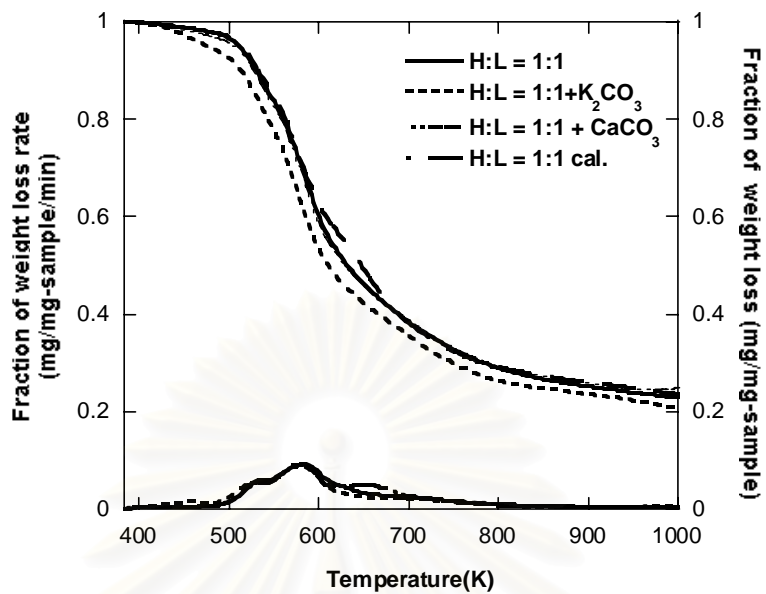
เมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงไปในองค์ประกอบผสมนี้ โพแทสเซียมคาร์บอเนตมีผลต่อองค์ประกอบเซลลูโลสมาก ทำให้อัตราการสลายตัวและอุณหภูมิของการสลายตัวในองค์ประกอบที่เป็นเซลลูโลสลดลง จนพีครวมกับช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส และเมื่อเพิ่มปริมาณเซลลูโลส ที่อัตราส่วนเฮมิเซลลูโลสต่อเซลลูโลส 1 ต่อ 1 และ 1 ต่อ 3 โพแทสเซียมคาร์บอเนตทำให้อุณหภูมิของสลายตัวเร็วขึ้นอย่างชัดเจนและผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์หลังกระบวนการสูงขึ้นตามสัดส่วนของเซลลูโลสที่เพิ่มสูงขึ้น ตามสัดส่วนของเซลลูโลสที่เพิ่มสูงขึ้น ส่วนในกรณีขององค์ประกอบผสมที่ผ่านการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่า ไม่มีผลต่อการสลายตัวขององค์ประกอบผสมของเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสที่อัตราส่วนทั้ง 2 ชนิดนี้ แสดงโดยกราฟรูป (ข) และ (ค)

- อิทธิพลของแร่ธาตุต่อการไพโรไลซิสร่วมระหว่างเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน

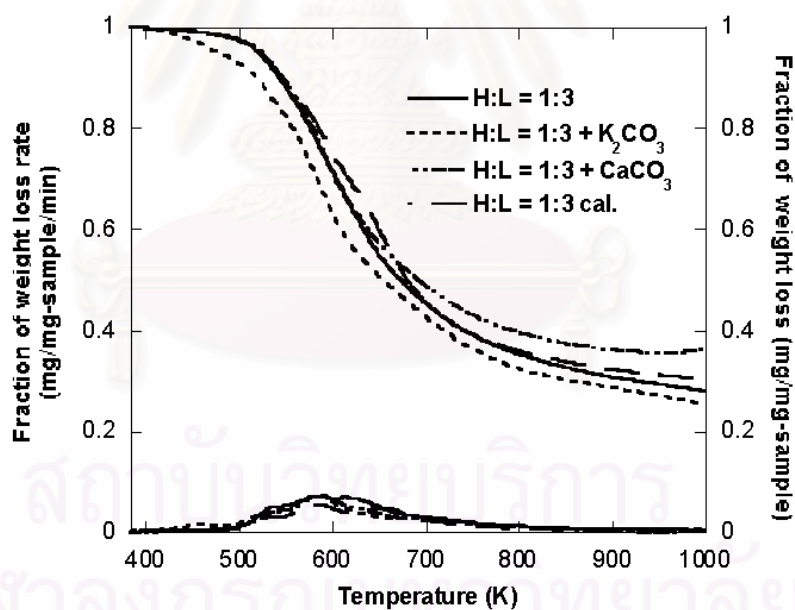


(ก)

รูปที่ 4.5 (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของส่วนประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับลิกนิน ในอัตราส่วน 3:1 ที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.5 (ข) และ (ค) ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสีย น้ำหนักกับอุณหภูมิของส่วนประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับลิกนิน ในอัตราส่วน 1:1 และ 1:3 ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต ตามลำดับ

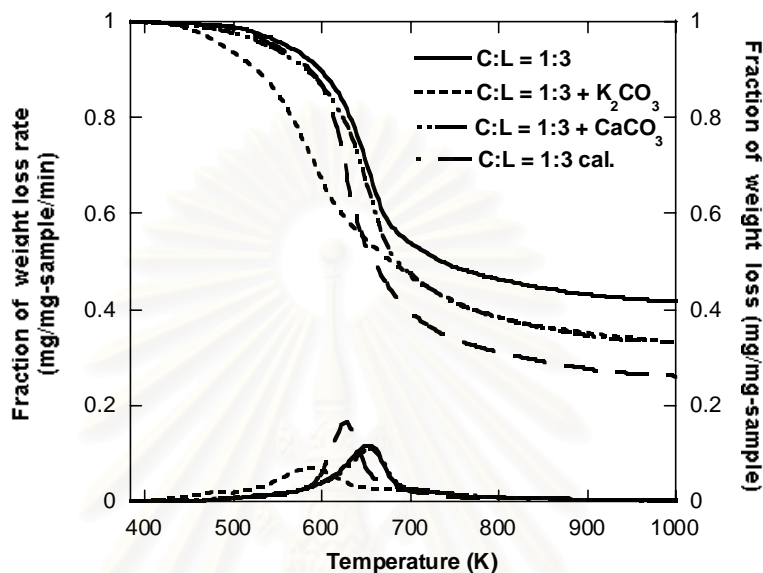
จากรูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิในองค์ประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับลิกนิน (เส้นบน) ในอัตราส่วน 1:1 1:3 และ 3:1 ตามลำดับ ซึ่งประกอบด้วย ผลของส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับลิกนินจากการทดลองจริง ผลของส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับลิกนินที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต ผลของส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับลิกนินที่ผ่านการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต และผลของส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับลิกนินที่ได้จากการคำนวณ ซึ่งหลังจากการไฟโรไลซิสพบว่าจากรูป 4.5 (ก) (ข) และ (ค) กราฟของการสูญเสียน้ำหนักของส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับลิกนิน เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณพบว่า เมื่อผ่านการไฟโรไลซิสปริมาณผลิตภัณฑ์คาร์ที่ได้ไม่แตกต่างกัน เนื่องจากทั้ง 2 องค์ประกอบนี้ไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน

เมื่อเติมโพแทสเซียมและแคลเซียมคาร์บอเนตองค์ประกอบผสมที่อัตราส่วนเฮมิเซลลูโลสต่อลิกนิน 3 ต่อ 1 1 ต่อ 1 และ 1 ต่อ 3 พบว่าเมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตให้แก่องค์ประกอบผสม ทำให้ปริมาณถ่านคาร์ที่ได้ลดลงเล็กน้อย เนื่องจากโพแทสเซียมคาร์บอเนตจะเร่งให้เฮมิเซลลูโลสที่อยู่ร่วมกับลิกนินเกิดการสลายตัวง่ายขึ้น (Yang, 2006) ซึ่งคาร์บอนของลิกนินที่ไม่สามารถสลายตัวได้ทำหน้าที่รองรับโพแทสเซียมที่มาเกาะ ทำให้ปริมาณถ่านคาร์ที่ได้ลดลง หลังจากการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตที่อัตราส่วนองค์ประกอบผสม 3 ต่อ 1 พบว่าปริมาณคาร์ที่ได้ลดลงเล็กน้อยซึ่งมาจากผลของแคลเซียมต่อองค์ประกอบเฮมิเซลลูโลสที่เป็นองค์ประกอบที่มีในสัดส่วนมาก และเมื่อสัดส่วนของลิกนินสูงขึ้นไปอัตราส่วนเฮมิเซลลูโลสต่อลิกนิน 1:1 และ 1:3 ผลของแคลเซียมคาร์บอเนตต่อองค์ประกอบลิกนินที่ทำให้ปริมาณถ่านคาร์สูงขึ้น จึงทำให้ปริมาณของปริมาณคาร์ที่ได้เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.5 (ข) และ (ค)

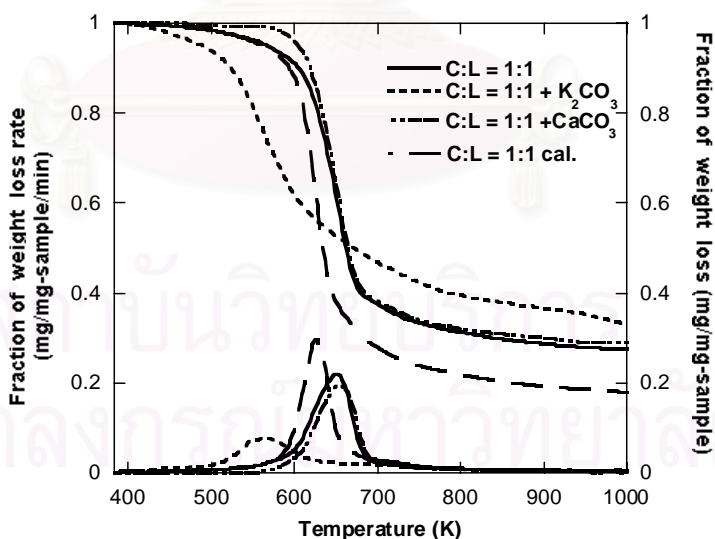
เมื่อพิจารณากราฟ (เส้นล่าง) ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ พบว่า ที่อัตราส่วนองค์ประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่อัตราส่วนทั้ง 3 ดังรูปที่ 4.5 (ก) (ข) และ (ค) ในตัวอย่างทั้งหมดอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่ 500 ถึง 800 เคลวิน ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน และในทุกอัตราส่วนตัวอย่างมีอัตราการสลายตัวใกล้เคียงกันมาก โดยการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตในทุกอัตราส่วนจะมีผลทำให้อัตราการสลายตัวลดลงเล็กน้อย แต่การเติมแคลเซียมคาร์บอเนตไม่ทำของการสลายตัวในทุกสัดส่วนเปลี่ยนแปลง ซึ่งเป็นผลมาจากการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตในแต่ละองค์ประกอบเดี่ยวๆ ของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินนั้นมีการเปลี่ยนแปลงลดลงเพียงเล็กน้อย และไม่มีการเปลี่ยนแปลงของการสลายตัวของแต่ละ

องค์ประกอบเมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนต ดังนั้นแร่ธาตุที่เติมลงในองค์ประกอบผสมทั้ง 2 จึงไม่ได้ทำให้การสลายตัวเปลี่ยนแปลงไปอย่างชัดเจน

- อิทธิพลของแร่ธาตุต่อการไฟโรไลซิสร่วมระหว่างเซลลูโลสและลิกนิน

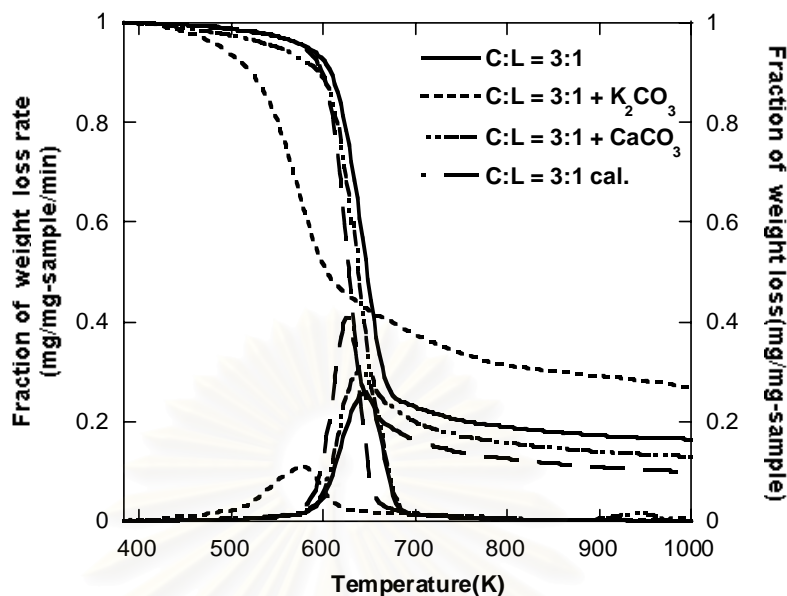


(ก)



(ข)

รูปที่ 4.6 (ก) และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสีย น้ำหนักกับอุณหภูมิของส่วนประกอบผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนิน ในอัตราส่วน 3:1 และ 1:1 ที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต ตามลำดับ



(ค)

รูปที่ 4.6 (ค) ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของส่วนประกอบผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนิน ในอัตราส่วน 1:3 ที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต

จากรูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักขององค์ประกอบผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนินกับ (เส้นบน) ที่อัตราส่วน 1:1 1:3 และ 3:1 ตามลำดับ ซึ่งประกอบด้วย ผลของส่วนผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนินจากการทดลองจริง ผลของส่วนผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนินที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต ผลของส่วนผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนินที่ผ่านการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต และผลของส่วนผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนินที่ได้จากการคำนวณ ซึ่งหลังจากการไฟโรไลซิสพบว่า กราฟรูป (ก) ซึ่งเป็นกราฟของการสูญเสียน้ำหนักของส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับลิกนิน 3 ต่อ 1 จะมีปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นถ่านชาร์ร้อยละ 42 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลของการคำนวณพบว่าได้ค่าผลิตภัณฑ์ที่เป็นถ่านชาร์สูงกว่าประมาณร้อยละ 20 ซึ่งได้ผลแนวโน้มเดียวกับกับกราฟรูปที่ 4.6 (ข) และ (ค) นั่นคือ ค่าผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่ได้จากการคำนวณ และค่าที่ได้จากการทดลองแตกต่างกัน โดยเฉพาะกรณีของผสมที่มีอัตราส่วนขององค์ประกอบลิกนินสูง จะพบว่ามีความแตกต่างมาก ซึ่งจากการศึกษาของ (Yang., 2005) ได้นำองค์ประกอบลิกนินมาผสมกับองค์ประกอบเซลลูโลสตามอัตราส่วนต่างๆ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเมื่อผ่านการไฟโรไลซิส แล้ว

พบว่า ที่อัตราส่วนของลิกนินต่อเซลลูโลส ที่ปริมาณลิกนินสูงๆ นั้นจะมีการสลายตัวมากขึ้น ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อเพิ่มสัดส่วนขององค์ประกอบลิกนินมีผลทำให้เกิดอันตรกิริยากับองค์ประกอบเซลลูโลสเหมือนกัน

เมื่อเติมโพแทสเซียมและแคลเซียมคาร์บอเนตในองค์ประกอบผสมที่อัตราส่วนเซลลูโลสต่อลิกนิน 1 ต่อ 3 โพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลต่อปริมาณถ่านชาร์ที่ได้ ทำให้ปริมาณถ่านชาร์ที่ได้ลดลงเล็กน้อย เนื่องจากการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลไปมีผลต่อการรีพอลิเมอไรเซชันของเซลลูโลสและลิกนินที่อยู่ร่วมกัน โดยการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตจะเกิดของการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิต่ำกว่ากรณีที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนตก่อนประมาณ 100 เคลวิน และเมื่อสัดส่วนขององค์ประกอบเซลลูโลสเพิ่มขึ้น จากรูปที่ 4.6 (ข) ที่อัตราส่วนขององค์ประกอบเซลลูโลสต่อลิกนิน 1:1 ผลของโพแทสเซียมคาร์บอเนตต่อองค์ประกอบเซลลูโลสมีผลเด่นชัดมากขึ้น พบว่าปริมาณชาร์สูงขึ้น ซึ่งได้ผลในลักษณะเดียวกันกับการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต แต่ในกรณีของการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต พบลักษณะการเปลี่ยนแปลงไม่เด่นชัดเท่ากับกรณีของการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต ซึ่งคาดว่าแคลเซียมทำให้การสลายตัวของเซลลูโลสที่อยู่ร่วมกับลิกนินนั้นสลายตัวได้มาก แต่แคลเซียมคาร์บอเนตมีผลต่อองค์ประกอบลิกนินโดยทำให้ปริมาณชาร์ที่ได้สูงขึ้นดังนั้นจึงเห็นผลของการเปลี่ยนแปลงไม่ชัดเจน จากรูปที่ 4.6 (ค) ที่สัดส่วนลิกนินต่อเซลลูโลส 1 ต่อ 3 เมื่อองค์ประกอบผสมผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตปริมาณของถ่านชาร์ที่ได้สูงขึ้นตามสัดส่วนของเซลลูโลสที่สูงขึ้น ทำให้ปริมาณชาร์ที่ได้สูงขึ้น ส่วนผลของการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่าทำให้ผลิตภัณฑ์ชาร์ลดลง แสดงดังรูป (ข) และ (ค)

เมื่อพิจารณากราฟ (เส้นล่าง) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ ที่อัตราส่วนขององค์ประกอบผสมระหว่างเซลลูโลสและลิกนินที่อัตราส่วนทั้ง 3 ดังรูปที่ 4.6 (ก) (ข) และ (ค) โดยกราฟของส่วนผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนินจากการทดลองจริง และของส่วนผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนินที่ผ่านการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต มีอัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักสูงสุดที่อุณหภูมิ 600 ถึง 730 เคลวิน และองค์ประกอบผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนินที่ได้จากการคำนวณ พบว่าอุณหภูมิของการสลายตัวลดต่ำลงประมาณ 30 ถึง 50 เคลวิน ซึ่งได้ผลสอดคล้องกับผลของการสูญเสียน้ำหนัก โดยพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิของการสลายตัวขององค์ประกอบลิกนิน ทำให้เกิดการสลายตัวอุณหภูมิสูงขึ้นและการสลายตัวลดลง ส่งผลให้ปริมาณถ่านชาร์ที่ได้มีปริมาณสูงขึ้น และเมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตแก่ทุกอัตราส่วนขององค์ประกอบผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนิน

พบว่า มีผลทำให้คุณสมบัติของการสลายตัวเกิดที่อุณหภูมิต่ำลง และในองค์ประกอบผสมที่มีปริมาณสัดส่วนของเซลลูโลสสูง จะมีผลทำให้เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำลงจากเดิมอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเป็นผลของโพแทสเซียมคาร์บอเนตต่อองค์ประกอบของเซลลูโลสนั้นเอง

สามารถสรุป ผลของโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตต่อองค์ประกอบผสม 2 องค์ประกอบ แสดงดังตารางที่ 4.7 และ 4.8

ตารางที่ 4.7 ผลของแร่ธาตุโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตต่อปริมาณถ่านซาร์ที่ได้ขององค์ประกอบผสมของชีวมวล

mineral \ component mixture	3 : 1		1 : 1		1 : 3	
	K ₂ CO ₃	CaCO ₃	K ₂ CO ₃	CaCO ₃	K ₂ CO ₃	CaCO ₃
hemicellulose : cellulose	-	-	0	-	+	-
hemicellulose : lignin	-	-	-	0	-	-
cellulose : lignin	+	-	+	0	-	-

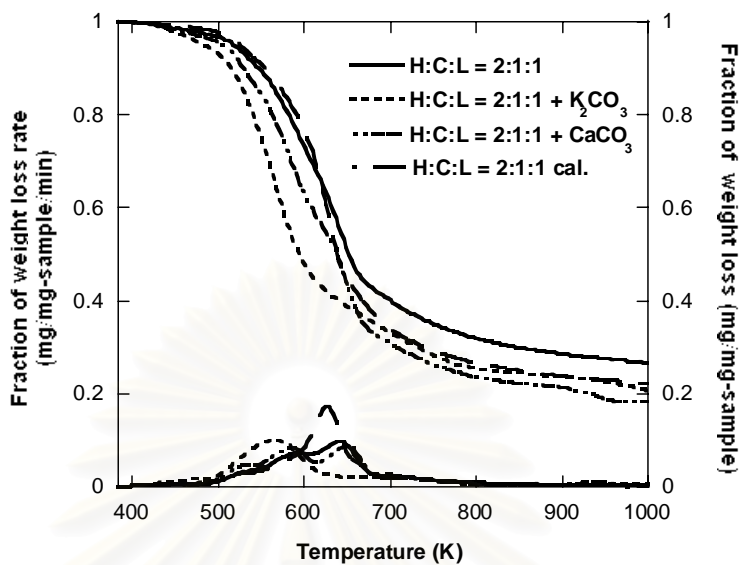
- ปริมาณถ่านซาร์ที่ลดลงเมื่อมีการเติมแร่ธาตุให้แก่องค์ประกอบ
- 0 ปริมาณถ่านซาร์ที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลง
- + ปริมาณถ่านซาร์ที่ได้สูงขึ้นเมื่อมีการเติมแร่ธาตุให้แก่องค์ประกอบ

ตารางที่ 4.8 ผลของแร่ธาตุโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตต่ออุณหภูมิที่มีการสลายตัวขององค์ประกอบผสมของชีวมวล

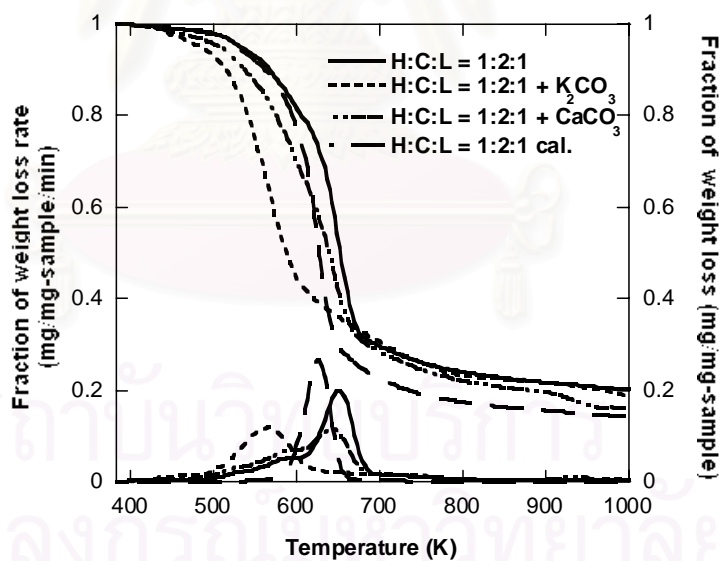
mineral \ component mixture	3 : 1		1 : 1		1 : 3	
	K ₂ CO ₃	CaCO ₃	K ₂ CO ₃	CaCO ₃	K ₂ CO ₃	CaCO ₃
hemicellulose : cellulose	-	0	-	0	--	0
hemicellulose : lignin	0	0	0	0	0	0
cellulose : lignin	---	0	--	0	-	0

- อุณหภูมิของการสลายตัวลดลงเมื่อมีการเติมแร่ธาตุให้แก่องค์ประกอบ
- 0 อุณหภูมิของการสลายตัวไม่เปลี่ยนแปลง
- + อุณหภูมิของการสลายตัวเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมแร่ธาตุให้แก่องค์ประกอบ

4.2.1. อิทธิพลของแร่ธาตุต่อการไพโรไลซิส 3 องค์ประกอบที่อยู่ร่วมกันของชีวมวล

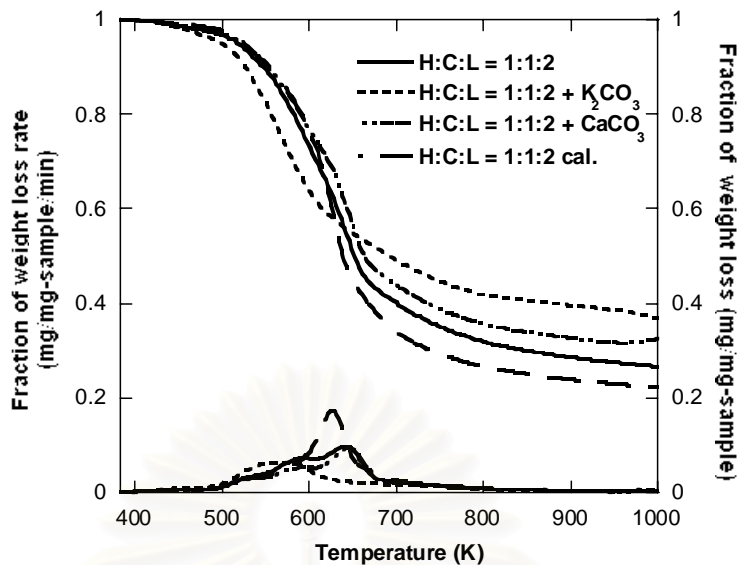


(ก)



(ข)

รูปที่ 4.7 (ก) และ (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสีย น้ำหนักกับอุณหภูมิขององค์ประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสกับลิกนิน ใน อัตราส่วน 2:1:1 และ 1:2:1 ที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต ตามลำดับ



(ค)

รูปที่ 4.7 (ค) ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิขององค์ประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสกับลิกนินในอัตราส่วน 1:1:2 ที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต

จากรูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักกับขององค์ประกอบผสมระหว่าง 3 องค์ประกอบระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสกับลิกนินกับอุณหภูมิ (เส้นบน) ในอัตราส่วน 2 ต่อ 1 ต่อ 1 1 ต่อ 2 ต่อ 1 และ 1 ต่อ 1 ต่อ 2 ตามลำดับ ซึ่งประกอบด้วย ผลขององค์ประกอบผสม ผลขององค์ประกอบผสมที่เติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต ผลขององค์ประกอบผสมที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนต ผลขององค์ประกอบผสมที่ได้จากการคำนวณ ซึ่งหลังจากการไฟโรไลซิสพบว่า จากการเปรียบเทียบระหว่างผลขององค์ประกอบผสมที่ได้จากการทดลองกับผลขององค์ประกอบผสมที่ได้จากการคำนวณทั้ง 3 อัตราส่วน พบว่า เมื่อองค์ประกอบทั้ง 3 อยู่ร่วมกัน มีผลของอันตรกิริยาเกิดขึ้นระหว่างกันทำให้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์สูงขึ้น จากรูป 4.7 (ก) ที่อัตราส่วนขององค์ประกอบผสมเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน 2 ต่อ 1 ต่อ 1 เมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตแก่องค์ประกอบผสม พบว่า ผลิตภัณฑ์ชาร์ที่ได้ลดลง ซึ่งคาดว่าโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตเข้าไปขัดขวางการรีพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลส ทำให้ผลิตภัณฑ์ชาร์ที่ได้ลดลง ซึ่งเป็นไปตามผลที่ได้จากการทดลองที่ได้จากองค์ประกอบผสม 2 องค์ประกอบ คือ ที่อัตราส่วนของเฮมิเซลลูโลสสูง เมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตหรือแคลเซียมคาร์บอเนตลงไปจะไปทำให้อันตรกิริยาระหว่าง 2 องค์ประกอบลดลง ผลิตภัณฑ์ถ่าน

ซาร์ที่ได้จึงน้อยกว่าที่องค์ประกอบผสมเหล่านี้เมื่อไม่มีการเติมแร่ธาตุดังกล่าวเลย และจากผลของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อองค์ประกอบเฮมิเซลลูโลส ดังรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าทำให้เฮมิเซลลูโลสสลายตัวได้มากขึ้นเล็กน้อย ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ผลของแคลเซียมคาร์บอเนตต่อองค์ประกอบผสมที่อัตราส่วนผสมนี้ จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นถ่านซาร์ในปริมาณที่น้อยกว่าในกรณีที่เติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต

จากรูปที่ 4.7 (ข) ที่อัตราส่วนเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนิน 1 ต่อ 2 ต่อ 1 การเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลลดปริมาณถ่านซาร์ เช่นเดียวกับที่อัตราส่วน 2 ต่อ 1 ต่อ 1 แต่เนื่องจากที่อัตราส่วนเซลลูโลสสูง จะมีผลของโพแทสเซียมคาร์บอเนตต่อองค์ประกอบเซลลูโลสเข้ามาเกี่ยวข้อง โดยโพแทสเซียมคาร์บอเนตมีผลทำให้เซลลูโลสสลายตัวได้น้อยลง ส่งผลให้ปริมาณถ่านซาร์ที่ได้สูงขึ้น และผลของโพแทสเซียมคาร์บอเนตในการขัดขวางการเกิดซาร์ระหว่าง 2 องค์ประกอบ ทำให้ปริมาณซาร์ที่ได้ลดลง ส่งผลให้ปริมาณถ่านซาร์สุดท้ายได้ผลเท่าๆกัน แต่แคลเซียมคาร์บอเนตไม่มีผลต่อองค์ประกอบเซลลูโลสที่ไม่อยู่ร่วมกับองค์ประกอบอื่น ค่าซาร์ที่ลดลง เนื่องจาก ผลของแคลเซียมทำให้เซลลูโลสที่อยู่ร่วมกับองค์ประกอบอื่นสลายตัวได้เพิ่มขึ้น รูปที่ 4.7 (ค) ที่อัตราส่วนเฮมิเซลลูโลส ต่อ เซลลูโลส ต่อ ลิกนิน 1 ต่อ 1 ต่อ 2 เมื่ออัตราส่วนของลิกนินสูงกว่าองค์ประกอบอื่นจะทำให้ทั้งโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลต่อองค์ประกอบนี้มาก ปริมาณถ่านซาร์ที่ได้จึงสูงกว่าผลที่ไม่มีการเติมแร่ธาตุทั้งสอง

เมื่อพิจารณากราฟ (เส้นล่าง) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ พบว่า ที่อัตราส่วนองค์ประกอบผสมระหว่างองค์ประกอบเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสกับลิกนินที่อัตราส่วนทั้ง 3 ดังรูปที่ 4.7 (ก) (ข) และ (ค) ที่อัตราส่วน 2 ต่อ 1 ต่อ 1 จากกราฟของส่วนผสมระหว่างองค์ประกอบเฮมิเซลลูโลสกับลิกนินจากการทดลองจริง และองค์ประกอบผสมที่ผ่านการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต มีอัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักสูงสุดใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิ 480 ถึง 750 เคลวิน และเมื่อเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการคำนวณ ที่มีอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสูงขึ้น 0.1 มิลลิกรัมต่อมิลลิกรัมตัวอย่างต่อนาที ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับผลของกราฟของการสูญเสียน้ำหนัก พบว่า เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงขึ้นและอัตราการสลายตัวก็ลดลงเช่นเดียวกัน เมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงในองค์ประกอบผสมเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลสและลิกนินที่อัตราส่วนนี้ พบว่า ช่วงอุณหภูมิที่เป็น การสลายตัวของเซลลูโลสจะลดลงจนกระทั่งรวมกับพีคของการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส จึง

ได้เป็นกราฟที่มีการสลายตัวกว้างๆ โดยพิจารณาได้ในกราฟรูปที่ 4.2 ส่วนช่วงอุณหภูมิของการสลายตัวขององค์ประกอบลิกนิน จะพบว่าเมื่ออัตราการสลายตัวลดลงเป็นอย่างมาก

จากรูปที่ 4.7 (ข) องค์ประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และ ลิกนินที่อัตราส่วน 1 ต่อ 2 ต่อ 1 เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราการสลายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ขององค์ประกอบที่ได้จากการทดลองและที่ได้จากการคำนวณ พบว่า การสลายตัวขององค์ประกอบผสมจากการทดลองจริงมีช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวที่กว้างตั้งแต่ 500 จนถึง 700 เคลวิน และพีคของการสลายตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 660 เคลวิน แต่การสลายตัวที่ได้จากการคำนวณจะมีช่วงของการสลายตัวแคบกว่า โดยมีการสลายตัวในช่วง 570 ถึง 660 เคลวิน และมีอัตราการสลายตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 620 เคลวิน ซึ่งสูงกว่าผลที่ได้จากการทดลอง และเมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตในองค์ประกอบผสมนี้ พบว่ามีการสลายตัวต่ำลงที่อุณหภูมิ 460 เคลวินและเพิ่มขึ้นเรื่อยๆจนกระทั่งที่อุณหภูมิ 560 เคลวิน ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่มีการสลายตัวสูงสุด นั่นคือ เมื่อมีการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตลงไป จะมีผลทำให้เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าเดิม เนื่องจาก ผลของโพแทสเซียมที่มีต่อเซลลูโลส ซึ่งถือว่าเป็นองค์ประกอบที่มีสัดส่วนมากในองค์ประกอบผสมนี้

จากรูปที่ 4.7 (ค) องค์ประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และ ลิกนินที่อัตราส่วน 1 ต่อ 1 ต่อ 2 พบว่า ในทุกๆ ตัวอย่างมีการสลายตัวเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 480 ถึง 720 เคลวิน และเมื่อเปรียบเทียบกับผลอัตราการสลายตัวที่ได้จากการทดลอง กับผลจากการคำนวณ พบว่าองค์ประกอบผสมที่อัตราส่วนที่มีลิกนินมากจะมีอัตราการสลายลดลง และมีอุณหภูมิของการสลายตัวสูงสุดเพิ่มขึ้น ซึ่งได้ผลเช่นเดียวกับการทดลองของ (Sohoya et al., 2007) เมื่อองค์ประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสอยู่ร่วมกันในสัดส่วนที่เท่าๆกัน และเมื่อเติมลิกนินลงไปจะทำให้พีคของอัตราการสลายตัวลดลง และการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตในองค์ประกอบผสมนี้ พบว่าจะมีช่วงของการสลายตัวเหมือนในกรณีของ 2 อัตราส่วนที่ผ่านมา คือ เริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 460 เคลวิน และการสลายตัวค่อยๆเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งอุณหภูมิมีการสลายตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 550 เคลวิน แต่เมื่อเทียบกับทั้ง 2 อัตราส่วนที่ผ่านมาพบว่าอัตราการสลายตัวต่ำมาก จะมีผลทำให้เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าเดิม เนื่องจาก ผลของโพแทสเซียมที่มีต่อลิกนิน ซึ่งถือว่าเป็นองค์ประกอบที่มีสัดส่วนมากในองค์ประกอบผสมนี้ ส่วนการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตนั้นไม่ทำให้กราฟของการสลายตัวเปลี่ยนแปลงจากการทดลอง

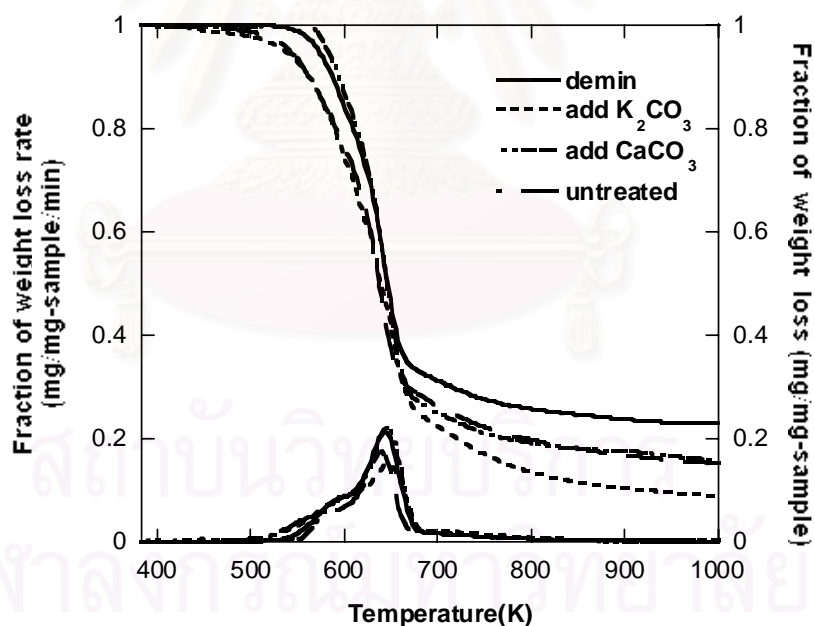
ตารางที่ 4.9 ผลของแร่ธาตุโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตต่อปริมาณถ่าน
 ชาร์ที่ได้ขององค์ประกอบผสม 3 องค์ประกอบของชีวมวล

mineral	2:1:1		1:2:1		1:1:2	
	K ₂ CO ₃	CaCO ₃	K ₂ CO ₃	CaCO ₃	K ₂ CO ₃	CaCO ₃
component mixture						
hemicellulose : cellulose : lignin	-	-	0	-	+	+

- ปริมาณถ่านชาร์ที่ได้ลดลงเมื่อมีการเติมแร่ธาตุให้แก่องค์ประกอบ
- 0 ปริมาณถ่านชาร์ที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลง
- + ปริมาณถ่านชาร์ที่ได้สูงขึ้นเมื่อมีการเติมแร่ธาตุให้แก่องค์ประกอบ

4.2.2 ผลการไพโรไลซิสในชีวมวล

- อิทธิพลของแร่ธาตุต่อการไพโรไลซิสแกลบ



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับ
 อุณหภูมิของแกลบกับแกลบที่ผ่านการล้างกรด

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักกับคุณสมบัติของตัวอย่างแกลบ (กราฟเส้นบน) ประกอบด้วยผลของแกลบที่ยังไม่ได้ผ่านการชะแร่ธาตุ แกลบที่ผ่านการชะแร่ธาตุ แกลบที่ผ่านการชะแร่ธาตุและเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต และแกลบผ่านการชะแร่ธาตุและเติมแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่า ปริมาณถ่านซาร์ของแกลบที่ถูกชะแร่ธาตุออก หลังจากการไพโรไลซิสปริมาณสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับการทดลองของ (Raveendran et al., 1994) เมื่อแกลบผ่านการชะแร่ธาตุออก พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยค่าของถ่านซาร์ที่ได้จะสูงขึ้น เนื่องจากการชะแร่ธาตุออกจะทำให้ crystallinity index (Cri) เพิ่มขึ้น โดยค่า Cri จะเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับความเป็นระเบียบของเซลล์ลูลอส โดยปฏิกิริยาการเกิดถ่านซาร์จากกระบวนการไพโรไลซิสในโครงสร้างของเซลล์ลูลอสจะเกิดจากส่วนที่มีความเป็นระเบียบสูงมากกว่าส่วนที่มีความเป็นระเบียบน้อยๆ ซึ่งโครงสร้างที่เป็น cross-link ในส่วนที่เป็นวงภายในจะมีผลต่อการเกิดถ่านซาร์ ซึ่งเป็นส่วนของโครงสร้างที่อยู่ภายในโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบสูงนั่นเอง (Raveendran et al., 1994) นอกจากนี้ยังมีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET พบว่าเมื่อแกลบที่ผ่านการชะแร่ธาตุจะให้พื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (Raveendran et al., 1994) และเมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตลงไปในแกลบที่ชะแร่ธาตุออก พบว่าปริมาณถ่านซาร์ลดลง เนื่องจากผลของโพแทสเซียมต่อการสลายตัวขององค์ประกอบอื่นที่อยู่ร่วมกับ ลิกนินสลายตัวได้มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามผลการทดลองที่ได้ ต่างจากผลการทดลองที่ผ่านมา ซึ่งพบว่าในองค์ประกอบผสมที่สัดส่วนของเซลล์ลูลอสสูงปริมาณซาร์ที่ได้สูงขึ้น คาดว่าเนื่องจากในชีวมวลจริงไม่ได้มีแค่โพแทสเซียมและแคลเซียมเท่านั้นอาจมีปัจจัยอื่นเข้ามาเกี่ยวข้องที่ไม่ได้ถูกพิจารณา การสลายตัวของชีวมวลสังเคราะห์ลักษณะของซาร์ที่ได้แตกต่างจากซาร์ที่ได้จากชีวมวลจริง

สำหรับในส่วนขอความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับคุณสมบัติพบว่า ลักษณะกราฟแบ่งการสลายตัวเป็นช่วงอุณหภูมิซึ่งสัมพันธ์กับการสลายตัวขององค์ประกอบในชีวมวลซึ่งส่วนแรก คือ เฮมิเซลล์ลูลอส ซึ่งจากการศึกษาพบว่าจะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 480 ถึง 620 เคลวิน ต่อมาเป็นส่วนของเซลล์ลูลอสซึ่งสลายตัวที่ช่วงอุณหภูมิ 570 ถึง 670 เคลวิน สุดท้ายเป็นลิกนินช่วงของการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 490 ถึง 800 เคลวิน โดยจากกราฟเปรียบเทียบการสลายตัวของแกลบก่อนที่ผ่านการชะแร่ธาตุและหลังจากที่ชะแร่ธาตุแล้ว พบว่าพฤติกรรมการสลายตัวขององค์ประกอบของเซลล์ลูลอสเปลี่ยนแปลงไป จากรูปที่ 4.8 โดยพีคในช่วงอุณหภูมิของการสลายตัวของเซลล์ลูลอสหายไป อาจเนื่องจากเซลล์ลูลอสจะสลายตัวในกรดได้ง่าย เมื่อพิจารณาในส่วนของความสูงของพีค พบว่าเมื่อแกลบผ่านการชะแร่ธาตุพีคที่ได้จากการสลายตัวสูงขึ้น เนื่องจากกรดไนตริกที่นำไปใช้ในการชะแร่ธาตุ จะไป

ทำการไฮโดรไลซ์องค์ประกอบเซลลูโลส ทำให้สายโมเลกุลของกลูโคสที่เป็นองค์ประกอบเกิดการแตกออกเป็นสายสั้นลง การสลายตัวจึงง่ายขึ้น (Dasa et al., 2004)

เมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตในแอลบที่ผ่านการชะแร่ธาตุทำให้อุณหภูมิการสลายตัวลดลง เนื่องจากโพแทสเซียมคาร์บอเนตมีผลทำให้องค์ประกอบเซลลูโลสเกิดการสลายตัวได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเดิม ทั้งนี้ผลที่ได้ไม่เห็นเด่นชัดเท่ากับชีวมวลสังเคราะห์ ส่วนการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตไม่ทำให้การสลายตัวของชีวมวลเปลี่ยนแปลง



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาผลของแร่ธาตุต่อพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อนของชีวมวล โดยชีวมวลที่ทำการศึกษา คือ แกลบ จากศูนย์วิจัยข้าวโพดและข้าวฟ่าง จังหวัดนครราชสีมา ด้วยความร้อนด้วยเทคนิค TGA (thermogravimetric analysis) ซึ่งในการทดลองได้ศึกษาผลของแร่ธาตุต่อแต่ละองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่มีต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน และหาความสัมพันธ์ระหว่างแร่ธาตุองค์ประกอบกับผลที่ได้จากการกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อน

5.1 สรุปผลการทดลอง

1. ผลการวิเคราะห์ปริมาณสารอินทรีย์ในตัวอย่าง

แกลบมีแร่ธาตุจำพวกอัลคาไลและอัลคาไลเอิร์ทสูง ซึ่งก่อนทำการชะแร่ธาตุแกลบมีปริมาณซิลิกอน โพแทสเซียมและแคลเซียมมากที่สุด เมื่อทำการชะแร่ธาตุด้วยกรดไนตริกแร่ธาตุโลหะอัลคาไลและโลหะอัลคาไลเอิร์ทลดลง

2. เปรียบเทียบสมบัติของตัวอย่างที่ผ่านการล้างและไม่ล้างสารอินทรีย์

เมื่อชะแร่ธาตุออกสามารถลดปริมาณเถ้าได้ โดยปริมาณเถ้าลดลงมากในกรณีที่ตัวอย่างมีปริมาณสารอินทรีย์พวกโลหะอยู่ การชะแร่ธาตุด้วยกรดไนตริกสามารถชะแร่ธาตุพวกอะลูมิเนียมออกไซด์และซิลิกาออกไซด์ได้น้อย อีกทั้งกรดไนตริกจะไปไฮโดรไลซ์องค์ประกอบพวกเซลลูโลสที่เป็นองค์ประกอบในชีวมวลทำให้ปริมาณเซลลูโลสลดลงอย่างเห็นได้ชัด

3. ผลของแร่ธาตุต่อการไพโรไลซิสในองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลสังเคราะห์

❖ ผลของแร่ธาตุต่อการสลายตัวด้วยความร้อนในองค์ประกอบเดี่ยว

หลังผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตปริมาณถ่านซาร์ในกระบวนการไพโรไลซิสของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินที่ผ่านการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตจะมากขึ้นในทุกกรณี โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรณีของเซลลูโลส และมีผลเร่งให้เซลลูโลสสลายตัวที่อุณหภูมิ

ต่ำลง ส่วนในกรณีของการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตส่งผลให้ปริมาณถ่านชาร์ของลิกนินสูงขึ้น เพียงองค์ประกอบเดียว และไม่มีผลเร่งหรือยับยั้งอุณหภูมิของการสลายตัวของทุกองค์ประกอบ

❖ ผลของแร่ธาตุต่อการสลายตัวด้วยความร้อนขององค์ประกอบผสม

เมื่อ 2 องค์ประกอบอยู่ร่วมกันที่สัดส่วนเฮมิเซลลูโลสต่อเซลลูโลสสูง ลิกนินต่อเซลลูโลสสูง และเฮมิเซลลูโลสกับลิกนิน เมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต ปริมาณของถ่านชาร์ลดลง ที่สัดส่วนเซลลูโลสต่อองค์ประกอบอื่นสูง เมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต พบว่าปริมาณของถ่านชาร์สูงขึ้น ส่วนผลการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่าเฮมิเซลลูโลสที่อยู่ร่วมกับเซลลูโลสปริมาณชาร์ที่ได้

สำหรับกรณี 3 องค์ประกอบที่อยู่ร่วมกัน การเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตมีผลต่อปริมาณชาร์ที่ได้เป็นไปในทิศทางลดลง ยกเว้นกรณีที่สัดส่วนของลิกนินสูงปริมาณชาร์ที่ได้เพิ่มขึ้น และพบว่าโพแทสเซียมมีผลเร่งอุณหภูมิของการสลายตัวให้สลายตัวที่อุณหภูมิต่ำลง เฉพาะองค์ประกอบที่มีเซลลูโลสอยู่ร่วมเท่านั้น ส่วนกรณีของแคลเซียมไม่มีผลต่ออุณหภูมิของการสลายตัวขององค์ประกอบผสมทุกกรณี

4. ผลของแร่ธาตุต่อการไพโรไลซิสในแกלב

การชะแร่ธาตุออกมีผลทำให้ปริมาณถ่านชาร์สูงขึ้น และเมื่อเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนตลงไปในแกלבที่ชะแร่ธาตุออก พบว่าปริมาณถ่านชาร์ที่ได้ลดลง และพบว่าโพแทสเซียมคาร์บอเนตช่วยเร่งการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำลงเล็กน้อย ส่วนการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตนั้น ไม่มีผลทำให้การสลายตัวของชีวมวลเปลี่ยนแปลง

สถาบันนวัตกรรมการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาชนิดของชีวมวลในประเทศไทยอื่น ๆ ซึ่งมีปริมาณแร่ธาตุและองค์ประกอบแตกต่างกัน ต่อกะบวนการไพโรไลซิส เช่น กะลาปาล์ม ชังข้าวโพด ชานอ้อย เป็นต้น
2. ศึกษาชนิดของกรดที่ใช้ในการชะแร่ธาตุ เช่น กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟูริก ตลอดจนความเข้มข้นที่ใช้ในการชะแร่ธาตุ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแต่ละองค์ประกอบ
3. ศึกษาจลนพลศาสตร์ขององค์ประกอบของแต่ละองค์ประกอบและของชีวมวลที่ผ่านกระบวนการต่าง ๆ และชีวมวลที่มีปริมาณแร่ธาตุสูง เพื่อนำข้อมูลมาใช้อธิบายเพิ่มเติมและเพื่อนำไปใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ได้อย่างเหมาะสม
4. นำผลิตภัณฑ์ซาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสมาวเคราะห์คุณสมบัติทางเคมี ศึกษาถึงความแตกต่างกันในองค์ประกอบแต่ละชนิด และเปรียบเทียบกับซาร์ที่ได้จากชีวมวลจริง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

กัญจนา บุญญเกียรติ . เชื้อเพลิงและการเผาไหม้ .กรุงเทพฯ:สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย , 2544.

ชูศักดิ์ โภคะนุทรานนท์. การคาร์บอนไนซ์แกลบในฟลูอิดซ์เบด วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2536.

พัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, กรม. การศึกษาและประเมินศักยภาพแหล่งชีวมวล. กระทรวงพลังงาน, 2548.

พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน, กรม. รายงานพลังงานของประเทศไทย. กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม, 2544.

สมพร บรรลือศรีเรือง, แก๊สพีเคชันของถ่านชาร์ที่ล้างสารอินทรีย์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไลคาร์บอนเนต, วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2537.

อริวรรณ เลิศสกุลบรรลือ, การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากแอกทิเวตเต็ดสลัดจ์ด้วยกระบวนการเคมีความร้อน. วิทยานิพนธ์ ปริญญาามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2544.

เอกสิทธิ์ สกุกการคำ, ผลของแร่ธาตุต่อแก๊สพีเคชันร่วมของถ่านหินและชีวมวล. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2549.

ภาษาอังกฤษ

Available from : Cellulose. <http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/547cellulose.html>

Available from : Plant Nutrients. <http://www.agr.state.nc.us/cyber/kidswrld/plant/nutrient.htm>

Available from : http://www.engin.umich.edu/dept/che/research/savage/Fernando/Fernando_main.htm

- Antal, Jr. M. J. Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 1-Carbohydrate Pyrolysis. Part 2-Lignocellulose Pyrolysis. Advances in Solar Energy. New York : American Solar Energy Society, 1982.
- Apaydin-Varo, I. E., Putun E., and Putun A. E. Slow pyrolysis of pistachio shell. Fuel. 86 (2007): 1892-1899.
- Blasi, C. D. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. Progress in Energy and Combustion Science. 34 (2008): 47-90.
- Chang-Yang, Y., Xue-song, L., Wei-gang, L., Xue-ming, Y., and Jian-zhong, Y. TG-FTIR on Corn Straw Pyrolysis-influence of Minerals. Chemical research Chinese university. 22 (2006): 524-532.
- Chen, H., Xin, F., Wang, X., Yang, H., and Wang, J. Novel pretreatments for peanut shell pyrolysis. The 6th Korea-China Workshop on Clean Energy Technology, University of Science & Technology, China. (2000)
- Demirbas, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. Energy Conversion and Management. 42 (2001): 1357-1378.
- Elliott, M. A. Chemistry of Coal Utilization. Second supplement volume: John Wiley & Sons Inc, 1981, 727-753.
- Fahmi, R., Bridgwater, A. V., Darvell, L. I., Jones, J. M., Yates, N., Thain, S., and Donnison, I. S. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of *Lolium* and *Festuca* grasses, switchgrass and willow. Fuel. 86 (2007): 1560-1569.
- Gani, A., and Naruse, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. Renewable Energy. 32 (2007): 649-661.
- Hosoya, T., Kawamoto H., and Saka, H. Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 88 (2007): 118-125.
- Jensen, P. A., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K., and Sander, B. Experimental Investigation of the Transformation and Release to Gas Phase of Potassium and Chlorine during Straw Pyrolysis. Energy and Fuel. 14 (2000): 1280-1285.
- Kawser, M., Jamil, K. Preparation and characterization of solid waste for pyrolysis. Engineering Transactions (Group A). 3 (2000): 156-162.
- Keown, D. M., Favas, G., Hayashi, J., and Li C. Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass: differences between sugar cane bagasse and cane trash. Bioresource Technology. 96 (2005): 1570-1577.

- Knudsen, J. N., Jensen, P. A., and Dam-Johansen, K. Transformation and Release to the Gas Phase of Cl, K, and S during Combustion of Annual Biomass. Energy and Fuel. 18 (2004): 1385-1390.
- Langanbach, J. R., and Bauer, F. Fuel and Chemical pyrolysis. Industrial and laboratory Pyrolysis, Washington, D.C.: American Chemical Society, 1976, 156-162.
- Liu, Q., Hua, H., Zhou, Q., Zhu, S., and Chen, G. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis, Fuel 83 (2004) 713–718.
- Maniatis, K., and Buekens, A. Fast Pyrolysis of biomass. Research in thermochemical biomass conversion. Great Britain: Elsevier Science. 1988, 179-189.
- Miura, K. A new and simple method to estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model energy model from three sets of experimental data. Energy and Fuel. 9 (1995): 302-307.
- Muller-Hagedorn, M., Bockhorn, H., Krebs, L., and Muller, U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 68-69 (2003): 231-249.
- Nowalowski, D., Jone, J. M., Brydson, M. D., and Ross, A. B. Potassium catalysis in the pyrolysis behavior of short rotation willow coppice. Fuel. 86 (2007): 2389-2402.
- Pan, W., and Richards, G. N. Influence of metal ions on volatile products of pyrolysis of wood. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 16 (1989): 117-126.
- Probstein and Hicks, Synthetic Fuel, McGraw Hill Inc., 1982.
- Putun, A. E. et al. Fixed-bed Pyrolysis and hydrolysis of sunflower bagasse : product yields and compositions. Fuel Processing Technology. 46 (1996): 49-62.
- Overend, P. Thermochemical conversion of biomass. Renewable Energy Sources Charged with Energy from the Sun and Originated from Earth-Moon Interaction, [Ed. Evald E. Shpilrain], Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). 2004.
- Raveendran, K., Ganesh, A., and Khilart, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. Fuel. 74 (1995): 1812-1822.
- Rowell, R. M., and LeVan-Green, S. L. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. CRC Press LLC: 2005.
- Rustamov, V. R., Kerimov, V. K., Schachbazov, Sh. J., Kerimov, M. K., and Rustamova, L. V. Mechanism and main regularities of the alkaline pyrolysis of wood. Energy Conversion and Management. 43 (2002): 1901-1910.

- Seebaber, V., Petek, J., and Staudinger, G. Effect of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetic by Thermalgravimetric analysis. Fuel Processing Technology. 76 (1997): 1277-1282.
- Shafizadah, F., and Sekiguchi, Y. Oxidation of chars during smoldering combustion of cellulosic materials. Combustion and Flame. 55 (1984), 171-179
- Sohoya, T., Kawamoto, H., and Saka, S. Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interaction in wood pyrolysis at gasification temperature. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 80 (2007): 118-125.
- Szabo, P., Varhegyi, G., Till, F., and Faix, O. Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 36 (1996): 179-190.
- Vamvuka, D., Kakaras E., Kastanakia, E. and Grammelis, P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite, Fuel. 82 (2003) 1949–1960.
- Vamvuka, D., Troulinos, S., and Kastanaki, E. The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials. Fuel. 85 (2006) 1763–1771.
- Xianwen, D., Yin, X., Wu, C., Zhang, W., and Chen, Y. Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor. Energy. 26 (2001): 385-399.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., and Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel. 86 (2007): 1781-1788.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D. H., and Liang, D. T. Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes. Combustion and Flame. 146 (2006): 605-611.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D.H., and Liang, D. T. In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. Energy and Fuels. 20 (2006): 388-393.
- Xu, F., Liu, C. F., Geng, Z. C., Sun, J. X., Sun, R. C., Hie, B. H., Lin, L., Wu, S. B., and Je, J. Characterisation of degraded organosolv hemicellulose from wheat straw. Polymer Degradation and Stability. 91 (2006): 1880-1886.
- Worasuwanarak, N., Sonobe, T., and Tahthapanichakoon, W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 78 (2007): 265-271.

Zanzi, R., Sjostrom, K., and Bjornbom, E. Rapid high temperature pyrolysis of biomass in free fall reactor. Fuel. 75 (1996): 525-550.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของเชื้อเพลิง

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis): ASTM D3172

1.1 เถ้า (Ash): ASTM D3174

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝาน
- 2) ชั่งน้ำหนักตัวอย่างแห้งใส่ครุชชีเบล ประมาณ 1 กรัม
- 3) นำไปเผาบนตะเกียงเบนเซนจนควันระเหยหมด
- 4) ใส่ครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา ประมาณ 2 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักคงที่
- 5) นำครุชชีเบลออกจากเตาเผาวางทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักพร้อมบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$A = 100(W_3 - W_4) / W$$

- เมื่อ A = ร้อยละของเถ้า
- W_3 = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝานที่มีเถ้า (กรัม)
- W_4 = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาน (กรัม)
- W = น้ำหนักของตัวอย่างแห้ง (กรัม)

1.2 ปริมาณสารระเหย (Volatile Matter): ASTM D3175

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝาน บันทึกผล

- 2) ชั่งตัวอย่างแห้งใส่ในครุชชีเบลประมาณ 1 กรัม แล้วปิดฝาให้เรียบร้อย
- 3) นำไปให้ความร้อนโดยอยู่เหนือปากเตาเผา (Tubular Furnace) อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 4) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่บริเวณปากเตา ที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 5) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่กึ่งกลางเตา อุณหภูมิประมาณ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
- 6) นำครุชชีเบลออกมาทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งและบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$V = [100(W_5 - W_6) / W] - M$$

เมื่อ	V	=	ร้อยละของสารระเหย
	W_3	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)
	W_4	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)
	W	=	น้ำหนักของตัวอย่างแห้ง (กรัม)
	M	=	ร้อยละของความชื้น

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = 100 - A - V$$

ภาคผนวก ข

การเตรียมสารเคมีสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของซีวมวล

1. สารละลาย Neutral Detergent

1.1 ชั่ง Disodium ethylene diamine tetraacetate (EDTA) 16.18 กรัม และ Sodiumborate decahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 6.81 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ เติมน้ำกลั่นลงไปพอประมาณ นำไปต้มจนละลายหมด

1.2 ละลาย Sodium lauryl sulphate 30 กรัม ในน้ำ แล้วเติม 2-Ethoxyethanol (Ethylene glycol monoethyl ether) 10 มิลลิลิตร

1.3 นำสารละลายในข้อ 1.1 มาผสมกับสารละลายในข้อ 1.2

1.4 ชั่ง Disodium hydrogen phosphate anhydrous (Na_2HPO_4) 4.56 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ เติมน้ำกลั่นลงไปพอประมาณ แล้วนำไปต้มจนละลายหมด นำไปต้มกับสารละลายผสมที่ได้ในข้อ 1.3 จากนั้นปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร ด้วยน้ำกลั่น และปรับ pH ให้อยู่ในช่วง 6.9 - 7.1

2. สารละลาย Acid Detergent

ละลาย Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) 20 กรัม ในกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 1 N แล้วปรับปริมาตรด้วยกรดนี้ให้ได้ 1 ลิตร

3. สารละลาย Saturated potassium permanganate

ละลาย Potassium permanganate (KMnO_4) 50 กรัม และ Silver sulphate (Ag_2SO_4) 0.05 กรัม ในน้ำกลั่น แล้วปรับปริมาตรเป็น 1 ลิตร เก็บสารละลายนี้ในขวดแก้วสีชา อย่าให้โดนแสงแดด

4. สารละลาย Lignin buffer

ละลาย Ferric nitrate nanohydrate [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 6 กรัม และ Silver nitrate (AgNO_3) 0.15 กรัม ในน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร เติมน้ำ Acetic acid glacial 500 มิลลิลิตร เติมน้ำ Potassium acetate 5 กรัม และเติมน้ำ Tertiary butyl alcohol 400 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน

5. สารละลาย Combined permanganate

ผสมสารละลาย Saturated potassium permanganate กับ สารละลาย Lignin buffer ในอัตราส่วน 2:1 (ปริมาตรต่อปริมาตร) เก็บสารละลายนี้ในขวดสีชา แฉในตู้เย็นไม่ให้ถูกแสงแดด ถ้าสารละลายเปลี่ยนเป็นสีแดงแล้วจะไม่สามารถนำมาใช้ได้

6. สารละลาย Demineralizing

ละลาย Oxalic acid dihydrate 50 กรัม ในน้ำกลั่นปริมาตร 700 มิลลิลิตร จากนั้นเติมน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตร และ Hydrochloric acid (HCl) 50 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากัน

7. สารละลาย 80 % Ethanol

ผสม 95 % Ethanol 843 มิลลิลิตร กับน้ำกลั่น 157 มิลลิลิตร แล้วเขย่าให้เข้ากัน



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

การหาปริมาณองค์ประกอบของชีวมวลพืช

1. การวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของชีวมวลพืช (Goering and Van Soest, 1970)

1.1 การสกัดด้วยสารละลาย Neutral detergent

(1) นำ Sintered glass crucible เบอร์ 1 ขนาด 50 มิลลิลิตร ไปอบในตู้อบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำมาใส่ในหม้อดูดความชื้น (desiccator) ทิ้งให้เย็นแล้วชั่ง น้ำหนัก

(2) ชั่งตัวอย่างที่แห้งและบดละเอียดขนาด 20-30 mesh หรือ 1 มิลลิลิตร ประมาณ 1 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ทรงสูงขนาด 600 มิลลิลิตร

(3) เติมสารละลาย Neutral detergent 100 มิลลิลิตร Sodium sulfite 0.5 กรัม และDecahydronaphthalene 2 มิลลิลิตร นำไป reflux เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยนับตั้งแต่เริ่มเดือด

(4) ถ่ายส่วนผสมที่ reflux เสร็จแล้วลงใน Sintered glass crucible ที่วางอยู่บนชุดกรอง ล้างตัวอย่างใน crucible ด้วยน้ำร้อน (90-100 องศาเซลเซียส) 3-4 ครั้ง แล้วล้างด้วย Acetone 2 ครั้ง ดูดสารละลายออกด้วยเครื่อง vacuum pump จนแห้ง จากนั้นนำ crucible ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

(5) นำ crucible ออกมาทิ้งให้เย็นใน desiccator แล้วชั่งน้ำหนัก น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นคือปริมาณ Neutral detergent fiber (NDF)

วิธีคำนวณ

$$\% \text{ NDF} = \frac{[\text{น้ำหนัก crucible} + \text{น้ำหนัก NDF}] - \text{น้ำหนัก crucible}}{\text{น้ำหนักตัวอย่างพืช}} \times 100$$

1.2 การสกัดด้วยสารละลาย Acid detergent

(1) นำตัวอย่างพืชที่ผ่านการสกัดด้วย Neutral detergent มาถ่ายใส่ในบีกเกอร์เพื่อทำการ Reflux ด้วย acid detergent โดยเติม Acid detergent 10 มิลลิลิตร และ Decahydronaphthalene 2 มิลลิลิตร เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นับเวลาตั้งแต่เริ่มเดือด

(2) กรองตัวอย่างพืชใน crucible โบริเดียม เพื่อลดการสูญเสียตัวอย่างให้น้อยที่สุด แล้วล้างด้วยน้ำร้อน (90-100 องศาเซลเซียส) 3-4 ครั้ง แล้วล้างด้วย 80% Ethanol 2 ครั้ง

(3) นำ crucible ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาปล่อยให้เย็นใน desiccator แล้วชั่งน้ำหนัก น้ำหนักที่ได้คือ น้ำหนักของ Acid detergent fiber (ADF) น้ำหนักที่แตกต่างระหว่าง NDF และ ADF คือ น้ำหนักของเฮมิเซลลูโลส

วิธีคำนวณ

$$\% \text{ ADF} = \frac{[(\text{น้ำหนัก crucible} + \text{น้ำหนัก ADF}) - \text{น้ำหนัก crucible}] \times 100}{\text{น้ำหนักตัวอย่างพืช}}$$

$$\% \text{ Hemicellulose} = \% \text{ NDF} - \% \text{ ADF}$$

1.3 การวิเคราะห์หา Permanganate lignin (PML)

(1) เติมสารละลาย Combined permanganate 25 มิลลิลิตร ลงใน crucible ที่มีตัวอย่างซึ่งผ่านการสกัดด้วย Acid detergent แล้ว แช่ crucible ลงในภาชนะที่มีน้ำเย็นสูง ประมาณ 2 เซนติเมตร คนด้วยแท่งแก้วเพื่อไม่ให้ตัวอย่างจับเป็นก้อน ทิ้งไว้ 45 นาที โดยคนเป็นบางครั้ง จากนั้นดูดสารละลายออกให้หมดโดยใช้ vacuum pump

(2) เติมสารละลาย Combined permanganate 25 มิลลิลิตร ลงใน crucible อีกครั้ง ทิ้งไว้ 45 นาที แล้วดูดสารละลายออกให้หมดโดยใช้ vacuum pump

(3) เติมสารละลาย Demineralizing ลงใน crucible แต่ละถ้วย แช่ไว้ 5 นาที แล้วดูดสารละลายออกโดยใช้ vacuum pump ทำซ้ำจนตัวอย่างพืชเป็นสีขาวภายในเวลา 20 นาที จากนั้นล้างด้วย 80 % Ethanol และ acetone แล้วดูดให้แห้งโดยใช้ vacuum pump

(4) นำ crucible ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาปล่อยให้เย็นใน desiccator แล้วชั่งน้ำหนัก น้ำหนักที่แตกต่างกันระหว่าง Acid detergent fiber (ADF) และน้ำหนักตัวอย่างพืชที่ผ่านการสกัดลิกนินออก คือ น้ำหนักของลิกนิน

วิธีคำนวณ

$$\% \text{ Lignin} = \frac{(A - B) \times 100}{C}$$

โดยที่ A = น้ำหนัก crucible + น้ำหนัก ADF

B = น้ำหนัก crucible + น้ำหนักตัวอย่างพืชที่ผ่านการสกัดลิกนินออก

C = น้ำหนักตัวอย่างพืช

1.4 การวิเคราะห์หาปริมาณเซลลูโลสด้วยการเผาเถ้า

นำ crucible ที่มีตัวอย่างพืชซึ่งผ่านการสกัดลิกนินออกแล้วในข้อ 1.3 ไปเผาในเครื่องเผาเถ้า ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำออกมาปล่อยให้เย็นใน desiccator แล้วชั่งน้ำหนัก น้ำหนักที่แตกต่างกันระหว่าง น้ำหนักพืชหลังการสกัดลิกนินออก และ น้ำหนักหลังการเผาเถ้า คือ น้ำหนักเซลลูโลส ส่วนน้ำหนักเถ้าก็คือ ผลต่างระหว่างน้ำหนักหลังการเผาเถ้าและน้ำหนัก crucible

วิธีคำนวณ

$$\% \text{ Cellulose} = \frac{(B - D) \times 100}{C}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ต้นฉบับไม่มีหน้านี้
NO THIS PAGE IN ORIGINAL

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ง1 ปริมาณของNDF เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในตัวอย่างชีวมวล

ชนิดชีวมวล	องค์ประกอบในชีวมวล	ครั้งที่ 1 (%)	ครั้งที่ 2 (%)	ครั้งที่ 3 (%)	เฉลี่ย	%Error
แกลบ	NDF	0.43	3.10	2.59	2.04	±1.16
	cellulose	71.91	68.62	68.75	69.76	±1.52
	hemicellulose	11.77	13.21	12.67	12.55	±0.59
	lignin	14.40	13.00	14.30	13.90	±0.64
แกลบที่ผ่านการชะแร่ธาตุ	NDF	11.28	10.52	10.69	10.82	±0.33
	cellulose	44.60	45.27	45.42	45.10	±0.36
	hemicellulose	14.64	15.73	14.74	15.00	±0.49
	lignin	25.82	25.99	26.21	26.01	±0.16

หมายเหตุ การหา %Error คำนวณดังตัวอย่างที่ ๑1

ตัวอย่าง ๑1 ปริมาณ NDF เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ของแกลบที่ไม่ผ่านการชะแร่ธาตุและผ่านการชะแร่ธาตุ

- แกลบที่ไม่ผ่านการชะแร่ธาตุ

$$\begin{aligned}\%error \text{ NDF} &= \sqrt{(0.43 - 2.04)^2 + (3.10 - 2.04)^2 + (2.59 - 2.04)^2} / 3 \\ &= \pm 1.16\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\%error \text{ เซลลูโลส} &= \sqrt{(71.91 - 69.76)^2 + (68.62 - 68.75)^2 + (68.75 - 69.76)^2} / 3 \\ &= \pm 1.52\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\%error \text{ เฮมิเซลลูโลส} &= \sqrt{(11.77 - 12.55)^2 + (13.21 - 12.55)^2 + (12.67 - 12.55)^2} / 3 \\ &= \pm 0.59\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\%error \text{ ลิกนิน} &= \sqrt{(14.40 - 13.90)^2 + (13.00 - 13.90)^2 + (14.30 - 13.90)^2} / 3 \\ &= \pm 0.64\end{aligned}$$

- แกลบที่ผ่านการชะแฉ่ธาตุ

$$\begin{aligned} \%error \text{ NDF} &= \sqrt{(11.28 - 10.82)^2 + (10.52 - 10.82)^2 + (10.69 - 10.82)^2} / 3 \\ &= \pm 0.33 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%error \text{ เซลลูโลส} &= \sqrt{(44.60 - 45.10)^2 + (45.27 - 45.10)^2 + (45.42 - 45.10)^2} / 3 \\ &= \pm 0.36 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%error \text{ เฮมิเซลลูโลส} &= \sqrt{(14.64 - 15.00)^2 + (15.73 - 15.00)^2 + (14.74 - 15.00)^2} / 3 \\ &= \pm 0.49 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%error \text{ ลิกนิน} &= \sqrt{(25.82 - 26.01)^2 + (25.99 - 26.01)^2 + (25.21 - 25.01)^2} / 3 \\ &= \pm 0.16 \end{aligned}$$



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวจุฑาภรณ์ สิงห์สุ่ถ้ำ เกิดวันที่ 26 ธันวาคม พ.ศ. 2525 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปีการศึกษา 2547 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2548



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย