



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การคาร์บอนไนเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง

โดย ดร. นคร วรสุวรรณรักษ์ และคณะ

เมษายน 2549

สัญญาเลขที่ MRG4780123

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การคาร์บอนไนเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง
Carbonization of biomass in Hot Compressed Water

คณะผู้วิจัย

1.ดร. นคร วรสุวรรณรักษ์

2. ศ.ดร. วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล

สังกัด

บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ
สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

การศึกษานี้เป็นการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลในบรรยากาศปกติ และการคาร์บอนในเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง การศึกษาไพโรไลซิสในบรรยากาศปกติมุ่งเน้นไปที่การศึกษาพฤติกรรม การเกิดแก๊สระหว่างไพโรไลซิสชีวมวล โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์แบบ TG-MS และชีวมวลที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ ฟางข้าว แกลบ และชังข้าวโพด โดยพบว่า การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและอัตราการเกิดแก๊สระหว่างไพโรไลซิสมีความแตกต่างกันอย่างมากระหว่างชีวมวลแต่ละชนิด นอกจากนี้ยังพบว่า H_2O เป็นผลิตภัณฑ์หลักในแก๊สผลิตภัณฑ์ของชีวมวลทุกชนิดที่ทำการศึกษา และพบว่าความแตกต่างของอัตราการเกิดแก๊สระหว่างไพโรไลซิสเนื่องมาจากความแตกต่างของปริมาณเอมีเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินในชีวมวล ปฏิสัมพันธ์ระหว่างลิกนินและเซลลูโลสระหว่างไพโรไลซิสส่งผลให้เกิดทาร์น้อยลงแต่เกิดถ่านชาร์มากขึ้น จากข้อมูลอัตราการเกิดแก๊สและการวิเคราะห์แบบ FTIR สามารถสรุปได้ว่าการเกิดทาร์ที่น้อยลงเป็นผลมาจากปฏิกิริยา cross-linking ระหว่างลิกนินและเซลลูโลสในชีวมวลเกิดเป็น H_2O และหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ ระหว่างไพโรไลซิส

การคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูง ศึกษาโดยใช้ small bomb reactor และชีวมวลที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ ชังข้าวโพด โดยการคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 300 - 350 °C และความดัน 10-18 MPa เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำการเก็บส่วนที่เป็นของแข็ง หรือถ่านชังข้าวโพด เพื่อนำไปทำการวิเคราะห์อิทธิพลของกระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงที่มีผลต่อสมบัติทางเคมีของถ่านชังข้าวโพด จากการทดลองพบว่า ผลผลิตของถ่านชังข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงที่อุณหภูมิ 350 °C และความดัน 10 MPa เป็นเวลา 30 นาที มีค่า 44.7 % ในขณะที่ผลผลิตของถ่านชังข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนในเซชันในบรรยากาศในโตรเจนที่ความดันปกติที่อุณหภูมิ 350 °C มีค่า 36.4 % และจากข้อมูลการวิเคราะห์ธาตุของถ่านชังข้าวโพด พบว่าหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนของชังข้าวโพดจะสลายตัวระหว่างกระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูง เป็นผลให้ค่าความร้อนของถ่านชังข้าวโพดมีค่าสูงกว่าชังข้าวโพด 1.8 เท่า นอกจากนี้กระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงมีผลต่อพฤติกรรมไพโรไลซิสและการเผาไหม้ของถ่านชังข้าวโพดเป็นอย่างมากด้วย

Abstract

This work has studied the pyrolysis behaviors of biomass in atmospheric pressure and the carbonization of biomass in hot compressed water. The pyrolysis behaviors of biomass have been investigated with the TG-MS technique, while paying close attention to the gas formation during the pyrolysis. The biomass samples used in this study were rice straw, rice husk, and corncob. The weight decreasing profiles and the gas formation rates were significantly different among the samples although their elemental compositions were almost the same. It was found that H_2O is the main gas component formed for all the samples. The differences in the gas formation rates were found to be due to their differences in the composition of hemicellulose, cellulose, and lignin. There were significant interactions between cellulose and lignin during the pyrolysis. The interactions between cellulose and lignin during the pyrolysis contributed to a decrease in tar yields but an increase in char yields. From the gas formation data and FTIR analyses of the chars, it may be concluded that the suppression of tar formation during the pyrolysis of biomass was brought about by the cross-linking reactions between lignin and cellulose to form H_2O and ester groups during the pyrolysis.

Carbonization of biomass (corncob) in hot compressed water was performed using a small bomb reactor at temperature $300 - 350^{\circ}C$ and pressure $10 - 18$ MPa for 30 min. Then, the solid product or biochar was subjected to various analyses in order to investigate the effects of the carbonization in hot compressed water on the characteristics of the biochar. It was found that the yield of biochar carbonized in hot compressed water at $350^{\circ}C$ and pressure of 10 MPa for 30 min was 44.7%, whereas the yield of biochar carbonized in nitrogen atmosphere at $350^{\circ}C$ is 36.4%. Based on the information obtained from the elemental analyses of the biochar, it was found that the oxygen functional groups in the corncob were selectively decomposed during the carbonization in hot compressed water. The heating values calculated from the elemental analyses of the biochar carbonized in hot compressed water were 1.8 times larger than that of the raw corncob. The pyrolysis and combustion behaviors of the biochar were found to be affected significantly by the carbonization in hot compressed water.

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย): การคาร์บอนไนเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง

(ภาษาอังกฤษ): Carbonization of Biomass in Hot Compressed Water

ชื่อหัวหน้าโครงการ (ภาษาไทย): นายนคร วรสุวรรณรักษ์

(ภาษาอังกฤษ): Mr. Nakorn Worasuwanarak

(ตำแหน่งทางวิชาการ): อาจารย์

ระยะเวลาดำเนินงาน : 2 ปี

เวลาทำงานวิจัยในโครงการประมาณสัปดาห์ละ 17.5 ชั่วโมง

สถานที่ติดต่อ :

ที่ทำงาน บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

91 ถ. ประชาอุทิศ บางมด ทุ่งครุ กรุงเทพฯ 10140

โทรศัพท์ 02-872-9014 ต่อ 4150

โทรสาร 02-872-6978

e-mail nakorn_w@jgsee.kmutt.ac.th

ชื่อนักวิจัยที่ปรึกษา (ภาษาไทย): นายวิวัฒน์ ตันทะพานิชกุล

(ภาษาอังกฤษ): Mr. Wiwut Tanthapanichakoon

(ตำแหน่งทางวิชาการ): ศาสตราจารย์

สถานที่ติดต่อ :

ที่ทำงาน ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

โทรศัพท์ 02-564-7123

โทรสาร 02-564-7000 ต่อ 1585

e-mail wiwut@nanotec.or.th

ชื่ออธิการบดี หรือผู้รับมอบอำนาจให้ลงนามแทนอธิการบดี

นายกฤษฎพงศ์ กิริติกร

เนื้อหางานวิจัย

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการคาร์บอนในเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง โดยเริ่มจากการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของชีวมวล และการวิเคราะห์แบบ Proximate ของชีวมวล 6 ชนิด ได้แก่ ฟางข้าว แกลบ ชานอ้อย กะลามะพร้าว กะลาปาล์ม และซังข้าวโพด โดยผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุและการวิเคราะห์แบบ Proximate ของชีวมวลดังกล่าวแสดงอยู่ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ และการวิเคราะห์ Proximate ของตัวอย่างชีวมวล

Samples	Ultimate Analyses [wt %, daf.]				Proximate Analyses [wt%, db.]		
	C	H	N	O(diff.)	Volatile matter	Fixed carbon	Ash
ฟางข้าว	44.2	6.2	0.8	48.8	71.6	14.5	13.9
แกลบ	47.4	6.7	0.8	45.1	68.9	11.1	20.0
ชานอ้อย	44.2	6.2	0.2	49.3	86.4	13.4	0.2
กะลามะพร้าว	50.5	5.9	0.1	43.4	78.6	21.4	0.0
กะลาปาล์ม	56.4	6.8	0.2	36.6	77.5	18.5	4.0
ซังข้าวโพด	45.5	6.2	1.3	47.0	82.2	16.9	0.9

จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าแกลบมีปริมาณต่ำสุดถึง 20.0 % ในขณะที่ชานอ้อยมีปริมาณต่ำเพียง 0.2 % และกะลามะพร้าวไม่มีปริมาณต่ำเลย ในส่วนของปริมาณสารระเหยพบว่าชานอ้อยมีค่าสูงสุดถึง 86.4 % ในขณะที่แกลบมีปริมาณสารระเหย 68.9 % ในส่วนขององค์ประกอบธาตุของชีวมวลพบว่ากะลาปาล์มมีปริมาณคาร์บอนสูงสุด 56.4 % ฟางข้าวมีปริมาณคาร์บอนต่ำสุดคือ 44.2 % และเป็นที่น่าสนใจว่าตัวอย่างชีวมวลทุกชนิดมีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูงคืออยู่ในช่วง 36.6 – 49.3 %

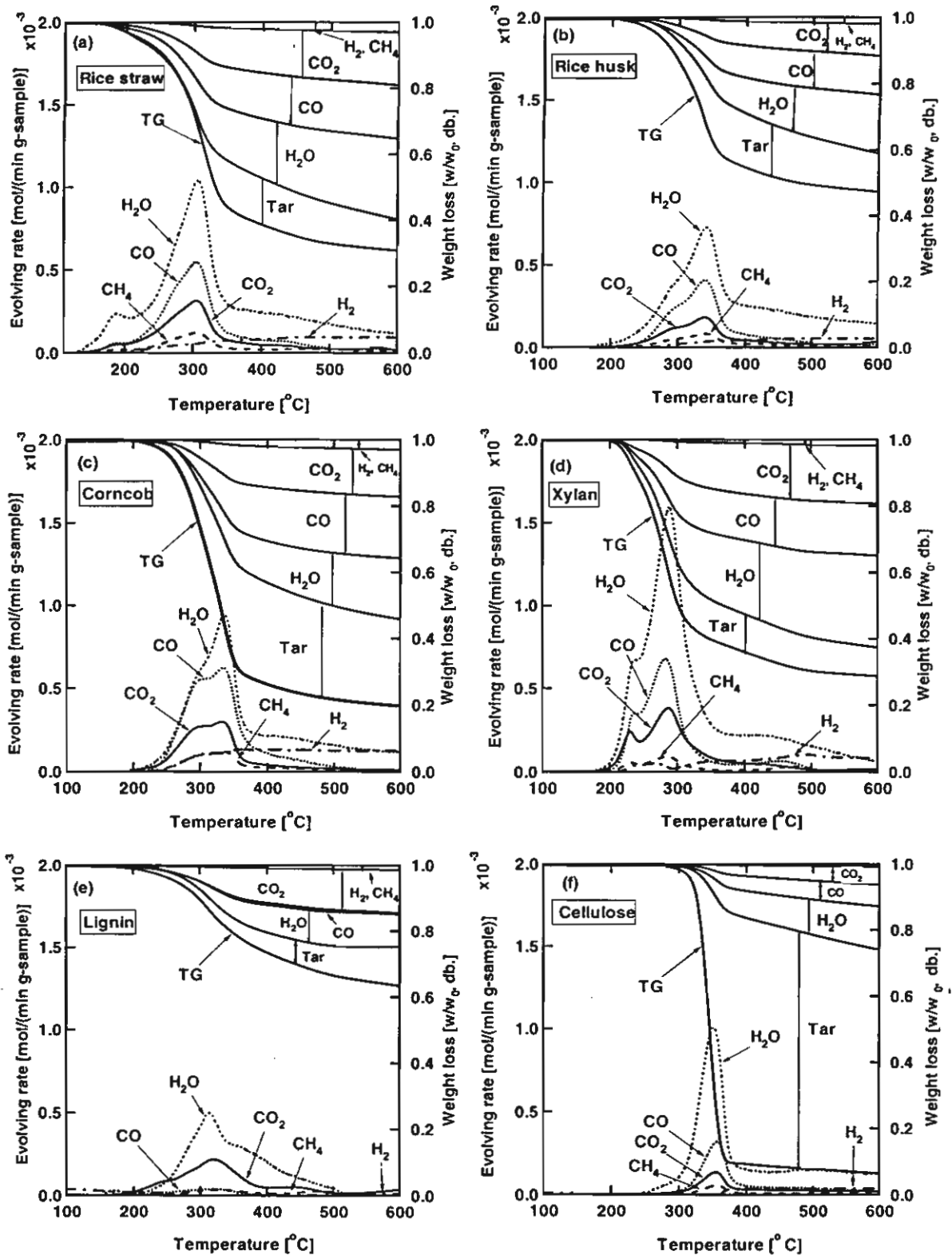
จากนั้นคณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลในบรรยากาศปกติ และการคาร์บอนในเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง ดังต่อไปนี้

1. การศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลโดยเทคนิค TG-MS

คณะผู้วิจัยได้เลือกตัวอย่างชีวมวลที่มีปริมาณสารระเหยและปริมาณต่ำที่แตกต่างกัน 3 ตัวอย่าง คือ ฟางข้าว แกลบ และซังข้าวโพด มาทำการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสอย่างละเอียด โดยใช้เทคนิค TG-MS (Thermogravimetric-Mass Spectrometry) โดยผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

1.1 การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักและอัตราการเกิดแก๊สระหว่างการไพโรไลซิสชีวมวล

รูปที่ 1 แสดงการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักและอัตราการเกิดแก๊สระหว่างการไพโรไลซิสของ (a) ฟางข้าว (b) แกลบ (c) ซังข้าวโพด (d) ไซเลน (e) ลิกนิน และ (f) เซลลูโลส นอกจากนี้ยังได้แสดงการกระจายของผลผลิตของผลิตภัณฑ์ระหว่างการไพโรไลซิสในรูปที่ 1 ด้วย ปริมาณสารคำนวณจากผลต่างระหว่างน้ำหนักของชีวมวลและผลรวมของปริมาณแก๊ส H_2 , H_2O , CH_4 , CO และ CO_2 ที่เกิดขึ้น จากผลการ



รูปที่ 1 การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักและอัตราการเกิดแก๊สระหว่างการไพโรไลซิสของ (a) ฟางข้าว (b) แกลบ (c) ชังข้าวโพด (d) ไซแลน (e) ลิกนิน และ (f) เซลลูโลส

ทดลองพบว่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของชีวมวลแต่ละชนิดระหว่างการไพโรไลซิสแตกต่างกันอย่างมาก โดยน้ำหนักของฟางข้าวเริ่มลดลงที่อุณหภูมิ 150 °C ในขณะที่น้ำหนักของแกลบและซังข้าวโพดเริ่มลดลงที่อุณหภูมิสูงกว่า 200 °C โดยพบว่าน้ำหนักของชีวมวลทุกชนิดจะลดลงอย่างมากในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 250 °C – 350 °C หลังจากนั้นน้ำหนักของชีวมวลจะค่อย ๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วงระหว่าง 400 °C - 600 °C โดยผลผลิตของถ่านชาร์ที่อุณหภูมิ 600 °C ของฟางข้าวมีค่าเท่ากับ 30 % ในขณะที่ผลผลิตของถ่านชาร์ของแกลบและซังข้าวโพดมีค่าเท่ากับ 47 % และ 19 % ตามลำดับ ในขณะที่ผลผลิตของถ่านชาร์ที่อุณหภูมิ 600 °C ของไซแลน ลิกนิน และเซลลูโลส มีค่าเท่ากับ 28 % 63 % และ 7 % ตามลำดับ

สำหรับอัตราการเกิดแก๊สระหว่างการไพโรไลซิสชีวมวล พบว่าแก๊ส CH_4 , H_2O , CO และ CO_2 จะเกิดขึ้นพร้อม ๆ กันในช่วงที่น้ำหนักของชีวมวลลดลงอย่างรวดเร็ว (250 °C – 350 °C) แต่แก๊ส H_2 จะไม่เกิดในช่วงที่น้ำหนักของชีวมวลลดลงอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังพบว่า H_2O เป็นผลิตภัณฑ์หลักในแก๊สผลิตภัณฑ์ของชีวมวลทุกชนิดที่ทำการศึกษา โดยพบว่า H_2O เริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 150 °C สำหรับฟางข้าว และเริ่มเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 200 °C สำหรับแกลบและซังข้าวโพด นอกจากนี้พบว่าเส้นโค้งอัตราการเกิดแก๊ส H_2O สำหรับฟางข้าวมี 2 ยอดพีก ที่อุณหภูมิ 185 °C และ 300 °C แต่ในขณะที่เส้นโค้งอัตราการเกิดแก๊ส H_2O สำหรับแกลบและซังข้าวโพดจะเป็น 2 ยอดพีกที่ซ้อนทับกันที่อุณหภูมิ 300 °C และ 340 °C สำหรับอัตราการเกิดแก๊สของโมเดลคอมปาว์น พบว่า H_2O เป็นผลิตภัณฑ์หลักในแก๊สผลิตภัณฑ์ของทุกตัวอย่างที่ทำการศึกษา โดย H_2O จะเริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 200 °C สำหรับไซแลน แต่ H_2O จะเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 250 °C สำหรับลิกนินและเซลลูโลส นอกจากนี้ยังพบว่าไซแลนและเซลลูโลสผลิต H_2O และทาร์เป็นจำนวนมากที่สุดตามลำดับ

เป็นที่ทราบกันดีทั่วไปว่า ชีวมวลจำพวกลิกโนเซลลูโลสมีองค์ประกอบหลักคือ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน และองค์ประกอบเหล่านี้มีอิทธิพลเป็นอย่างมากต่อปฏิกิริยาไพโรไลซิสชีวมวล ตารางที่ 2 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของชีวมวลฟางข้าว แกลบ และซังข้าวโพด จากตารางที่ 2 พบว่าปริมาณเฮมิเซลลูโลสของฟางข้าวจะมากกว่าปริมาณเฮมิเซลลูโลสของแกลบและซังข้าวโพด ในขณะเดียวกันปริมาณเซลลูโลสของซังข้าวโพดจะมากกว่าปริมาณเซลลูโลสของฟางข้าวและแกลบ ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของชีวมวลและผลของอัตราการเกิดแก๊สระหว่างการไพโรไลซิสชีวมวลในรูปที่ 1 อาจจะสามารถสรุปได้ว่าการลดลงของน้ำหนักของฟางข้าวในช่วงแรก (~150 °C) เป็นผลมาจากการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสซึ่งมีเป็นจำนวนมากในฟางข้าว เกิดเป็น H_2O ระหว่างการไพโรไลซิส

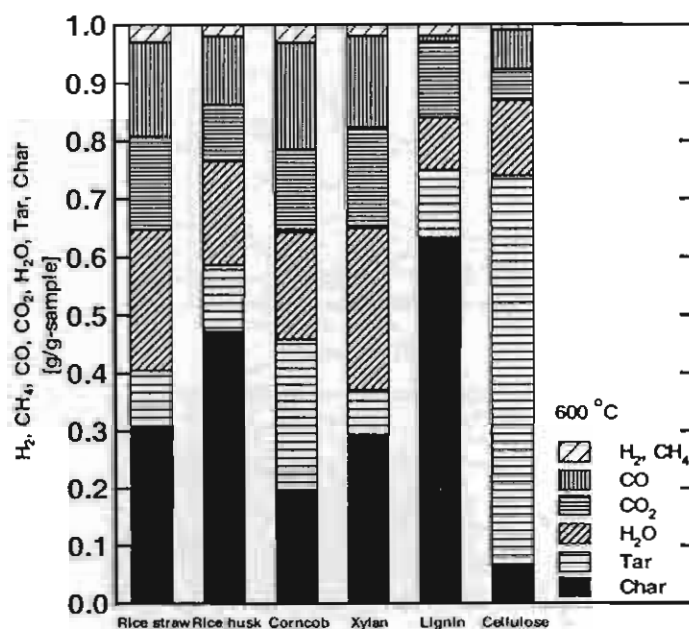
ตารางที่ 2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของฟางข้าว แกลบ และซังข้าวโพด

Sample	Hemicellulose	Cellulose	Lignin	Extractive matter
ฟางข้าว	35.7	32.0	22.3	10.0
แกลบ	28.6	28.6	24.4	18.4
ซังข้าวโพด	31.0	50.5	15.0	3.5

1.2 ปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์ระหว่างการไพโรไลซิสชีวมวล

รูปที่ 2 แสดงปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์ระหว่างการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 600°C สำหรับฟางข้าว แกลบ ชังข้าวโพด ไซแลน ลิกนิน และเซลลูโลส โดยพบว่าตัวอย่างทุกชนิดผลิตแก๊สที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบเป็นจำนวนมาก ได้แก่ แก๊ส CO แก๊ส CO₂ และแก๊ส H₂O ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับปริมาณออกซิเจนที่ค่อนข้างมากในชีวมวล ดังแสดงในตารางที่ 1 ในบรรดาตัวอย่างชีวมวลทั้งหมดที่ทำการศึกษา พบว่าฟางข้าวผลิต H₂O ได้สูงสุด (0.244 g/g-sample) แต่ขณะเดียวกันฟางข้าวก็ผลิตทาร์ได้น้อยที่สุด (0.096 g/g-sample) ในขณะที่แกลบและชังข้าวโพดผลิต H₂O ได้ 0.178 และ 0.184 g/g-sample ตามลำดับ ในบรรดาไมเคิลคอมปาว์ที่ทำการศึกษา พบว่าไซแลนผลิต H₂O ได้สูงสุด (0.280 g/g-sample) แต่ขณะเดียวกันไซแลนก็ผลิตทาร์ได้น้อยที่สุด (0.084 g/g-sample) แต่เซลลูโลสผลิตทาร์ได้มากที่สุดถึง 0.676 g/g-sample จากผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่าปริมาณเอมิเซลลูโลสในชีวมวลยิ่งมาก จะมีแนวโน้มในการได้ผลิตภัณฑ์เป็น H₂O มาก ระหว่างการไพโรไลซิส

แต่จากการผลการทดลองนี้ เป็นที่น่าสังเกตว่าชีวมวลมีพฤติกรรมไพโรไลซิสที่แตกต่างกัน ในขณะที่ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของชีวมวลเหล่านี้มีค่าไม่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 1 แสดงให้เห็นว่าเราไม่สามารถพิจารณาว่าชีวมวลเป็นสารที่มีเนื้อเดียวได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องพิจารณาผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสชีวมวลพร้อมๆ กับการพิจารณาความแตกต่างทางโครงสร้างทางฟิสิกส์ (ได้แก่การกระจายตัวของปริมาณเอมิเซลลูโลส เซลลูโลส ลิกนิน และแร่ธาตุในชีวมวล) และโครงสร้างทางเคมี (ได้แก่หมู่ฟังก์ชัน และพันธะเคมี)

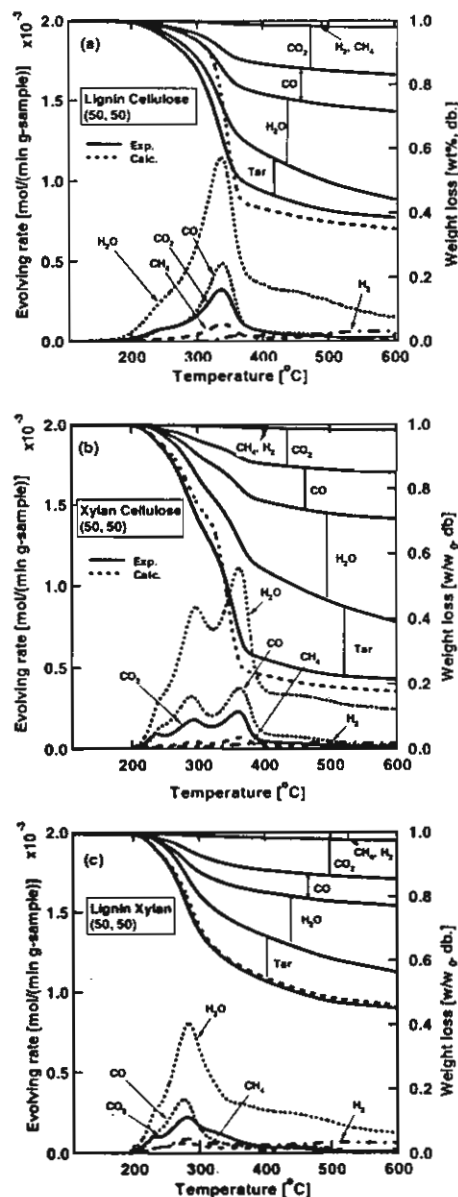


รูปที่ 2 ปริมาณผลผลิตของผลิตภัณฑ์ระหว่างการไพโรไลซิสของฟางข้าว แกลบ ชังข้าวโพด ไซแลน ลิกนิน และเซลลูโลส

1.3 การตรวจสอบผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสของตัวอย่างผสมระหว่างลิกนิน-เซลลูโลส ไชแลน-เซลลูโลส และลิกนิน-ไชแลน

รูปที่ 3 แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก อัตราการเกิดแก๊ส และผลิตภัณฑ์ระหว่างการไพโรไลซิสของตัวอย่างผสมระหว่าง (a) ลิกนิน-เซลลูโลส (b) ไชแลน-เซลลูโลส และ (c) ลิกนิน-ไชแลน ที่อัตราส่วนผสม 50:50 เพื่อที่จะพิสูจน์ปฏิสัมพันธ์ระหว่างลิกนิน-เซลลูโลส ไชแลน-เซลลูโลส และลิกนิน-ไชแลน ระหว่างการไพโรไลซิส จึงทำการคำนวณเส้นโค้ง TG ทางทฤษฎี โดยถ้าไม่มีปฏิสัมพันธ์ระหว่างแต่ละตัวอย่าง เส้นโค้งการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างผสมสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของน้ำหนักของแต่ละสารในตัวอย่างผสมดังความสัมพันธ์ต่อไปนี้

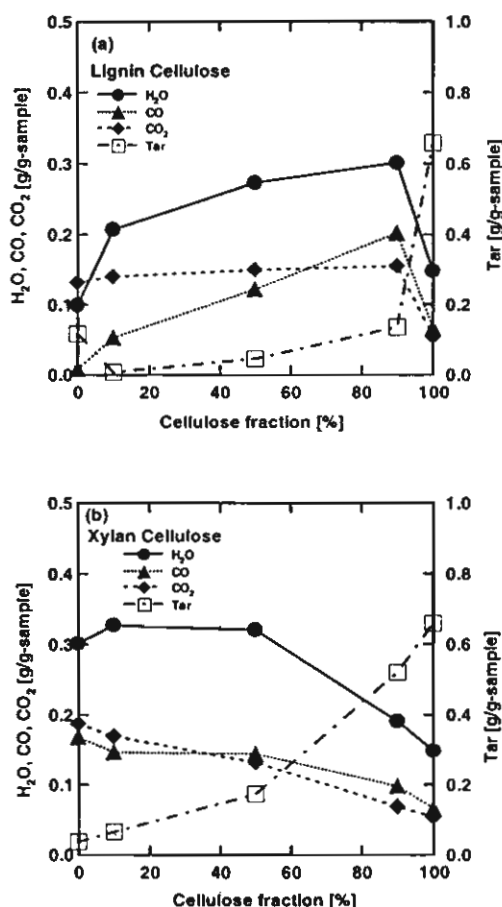
$$Y_{\text{calc.}} = x_c Y_c + x_l Y_l + x_x Y_x \quad (1)$$



รูปที่ 3 การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักและอัตราการเกิดแก๊สระหว่างการไพโรไลซิสของตัวอย่างผสมระหว่าง (a) ลิกนิน-เซลลูโลส (b) ไชแลน-เซลลูโลส และ (c) ลิกนิน-ไชแลน

โดยที่ x_c , x_l และ x_s คืออัตราส่วนของปริมาณเซลลูโลส ลิกนิน และไซแลนในตัวอย่างผสม Y_c , Y_l และ Y_s คือ น้ำหนักของถ่านชาร์ของเซลลูโลส ลิกนิน และไซแลน จากผลการทดลองพบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำเส้นโค้ง TG จากการทดลองลดลงเร็วกว่าเส้นโค้ง TG ทางทฤษฎี แต่ในช่วงอุณหภูมิสูงกลับพบว่าเส้นโค้ง TG จากการทดลองลดลงช้ากว่าเส้นโค้ง TG ทางทฤษฎี และผลผลิตของถ่านชาร์ที่อุณหภูมิ 600°C สำหรับเส้นโค้ง TG จากการทดลองมากกว่าผลผลิตของถ่านชาร์สำหรับเส้นโค้ง TG ทางทฤษฎี สำหรับตัวอย่างผสมระหว่าง ลิกนิน-เซลลูโลส และไซแลน-เซลลูโลส แต่สำหรับตัวอย่างผสมระหว่างลิกนิน-ไซแลน พบว่าไม่มีปฏิสัมพันธ์ ที่เด่นชัดมากนักระหว่างเส้นโค้ง TG จากการทดลองและเส้นโค้ง TG ทางทฤษฎี (รูปที่ 3 (c)) จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่างลิกนิน-เซลลูโลส และไซแลน-เซลลูโลส ระหว่างการไพโรไลซิส นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณทาร์ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 600 °C สำหรับตัวอย่างผสมระหว่างลิกนิน-เซลลูโลส มีปริมาณเพียง 0.056 g/g-sample แต่ปริมาณทาร์ที่คำนวณจากรูปที่ 1 (e) และ 1 (f) มีปริมาณถึง 0.396 g/g-sample ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่างลิกนินและเซลลูโลสระหว่างการไพโรไลซิสส่งผล ถึงการลดลงของปริมาณผลผลิตทาร์

จากรูปที่ 3 จะเห็นได้ว่า H_2O เป็นผลิตภัณฑ์หลักในแก๊สผลิตภัณฑ์ระหว่างการไพโรไลซิสของ ตัวอย่างผสม นอกจากนี้อัตราการเกิด H_2O มีค่าสูงสุดในช่วงอุณหภูมิที่เส้นโค้ง TG จากการทดลอง และเส้น โค้ง TG ทางทฤษฎีตัดกัน ซึ่งผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าความแตกต่างของเส้นโค้ง TG จากการทดลอง และเส้นโค้ง TG ทางทฤษฎี นั้นมีความสัมพันธ์ใกล้ชิดกับอัตราการเกิด H_2O และเพื่อที่จะพิสูจน์ความ

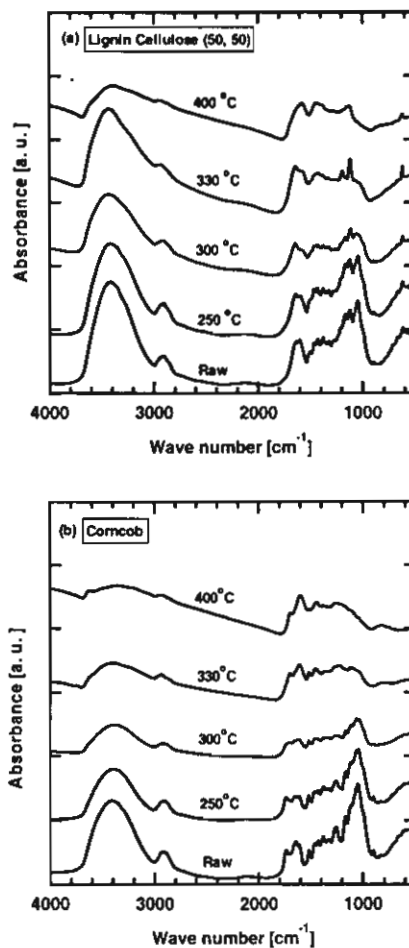


รูปที่ 4 การเปลี่ยนแปลงของผลผลิตของน้ำ แก๊ส CO แก๊ส CO_2 และทาร์ ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 600°C ของ ตัวอย่างผสมระหว่าง (a) ลิกนิน-เซลลูโลส และ (b) ไซแลน-เซลลูโลส

สัมพันธ์นี้ จึงได้ทำการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงผลผลิตของแก๊ส H_2O แก๊ส CO แก๊ส CO_2 และทาร์ ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส $600^\circ C$ กับสัดส่วนเซลลูโลสในตัวอย่างผสมระหว่างลิกนิน-เซลลูโลส และไซแลน-เซลลูโลส ในรูปที่ 4 (a) และ 4 (b) ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าปริมาณของ H_2O ที่เกิดขึ้นจากตัวอย่างผสมมีปริมาณมากกว่าปริมาณของ H_2O ที่เกิดขึ้นจากตัวอย่างที่ไม่ได้ผสม ทั้งตัวอย่างผสมระหว่างลิกนิน-เซลลูโลส และไซแลน-เซลลูโลส แต่ในขณะเดียวกันปริมาณของทาร์ที่เกิดขึ้นจากตัวอย่างผสมมีปริมาณมากกว่าปริมาณของทาร์ที่เกิดขึ้นจากตัวอย่างที่ไม่ได้ผสมทั้งตัวอย่างผสมระหว่างลิกนิน-เซลลูโลส และไซแลน-เซลลูโลส ซึ่งผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าการเกิดทาร์ของตัวอย่างผสมระหว่างลิกนิน-เซลลูโลส และไซแลน-เซลลูโลส ถูกควบคุมให้เกิดน้อยลงด้วยการเกิดเป็น H_2O ระหว่างการไพโรไลซิส ซึ่งพบว่าผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลการทดลองที่รายงานโดย Hasegawa และคณะ

1.4 การตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันระหว่างไพโรไลซิสของตัวอย่างผสมระหว่างลิกนิน-เซลลูโลสและซังข้าวโพด

ในการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันระหว่างการไพโรไลซิสของตัวอย่างผสมระหว่างลิกนิน-เซลลูโลสและซังข้าวโพด จะใช้การวิเคราะห์แบบ FTIR รูปที่ 5 (a) และ 5 (b) แสดง FTIR spectra ($500 - 4,000\text{ cm}^{-1}$) จากผลการทดลองพบว่าปริมาณของหมู่ฟังก์ชัน OH ($3,000 - 3,600\text{ cm}^{-1}$) และหมู่ฟังก์ชันอะลิฟาติก $C-H$ ($2,900 - 3,000\text{ cm}^{-1}$) ลดลงเป็นอย่างมากเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสมากกว่า $300^\circ C$ ในขณะเดียวกันปริมาณของหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ ($1,750 - 1,800\text{ cm}^{-1}$) ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มมากกว่า $250^\circ C$ และหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์จะสลายตัวเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากกว่า $330^\circ C$ จากผลการทดลองเหล่านี้และข้อมูลของอัตราการเกิดแก๊สระหว่างการไพโรไลซิสในรูปที่ 1 สามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสและลิกนินระหว่างการไพโรไลซิสของชีวมวล ผลิต H_2O และหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ นอกจากนี้ยังพบว่าการเกิด H_2O และปฏิกิริยา cross-linking ดังกล่าวส่งผลให้การเกิดทาร์น้อยลง แต่ในขณะเดียวกันผลผลิตของถ่านชาร์ก็เพิ่มมากขึ้น

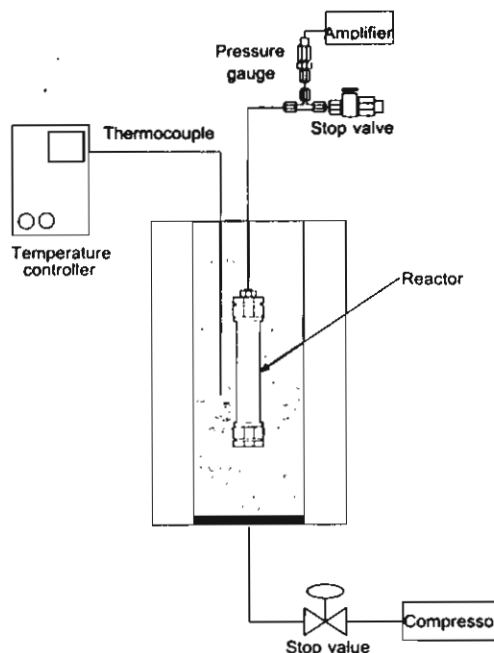


รูปที่ 5 การเปลี่ยนแปลงของ FTIR spectra (500 – 4,000 cm⁻¹) ระหว่างการไพโรไลซิสของ (a) ตัวอย่างผสมระหว่างลิกนิน-เซลลูโลส และ (b) ชังข้าวโพด

2. การศึกษากระบวนการคาร์บอนในเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง

คณะผู้วิจัยได้เลือกตัวอย่างชีวมวลที่มีปริมาณต่ำสุด คือ ชังข้าวโพด ในการศึกษา โดยศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ความดันและเวลาในการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงที่มีต่อผลผลิต (yield) และโครงสร้างของคาร์บอน รวมทั้งคุณลักษณะการเผาไหม้ของคาร์บอน

การทดลองการคาร์บอนในเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง ได้เริ่มจากการออกแบบและจำ้างประกอบเตาเผาแบบฟลูอิดไคซ์เบด ส่วนตัว reactor ได้ออกแบบให้สามารถทนความดันสูงได้โดยใช้อุปกรณ์ของ Swagelok และวัดความดันผ่าน Pressure Transducer ที่ต่อเข้ากับ Amplifier จากอุปกรณ์การทดลองเหล่านี้ เราสามารถที่จะควบคุมอุณหภูมิ และวัดความดันภายในตัว reactor ได้พร้อม ๆ กัน รูปที่ 6 แสดงอุปกรณ์การทดลองที่ใช้ในการคาร์บอนในเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง



รูปที่ 6 อุปกรณ์การทดลองที่ใช้ในการคาร์บอนในเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง

ตัวอย่างที่ใช้ในการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูง ได้แก่ ช้างข้าวโพด โดยเลือกอุณหภูมิ 300 350 และ 400 °C ที่ความดัน 10 -25 MPa เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำการเก็บส่วนที่เป็นของแข็งหรือถ่านชีวมวล เพื่อนำไปหาสัดส่วนผลผลิต (yield) และวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของถ่านชีวมวลที่ได้จากการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงเปรียบเทียบกับคาร์บอนในเซชันที่บรรยากาศปกติ โดยผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

2.1. อิทธิพลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อผลผลิต (yield) ของถ่านชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง

ถ่านช้างข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูง ที่อุณหภูมิ 350 °C ความดัน 10, 15, 18, และ 25 MPa เป็นเวลา 30 นาที แทนด้วยสัญลักษณ์ H₂O-350-10 ต่อด้วยอุณหภูมิ และความดัน ตัวอย่างเช่น H₂O-350-10 หมายถึงถ่านช้างข้าวโพดที่เตรียมในน้ำร้อนความดันสูงที่อุณหภูมิ 350 °C ความดัน 10 MPa และถ่านช้างข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนในเซชันในบรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 350 °C ในบรรยากาศของไนโตรเจน เป็นเวลา 30 นาที แทนด้วยสัญลักษณ์ N₂-350-0.1

ตารางที่ 3 แสดง Proximate analyses และ yield ของถ่านช้างข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงและถ่านช้างข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนในเซชันในบรรยากาศปกติ พบว่า yield ของถ่านช้างข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงมีค่าลดลงเมื่อความดันของน้ำร้อนเพิ่มขึ้น โดย yield ที่อุณหภูมิ 350 °C ลดจาก 44.7 % ที่ความดัน 10 MPa เป็น 38.6 % เมื่อเพิ่มความดันเป็น 18 MPa เมื่อเปรียบเทียบกับ yield ของถ่านช้างข้าวโพดที่เตรียมที่บรรยากาศปกติ พบว่า yield ของถ่านช้างข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงมีค่ามากกว่า yield ของถ่านช้างข้าวโพดที่เตรียมที่บรรยากาศปกติ ซึ่งผลดังกล่าวนี้แสดงให้เห็นว่าการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงสามารถเพิ่ม yield ของถ่านช้างข้าวโพดได้

ตารางที่ 3 Proximate analyses และ yield ของถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมจากการคาร์บอนไนเซชันในน้ำร้อน ความดันสูงเปรียบเทียบกับถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมที่บรรยากาศปกติ

Sample	Proximate analyses [wt%, dry basis]			Yield [wt% dry basis]
	Volatile matter	Fixed carbon	Ash	
N ₂ -300-0.1	59.3	40.7	0.0	49.8
N ₂ -350-0.1	34.6	63.2	2.2	36.4
H ₂ O-300-10	51.7	48.3	0.0	46.8
H ₂ O-300-15	53.4	46.6	0.0	45.4
H ₂ O-300-18	53.5	46.6	0.0	43.7
H ₂ O-350-10	28.7	69.3	1.9	44.7
H ₂ O-350-15	39.9	60.0	0.0	40.8
H ₂ O-350-18	48.4	51.6	0.0	38.6

2.2. อิทธิพลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อองค์ประกอบธาตุและค่าความร้อนของถ่านชีวมวล

ตารางที่ 4 แสดงองค์ประกอบธาตุและค่าความร้อนของถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในน้ำร้อนความดันสูงและถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในบรรยากาศปกติ ค่าความร้อนของถ่านชีวมวลคำนวณจากองค์ประกอบธาตุของถ่านชีวมวล โดยใช้สมการของ SEYLER ดังนี้

$$CV \text{ (cal/g)} = 123.9C + 388.1H + 0.25O^2 - 4269$$

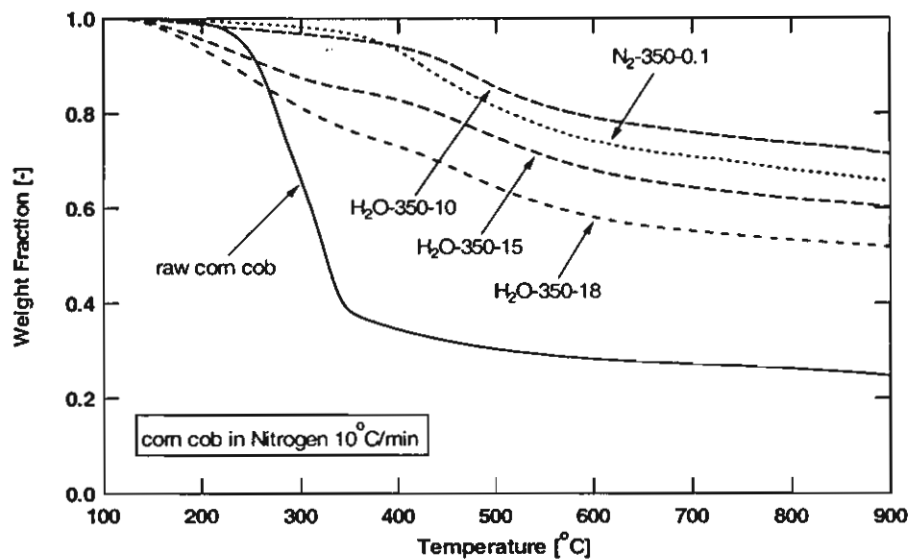
จากตารางที่ 3 ปริมาณธาตุคาร์บอนของถ่านชีวมวลที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในน้ำร้อนความดันสูงที่อุณหภูมิ 350°C เพิ่มขึ้นจาก 80.2 % เป็น 82.7 % แต่ปริมาณธาตุออกซิเจนลดลงจาก 14.1 % เป็น 10.7 % เมื่อเพิ่มความดันจาก 10 MPa เป็น 18 MPa ในขณะที่ปริมาณธาตุคาร์บอนและธาตุออกซิเจนของถ่านชีวมวลที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในบรรยากาศปกติมีค่า 76.9 % และ 18.1 % ตามลำดับ ค่าความร้อนของถ่านชีวมวลเพิ่มขึ้นอย่างมากโดยกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในน้ำร้อนความดันสูง ซึ่งค่าความร้อนที่เพิ่มขึ้นนี้เป็นผลมาจากการสลายของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนในถ่านซังข้าวโพดระหว่างการคาร์บอนไนเซชันในน้ำร้อนความดันสูง

ตารางที่ 4 องค์ประกอบธาตุและค่าความร้อนของถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมจากการคาร์บอนไนเซชันในน้ำร้อน ความดันสูงเปรียบเทียบกับถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมที่บรรยากาศปกติ

Sample	Ultimate analyses [wt%, daf.]				Calorific value [cal/g]
	C	H	N	O (diff)	
raw	48.2	6.5	0.7	44.6	4,722.9
N ₂ -300-0.1	66.0	5.4	0.5	28.1	6,201.5
N ₂ -350-0.1	76.9	4.4	0.6	18.1	7,048.5
H ₂ O-300-10	75.7	5.5	0.6	18.1	7,326.7
H ₂ O-300-15	75.7	5.7	0.5	18.0	7,403.4
H ₂ O-300-18	69.6	5.7	0.4	24.2	6,713.0
H ₂ O-350-10	80.2	4.8	0.5	14.1	7,580.4
H ₂ O-350-15	79.1	5.4	0.5	15.0	7,683.5
H ₂ O-350-18	82.7	6.0	0.6	10.7	8,334.8

2.3. อิทธิพลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อพฤติกรรมการไพโรไลซิสของถ่านชีวมวล

รูปที่ 7 แสดงเส้นโค้งการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (TGA curves) ระหว่างการไพโรไลซิสของถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในน้ำร้อนความดันสูงเปรียบเทียบกับถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมในบรรยากาศปกติ พบว่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในน้ำร้อนความดันสูงแตกต่างจากถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมในบรรยากาศปกติอย่างมาก โดยน้ำหนักของ N₂-350-0.1 เริ่มลดลงที่อุณหภูมิ 200°C ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น และพบว่า carbonization yield ที่อุณหภูมิ 900°C เป็น 65.6 % ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในน้ำร้อนความดันสูงมีความแตกต่างกันอย่างมากที่สภาวะความดันต่าง ๆ กัน โดยน้ำหนักของถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในน้ำร้อนความดันสูงจะเริ่มลดลงที่อุณหภูมิ 150°C และลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นและพบว่า carbonization yield ที่อุณหภูมิ 900°C ของ H₂O-350-10 H₂O-350-15 และ H₂O-350-18 เป็น 71.4 % 60.2 % และ 51.8 % ตามลำดับ จากพฤติกรรมการไพโรไลซิสที่ต่างกันระหว่างถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมที่บรรยากาศปกติและถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในน้ำร้อนความดันสูงชี้ให้เห็นว่ากระบวนการคาร์บอนไนเซชันในน้ำร้อนความดันสูงและการคาร์บอนไนเซชันที่บรรยากาศปกติแตกต่างกัน



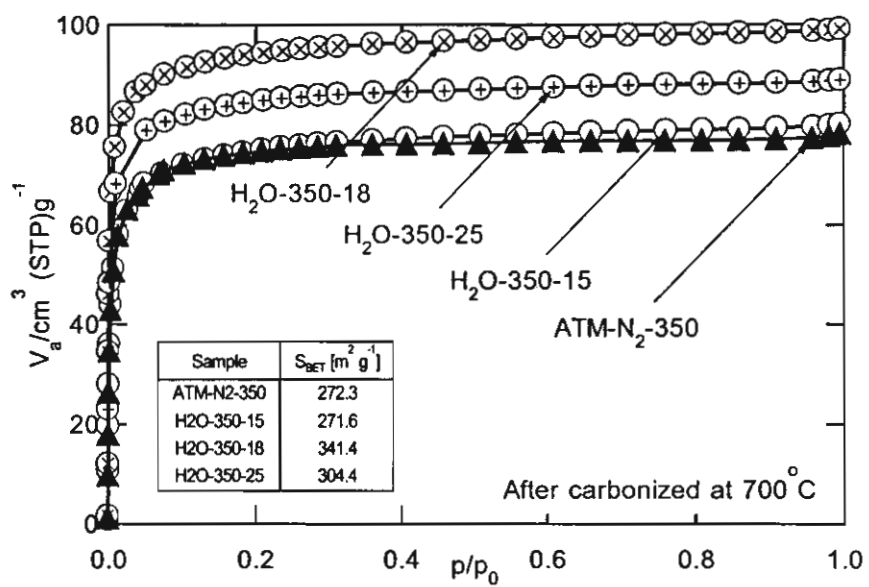
รูปที่ 7 อิทธิพลของความดันที่มีต่อพฤติกรรมการไพโรไลซิสของถ่านชีวมวล

2.4. อิทธิพลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อโครงสร้างรูพรุนของถ่านชีวมวล

เพื่อที่จะศึกษาอิทธิพลของกระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงต่อโครงสร้างรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านซังข้าวโพด ได้นำถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมที่บรรยากาศปกติและที่เตรียมโดยกระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงมาคาร์บอนไนซ์ที่อุณหภูมิ 700 °C ในบรรยากาศของไนโตรเจน และได้นำถ่านซังที่ได้จากการคาร์บอนไนซ์ดังกล่าวมาวิเคราะห์การดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

รูปที่ 8 แสดง N₂ adsorption isotherm ของถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนในเซชันใน น้ำร้อนความดันสูงเปรียบเทียบกับถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมที่ บรรยากาศปกติ พื้นที่ผิวจำเพาะ (BET surface area) ของถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงเพิ่มจาก 271.6 m²/g ที่ความดัน 15 MPa เป็น 341.4 m²/g ที่ความดัน 18 MPa และลดลงเป็น 304.4 m²/g เมื่อเพิ่มความดันเป็น 25 MPa ในขณะที่พื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมที่บรรยากาศปกติมีค่า 272.3 m²/g

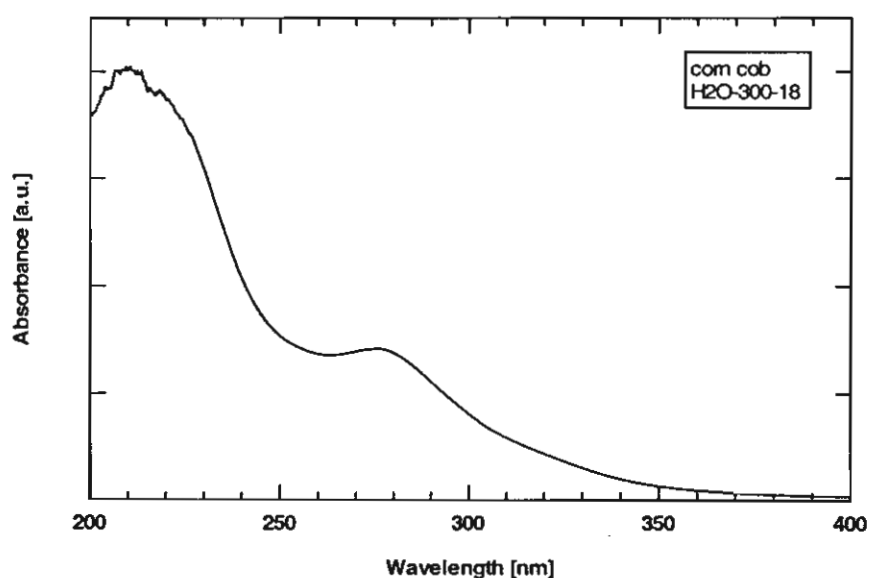
จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านชีวมวลที่เตรียมจากกระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูงมีค่าสูงกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านชีวมวลที่เตรียมจากการคาร์บอนไนเซชันที่บรรยากาศปกติ และพื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านชีวมวลเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดันของกระบวนการคาร์บอนในเซชันในน้ำร้อนความดันสูง แต่เมื่อเพิ่มความดันมากเกินไป พื้นที่ผิวจำเพาะของถ่านชีวมวลจะลดลง



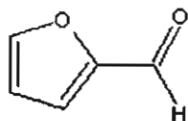
รูปที่ 8 N₂ adsorption isotherm ของถ่านซังข้าวโพดที่เตรียมที่สภาวะต่าง ๆ

2.5 การวิเคราะห์น้ำที่เหลือจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง

รูปที่ 9 แสดงผลการวิเคราะห์น้ำที่เหลือจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์แบบ UV spectrophotometer ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์เป็นน้ำจากการคาร์บอนไนเซชันซังข้าวโพดที่อุณหภูมิ 300 °C และความดัน 18 MPa เป็นเวลา 30 นาที จากกราฟจะเห็นว่า Absorbance spectrum มียอดฟีกที่ 200 nm และ 278 nm ซึ่งตำแหน่งการดูดซับที่ 278 nm เป็นการดูดซับของสารเฟอร์ฟูรัล (furfural) เป็นการยืนยันว่ามีเฟอร์ฟูรัลในน้ำที่เหลือจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันซังข้าวโพดในน้ำร้อนความดันสูง โดยเฟอร์ฟูรัลมีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 9 UV absorbance spectrum ของน้ำที่เหลือจากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง



รูปที่ 10 โครงสร้างทางเคมีของเฟอร์ฟูรัล

Output ของโครงการ

1. ผลงานที่กำลังดำเนินการตีพิมพ์ลงวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

Nakorn Worasuwannarak, Taro Sonobe, and Wiwut Tanthapanichakoon. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. *Submitted to J. Anal. Appl. Pyrolysis* (impact factor: 1.35).

2. ผลงานที่กำลังดำเนินการตีพิมพ์ลงวารสารวิชาการระดับชาติ

Nakorn Worasuwannarak, Phatamaporn Potisri, and Wiwut Tanthapanichakoon. Upgrading of biomass by carbonization in hot compressed water. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*. *In press*.

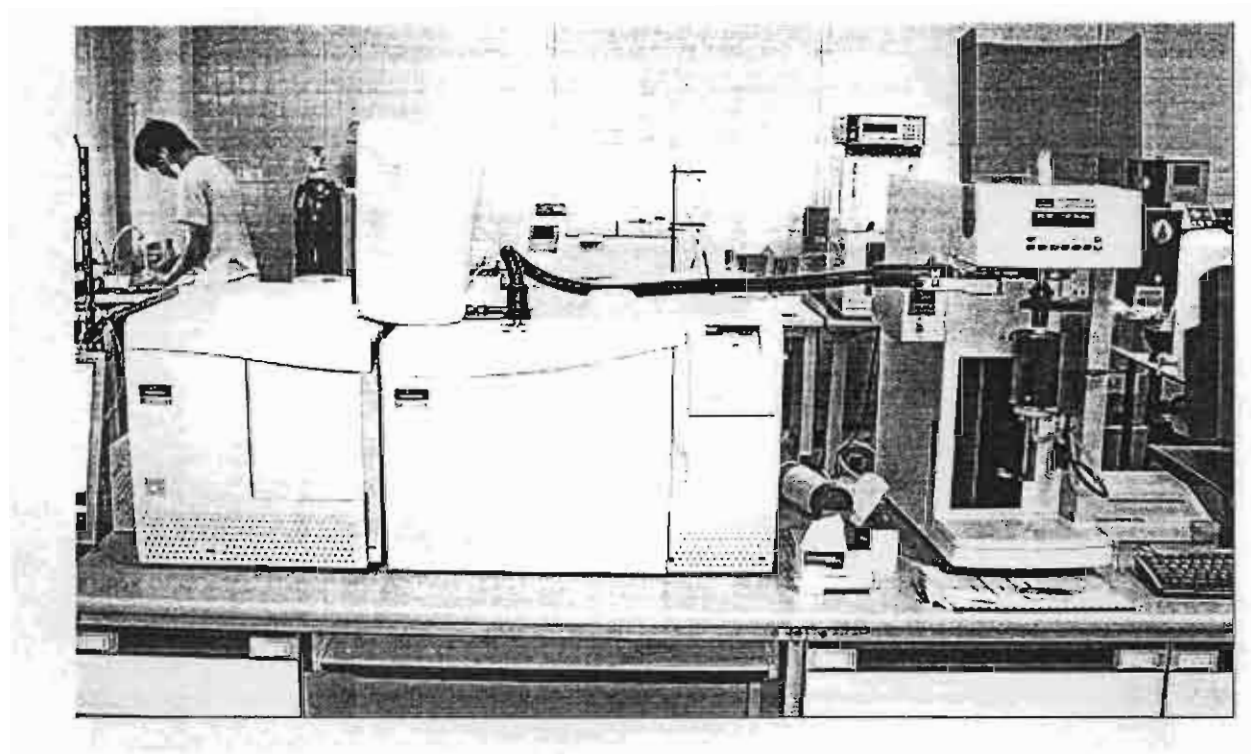
3. ผลงานที่ได้เผยแพร่ในการประชุมระดับนานาชาติ

Nakorn Worasuwannarak, Phatamaporn Potisri, and Wiwut Tanthapanichakoon. Carbonization characteristics of Thai agricultural residues. The Third Regional Conference on Energy Technology towards a Clean Environment "Sustainable Energy and Environment (SEE)", December 1-3, 2004, Hilton Hua Hin Resort&Spa, Hua Hin, Thailand: 302-305.

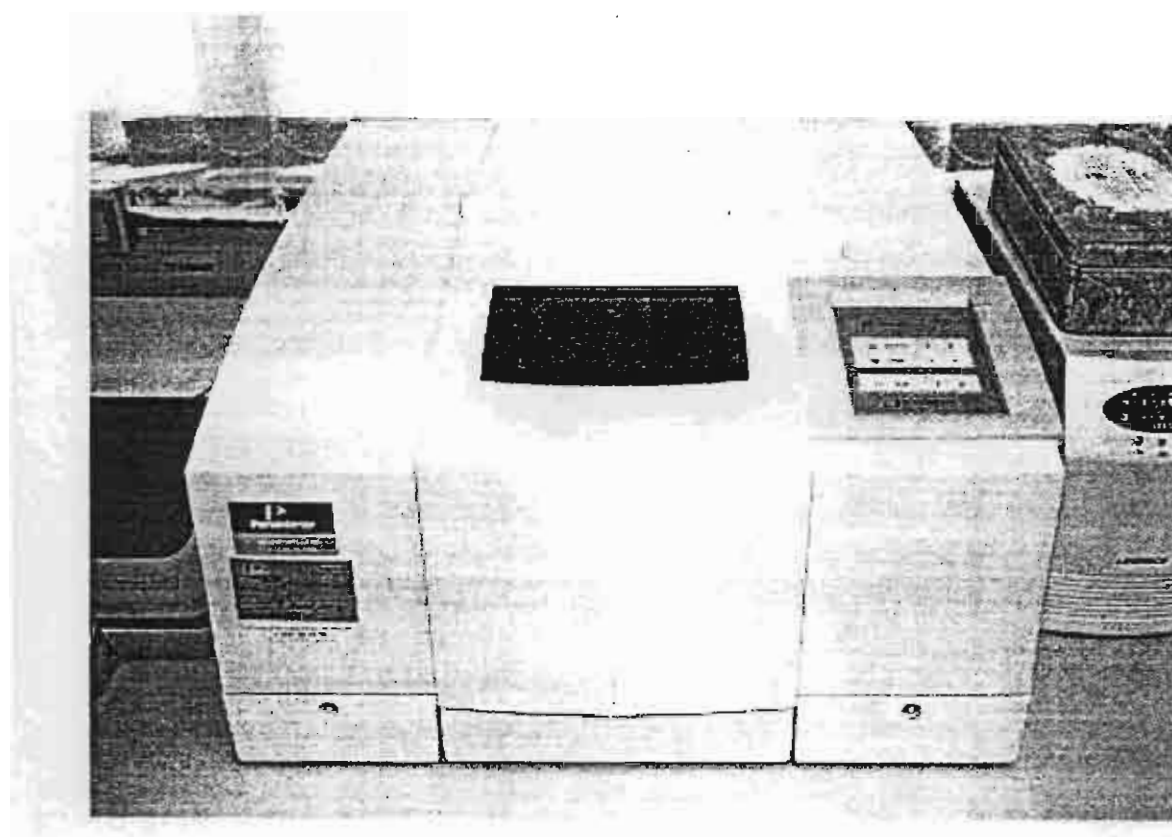
4. ผลงานที่ได้เผยแพร่ในการประชุมระดับชาติ

นคร วรสุวรรณ์รักษ์, ปฐมาภรณ์ โพธิศรี, และ วิวัฒน์ ตันทะพานิชกุล การศึกษาพฤติกรรมคาร์บอนใน เซลล์ของชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15, 27 ตุลาคม 2548, โรงแรมจอมเทียนปาล์มบีชพทยา, พัทยา

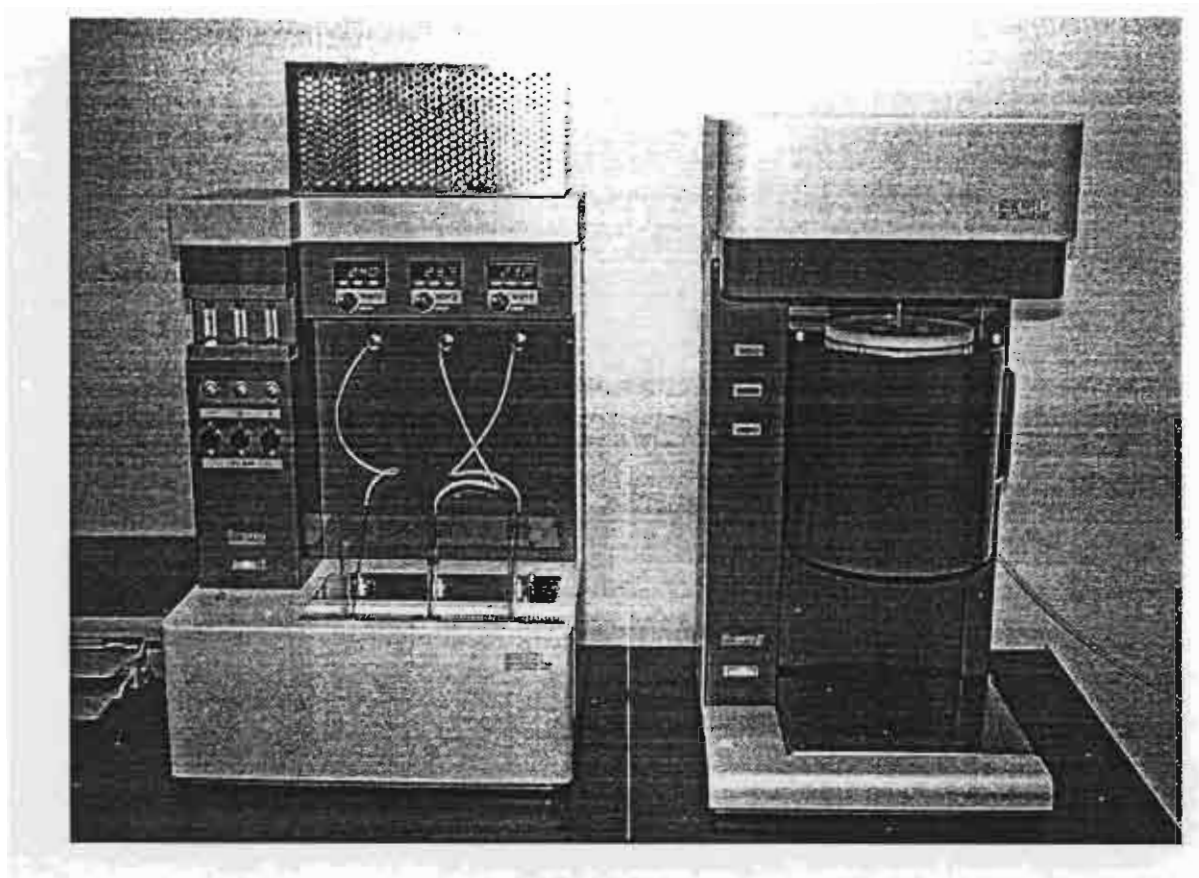
ภาคผนวก



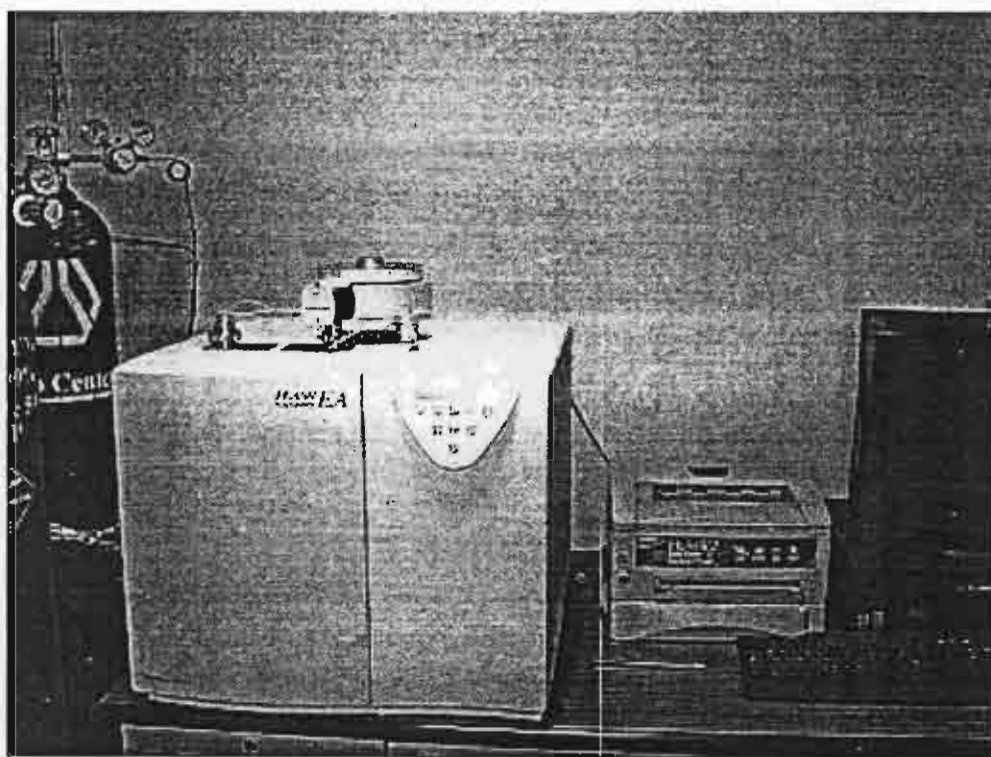
รูป เครื่องวิเคราะห์แบบ TG-MS



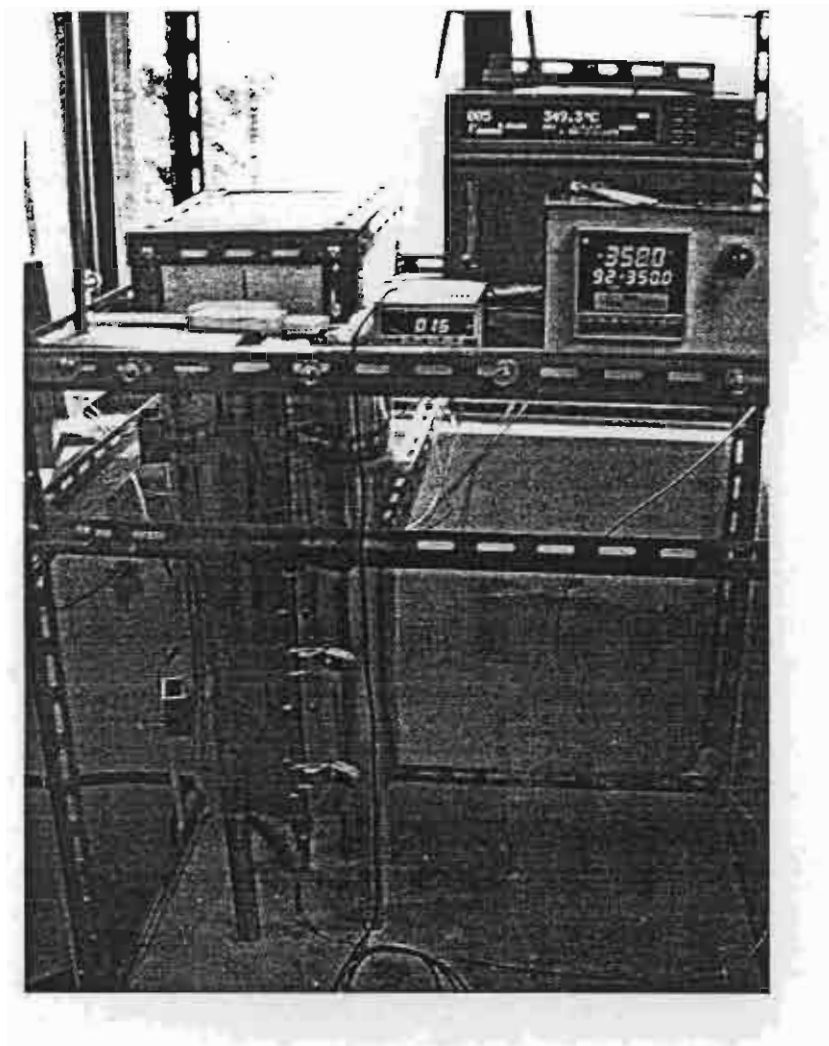
รูป เครื่อง FTIR spectrometer



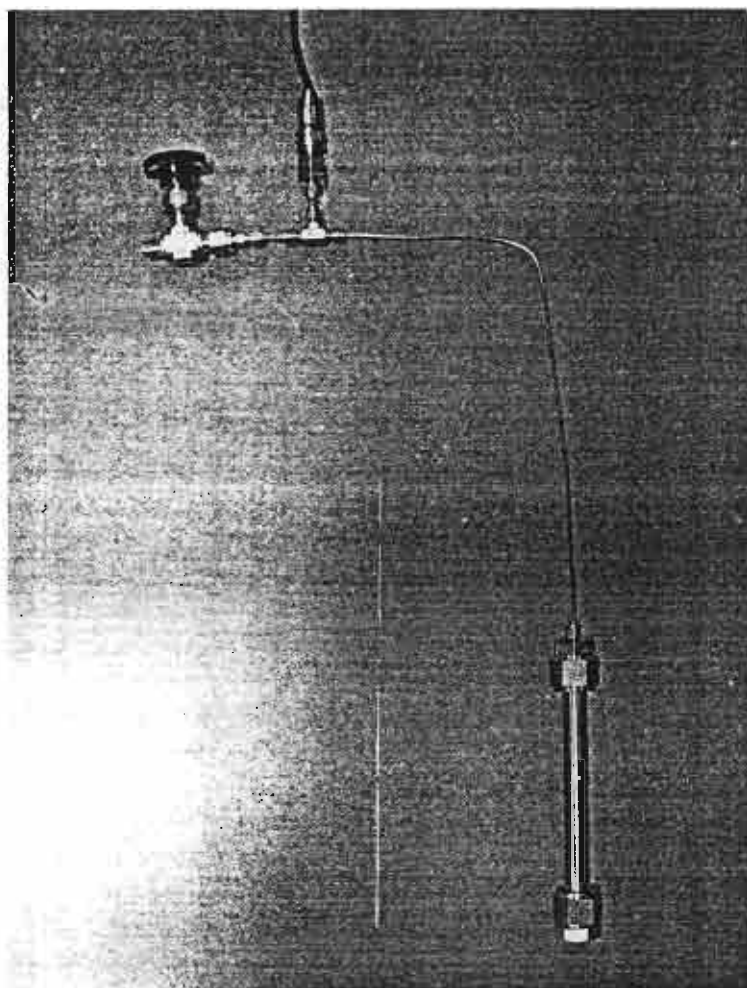
รูป เครื่อง Automatic surface area analyzer (BET)



รูป เครื่อง CHNOS analyzer



รูป เตาเผาสำหรับการทดลองคาร์บอนไนเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง



รูป Small bomb reactor สำหรับการทดลองคาร์บอนไนเซชันชีวมวลในน้ำร้อนความดันสูง

Pyrolysis Behaviors of Rice Straw, Rice Husk, and Corncob by TG-MS Technique

Nakorn Worasuwanarak^{1,*}, Taro Sonobe¹ and Wiwut Tanthapanichakoon²

1. The Joint Graduate School of Energy and Environment,
King Mongkut's University of Technology Thonburi, 126 Pracha-Uthit Road, Bangmod,
Tungkru, Bangkok, 10140 Thailand

2. National Nanotechnology Center, NSTDA, 111 Paholyothin Road, Klong Luang,
Pathumtani, Thailand

*Corresponding Author:

E-mail: nakorn_w@jgsee.kmutt.ac.th, Tel: +66-2-8729014 # 4150, Fax: +66-2-8726978

Abstract

The pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob have been investigated with the TG-MS technique, while paying close attention to the gas formation during the pyrolysis. The weight decreasing profiles and the gas formation rates were significantly different among the samples although their elemental compositions were almost the same. It was found that H₂O is the main gas component formed for all the samples. The differences in the gas formation rates were found to be due to their differences in the composition of hemicellulose, cellulose, and lignin. There were significant interactions between cellulose and lignin during the pyrolysis. The interactions between cellulose and lignin during the pyrolysis contributed to a decrease in tar yields but an increase in char yields. From the gas formation data and FTIR analyses of the chars, it may be concluded that the suppression of tar formation during the pyrolysis of biomass was brought about by the cross-linking reactions between lignin and cellulose to form H₂O and ester groups during the pyrolysis.

Keywords: Pyrolysis, biomass, TG-MS

1. Introduction

Due to the global environmental concerns over excessive fossil fuel usage, sustainable biomass resources have grown in importance as partial alternatives to fossil resources. Biomass including agricultural residues is one of the main renewable energy resources available especially in an agricultural country such as Thailand. Biomass can be converted to energy and clean fuels via thermochemical and biochemical processes. Pyrolysis is one of the thermochemical processes that convert biomass into liquid fuel: bio-oil. Recently, extensive researches aiming to develop the renewable energy resources from biomass have been carried out, especially the pyrolysis of biomass by the Pyrolysis Network (PyNe) [1-3]. However, due to higher costs, lack of experience and low quality of the oil [3], there is at present no commercialized plant for pyrolysis oil production, which would benefit from the legislative incentives available. Particularly, the pyrolysis oil contains high water content (15-30 wt%), which causes low heating value (16-19 MJ/kg), phase separation, and instability [1-2]. Moreover, the water content makes it difficult during analyses to obtain reliable data for physical properties, such as thermal conductivity and flash point [1-2]. These data are indispensable for commercialization of pyrolysis oil with satisfactory safety norm [1-3]. Therefore, the reduction of water formation during the

biomass pyrolysis is an essential target for pyrolysis oil production.

To date, the intrinsic high oxygen content in biomass structure, consisting mainly of cellulose, hemicellulose and lignin [4-11], has been considered as the main reason why biomass produces such high amount of water during the pyrolysis [5, 12]. However, to the authors' best knowledge, there are few detailed studies on the mechanism of water formation during biomass pyrolysis [5, 12]. In addition, it is fascinating that levoglucosan (tar) can be obtained from the pyrolysis of pure cellulose in yields of up to 60%, although most typical biomass produces less than 5% of levoglucosan in spite of cellulose concentration of approximately 50% [5, 13]. From this fact it seems likely that the pyrolysis behavior of cellulose in biomass is affected significantly by the surrounding lignin, hemicellulose, and minerals during the pyrolysis.

In the present study, we focused on the gas formation behaviors during the pyrolysis of biomass by paying close attention to water and tar formation. The changes in functional groups during the pyrolysis of biomass were also investigated by FTIR analysis. From these measurements, the pyrolysis behaviors of different agricultural residues were examined in details.

2. Experiments

2.1. Materials

The materials used for this study were rice straw, rice husk, corncob, xylan (from Birchwood, Sigma Aldrich) as a model compound for hemicellulose, lignin (alkali, low sulfonate content, Sigma Aldrich), and cellulose (microcrystalline powder, Sigma Aldrich). After milling and sieving into less than 74 μm in diameter, the samples were dried in vacuo at 70°C for 24 hours. Table 1 shows the results of ultimate and proximate analyses of the samples.

2.2. Pyrolysis experiments

The pyrolysis experiments were performed in a sensitive thermobalance (Perkin-Elmer, Pyris1 TGA) at a heating rate of 10 °C/min up to a final temperature of 600°C under the helium flow rate of 50 ml/min. A quadrupole mass spectrometer (Perkin-Elmer, Clarus 500 MS) coupled to the thermobalance was used for the evolved gas analysis. To avoid secondary reactions, a probe was placed very close to the sample pan of the thermobalance in the direction of the gas flow. The transfer lines between the TGA and the MS were heated to 200°C in order to avoid cold spots and thus prevent the condensation of the gaseous products. The signals for mass numbers

of 2, 15, 18, 28, and 44 were continuously detected. Then the mass numbers were converted to the concentrations of H₂, CH₄, H₂O, CO, and CO₂ by referring to the calibration curves constructed using the standard gases. The evolving rates of the gaseous products were estimated from the measurements.

2.3. Changes in the functional groups of biomass during the pyrolysis

To investigate the changes in functional groups during the pyrolysis, the FTIR analysis was employed. All the IR spectra were measured at 4 cm⁻¹ resolution on an FTIR spectrometer (Perkin-Elmer, Spectrum One). The IR spectra of the raw biomass and the biomass pyrolyzed at 250°C, 300°C, 330°C, and 400°C were measured by using the KBr pellet method. Since the IR absorption of the pyrolyzed samples was very intense, only a small amount of the sample (1 wt %) was mixed with KBr powders to prepare transparent disks to undergo transmittance IR measurements. Transmittance spectra were collected by acquisition of 8 scans and they were converted to absorbance spectra.

3. Results and Discussion

3.1. Changes in weight and gas formation rates during the pyrolysis.

Fig. 1 shows the changes in weight and gas formation rates during the pyrolysis of (a) rice straw, (b) rice husk, (c) corncob, (d) xylan, (e) lignin, and (f) cellulose. The integrated product distributions were also shown in the figure. The amount of tar formed was equated to the difference between the weight loss and the sum of the evolved amounts of H_2 , H_2O , CH_4 , CO , and CO_2 . The weight loss curves are on the dry basis. The weight decreasing profiles were significantly different among the samples. The weight of rice straw started to decrease at above $150^{\circ}C$. On the other hand, the weight of rice husk and corncob started to decrease at above $200^{\circ}C$. The major weight decrease was observed at around $250^{\circ}C$ – $350^{\circ}C$ for all the samples. After that, the weight decreased gradually when increasing the pyrolysis temperature further from $400^{\circ}C$ to $600^{\circ}C$ for all the samples. The char yield at $600^{\circ}C$ for rice straw was 30%, while the char yields for rice husk and corncob were 47% and 19%, respectively. On the other hand, the char yields at $600^{\circ}C$ for xylan, lignin, and cellulose were 28%, 63%, and 7%, respectively.

The formation behavior of CH_4 , H_2O , CO , and CO_2 gases was well accompanied by the sharp decomposition seen in the weight loss curves. However, the H_2 formation behavior was not accompanied by any sharp decomposition. Of particular interest is the fact that H_2O was the main gas component formed for all the samples. It started to

evolve at ca. 150°C for rice straw, while it started to evolve at above 200°C for rice husk and corncob. The profile of H₂O formation rates had two peaks at 185°C and 300°C for rice straw. On the other hand, the said profile had two overlapping peaks at 300°C and 340°C for rice husk and corncob. As for the pyrolysis of model compounds, H₂O was also the main gas component formed for all the samples. It started to evolve at around 200°C for xylan, whereas it did so at above 250°C for lignin and cellulose. It was found that among the samples used in this study hemicellulose and cellulose produced the largest amount of H₂O and tar, respectively.

It is well known that lignocellulosic biomass mainly consists of cellulose, hemicellulose, and lignin [4-11], and their composition significantly influences the biomass pyrolysis reaction [4-11, 14]. Table 2 shows the results of structural analyses for biomass samples reported by other researchers [7-9]. The hemicellulose content of rice straw is higher than the hemicellulose content of corncob, whereas the cellulose content of rice straw is less than that of corncob. Therefore, the early weight loss of rice straw was probably due to the early decomposition of abundant hemicellulose in rice straw to form H₂O.

3.2 Yields of products during the pyrolysis.

Fig. 2 shows the yields of products (H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 , and tar) for rice straw, rice husk, corncob, xylan, lignin, and cellulose during the pyrolysis at $600^\circ C$. All the samples produced a much higher amount of the oxygenated gases such as CO , CO_2 , and H_2O than hydrocarbon and hydrogen during the pyrolysis. This result was well associated with the high oxygen content in the ultimate analyses shown in Table 1. Among the biomass samples, rice straw produced the largest amount of H_2O (0.244 g/g-sample) and the least amount of tar (0.096 g/g-sample). On the other hand, rice husk and corncob produced less H_2O , which were 0.178 g/g-sample and 0.184 g/g-sample, respectively. Among the model compounds, xylan produced the largest amount of H_2O (0.280 g/g-sample) and the smallest amount of tar (0.084 g/g-sample), whereas cellulose produced the largest amount of tar (0.676 g/g-sample). These results clearly indicated that a higher content of hemicellulose in the biomass resulted in a larger amount of water production during the pyrolysis.

Moreover, what is fascinating in the biomass pyrolysis is that each biomass sample shows a different devolatilization behavior during the pyrolysis even though the samples show almost the same elemental compositions in Table 1. Definitely, biomass can not be represented by a single homogeneous material. Therefore, it is necessary to examine the pyrolytic products of biomass by simultaneously considering the

differences in the physical texture (e.g. the distribution of hemicellulose, cellulose, lignin, and minerals in biomass) and chemical structures (e.g. functional groups and chemical bonds).

3.3. Examination of the pyrolytic products of blended model samples: lignin-cellulose, xylan-cellulose, and lignin-xylan.

Fig. 3 shows the weight loss curves, gas formation rates and products distribution during the pyrolysis of (a) lignin-cellulose, (b) xylan-cellulose, and (c) lignin-xylan blends with the same blending ratio of 50:50. In order to verify the existence of the interaction between lignin-cellulose, xylan-cellulose, and lignin-xylan during the pyrolysis, theoretical TG curves were also calculated. If there is no interaction between each component, the weight loss behaviors of the blends can be predicted as the sum of the individual component's behavior in the blends.

$$Y_{\text{calc.}} = x_c Y_c + x_l Y_l + x_x Y_x \quad (1)$$

where x_c , x_l , and x_x are the weight fraction of cellulose, lignin, and xylan in the blends, and Y_c , Y_l , and Y_x are the char yields of cellulose, lignin, and xylan, respectively. It

was found that the experimental weight loss curves decreased more rapidly than the calculated weight loss curves in the low temperature region, but with a further increase in temperature the experimental weight loss curves seemed to decrease more gradually than the calculated weight loss curves for the lignin-cellulose and xylan-cellulose blends. Then, the char yield at 600°C for the experimental weight loss curves was larger than the char yield for the calculated weight loss curves for the lignin-cellulose and xylan-cellulose blends. On the other hand, for the lignin-xylan blend, there is no significant difference between the experimental and the calculated curves (Fig. 3 (c)). These results indicate the existence of the interactions between lignin-cellulose and xylan-cellulose during the pyrolysis. Moreover, it was found that the amount of tar formed at 600°C for the lignin-cellulose blend was only 0.056 g/g-sample, whereas the amount of tar calculated from Figs. 1 (e) and 1 (f) was 0.396 g/g-sample. This result suggests that the interactions of lignin and cellulose during the pyrolysis contributed to decrease the tar yields.

As seen in Fig. 3, H₂O was the most abundant gas formed during the pyrolysis of the blended samples. Moreover, the H₂O formation rate shows maxima at the region where the experimental and the calculated TG curves cross each other. This suggests that the weight loss discrepancy between the experimental and the calculated curves are

closely related to the formation of H_2O during the pyrolysis. In order to investigate the suspected relationship, the changes of H_2O , CO , CO_2 , and tar yields at 600°C as a function of cellulose content for lignin-cellulose and xylan-cellulose blends are plotted in Figs. 4 (a) and 4 (b), respectively. The amounts of H_2O formed from the blends were larger than that of the pure component for both the lignin-cellulose and xylan-cellulose blends. On the other hand, the amounts of tar formed from the blends were smaller than that of the pure component for both same blends. These results indicate that the tar formation of lignin-cellulose and xylan-cellulose blends was suppressed by H_2O formation during the pyrolysis. These results are neatly consistent with the recent study of Hasegawa *et al.* [12].

3.4. Examination of changes in functional groups during the pyrolysis of lignin-cellulose blend and corncob.

In this section the changes in the functional groups during the pyrolysis of lignin-cellulose blend and corncob were examined by utilizing the FTIR analysis. Figs 5 (a) and 5 (b) show the observed changes in the FTIR spectra ($500 - 4,000\text{ cm}^{-1}$). The amount of OH groups ($3,000 - 3,600\text{ cm}^{-1}$) and aliphatic C-H groups ($2,900 - 3,000\text{ cm}^{-1}$) decreased significantly when the pyrolyzing temperature exceeded 300°C . The

amount of ester groups ($1,750\text{--}1,800\text{ cm}^{-1}$), on the other hand, gradually increased when the pyrolyzing temperature exceeded 250°C but started to decrease above 330°C . These results indicate that the ester groups were formed at around 250°C and the ester groups were decomposed at above 330°C . Combining these results with the data of gas formation in section 3.3, it may be considered that the interaction between cellulose and lignin during the pyrolysis of biomass produced water and the ester groups. In addition, the formation of water and the cross-linking reactions contributed to a decrease in tar yields but an increase in char yields.

4. Conclusion

The pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob have been investigated with the TG-MS technique, while paying close attention to the gas formation during the pyrolysis. The weight decreasing profiles and the gas formation rates were significantly different among the biomass samples although their elemental compositions were almost the same. It was found that H_2O was the main gas component formed from all the samples. The differences in the gas formation rates were found to be due to their differences in the composition of hemicellulose, cellulose, and lignin. It was found that, among the biomass samples, rice straw produced the