



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการศึกษาเปรียบเทียบผลกระทบของสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้าง  
ต่อการทอริแฟคชันของของเสียชีวมวล

(A Comparative Study on the Effect of Structural Composition  
on the Torrefaction of Biomass Wastes)

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีรวุฒิ ชัยวัฒน์

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการศึกษาเปรียบเทียบผลกระทบของสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้าง  
ต่อการทอริแฟคชันของของเสียชีวมวล  
(A Comparative Study on the Effect of Structural Composition  
on the Torrefaction of Biomass Wastes)

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีรฤดี ชัยวัฒน์

สำนักวิชาสหวิทยาการ มหาวิทยาลัยมหิดล วิทยาเขตกาญจนบุรี

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5980194

ชื่อโครงการ: การศึกษาเปรียบเทียบผลกระทบของสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างต่อการทอริแฟคชันของของเสียชีวมวล

ชื่อนักวิจัย: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วีรวุฒิ ชัยวัฒน์

ชื่อสถาบัน: มหาวิทยาลัยมหิดล

อีเมล: weerawut.cha@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี (ขยายเวลาต่อ 6 เดือน)

### บทคัดย่อ:

ชีวมวลเหลือทิ้งทางการเกษตรทั้งหมด 7 ชนิด ได้ถูกนำมาแปรสภาพขั้นต้นด้วยวิธีทอริแฟคชันซึ่งเป็นการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ 260–320 °C ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 60 นาที เพื่อปรับปรุงคุณภาพทางเชื้อเพลิงของชีวมวล เนื่องจากชีวมวลมีโครงสร้างที่ซับซ้อน โดยประกอบไปด้วย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินด้วยอัตราส่วนที่แตกต่างกัน ซึ่งอาจมีผลต่อกระบวนการทอริแฟคชัน จากการศึกษาพบว่า ตัวอย่างแกลบ เหมัน และกะลาปาล์ม มีสัดส่วนองค์ประกอบของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินสูงสุดตามลำดับ เมื่อตัวอย่างชีวมวลผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้ปริมาณผลได้ของชาร์ และ %C เพิ่มขึ้น ส่งผลให้มีค่าความร้อนเพิ่มมากขึ้นด้วย เมื่อสร้างความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลักของชีวมวลแต่ละชนิด (% cellulose, % hemicellulose, และ % lignin) กับสมบัติทางเชื้อเพลิง เช่น เฮอร์เซนต์ค่าความร้อนที่เพิ่มขึ้น รวมไปถึงปริมาณผลได้และพลังงานผลได้หลังการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิ 260 และ 320 °C พบว่า ชีวมวลที่มีสัดส่วนของเฮมิเซลลูโลสสูง มีแนวโน้มเพิ่มค่าความร้อนสูงสุด โดยที่ปริมาณผลได้และพลังงานผลได้ไม่ต่ำจนเกินไปนัก เนื่องจากโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสสามารถสลายตัวทางความร้อนได้ดีในช่วงอุณหภูมิการทอริแฟคชัน

คำสำคัญ: ชีวมวล ทอริแฟคชัน เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน สมบัติทางเชื้อเพลิง

## Abstract

---

**Project Code:** MRG5980194

**Project Title:** A Comparative Study on the Effect of Structural Composition on the Torrefaction of Biomass Wastes

**Investigator:** Asst. Prof. Dr. Weerawut Chaiwat

**Institute's Name:** Mahidol University

**Email Address:** weerawut.cha@mahidol.ac.th

**Project Period:** 2 years (6 months extended)

### **Abstract:**

In order to improve fuel properties of biomasses, seven different agricultural and forestry wastes in Thailand were thermally pre-treated via torrefaction under nitrogen atmosphere for 60 min by varying the temperature at 260–320 °C. Due to its complex structure, raw biomass significantly showed differences in chemical composition ratio of cellulose, hemicellulose and lignin, which possibly affect to fuel properties of each torrefied biomass. The samples of rice husk (RH), cassava root (CR), and palm kernel shell (KS) were considered as representatives of the biomass containing relatively higher content in cellulose, hemicellulose, and lignin, respectively. With an increase in torrefaction temperature, char yield and %C in torrefied biomass increased, leading to an increase in their higher heating values (HHV). The graphical correlation between the chemical composition ratio (% cellulose, % hemicellulose, and % lignin) and fuel properties including mass and energy yields of the torrefied biomass at 260 and 320 °C indicated that the biomass containing more amount of hemicellulose tended to improve the HHVs because hemicellulose was mostly decomposed at relatively lower temperature.

**Keyword:** Biomass; Torrefaction; Cellulose; Hemicellulose; Lignin; Fuel properties

## Executive Summary

ชีวมวลเหลือทิ้งทางการเกษตร (agricultural biomass waste) เป็นหนึ่งในอินทรีย์วัตถุที่น่าสนใจที่สามารถนำมาแปรรูปให้เป็นพลังงานทดแทนในรูปของเชื้อเพลิงชีวภาพได้เป็นอย่างดี แต่เนื่องจากของแข็งชีวมวลมีข้อจำกัด คือ มีปริมาณความชื้นสูง มีค่าความร้อนต่ำเนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูง และมีค่าความหนาแน่นเชิงพลังงาน (energy density) ต่ำ จึงมีความจำเป็นต้องทำการปรับสภาพขั้นต้น (pretreatment) เพื่อพัฒนาสมบัติทางเชื้อเพลิง (fuel properties) ของชีวมวล ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพของการแปรรูปทางเคมีความร้อนของชีวมวลเป็นเชื้อเพลิงได้ดียิ่งขึ้น โดยการทอริแฟคชัน (torrefaction) ซึ่งเป็นกระบวนการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ (200–300 °C) ในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจนนั้น เป็นหนึ่งในวิธีการทางเคมีความร้อนที่สามารถพัฒนาสมบัติทางเชื้อเพลิงดังกล่าวได้ โดยปัจจัยที่สำคัญก็คือ อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการทอริแฟคชัน งานวิจัยส่วนใหญ่ที่ผ่านมาได้ศึกษาถึงผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในช่วงการทอริแฟคชันที่เพิ่มขึ้น สามารถเพิ่มค่าความร้อนของชีวมวลได้เข้าใกล้ถ่านหินมากขึ้น อย่างไรก็ตาม ชีวมวลแต่ละชนิดนั้นมีสัดส่วนองค์ประกอบหลักเชิงโครงสร้าง คือ เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) เซลลูโลส (cellulose) และลิกนิน (lignin) ที่แตกต่างกัน ซึ่งคาดว่าจะมีผลต่อสมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลทอริไฟด์ (torrefied biomass) ดังนั้น ในโครงการวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาถึงความสัมพันธ์ขององค์ประกอบเชิงโครงสร้างของชีวมวลดิบที่มีสัดส่วนที่แตกต่างกันต่อกระบวนการทอริแฟคชันและสมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลทอริไฟด์

ทางผู้วิจัยได้นำชีวมวลเหลือทิ้งทางการเกษตรที่พบมากในพื้นที่จังหวัดกาญจนบุรีทั้งหมด 7 ชนิด ได้แก่ ใบอ้อยสีน้ำตาล (sugarcane leaves, SL) แกลบ (rice husk, RH) ฟางข้าว (rice straw, RS) กะลาปาล์ม (palm kernel shells, KS) เศษไม้ไผ่ (bamboo trash, BB) เหง้ามันสำปะหลัง (cassava root, CR) และทะลายปาล์มเปล่า (empty fruit bunch, EFB) มาปรับสภาพขั้นต้นด้วยวิธีการทอริแฟคชันในช่วงอุณหภูมิ 260–320 °C ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนเป็นระยะเวลาคงที่ที่ 60 นาที เพื่อปรับปรุงสมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวล นอกจากนี้ ทางผู้วิจัยยังได้นำชีวมวลสังเคราะห์ทั้งที่เป็นสารบริสุทธิ์ของ ไฮโดรเจน (H, ตัวแทนของเฮมิเซลลูโลส) เซลลูโลส (C) และลิกนิน (L) และของผสม (HCL) ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่แตกต่างกันคือ 3:1:1, 1:3:1, 1:1:3, และ 1:1:1 เป็นวัตถุดิบสำหรับเปรียบเทียบในโครงการวิจัยนี้ด้วย เพื่อศึกษาปฏิสัมพันธ์ขององค์ประกอบหลักในชีวมวลระหว่างการทอริแฟคชันโดยเปรียบเทียบกับชีวมวลจริง

จากผลการศึกษาวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงโครงสร้างของตัวอย่างชีวมวลดิบ พบว่า ตัวอย่างเหง้ามันสำปะหลัง (CR) แกลบ (RH) และกะลาปาล์ม (KS) มีสัดส่วนองค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินสูงสุดที่ 37.02%, 53.91%, และ 56.47% ตามลำดับ เมื่อนำตัวอย่างชีวมวลผ่านการทอริแฟคชัน

ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ส่งผลให้ปริมาณผลได้ (solid mass yield) ลดลงอย่างมีนัยสำคัญในชีวมวลทุกชนิด โดยเฉพาะการทอริแฟคชันที่ 320 °C ของตัวอย่างเศษไม้ไผ่ (BB) และเหง้ามันสำปะหลัง (CR) ซึ่งมีสัดส่วนของเฮมิเซลลูโลสสูงสุด มีปริมาณผลได้ลดลงเหลือเพียง 40 wt% อย่างไรก็ตาม พบว่า %C ของชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิสูงนั้นเพิ่มมากขึ้นจนมีค่ามากกว่า 60% จากเดิมที่มีเพียง 45–50 % ในชีวมวลดิบ ส่งผลให้มีเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (%enhancement of HHV) ค่อนข้างสูงในช่วง 38–40 % จากค่า HHV เท่ากับ 18.7–18.8 MJ/kg ในชีวมวลดิบ เป็น 25.8–26.8 MJ/kg ในชีวมวลทอริไฟด์ที่ 320 °C

เมื่อนำชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม HCL ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันมาศึกษาเปรียบเทียบกับชีวมวลจริง พบว่า ในช่วงกระบวนการทอริแฟคชันจะมีผลต่อการสลายตัวทางความร้อนของเฮมิเซลลูโลสมากที่สุดตั้งแต่ที่อุณหภูมิต่ำ (260 °C) และส่งผลมากขึ้นต่อเซลลูโลสเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 320 °C ในขณะที่ลิกนินจะสลายตัวทางความร้อนค่อนข้างน้อยในช่วงทอริแฟคชัน สอดคล้องกับผลการศึกษาทดลองของตัวอย่างชีวมวลทั้ง 7 ชนิดก่อนหน้านี้ เมื่อพิจารณาที่ค่าความร้อนของชีวมวลทอริไฟด์ พบว่า ไชลานทอริไฟด์มีค่า HHV เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดมากกว่า 40 % ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 260 °C และมีเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนสูงสุดที่ 55.8 % ที่อุณหภูมิ 320 °C ซึ่งมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นเป็น 27–28 MJ/kg โดยที่ยังสามารถคงค่าพลังงานผลได้ในระดับค่อนข้างสูงที่ 62 % สำหรับเซลลูโลสทอริไฟด์ ค่าเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนค่อยๆ เพิ่มขึ้นจาก 5 % จนถึง 53.6 % เมื่อเพิ่มอุณหภูมิตอริแฟคชันจาก 260 °C จนถึง 320 °C แต่เมื่อพิจารณาค่าพลังงานผลได้ กลับมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดจาก 85.6% เหลือเพียง 37.3% เนื่องจากปริมาณผลได้ที่ลดลงมากที่อุณหภูมิ 320 °C

เมื่อสร้างความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลักของชีวมวลแต่ละชนิด (% cellulose, % hemicellulose, และ % lignin) กับสมบัติทางเชื้อเพลิง เช่น เปอร์เซ็นต์ค่าความร้อนที่เพิ่มขึ้น (%enhancement of HHV) รวมไปถึงปริมาณผลได้ (solid mass yield) และพลังงานผลได้ (energy yield) หลังการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่ำสุด (260 °C) และสูงสุด (320 °C) พบว่า ชีวมวลที่มีสัดส่วนของเฮมิเซลลูโลสสูง มีแนวโน้มเพิ่มค่าความร้อนสูงสุด โดยที่ปริมาณผลได้และพลังงานผลได้ไม่ต่ำจนเกินไปนัก เนื่องจากโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสสามารถสลายตัวทางความร้อนได้ดีในช่วงอุณหภูมิการทอริแฟคชัน เมื่อพิจารณาถึงการมีปฏิสัมพันธ์ขององค์ประกอบหลักในโครงสร้างของชีวมวล พบว่า ตัวอย่างที่มีสัดส่วนของเซลลูโลสเพิ่มขึ้นทั้งในกรณีของชีวมวลจริงและชีวมวลสังเคราะห์ผสมมีอัตราการสลายตัวทางความร้อนในช่วงการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิสูง (320 °C) ที่ช้าลง และมีปริมาณผลได้ของชาร์ที่ 900 °C เพิ่มขึ้นด้วย เมื่อเปรียบเทียบกับค่าน้ำหนักการสลายตัวที่ได้จากการคำนวณตามอัตราส่วนขององค์ประกอบหลักเชิงโครงสร้าง แสดงให้เห็นว่า มีปฏิกิริยาครอสลิงก์ (cross-linking reaction) เกิดขึ้นในโครงสร้างของเซลลูโลสกับองค์ประกอบอื่นในชีวมวล ซึ่งยืนยันผลของความสัมพันธ์ O/C และ H/C ของชีวมวลทอริไฟด์ทั้งที่ได้จาก

ชีวมวลจริงและชีวมวลสังเคราะห์ที่พบปรากฏการณ์การเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันในการดึงน้ำออกเพื่อสร้างพันธะครอสลิงก์ของเซลลูโลส

จากการศึกษาเปรียบเทียบผลกระทบของสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างอันได้แก่ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินในชีวมวลของเสียทางการเกษตรหลากหลายชนิดรวมไปถึงชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสมในอัตราส่วนที่ต่างกันไป ต่อการทอริแฟคชันและสมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลทอริไฟด์ดังกล่าวข้างต้น ทำให้สามารถเข้าใจปรากฏการณ์ในกระบวนการทอริแฟคชันของชีวมวลมากยิ่งขึ้น และสามารถเลือกชนิดของชีวมวลและสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการทอริแฟคชันได้ นอกจากนั้น ยังสามารถต่อยอดงานวิจัยพื้นฐานในการพิจารณาปัจจัยตัวแปรอื่นที่เกี่ยวข้อง เช่น ชนิดและปริมาณเถ้า เพื่อสามารถสร้างสมการความสัมพันธ์ในการเลือกชนิดของวัตถุดิบและสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการทอริแฟคชัน จนสามารถพัฒนาเชื้อเพลิงของแข็งชีวภาพที่มีสมบัติทางความร้อนที่ดีต่อไปได้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สามารถดำเนินการสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี โดยได้รับเงินสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ผ่านทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ (รหัสโครงการ MRG5980194) ภายใต้การให้คำปรึกษาที่ดียิ่งอย่างสม่ำเสมอจาก รองศาสตราจารย์ ดร. นคร วรสุวรรณรักษ์ ในฐานะที่ปรึกษาโครงการวิจัย ทางผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ถาวร วินิจสานันท์ อาจารย์ ดร. ณัฐนนท์ ไพบุลย์ศิลป์ และคุณวรดา หนูเกื้อ ที่ให้คำแนะนำในการทดลอง และให้ความช่วยเหลือในการจัดหาวัสดุอุปกรณ์

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นางสาวพิมลพรรณ อินทาบัตย์ ที่ได้ทุ่มเทแรงกายแรงใจอย่างเต็มกำลังในการวางแผนและดำเนินการทดลองตลอดโครงการวิจัย รวมไปถึงการประมวลและวิเคราะห์ผลการทดลองอีกด้วย

นอกจากนี้ ทางผู้วิจัยขอขอบคุณหน่วยปฏิบัติการทางวิทยาศาสตร์ (Scientific Operation Unit, SOU) มหาวิทยาลัยมหิดล วิทยาเขตกาญจนบุรี และห้องปฏิบัติการวิเคราะห์กลาง บัณฑิตวิทยาลัยร่วมพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่อำนวยความสะดวกอุปกรณ์เครื่องมือในการทำวิจัย การวิเคราะห์ตัวอย่าง และความช่วยเหลือสนับสนุนในด้านต่างๆเป็นอย่างดี

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณบิดามารดา ครอบครัว เพื่อนร่วมงาน และนักศึกษาทุกคนที่คอยสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำงานต่างๆให้ลุล่วงไปด้วยดีเสมอมา

วีรุฒิ ชัยวัฒน์

## สารบัญ

|                                                                           | หน้า      |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| บทคัดย่อ                                                                  | ก         |
| Abstract                                                                  | ข         |
| Executive Summary                                                         | ค         |
| กิตติกรรมประกาศ                                                           | ฅ         |
| สารบัญ                                                                    | ช         |
| สารบัญรูป                                                                 | ณ         |
| สารบัญตาราง                                                               | ญ         |
| <b>บทที่ 1 บทนำและวัตถุประสงค์ (Introduction and Objectives)</b>          | <b>1</b>  |
| 1.1 บทนำ แรงจูงใจ และการทบทวนผลงานวิจัยที่ผ่านมา                          | 1         |
| Rational and literature review                                            |           |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย                                           | 5         |
| Research objectives                                                       |           |
| <b>บทที่ 2 วิธีการทดลอง (Experimental)</b>                                | <b>6</b>  |
| 2.1 วัตถุดิบชีวมวล                                                        | 6         |
| Raw materials                                                             |           |
| 2.2 การวิเคราะห์สัดส่วนเชิงโครงสร้างของชีวมวลดิบ                          | 8         |
| Determination of composition ratio of raw biomass                         |           |
| 2.3 การทอริแฟคชันของวัตถุดิบชีวมวล และการวิเคราะห์สมบัติของชีวมวลทอริไฟด์ | 9         |
| Torrefaction of biomass and analysis of torrefied biomass' properties     |           |
| <b>บทที่ 3 ผลและการวิจารณ์ผลการทดลอง (Results and Discussions)</b>        | <b>11</b> |
| 3.1 การวิเคราะห์สัดส่วนเชิงโครงสร้างของวัตถุดิบชีวมวล                     | 11        |
| Analysis of composition ratio of raw biomass                              |           |

## สารบัญ (ต่อ)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | หน้า      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2 การวิเคราะห์สมบัติองค์ประกอบทางเคมีกายภาพของวัตถุดิบชีวมวล<br>Physico-chemical properties of raw biomass                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 12        |
| 3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลดิบและชีวมวลทอริไฟด์<br>Fuel properties of raw and torrefied biomass                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 14        |
| 3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน<br>และสารประกอบผสมที่ผ่านการทอริแฟคชัน<br>Fuel properties of torrefied model compounds of biomass<br>(cellulose, hemicellulose, lignin, and their mixture)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 23        |
| 3.5 การวิเคราะห์ความสัมพันธ์สมบัติทางเชื้อเพลิงชีวมวลทอริไฟด์<br>กับสัดส่วนเชิงโครงสร้างของวัตถุดิบชีวมวลดิบ<br>Correlation between structural composition ratio of biomass<br>and fuel properties of torrefied biomass                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 30        |
| <b>บทที่ 4 บทสรุปและข้อเสนอแนะ (Conclusions and Suggestions)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <b>48</b> |
| <b>เอกสารอ้างอิง</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>50</b> |
| <b>ภาคผนวก</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <b>54</b> |
| ก. W. Chaiwat, P. Inthapat, T. Vinijisanun, N. Worasuwanarak, Effect of Chemical Composition of Agricultural Wastes on Fuel Properties of Torrefied Biomass, 2017 International Conference on Coal Science & Technology and 2017 Australia-China Symposium on Energy (2017 ICCS&T and 2017 ACSE), Beijing, China (2017).<br>ข. W. Chaiwat, P. Inthapat, T. Vinijisanun, N. Worasuwanarak, Torrefaction of Agricultural Wastes: Part I. the effect of chemical composition on fuel properties of torrefied biomass, Biomass Bioenergy (2018), Submitted. |           |

## สารบัญรูป

|                                                                                                                                                                                                                                       | หน้า |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| รูปที่ 1.1 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ในช่วงการไพโรไลซิสที่ 600 °C ของชีวมวลทอริไฟด์ที่ 250°C ภายใต้ระยะเวลาที่แตกต่างกัน (30min-15h)                                                                                                    | 2    |
| รูปที่ 1.2 น้ำหนักที่สูญเสีย (weight loss) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (230, 260, และ 290 °C) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง                                                                                                           | 3    |
| รูปที่ 1.3 การสูญเสียมวลและปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิการทอริแฟคชัน                                                                                                                                                    | 4    |
| รูปที่ 2.1 ของเสียชีวมวลทางการเกษตรทั้งหมด 7 ชนิดที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบในโครงการวิจัยนี้                                                                                                                                              | 6    |
| รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนการวิเคราะห์สัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างของชีวมวลด้วยวิธี TAPPI                                                                                                                                         | 8    |
| รูปที่ 2.3 ชุดท่ออุปกรณ์และเตาเผาไฟฟ้าสำหรับการทำทอริแฟคชันของชีวมวล                                                                                                                                                                  | 10   |
| รูปที่ 2.4 ตัวอย่างชีวมวลดิบ (raw biomass) และชีวมวลทอริไฟด์ (torrefied biomass) ที่ใส่ภาชนะรองรับสารแบบเซรามิกสีขาว 100 mm                                                                                                           | 10   |
| รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง H/C กับ O/C (van Kraveen diagram) ของชีวมวลดิบและชีวมวลทอริไฟด์                                                                                                                                        | 19   |
| รูปที่ 3.2 กราฟ TGA ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับชีวมวลดิบทางการเกษตรทั้ง 7 ชนิด                                                                                                                                          | 21   |
| รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง H/C กับ O/C (van Kraveen diagram) ของชีวมวลดิบและชีวมวลทอริไฟด์                                                                                                                                        | 27   |
| รูปที่ 3.4 กราฟ TGA ของสารประกอบบริสุทธิ์และของผสมที่เป็นองค์ประกอบหลักของชีวมวลดิบที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับสารตั้งต้นดิบ                                                                                          | 29   |
| รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลดิบทางการเกษตร กับปริมาณผลได้ (%mass yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C | 31   |

## สารบัญรูป (ต่อ)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                | หน้า |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| รูปที่ 3.6 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลดิบทางการเกษตร กับปริมาณผลได้ของชาร์ (%char yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C                                   | 32   |
| รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลดิบทางการเกษตร กับเปอร์เซ็นต์ที่เพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (%enhancement of HHV, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C        | 33   |
| รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลดิบทางการเกษตร กับพลังงานผลได้ (%energy yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C                                       | 34   |
| รูปที่ 3.9 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม กับปริมาณผลได้ (%mass yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C                            | 36   |
| รูปที่ 3.10 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม กับปริมาณผลได้ของชาร์ (%char yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C                    | 37   |
| รูปที่ 3.11 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม กับเปอร์เซ็นต์ที่เพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (%enhancement of HHV, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่ (1) 260 °C และ (2) 320 °C | 38   |
| รูปที่ 3.12 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม กับพลังงานผลได้ (%energy yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C                        | 39   |
| รูปที่ 3.13 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลทั้งหมด กับปริมาณผลได้ (%mass yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C                                                | 42   |

## สารบัญรูป (ต่อ)

|                                                                                                                                                                                                                                                           | หน้า |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| รูปที่ 3.14 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลทั้งหมด กับปริมาณผลได้ของชาร์ (%char yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟต์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C                    | 43   |
| รูปที่ 3.15 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลทั้งหมด กับเปอร์เซ็นต์ที่เพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (%enhancement of HHV, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟต์ที่ (1) 260 °C และ (2) 320 °C | 44   |
| รูปที่ 3.16 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลทั้งหมดกับพลังงานผลได้ (%energy yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟต์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C                         | 45   |
| รูปที่ 3.17 กราฟ TGA เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างชีวมวลทางการเกษตร และชีวมวลสังเคราะห์ ของการไพโรไลซิสชีวมวลดิบและชีวมวลทอริไฟต์ที่อุณหภูมิ 260 °C และ 320 °C                                                                                               | 46   |
| รูปที่ 3.18 กราฟ TGA ของ (a) ตัวอย่างสารประกอบชีวมวลสังเคราะห์ และ (b) ชีวมวลทางการเกษตร ที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C เปรียบเทียบกับผลการคำนวณน้ำหนักตามสัดส่วนขององค์ประกอบในช่วงการไพโรไลซิส                               | 47   |

## สารบัญตาราง

|                                                                                                                                 | หน้า |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ตารางที่ 1.1 สัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างของตัวอย่างชีวมวลชนิดต่างๆ                                                           | 2    |
| ตารางที่ 3.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงโครงสร้างของวัตถุดิบชีวมวลที่ใช้ในงานวิจัยนี้                                            | 11   |
| ตารางที่ 3.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีความร้อน (proximate analysis) ของชีวมวล                                               | 12   |
| ตารางที่ 3.3 สมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลดิบและชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่างๆ                                       | 15   |
| ตารางที่ 3.4 สมบัติทางเชื้อเพลิงของสารประกอบสังเคราะห์ที่เป็นองค์ประกอบหลักในโครงสร้างชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่าง | 24   |

## บทที่ 1

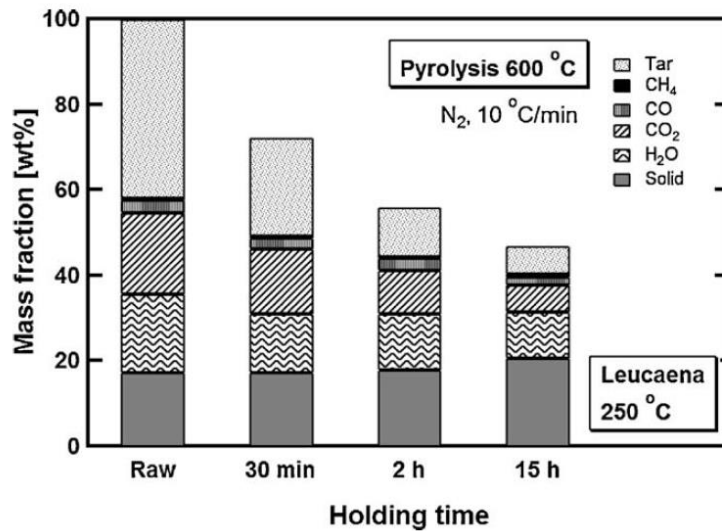
### บทนำ และวัตถุประสงค์ (Introduction and Objectives)

#### 1.1 บทนำ แรงจูงใจ และการทบทวนผลงานวิจัยที่ผ่านมา

##### (Rational and literature review)

ชีวมวล (biomass) เป็นหนึ่งในแหล่งพลังงานทดแทนที่สำคัญในปัจจุบันเนื่องจากมีปริมาณมากและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะชีวมวลแห้ง (dry biomass) จำพวกเศษวัสดุเหลือใช้จากการเกษตรที่สามารถปรับเปลี่ยนเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยวิธีทางเคมีความร้อน (thermochemical conversion method) เช่น การไพโรไลซิส (pyrolysis) และแก๊สซิฟิเคชัน (gasification) แต่เนื่องจากชีวมวลของแข็งเหล่านี้มักมีปริมาณความชื้นสูงและค่าความร้อนต่ำเนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนมาก ทำให้ประสิทธิภาพในการแปรสภาพเป็นพลังงานค่อนข้างต่ำ นอกจากนั้นยังมีค่า Bulk density ค่อนข้างต่ำ ส่งผลต่อการมีต้นทุนการจัดเก็บและขนส่งที่ค่อนข้างสูง จึงจำเป็นต้องมีวิธีการขั้นตอนในการปรับสภาพวัตถุดิบเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติก่อนจะนำไปเข้ากระบวนการแปรสภาพเป็นพลังงานต่อไป ซึ่งหนึ่งในวิธีการที่สำคัญ คือ กระบวนการทอริแฟคชัน (torrefaction) ซึ่งเป็นการให้ความร้อนแบบไม่ใช้ออกซิเจนที่อุณหภูมิต่ำกว่าการไพโรไลซิส (mild pyrolysis) [1–4] โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อคุณสมบัติของวัตถุดิบชีวมวลของแข็งที่ผ่านการทอริแฟคชัน คือ อุณหภูมิ (temperature) กับระยะเวลา (residence time) จากการศึกษาของผลงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการทอริแฟคชันอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 200–300°C และใช้เวลา 5–60 นาที [5–11]

ยกตัวอย่างเช่น Wannapeera และคณะ [11] ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและระยะเวลาการทอริแฟคชันในช่วง 200–275°C และ 30 นาที ถึง 15 ชั่วโมง ตามลำดับ ต่อพฤติกรรมของการไพโรไลซิสของชีวมวลจำพวกไม้ คือ ไม้กระถินยักษ์ หรือ leucaena โดยใช้เทคนิค TG-MS พบว่า ระยะเวลา 30 นาทีในช่วงการทอริแฟคชันไม่เพียงพอต่อการเพิ่มปริมาณผลได้ของชาร์ของชีวมวลทอริไฟด์ โดยที่เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทอริแฟคชันนานขึ้น มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาโครอสลิงก์ให้เกิดชาร์ได้มากขึ้น จากผลการวิเคราะห์ด้วย TG-MS พบว่า ปริมาณของชาร์ในช่วงการไพโรไลซิสของชีวมวลทอริไฟด์มีค่าลดลงจาก 41.9 wt% ในชีวมวลดิบเหลือเพียง 7.6 wt% ในชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่ 250°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 1.1 ผลิตภัณฑ์ชีวมวลทอริไฟด์ภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน ย่อมมีสมบัติที่เหมาะสมในการนำประยุกต์ใช้สำหรับกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน [12–13] หรือกระบวนการไพโรไลซิสเพื่อผลิตไบโอออยล์ [14–17]



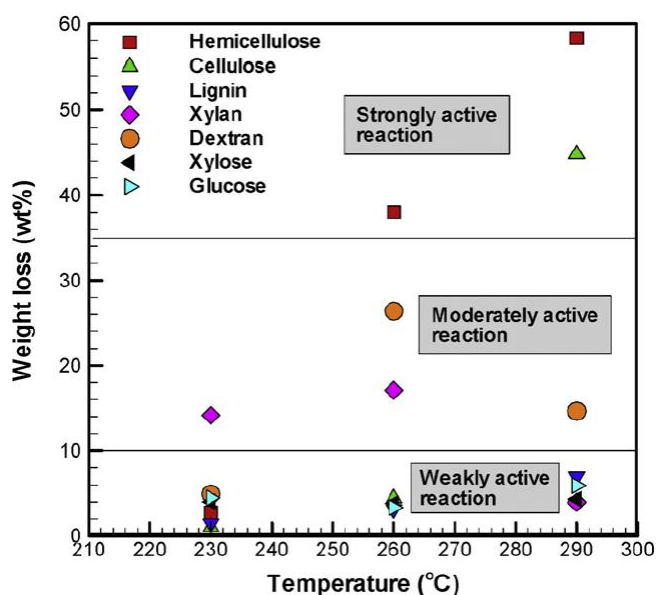
รูปที่ 1.1 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ในช่วงการไพโรไลซิสที่ 600 °C ของชีวมวลทอริโฟด์ที่ 250°C ภายใต้ระยะเวลาที่แตกต่างกัน (30min–15h) [8].

อย่างไรก็ตาม ชีวมวลของแข็งแต่ละชนิดมีองค์ประกอบเชิงโครงสร้างที่แตกต่างกัน ซึ่งส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วย 3 องค์ประกอบหลักที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนัก คือ เซลลูโลส 15–30 % เซลลูโลส 40–45 % และลิกนิน 15–30 % โดยมีคณะผู้วิจัยก่อนหน้านี้ได้ศึกษาสัดส่วนองค์ประกอบของชีวมวลทางการเกษตรชนิดๆต่าง ด้วยวิธีการแตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 สัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างของตัวอย่างชีวมวลชนิดต่างๆ

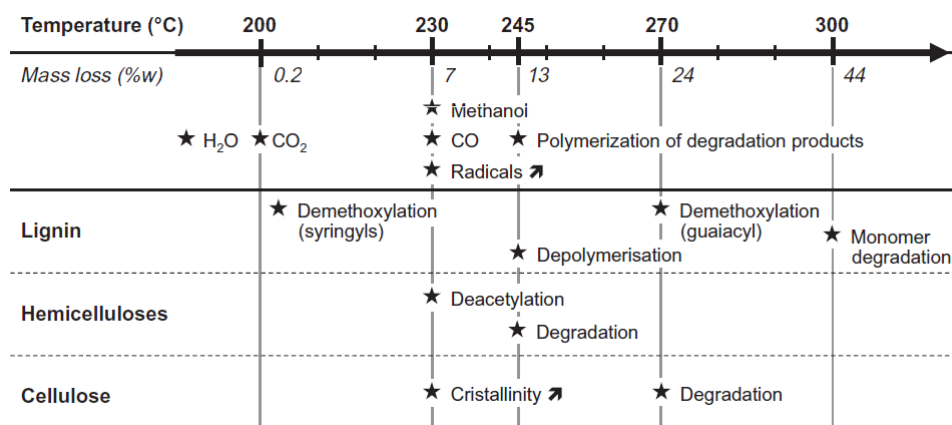
| ตัวอย่างชีวมวล        | เซลลูโลส<br>[wt%] | เฮมิเซลลูโลส<br>[wt%] | ลิกนิน<br>[wt%] | อ้างอิง                              |
|-----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|--------------------------------------|
| 1. ใบอ้อยแห้งสีน้ำตาล | 38.5              | 23.0                  | 15.6            | Jutakanoke <i>et al.</i> , 2012 [18] |
| 2. เศษไม้ไผ่          | 62.3              | 14.4                  | 13.0            | Chen <i>et al.</i> , 2015 [19]       |
| 3. ชังข้าวโพด         | 36.3              | 33.3                  | 13.5            | Zheng <i>et al.</i> , 2013 [14]      |
| 4. กะลาปาล์ม          | 33.2              | 18.2                  | 48.6            | Uemura <i>et al.</i> , 2015 [20]     |
| 5. ทะลายปาล์ม         | 24.0              | 42.9                  | 11.7            | Rahman <i>et al.</i> , 2006 [21]     |
| 6. ฟางข้าว            | 32.0              | 35.7                  | 22.3            | Xiao <i>et al.</i> , 2001 [22]       |
| 7. แกลบ               | 28.6              | 28.6                  | 22.4            | Blasi <i>et al.</i> , 1999 [23]      |
| 8. ไม้กระถินยักษ์     | 33.1              | 31.8                  | 27.1            | Wannapeera <i>et al.</i> , 2011 [8]  |

โดยที่ความแตกต่างของสัดส่วนขององค์ประกอบเชิงโครงสร้างนี้มีผลต่อกระบวนการทอริแฟคชัน [1–4] ที่ผ่านมามีกลุ่มวิจัยที่ศึกษาถึงปัจจัยขององค์ประกอบในโครงสร้างของชีวมวลต่อกระบวนการทอริแฟคชัน ดังต่อไปนี้ Prin และคณะ [24] พบว่า ชีวมวลจำพวกไม้ที่มีองค์ประกอบของ xylan มาก จะไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนในกระบวนการทอริแฟคชันในช่วงอุณหภูมิ 220–300 °C เป็นระยะเวลา 10–60 นาที ได้มากกว่าเนื่องจากการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส Chen และ Kuo [5, 9] ศึกษาเปรียบเทียบกระบวนการทอริแฟคชันของชีวมวลหลากหลายชนิดที่อุณหภูมิ 240 และ 275 °C โดยเรียกว่า light torrefaction และ severe torrefaction ตามลำดับ ด้วยวิธีการวิเคราะห์ thermogravimetric analysis (TGA) พบว่า ในกรณีของ light torrefaction มีผลต่อการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสเป็นหลัก แต่ทำให้เกิดการสลายตัวของเซลลูโลสและลิกนินเพียงเล็กน้อย ทำให้ได้ mass yield เหลือเพียง 60% เมื่อพิจารณาถึงน้ำหนักที่สูญเสียไป (weight loss) ตามอุณหภูมิทอริแฟคชันที่ต่างกัน พบว่า สามารถแบ่งปฏิกิริยาออกเป็น 3 ช่วง คือ ปฏิกิริยาแบบไม่รุนแรง (weakly active reaction) สำหรับ weight loss < 10 wt%, ปฏิกิริยาแบบกลาง (moderately active reaction) สำหรับ 10 wt% < weight loss < 35 wt% และปฏิกิริยาแบบรุนแรง (strongly active reaction) สำหรับ weight loss > 35 wt% ดังแสดงในรูปที่ 1.2 แสดงให้เห็นว่า ไซลัน ซึ่งเป็นตัวแทนของเฮมิเซลลูโลส เป็นตัวอย่างเดียวที่ไม่เกิดปฏิกิริยาแบบไม่รุนแรง แม้ในกรณีของ light torrefaction ในขณะที่ลิกนิน แม้ในกรณีของ severe torrefaction ยังปรากฏว่าเกิดปฏิกิริยาแบบไม่รุนแรงเท่านั้น



รูปที่ 1.2 น้ำหนักที่สูญเสีย (weight loss) ของชีวมวลทอริไฟต์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (230, 260, และ 290 °C) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง [9].

Saleh และคณะ [25] เปรียบเทียบพฤติกรรมของการทอริแฟคชันของชีวมวล 6 ชนิด พบว่า ชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินสูง ส่งผลให้มีค่า solid yield สูงไปด้วย เนื่องจากลิกนินเป็นองค์ประกอบที่สามารถสลายตัวด้วยความร้อนยากที่สุดเทียบกับองค์ประกอบทั้งสามชนิดในชีวมวล จึงสามารถแปรสภาพได้สำหรับกระบวนการที่เป็น severe torrefaction [26] นอกจากนั้น Melkior และคณะ [27] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของเนื้อไม้ผ่านกระบวนการทอริแฟคชันในช่วงอุณหภูมิ 200–300 °C ดังแสดงผลในรูปที่ 1.3 พบว่า ลิกนินเป็นองค์ประกอบแรกที่มีการสลายตัวทางความร้อนผ่านปฏิกิริยา demethoxylation ของ syringyl ที่อุณหภูมิประมาณ 200 °C แต่โครงสร้างของลิกนินค่อนข้างเสถียรจนถึง 245 °C จากนั้นจึงค่อยๆ สลายตัวทางความร้อนอย่างช้าๆ เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 300 °C สำหรับเฮมิเซลลูโลส จะเกิดการสลายตัวทางความร้อนอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 200 °C เป็นต้นไป ในขณะที่เซลลูโลสเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 270 °C หรือสูงกว่า อย่างไรก็ตามในปัจจุบันยังมียังงานวิจัยไม่มากนักที่ให้ความสนใจและทำการวิเคราะห์ผลกระทบของปัจจัยของสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างของชีวมวลกับสมบัติทางเชื้อเพลิง เช่น ค่าความร้อนของชีวมวลทอริไฟด์นี้อย่างเป็นระบบ ซึ่งจะทำให้สามารถเข้าใจปรากฏการณ์ของกระบวนการทอริแฟคชันได้ดียิ่งขึ้น



รูปที่ 1.3 การสูญเสียมวลและปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิการทอริแฟคชัน [27]

ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการหาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างของชีวมวลแต่ละชนิดที่แตกต่างกันกับคุณสมบัติหลักของชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอริแฟคชัน (torrefied biomass) อย่างเช่น ปริมาณผลได้ของของแข็ง (solid yield) เปรอ์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (percent enhancement in heating values) รวมไปถึงค่า energy yield ซึ่งมีความสำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้ในการทำนายและกำหนดสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการทอริแฟคชันสำหรับชีวมวลแต่ละชนิด เพื่อให้ได้

ประสิทธิภาพของกระบวนการสูงสุดและได้วัตถุดิบที่ผ่านการปรับสภาพให้มีคุณสมบัติที่ดีที่สุดในแง่ของค่าความร้อนที่สูงขึ้น มีความชื้นต่ำ และมีคุณสมบัติทางเคมีกายภาพที่เสถียรและคงตัวก่อนนำไปแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพในขั้นตอนไพโรไลซิสหรือวิธีอื่นๆต่อไป โดยเลือกใช้ชีวมวลที่เป็นของเหลือทิ้งทางการเกษตรที่พบมากในพื้นที่จังหวัดกาญจนบุรีจำนวนทั้งหมด 7 ชนิดที่มีองค์ประกอบเชิงโครงสร้างที่แตกต่างกัน และยังสามารถนำสารประกอบชีวมวลสังเคราะห์ที่เป็นองค์ประกอบหลักในโครงสร้างของชีวมวล คือ เฮมิเซลลูโลส (ใช้ไซลานเป็นตัวแทน) เซลลูโลส และลิกนิน มาศึกษาเปรียบเทียบอีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

### (Research objectives)

- (1) เพื่อวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของของเสียชีวมวลหลากหลายชนิดที่ประกอบไปด้วยสัดส่วนขององค์ประกอบเชิงโครงสร้างที่แตกต่างกัน เมื่อผ่านกระบวนการทอริแฟคชัน
- (2) เพื่อศึกษาเข้าใจปรากฏการณ์และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการทอริแฟคชันของชีวมวลที่มีสัดส่วนขององค์ประกอบเชิงโครงสร้างแตกต่างกัน และการนำไปใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส
- (3) เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ของสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างในชีวมวลกับคุณสมบัติของชีวมวลที่ผ่านกระบวนการทอริแฟคชัน เพื่อกำหนดสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทำทอริแฟคชันของชีวมวลแต่ละชนิด

## บทที่ 2

### วิธีการทดลอง (Experimental)

#### 2.1 วัตถุดิบชีวมวล (Raw materials)

วัตถุดิบที่เลือกใช้เป็นของเสียชีวมวลจำพวกเศษวัสดุเหลือใช้จากการเกษตร หรือของเหลือทิ้งจากชุมชนจำนวน 7 ชนิด ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ได้แก่

- (1) ใบอ้อยสีน้ำตาล (sugarcane leaves, SL) หรือ *Saccharum spp.*
- (2) แกลบ (rice husk, RH) หรือ *Oryza sativa L.*
- (3) ฟางข้าว (rice straw, RS) หรือ *Oryza sativa L.*
- (4) กะลาปาล์ม (palm kernel shells, KS) หรือ *Elaeis guineensis Jacq.*
- (5) เศษไม้ไผ่ (bamboo trash, BB) หรือ *Bambusa blumeana J.H.Schultes*
- (6) เหง้ามันสำปะหลัง (cassava root, CR) หรือ *Manihot esculenta Crantz*
- (7) ทะลายปาล์มเปล่า (empty fruit bunch, EFB) หรือ *Elaeis guineensis Jacq.*



รูปที่ 2.1 ของเสียชีวมวลทางการเกษตรทั้งหมด 7 ชนิดที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบในโครงการวิจัยนี้

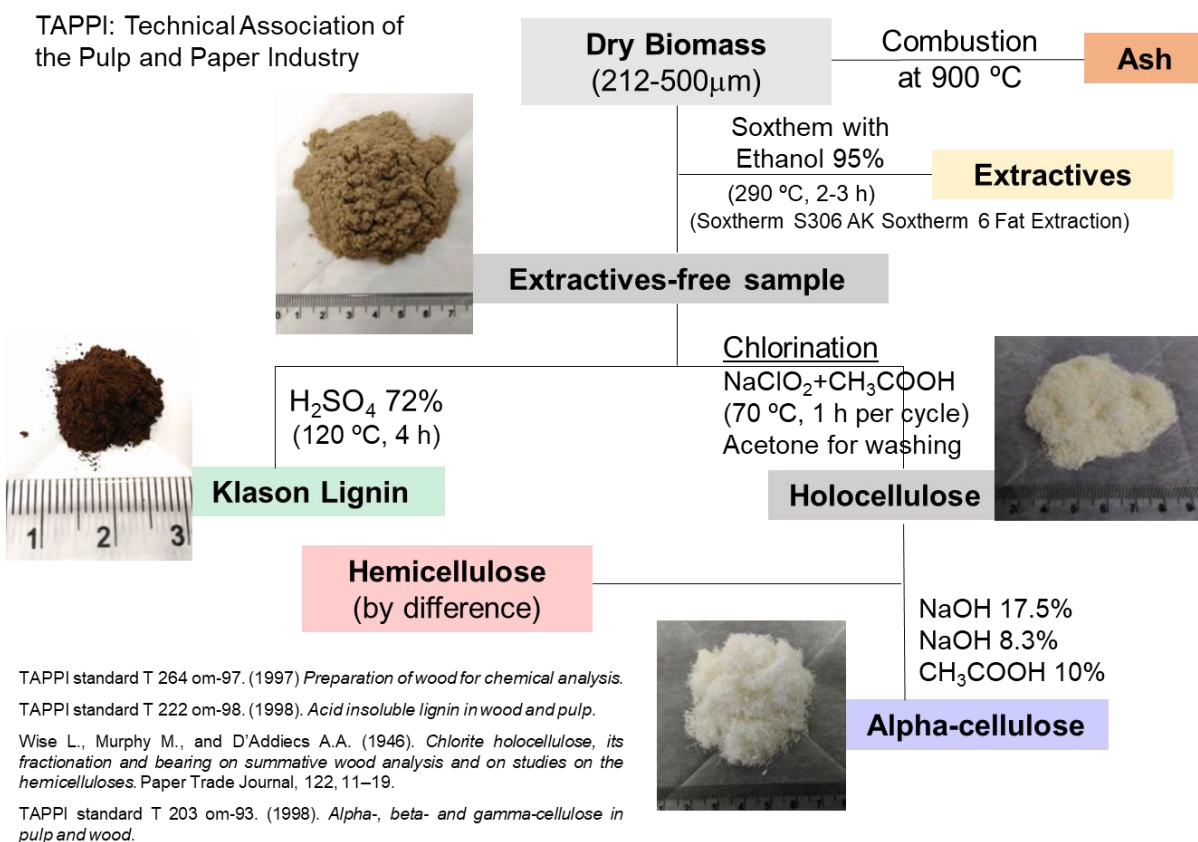
ทางผู้วิจัยได้นำชีวมวลดิบแห้งมาบดหยาบด้วยเครื่องย่อยปุ๋ยพืชสด (NIMUT 2e, 2EMH1, Thailand) จากนั้นนำมา บดละเอียดด้วยเครื่องบด (GLEN CRESTON LTD, Mill Cross Beater Mill, London) แล้วจึงนำมาคัดแยกด้วย เครื่องเขย่าคัดแยกอนุภาคด้วยตะแกรงร่อน (sieve shaker) (ENDECOTTS, OCTAGON D200 DIGITAL, England) ให้ได้วัตถุดิบชีวมวลขนาดในช่วงต่างๆคือ <63  $\mu\text{m}$ , 63–125  $\mu\text{m}$ , 125–212  $\mu\text{m}$  และ 212–500  $\mu\text{m}$  แล้วนำไปอบแห้ง ในเตาอบลมร้อน (BINDER, FD 115, Germany) ที่อุณหภูมิ 105 °C นาน 24 ชั่วโมง โดยนำวัตถุดิบขนาด 212–500  $\mu\text{m}$  ไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบเชิงโครงสร้างของวัตถุดิบ (extractives, cellulose, hemicellulose, and lignin) นำชีวมวลขนาดเล็กกว่า 63  $\mu\text{m}$  ไปวิเคราะห์ Proximate Analysis (volatile, fixed carbon, and ash content) ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analysis (TGA, Perkin-Elmer, TGA8000) และนำชีวมวลขนาด 63–125  $\mu\text{m}$  ไปวิเคราะห์ Ultimate analysis (การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ C, H, N, O) ด้วยเครื่อง CHN/O analyzer (J-SCIENCE LAB Co., Ltd, JM10 Micro Corder, Japan)

นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังได้ใช้สารประกอบที่เป็นตัวแทนองค์ประกอบพื้นฐานของชีวมวล 3 ชนิด คือ เซลลูโลส (cellulose, Sigma) เฮมิเซลลูโลสหรือไซลัน (xylan, Sigma) และลิกนิน (lignin, alkali, Aldrich) นำมาใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการนำมาศึกษาเปรียบเทียบความมีปฏิสัมพันธ์กัน (interaction) ภายในโครงสร้างของชีวมวลในกระบวนการทอริแฟคชัน

- ก. เฮมิเซลลูโลสบริสุทธิ์ คือ 100% by weight (H)
- ข. เซลลูโลสบริสุทธิ์ คือ 100% by weight (C)
- ค. ลิกนินบริสุทธิ์ คือ 100% by weight (L)
- ง. สารประกอบผสมมีสัดส่วนองค์ประกอบเท่ากัน คือ H:C:L = 1:1:1 by weight (HCL111)
- จ. สารประกอบผสมที่มีสัดส่วนเฮมิเซลลูโลสสูง คือ H:C:L = 3:1:1 by weight (HCL311)
- ฉ. สารประกอบผสมมีสัดส่วนเซลลูโลสสูง คือ H:C:L = 1:3:1 by weight (HCL131)
- ช. สารประกอบผสมมีสัดส่วนลิกนินสูง คือ H:C:L = 1:1:3 by weight (HCL113)

## 2.2 การวิเคราะห์สัดส่วนเชิงโครงสร้างของชีวมวลดิบ (Determination of structural composition ratio of raw biomass)

ตัวอย่างชีวมวลขนาด 212–500  $\mu\text{m}$  ที่เตรียมไว้ทั้ง 7 ชนิดมาทำการวิเคราะห์หาสัดส่วนขององค์ประกอบเชิงโครงสร้างด้วยวิธี TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) โดยผ่านกระบวนการสกัดในเอทานอลเป็นเวลา 5–6 ชั่วโมงใน Soxhlet ตามวิธีการของ TAPPI, T264om-97 [28] เพื่อหาปริมาณของสารแทรก (extractives) จากนั้นจึงสามารถหาปริมาณของลิกนิน (klason lignin) ได้จากการสกัดของของแข็งที่เหลือ (residue) ที่ไม่ละลายในกรดซัลฟูริก 72% ที่อุณหภูมิ 120  $^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ออกมาตามวิธีการของ TAPPI T-222 [29] สำหรับปริมาณของเซลลูโลส (cellulose) และเฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) สามารถหาได้จากวิธีการของ Wise's chlorite method [30] และ TAPPI T-203 [31] โดยการทำ Chlorination ด้วยการเติม  $\text{NaClO}_2$  และ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ที่ 70  $^{\circ}\text{C}$  เพื่อกำจัดลิกนินออกจนเหลือแต่ holocellulose จากนั้น จึงสกัด  $\alpha$ -cellulose ด้วยการเติม  $\text{NaOH}$  17.5% และ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  10% ตามลำดับ โดยที่วิเคราะห์ปริมาณ hemicellulose จากการหักลบออกจากปริมาณของ holocellulose ดังแสดงขั้นตอนการวิเคราะห์ในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการวิเคราะห์สัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างของชีวมวลด้วยวิธี TAPPI [28–31]

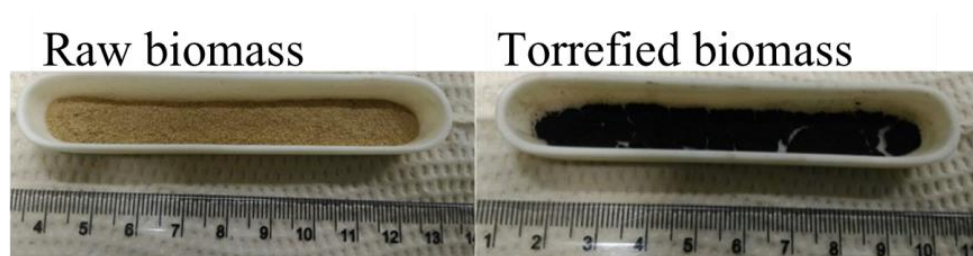
## 2.3 การทอริแฟคชันของวัตถุดิบชีวมวลด้วยเตาเผาไฟฟ้า และการวิเคราะห์สมบัติของชีวมวลทอริไฟด์ (Torrefaction of biomass and analysis of torrefied biomass' properties)

ทางผู้วิจัยได้จัดทำชุดท่อปฏิกิริยาและเตาเผาไฟฟ้า (Suanluang Engineering, Thailand) รวมถึงอุปกรณ์อื่นๆในระบบสำหรับการทอริแฟคชันตัวอย่างชีวมวล ดังแสดงในรูปที่ 2.3 โดยมีขั้นตอนการทดลอง คือ นำตัวอย่างชีวมวลชนิดต่างๆที่ผ่านกระบวนการบดและคัดแยกในช่วงขนาด 63– 125  $\mu\text{m}$  ประมาณ 300 mg ที่ผ่านการอบแห้งในเตาอบลมร้อน (BINDER, FD 115, Germany) ที่อุณหภูมิ 105 °C นาน 24 ชั่วโมง และเก็บไว้ในโถดูดความชื้น ใส่ลงในภาชนะรองรับสารที่ทำจากเซรามิกส์ (ceramics boat) ยาว 100 mm ตรงตำแหน่งกึ่งกลางของท่อควอทซ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 40 mm ในเตาเผาไฟฟ้าแบบท่อซึ่งเป็นแบบสองขดลวดที่มีความยาวช่วงละ 200 mm โดยมีแท่งลวดวัดอุณหภูมิ (temperature probe, Shimaden, Japan) สำหรับวัดอุณหภูมิจริงภายในท่อปฏิกิริยาตรงตำแหน่งปลายภาชนะรองรับสาร ดังแสดงในรูปที่ 2.3 จากนั้นทำการป้อนก๊าซไนโตรเจนด้วยอัตราการไหล 250 mL/min ด้วยเครื่องควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ (mass flow controller, Kofloc, Japan) เข้าไปในท่อ โดยจะทำก่อนทำการทดลองทุกครั้งเป็นเวลา 60 นาที เพื่อให้มั่นใจว่าไม่มีอากาศหรือก๊าซออกซิเจนในระบบ แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิในเตาเผาด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C/min จนได้อุณหภูมิที่กำหนดในกระบวนการทอริแฟคชันที่ทดสอบด้วยเครื่อง TGA ในช่วงอุณหภูมิ 260–320 °C เป็นระยะเวลา 60 นาที แล้วทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำตัวอย่างที่เหลือในภาชนะรองรับสารไปชั่งน้ำหนักเพื่อหา %mass yield ของชีวมวลทอริไฟด์ (torrefied biomass)

สำหรับการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลทอริไฟด์นั้น ได้แก่ การวิเคราะห์ %fixed carbon (dry basis, d.b.) หรือ %char yield (dry-ash-free basis, d.a.f.) ด้วยเครื่อง TGA (Perkin-Elmer, TGA8000, USA) และการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง CHN/O analyzer (J-SCIENCE LAB Co., Ltd, JM10 Micro Corder, Japan) ซึ่งจะนำค่า %C, %H, %N, %O(diff) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องนี้ไปใช้ในการคำนวณค่าความร้อน (higher heating value, HHV) และ %energy yield ของชีวมวลทอริไฟด์ในแต่ละสภาวะต่อไป



รูปที่ 2.3 ชุดท่อปฏิกิริยาและเตาเผาไฟฟ้าสำหรับการทำทอริแฟคชันของชีวมวล



รูปที่ 2.4 ตัวอย่างชีวมวลดิบ (raw biomass) และชีวมวลทอริไฟด์ (torrefied biomass) ที่ใส่ภาชนะรองรับสารแบบเซรามิกสีขาว 100 mm

### บทที่ 3

## ผลและการวิจารณ์ผลการทดลอง (Results and Discussions)

### 3.1 การวิเคราะห์สัดส่วนเชิงโครงสร้างของวัตถุดิบชีวมวล (Analysis of composition ratio of raw biomass)

จากผลการวิเคราะห์สัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างของชีวมวลที่ปราศจากเถ้า (dry-ash-free = d.a.f.) ด้วยวิธีการของ TAPPI [28–31] โดยหาค่าเฉลี่ยจากการทำการทดลองอย่างน้อย 3 ครั้งสำหรับการวิเคราะห์ในแต่ละองค์ประกอบ ดังแสดงในตารางที่ 3.1 เพื่อให้สัดส่วนของ extractive, cellulose, hemicellulose, lignin ที่จะนำไปใช้นั้น ไม่มีการคำนึงถึงอิทธิพลของเถ้าในการนำชีวมวลดิบไปผ่านกระบวนการทอริแฟคชันต่อไป จะเห็นได้ว่า ชีวมวลแต่ละชนิดมีองค์ประกอบเชิงโครงสร้างที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยชีวมวลที่น่าสนใจ ได้แก่ แกลบ (RH) มีปริมาณ cellulose มากที่สุดที่ 53.91% เหว้ามันสำปะหลัง (CR) มีปริมาณสัดส่วนของ hemicellulose สูงที่สุดที่ 37.02% และกะลาปาล์ม (KS) มีสัดส่วนของ lignin สูงที่สุดที่ 56.47% โดยทางผู้วิจัยจะใช้วัตถุดิบสามชนิดนี้เป็นตัวอย่างของวัตถุดิบชีวมวลที่มีสัดส่วนขององค์ประกอบทางเคมีของแต่ละชนิดสูงสุดเป็นตัวแทนในการวิเคราะห์อื่นๆต่อไป

ตารางที่ 3.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงโครงสร้างของวัตถุดิบชีวมวลที่ใช้ในงานวิจัยนี้

| Samples | wt% (dry-ash-free, d.a.f.) |           |               |        |
|---------|----------------------------|-----------|---------------|--------|
|         | Extractives                | Cellulose | Hemicellulose | Lignin |
| SL      | 1.78                       | 47.38     | 24.42         | 26.42  |
| RH      | 2.06                       | 53.91     | 6.85          | 37.18  |
| RS      | 6.55                       | 47.43     | 26.45         | 19.57  |
| KS      | 3.60                       | 21.29     | 18.64         | 56.47  |
| BB      | 6.79                       | 41.20     | 26.86         | 25.15  |
| CR      | 10.98                      | 29.94     | 32.82         | 26.25  |
| EFB     | 23.03                      | 37.02     | 22.07         | 17.89  |

### 3.2 การวิเคราะห์สมบัติองค์ประกอบทางเคมีกายภาพของวัตถุดิบชีวมวล (Physico-chemical properties of raw biomass)

นำวัตถุดิบชีวมวลที่ทำการทดลองมาทำการวิเคราะห์เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพเบื้องต้นจากการทำไพโรไลซิสด้วยเครื่อง Thermogravimetric analysis (TGA) ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจน โดยการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปจนถึง 110 °C แล้วคงที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 20 นาทีเพื่อระเหยน้ำที่มีในตัวอย่างชีวมวลออกให้หมดจนกระทั่งกลายเป็นชีวมวลแห้ง (dry biomass) แล้วจึงเพิ่มอุณหภูมิที่อัตราการให้ความร้อน (heating rate) ที่ 10 °C/min จนถึง 900 °C จากนั้นจึงเปลี่ยนเป็นก๊าซออกซิเจนเป็นเวลา 10 นาที เพื่อทำการเผาคาร์บอนที่มีในตัวอย่างชีวมวลจนหมด เพื่อหาปริมาณของสารระเหย (volatile), คาร์บอนคงตัว (fixed carbon) และเถ้า (ash) ของชีวมวลแต่ละชนิด ซึ่งผลจากการทำการไพโรไลซิสของชีวมวล (TGA curve) แต่ละชนิดแสดงดังกราฟ %Weight loss (dry basis, d.b.) ซึ่งจะได้ค่าของปริมาณของสารระเหย (volatile), คาร์บอนคงตัว (fixed carbon) และเถ้า (ash) ของชีวมวลแต่ละชนิด หรือเรียกว่า proximate analysis ดังที่แสดงในตารางที่ 3.2 ตามลำดับ พบว่า ชีวมวลที่มีปริมาณ volatile สูงที่สุด คือ เศษไม้ไผ่ (BB) ซึ่งมีปริมาณถึง 81.37 (wt%, d.b) และชีวมวลที่มีน้อยที่สุด คือ แกลบ (RH) มี 58.42 (wt%, d.b) และเมื่อพิจารณาปริมาณ fixed carbon จะพบว่าเหง้ามันสำปะหลัง (CR) มีปริมาณ fixed carbon มากที่สุด และใบอ้อย (SL) มีปริมาณน้อยที่สุด คือ 15.90 และ 10.67 (wt%, d.b) ตามลำดับ สำหรับปริมาณเถ้า พบว่าในแกลบ (RH) มีค่าสูงสุดที่ 28.82 wt% (d.b.) และชีวมวลที่มีปริมาณเถ้าค่อนข้างน้อยในช่วง 5–7 wt% (d.b.) คือ เศษไม้ไผ่ (BB) เหง้ามันสำปะหลัง (CR) และ ทะลายปาล์มเปล่า (EFB)

ตารางที่ 3.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีความร้อน (proximate analysis) ของชีวมวล

| Samples | Proximate analysis (wt%, dry-basis, d.b.) |                   |       |
|---------|-------------------------------------------|-------------------|-------|
|         | Volatile Matter (VM)                      | Fixed carbon (FC) | Ash   |
| SL      | 77.19                                     | 10.67             | 12.14 |
| RH      | 58.42                                     | 12.77             | 28.81 |
| RS      | 74.07                                     | 14.16             | 11.78 |
| KS      | 71.54                                     | 13.75             | 14.70 |
| BB      | 81.37                                     | 13.55             | 5.08  |
| CR      | 78.81                                     | 15.90             | 5.29  |
| EFB     | 80.30                                     | 13.36             | 6.35  |

สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบธาตุ hydrogen (H), carbon (C), nitrogen (N) และ oxygen (O) ที่พบในวัตถุดิบชีวมวล (raw biomass) จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHN/O analyzer หรือเรียกว่า ultimate analysis แสดงผลดังในตารางที่ 3.3 โดยจะพิจารณาปริมาณของ C เป็นสิ่งสำคัญ เนื่องจากปริมาณ C มีผลต่อการคำนวณค่าความร้อน (high heating value, HHV) ของวัตถุดิบชีวมวล และการเผาไหม้อย่างมีนัยสำคัญ โดยถ้าชีวมวลชนิดใดมีปริมาณ C ต่ำ จะให้ค่าความร้อนน้อย ส่งผลทำให้เป็นวัตถุดิบเชื้อเพลิงของแข็ง (solid fuel) ที่มีคุณภาพต่ำ แต่ในทางตรงข้ามถ้าชีวมวลชนิดใดมีปริมาณ C สูง จะให้ค่าความร้อนที่สูงกว่า ทำให้เป็นวัตถุดิบเชื้อเพลิงของแข็งที่มีคุณภาพสูง จากการทดลองพบว่าใน ทะลายปาล์มเปล่า (EFB) มีปริมาณ C สูงที่สุด เท่ากับ 54.19% รองลงมา คือ กะลาปาล์ม (KS) เท่ากับ 50.79% และชีวมวลที่มีปริมาณ C ใกล้เคียงกัน ได้แก่ ใบอ้อย (SL), แกลบ (RH), ไม้ไผ่ (BB), เหง้ามันสำปะหลัง (CR) และ ฟางข้าว (RS) ซึ่งมีปริมาณ C เท่ากับ 47.98%, 47.65%, 46.61%, 46.33% และ 45.44% ตามลำดับ

### 3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลดิบและชีวมวลทอริไฟด์ (Fuel properties of raw and torrefied biomass)

ชีวมวลทั้งเจ็ดชนิดที่มีองค์ประกอบเชิงโครงสร้างที่แตกต่างกันตามที่ได้อธิบายไปก่อนหน้านี้ นั้นถูกนำมาผ่านกระบวนการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิ 260, 280, 300 และ 320 °C เป็นเวลา 60 นาที ในห้องปฏิบัติการควอทซ์เพื่อศึกษาสมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลทอริไฟด์ โดยตารางที่ 3.3 ได้แสดงผลของสมบัติเชื้อเพลิงในเชิงปริมาณต่างๆ ดังต่อไปนี้

(i) ปริมาณผลได้ของชาร์ (char yield) ในหน่วย wt% (d.a.f) ณ อุณหภูมิ 900 °C ด้วยการวิเคราะห์ TGA ซึ่งเป็นตัวแทนของค่าปริมาณคาร์บอนคงตัว หรือ % Fixed-carbon (%FC, dry basis) ดังแสดงการคำนวณจากสมการที่ (1)

$$\text{Char yield (wt\%, d.a.f.)} = [\%FC \text{ (d.b.)} \times 100] / (100 - \text{ash}) \quad (1)$$

(ii) ผลของสัดส่วนองค์ประกอบธาตุ (%CHN/O)

(iii) ค่าความร้อน (higher heating values (HHV) และเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (enhancement of HHV, % (d.a.f.) ดังแสดงในสมการที่ (2)–(5) [32]

$$\text{HHV(OLS)} = 1.87C^2 - 144C - 2802H + 63.8CH + 129N + 20147 \quad (2)$$

$$\text{HHV(PLS)} = 5.22C^2 - 319C - 1647H + 38.6CH + 133N + 21028 \quad (3)$$

$$\text{HHV (d.a.f.)} = [\text{HHV(OLS)} + \text{HHV(PLS)}] / 2 \quad (4)$$

Enhancement of HHV (% (d.a.f.)

$$= [\text{HHVtorrefied sample(d.a.f.)} - \text{HHVraw sample(d.a.f.)}] \times 100 / \text{HHVraw sample(d.a.f.)} \quad (5)$$

(iv) เปอร์เซ็นต์ปริมาณผลได้และพลังงานผลได้ (mass and energy yield) ดังแสดงในสมการที่ (6)

Energy yield (wt%, d.a.f.)

$$= \text{Mass yield (wt\%, d.a.f.)} \times [\text{HHVtorrefied sample(d.a.f.)} / \text{HHVraw sample(d.a.f.)}] \quad (6)$$

เพื่อให้ง่ายต่อการวิเคราะห์ ผลการทดสอบของวัตถุดิบชีวมวลที่ผ่านและไม่ผ่านกระบวนการทอริแฟคชันที่แสดงในตารางที่ 3.3 ไม่คำนึงถึงผลปริมาณขี้เถ้าและความชื้นในตัวอย่าง หรือ dry-ash-free (d.a.f.) บนสมมติฐานของการไม่มีผลของปัจจัยของขี้เถ้า (ตัวเร่งปฏิกิริยา) และปรากฏการณ์การมีปฏิสัมพันธ์กันระหว่างองค์ประกอบเชิงโครงสร้างของชีวมวลที่อุณหภูมิต่ำในกระบวนการทอริแฟคชัน

ตารางที่ 3.3 สมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลดิบและชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่างๆ

| Samples       | Mass yield<br>(wt%, d.a.f.) | Char yield<br>(wt%,<br>d.a.f.) | Ultimate Analysis (wt%, d.a.f.) |              |             |           | HHV<br>(MJ/kg,<br>d.a.f.) | Enhancement<br>of HHV<br>(%, d.a.f.) | Energy yield<br>(wt%, d.a.f.) |
|---------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------|-------------|-----------|---------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
|               |                             |                                | H                               | C            | N           | O (diff.) |                           |                                      |                               |
| Raw SL        | -                           | 12.17                          | 7.37 ± 0.12                     | 47.98 ± 0.58 | 0.58 ± 0.09 | 44.07     | 19.43                     | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-SL | 77.75                       | 13.52                          | 5.99 ± 0.23                     | 48.48 ± 2.01 | 0.44 ± 0.23 | 45.10     | 19.30                     | -0.67                                | 77.23                         |
| 280 °C Tor-SL | 67.42                       | 15.29                          | 6.59 ± 0.63                     | 52.50 ± 0.82 | 0.74 ± 0.10 | 40.18     | 21.37                     | 10.00                                | 74.16                         |
| 300 °C Tor-SL | 47.62                       | 17.77                          | 5.86 ± 0.02                     | 61.22 ± 0.83 | 0.87 ± 0.08 | 32.04     | 25.15                     | 29.47                                | 61.66                         |
| 320 °C Tor-SL | 39.94                       | 16.88                          | 5.42 ± 0.23                     | 64.89 ± 1.46 | 0.90 ± 0.14 | 28.79     | 26.56                     | 36.72                                | 54.61                         |
| Raw RH        | -                           | 17.96                          | 7.76 ± 0.25                     | 47.65 ± 0.90 | 1.34 ± 0.05 | 43.25     | 19.45                     | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-RH | 88.69                       | 19.95                          | 5.83 ± 0.26                     | 48.20 ± 1.00 | 1.19 ± 0.06 | 45.51     | 19.24                     | -1.09                                | 87.73                         |
| 280 °C Tor-RH | 80.29                       | 21.79                          | 5.94 ± 0.01                     | 52.62 ± 1.15 | 0.68 ± 0.08 | 40.77     | 21.10                     | 8.47                                 | 87.09                         |
| 300 °C Tor-RH | 60.74                       | 25.25                          | 5.29 ± 0.18                     | 59.15 ± 1.71 | 0.75 ± 0.11 | 34.82     | 23.64                     | 21.56                                | 73.84                         |
| 320 °C Tor-RH | 55.06                       | 26.49                          | 5.19 ± 0.21                     | 64.40 ± 1.89 | 0.80 ± 0.06 | 29.61     | 26.05                     | 33.95                                | 73.75                         |
| Raw RS        | -                           | 16.07                          | 7.28 ± 0.08                     | 45.44 ± 0.20 | 0.83 ± 0.10 | 46.45     | 18.24                     | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-RS | 78.20                       | 17.70                          | 6.17 ± 0.12                     | 49.17 ± 0.37 | 0.75 ± 0.07 | 43.91     | 19.68                     | 7.91                                 | 84.38                         |
| 280 °C Tor-RS | 65.41                       | 20.84                          | 5.48 ± 0.08                     | 52.50 ± 0.77 | 0.84 ± 0.03 | 41.17     | 20.86                     | 14.36                                | 74.81                         |
| 300 °C Tor-RS | 46.93                       | 21.49                          | 5.32 ± 0.05                     | 62.03 ± 0.61 | 1.17 ± 0.08 | 31.49     | 25.08                     | 37.49                                | 64.52                         |
| 320 °C Tor-RS | 44.73                       | 20.95                          | 4.75 ± 0.09                     | 61.43 ± 0.32 | 1.19 ± 0.06 | 32.63     | 24.27                     | 33.08                                | 59.53                         |

ตารางที่ 3.3 (ต่อ) สมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลดิบและชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่างๆ

| Samples       | Mass yield<br>(wt%, d.a.f.) | Char yield<br>(wt%,<br>d.a.f.) | Proximate Analysis (wt%, d.a.f.) |              |             |           | HHV<br>(MJ/kg,<br>d.a.f.) | Enhancement<br>of HHV<br>(%, d.a.f.) | Energy yield<br>(wt%, d.a.f.) |
|---------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------|-------------|-----------|---------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
|               |                             |                                | H                                | C            | N           | O (diff.) |                           |                                      |                               |
| Raw KS        | -                           | 16.14                          | 6.53 ± 0.09                      | 50.79 ± 0.36 | 0.66 ± 0.08 | 42.02     | 20.52                     | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-KS | 80.35                       | 19.99                          | 5.23 ± 0.11                      | 52.41 ± 0.21 | 0.79 ± 0.06 | 41.58     | 20.70                     | 0.88                                 | 81.05                         |
| 280 °C Tor-KS | 70.45                       | 21.20                          | 3.76 ± 0.13                      | 54.54 ± 1.41 | 1.21 ± 0.15 | 40.51     | 20.80                     | 1.36                                 | 71.41                         |
| 300 °C Tor-KS | 58.13                       | 22.29                          | 5.04 ± 0.06                      | 65.03 ± 1.31 | 1.07 ± 0.04 | 28.87     | 26.23                     | 27.86                                | 74.32                         |
| 320 °C Tor-KS | 52.02                       | 24.85                          | 4.45 ± 0.12                      | 65.16 ± 0.98 | 1.01 ± 0.13 | 29.38     | 25.63                     | 24.95                                | 64.99                         |
| Raw BB        | -                           | 14.34                          | 7.06 ± 0.19                      | 46.61 ± 0.93 | 1.13 ± 0.08 | 45.22     | 18.79                     | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-BB | 62.35                       | 22.76                          | 5.80 ± 0.16                      | 52.99 ± 0.46 | 0.75 ± 0.07 | 40.45     | 21.21                     | 12.86                                | 70.37                         |
| 280 °C Tor-BB | 47.52                       | 24.83                          | 5.42 ± 0.17                      | 63.21 ± 0.06 | 1.08 ± 0.09 | 30.29     | 25.74                     | 37.01                                | 65.10                         |
| 300 °C Tor-BB | 42.42                       | 24.38                          | 5.06 ± 0.10                      | 65.46 ± 1.21 | 1.18 ± 0.05 | 28.30     | 26.48                     | 40.94                                | 59.78                         |
| 320 °C Tor-BB | 39.36                       | 23.05                          | 4.99 ± 0.16                      | 66.37 ± 0.91 | 1.06 ± 0.07 | 27.59     | 26.83                     | 42.81                                | 56.21                         |
| Raw CR        | -                           | 16.81                          | 7.02 ± 0.07                      | 46.33 ± 0.31 | 1.49 ± 0.07 | 45.16     | 18.70                     | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-CR | 70.86                       | 17.32                          | 6.01 ± 0.38                      | 51.20 ± 1.08 | 1.89 ± 0.48 | 40.90     | 20.66                     | 10.47                                | 78.28                         |
| 280 °C Tor-CR | 58.02                       | 18.39                          | 5.72 ± 0.24                      | 56.96 ± 0.64 | 2.14 ± 0.06 | 35.19     | 23.14                     | 23.71                                | 71.78                         |
| 300 °C Tor-CR | 45.57                       | 20.97                          | 5.47 ± 0.08                      | 63.80 ± 1.07 | 2.55 ± 0.10 | 28.18     | 26.28                     | 40.52                                | 64.03                         |
| 320 °C Tor-CR | 40.39                       | 21.10                          | 4.89 ± 0.06                      | 64.11 ± 0.99 | 2.42 ± 0.09 | 28.58     | 25.81                     | 37.98                                | 55.74                         |

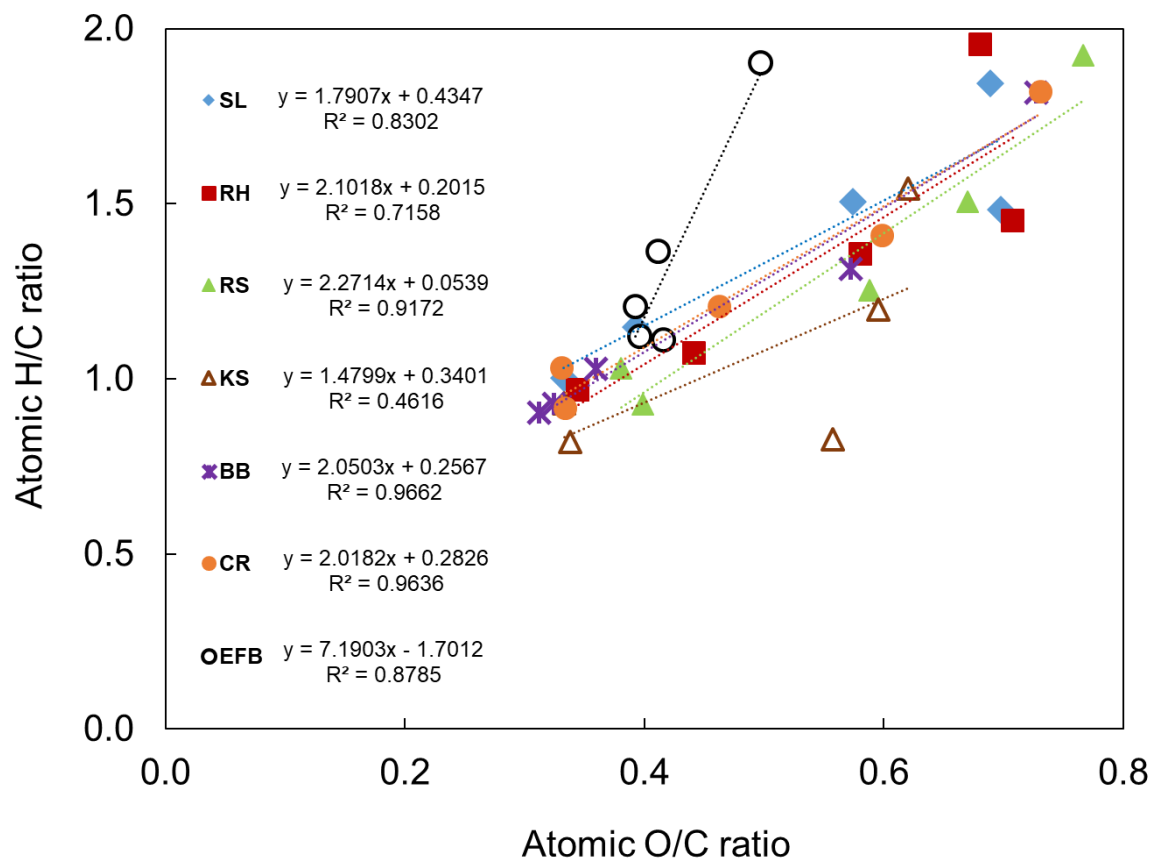
ตารางที่ 3.3 (ต่อ) สมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลดิบและชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่างๆ

| Samples        | Mass yield<br>(wt%, d.a.f.) | Char yield<br>(wt%,<br>d.a.f.) | Proximate Analysis (wt%, d.a.f.) |              |             |           | HHV<br>(MJ/kg,<br>d.a.f.) | Enhancement<br>of HHV<br>(%, d.a.f.) | Energy yield<br>(wt%, d.a.f.) |
|----------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------|-------------|-----------|---------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
|                |                             |                                | H                                | C            | N           | O (diff.) |                           |                                      |                               |
| Raw EFB        | -                           | 14.28                          | 8.58 ± 0.27                      | 54.19 ± 0.56 | 1.28 ± 0.06 | 35.95     | 23.34                     | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-EBF | 55.68                       | 16.59                          | 6.72 ± 0.04                      | 59.12 ± 0.41 | 1.69 ± 0.09 | 32.47     | 24.91                     | 6.71                                 | 59.42                         |
| 280 °C Tor-EBF | 48.99                       | 17.71                          | 6.09 ± 0.16                      | 60.62 ± 0.79 | 1.56 ± 0.01 | 31.73     | 25.14                     | 7.71                                 | 52.77                         |
| 300 °C Tor-EBF | 42.75                       | 18.03                          | 5.66 ± 0.18                      | 60.64 ± 0.34 | 1.67 ± 0.06 | 32.04     | 24.78                     | 6.18                                 | 45.39                         |
| 320 °C Tor-EBF | 38.80                       | 17.36                          | 5.52 ± 0.16                      | 59.66 ± 1.86 | 1.70 ± 0.08 | 33.13     | 24.20                     | 3.68                                 | 40.23                         |

### 3.3.1 การวิเคราะห์ปริมาณผลได้ (solid mass yield) และองค์ประกอบธาตุ (ultimate analysis)

ปริมาณผลได้ในหน่วย wt% (d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟต์ได้จากการชั่งน้ำหนักเปรียบเทียบก่อนและหลังผ่านกระบวนการทอริแฟคชัน ดังแสดงในตารางที่ 3.3 พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทอริแฟคชัน ค่าปริมาณผลได้มีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญในชีวมวลทุกชนิด สำหรับตัวอย่างแกลบ (RH) และกะลาปาล์ม (KS) ซึ่งมีปริมาณเซลลูโลสและลิกนินสูง ยังคงมีปริมาณผลได้ที่ค่อนข้างสูงที่ 80–89 wt% เมื่อผ่านการทอริแฟคชันที่ 260 °C เป็นเวลา 60 นาที และลดลงเหลือ 50–55 wt% เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปจนถึง 320 °C แต่สำหรับตัวอย่างเศษไม้ไผ่ (BB) และกากมันสำปะหลัง (CR) ซึ่งมีปริมาณเฮมิเซลลูโลสมาก มีปริมาณผลได้ลดต่ำลงอย่างมากที่ 60–70 wt% และ 40 wt% เมื่อผ่านกระบวนการทอริแฟคชันที่ 260 และ 320 °C ตามลำดับ สำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ พบว่า %C ของชีวมวลส่วนใหญ่มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทอริแฟคชัน แต่กลับมี %O ลดลงอย่างเห็นได้ชัด อย่างไรก็ตาม ตัวอย่างทะลายปาล์ม (EFB) มีค่า %C ค่อนข้างคงที่ที่ 59–60 wt% เมื่อผ่านการทอริแฟคชันในทุกอุณหภูมิ เนื่องจากในตัวอย่าง EFB มีปริมาณสารสกัดจำพวกไขมันจำนวนมาก ซึ่งน่าจะส่งผลต่อการสลายตัวที่คล้ายคลึงกันในช่วงทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่ำ [33]

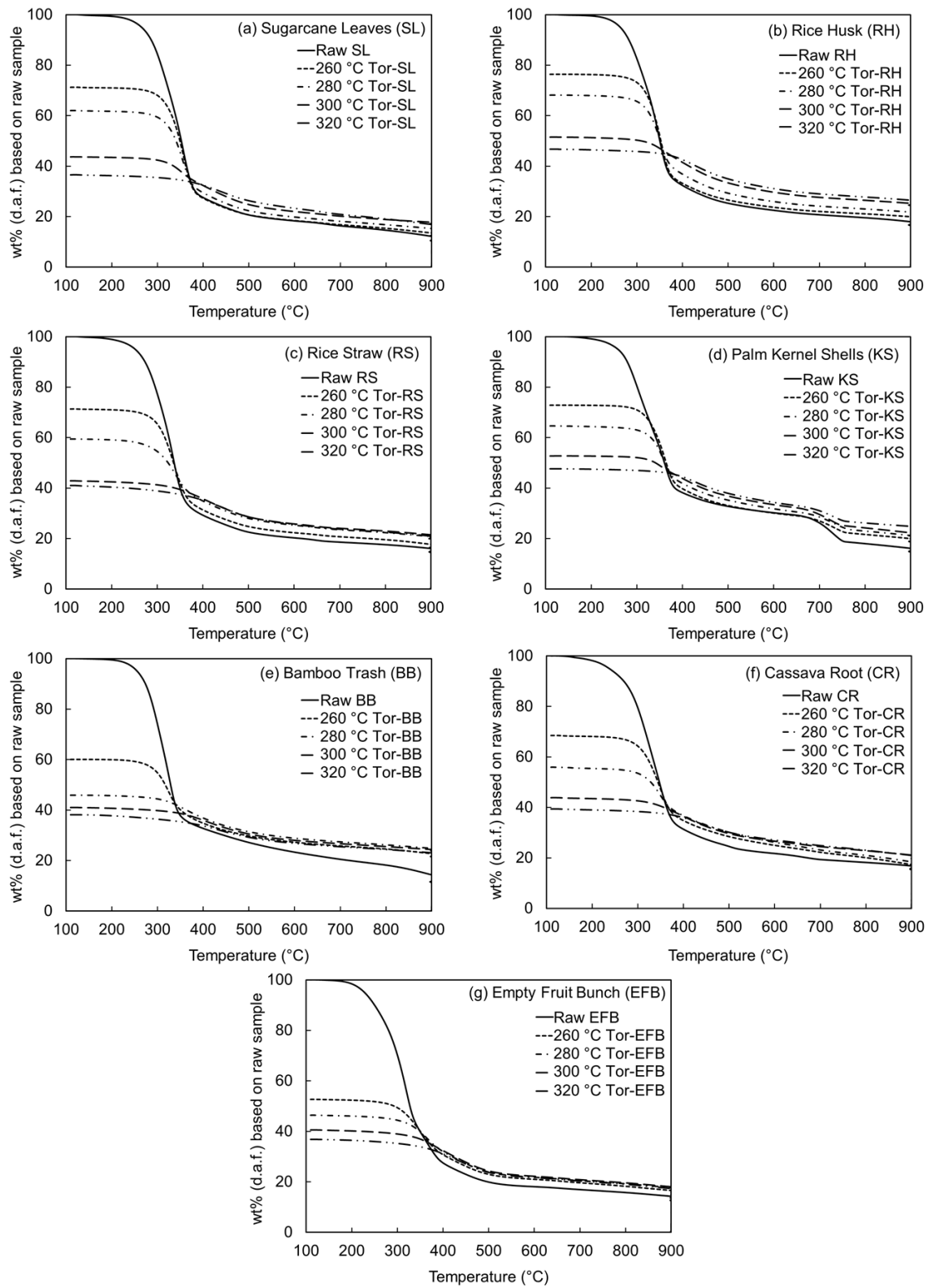
นอกจากนี้ สัดส่วนองค์ประกอบธาตุของชีวมวลดิบและชีวมวลทอริไฟต์ที่สภาวะอุณหภูมิที่แตกต่างกันยังถูกนำมาสร้างความสัมพันธ์ที่เรียกว่า van Krevelen diagram หรือความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน H/C ต่อ O/C ดังแสดงในรูปที่ 3.1 พบว่า ความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรงและมีค่าเข้าใกล้ค่าที่ได้จากกลีโค (ซึ่งมีค่า H/C~1 และ O/C~0.4) ที่การทอริแฟคชันที่อุณหภูมิสูง แสดงว่า สมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันดีขึ้นใกล้เคียงกับถ่านหินเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทอริแฟคชัน นอกจากนี้ ความสัมพันธ์ของชีวมวลที่มีเซลลูโลสกับเฮมิเซลลูโลสมาก แต่มีปริมาณลิกนินน้อย ได้แก่ SL, RH, RS, BB และ CR เป็นแบบเส้นตรงตั้งอยู่บนเส้นตรงของปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration reaction,  $-H_2O$ ) หรือปฏิกิริยาการดึงน้ำออก ซึ่งมีค่าความชันในช่วง 1.8–2.2 ใกล้เคียงกับ 2 ซึ่งคือสัดส่วนของน้ำ ( $H_2O$ ) โดยเฉพาะ BB และ CR ที่มีสัดส่วนของเฮมิเซลลูโลสสูงสุด (26.9–32.8 wt%) นั้น แสดงค่าความสัมพันธ์ที่แม่นยำสูง ( $R^2 > 0.95$ ) และมีค่าความชันเท่ากับ 2.01–2.05 แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อดึงน้ำออกทำให้เกิดพันธะครอสลิงก์ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส ทำให้ปริมาณผลได้ของชาร์สูงขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทอริแฟคชัน [34–35] แต่สำหรับตัวอย่าง EFB ที่มีปริมาณ extractive สูง กลับมีค่าความชันสูงมากถึง 7.2 ในขณะที่ตัวอย่าง KS ที่มีปริมาณลิกนินสูง กลับมีค่าความชันต่ำเพียง 1.5 แสดงให้เห็นว่า การสลายตัวด้วยความร้อนของ extractive ที่มีปริมาณไฮโดรเจนสูง และลิกนินที่มีปริมาณออกซิเจนสูงส่งผลต่อปรากฏการณ์ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงการทอริแฟคชัน [33]



รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง H/C กับ O/C (van Kraveen diagram)  
ของชีวมวลดิบและชีวมวลทอร์ไฟต์

### 3.3.2 การวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของชีวมวลทอริไฟด์ภายใต้การไพโรไลซิส

รูปที่ 3.2 แสดงกราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อนภายใต้การไพโรไลซิสของชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่างๆ เทียบกับชีวมวลดิบทั้ง 7 ชนิด น้ำหนักของชีวมวลทอริไฟด์ถูกปรับค่าให้เทียบกับปริมาณของชีวมวลดิบเริ่มต้นด้วยการคูณด้วยปริมาณผลได้หลังผ่านกระบวนการทอริแฟคชัน (solid mass yield) จากกราฟจะเห็นว่า พฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อนจะเปลี่ยนแปลงไป โดยจะมีช่วงการสลายตัวด้วยความร้อนภายใต้การไพโรไลซิสที่กว้างขึ้นสำหรับชีวมวลทอริไฟด์ ช่วงอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 250–350 °C ไปเป็น 300–400 °C โดยเฉพาะชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300 °C ขึ้นไป สำหรับตัวอย่างกะลาปาล์ม (KS) ทั้งแบบที่ผ่านและไม่ผ่านการทอริแฟคชัน พบว่ามีช่วงอุณหภูมิการสลายตัวด้วยความร้อนช่วงที่สองที่อุณหภูมิสูงประมาณ 700–750 °C ดังแสดงในรูปที่ 3.2(d) ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า เป็นการสลายตัวทางความร้อนของสารประกอบจำพวก anhydrous carbonate ที่พบในโครงสร้างของ dolomite แล้วปล่อยก๊าซ CO และ CO<sub>2</sub> ออกมาในช่วงอุณหภูมิ 600–800 °C ตามที่ได้มีปรากฏในรายงานวิจัยก่อนหน้านี้ [36] นอกจากนั้นยังพบว่า ปริมาณผลได้ของชาร์ที่อุณหภูมิ 900 °C มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทอริแฟคชันในชีวมวลทุกชนิด ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการเกิดปฏิกิริยาครอสลิงก์ในโครงสร้างของชีวมวลทอริไฟด์ภายใต้การไพโรไลซิส [8, 34–35]



รูปที่ 3.2 กราฟ TGA ของชีวมวลทอริไฟต์ที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับชีวมวลดิบทางการเกษตรทั้ง 7 ชนิด

### 3.3.3 การวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (enhancement of HHV) และพลังงานผลได้ (energy yield)

ค่าความร้อน หรือ high heating value (HHV) เป็นสมบัติทางเชื้อเพลิงของของแข็งที่สำคัญ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2)–(5) ขึ้นอยู่กับสัดส่วนองค์ประกอบธาตุ CHO/N ตามที่กล่าวไปก่อนหน้านี้ จากผลที่แสดงในตารางที่ 3.3 พบว่า ตัวอย่าง BB และ CR ซึ่งมีปริมาณเฮมิเซลลูโลสสูงที่ 26–32 wt% แต่มีปริมาณเซลลูโลสต่ำที่ 29–41 wt% มีเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่า HHV อย่างมีนัยสำคัญในช่วง 10.5–12.9% เมื่อผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่ำที่ 260 °C มากไปกว่านั้น ค่า HHV ยังมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากในช่วง 38.0–42.6% เมื่อผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิสูงที่ 320 °C โดยสามารถเพิ่มค่า HHV จาก 18.7–18.8 MJ/kg ในชีวมวลดิบ เป็น 25.8–26.8 MJ/kg ในชีวมวลทอริไฟด์ แต่สำหรับตัวอย่างชีวมวลที่มีเซลลูโลสและลิกนินสูงอย่าง RH และ KS กลับไม่พบการเพิ่มขึ้นของ HHV มากนัก เมื่อผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่ำ 260–280 °C และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิทอริแฟคชันขึ้นเป็น 300 – 320 °C ก็สามารถเพิ่มค่า HHV ได้เพียง 25–34% เท่านั้น ซึ่งมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับผลที่ได้จากตัวอย่างที่มีเฮมิเซลลูโลสสูง แสดงให้เห็นว่า ในช่วงการทอริแฟคชันนั้น การสลายตัวด้วยความร้อนของเฮมิเซลลูโลสมีผลค่อนข้างมาก เมื่อเทียบกับการสลายตัวของเซลลูโลสและลิกนิน

สำหรับการวิเคราะห์ทางพลังงาน ค่าพลังงานผลได้ หรือ energy yield ซึ่งพิจารณาจากค่าปริมาณผลได้ (solid mass yield) กับค่าอัตราส่วนของ HHV ของของแข็งชีวมวลก่อนและหลังการทอริแฟคชัน จากผลที่แสดงในตารางที่ 3.3 พบว่า ค่าพลังงานผลได้ค่อยๆลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทอริแฟคชัน ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกันกับค่าปริมาณผลได้ จากผลการทดลองที่อุณหภูมิทอริแฟคชันที่ 320 °C พบว่า ตัวอย่างชีวมวลทอริไฟด์ของ RH มีค่าพลังงานผลได้สูงสุดที่ 72.8% แต่สำหรับตัวอย่างชีวมวลทอริไฟด์ของ BB และ CR เนื่องจากค่าปริมาณผลได้ลดลงมากจนมีค่าต่ำกว่า 41 wt% ส่งผลให้ค่าพลังงานผลได้ลดลงอย่างมากเช่นกัน แต่ยังคงมีค่าที่สูงกว่า 54% เพราะว่าตัวอย่างชีวมวลทอริไฟด์ทั้งสองนี้ซึ่งมีสัดส่วนของเฮมิเซลลูโลสสูงนั้น มีค่า HHV สูงกว่า 26 MJ/kg

เพื่อให้สามารถเข้าใจผลของสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างของชีวมวลต่อกระบวนการทอริแฟคชันให้ดียิ่งขึ้นนั้น ทางผู้วิจัยจึงทำการทอริแฟคชันสารประกอบสังเคราะห์บริสุทธิ์ขององค์ประกอบเชิงโครงสร้างหลักของชีวมวล นั่นคือ เซลลูโลส ไซลาน (ตัวแทนของเฮมิเซลลูโลส) และลิกนิน รวมถึงของผสมขององค์ประกอบทั้งสามชนิดที่อัตราส่วนแตกต่างกัน เพื่อวิเคราะห์ถึงการมีปฏิสัมพันธ์กันขององค์ประกอบทั้งสามในโครงสร้างชีวมวลระหว่างกระบวนการทอริแฟคชัน

### 3.4 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และสารประกอบผสมที่ผ่านการทอริแฟคชัน (Fuel properties of torrefied model compounds of biomass (cellulose, hemicellulose, lignin, and their mixture))

ตารางที่ 3.4 แสดงผลปริมาณผลได้และสมบัติทางเชื้อเพลิงต่างๆของสารประกอบสังเคราะห์ของชีวมวล คือ เซลลูโลส ไซลัน และลิกนิน รวมไปถึงสารประกอบผสมขององค์ประกอบหลักทั้งสามชนิดก่อนและหลังผ่านกระบวนการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิ 260–320 °C เป็นเวลา 60 นาที เพื่อเปรียบเทียบกับผลของชีวมวลทั้ง 7 ชนิดดังอธิบายไปก่อนหน้านี้ เพื่อพิจารณาถึงปฏิสัมพันธ์ภายในโครงสร้างของชีวมวลระหว่างกระบวนการทอริแฟคชัน

#### 3.4.1 การวิเคราะห์ปริมาณผลได้ (solid mass yield) และองค์ประกอบธาตุ (ultimate analysis)

เมื่อพิจารณาปริมาณผลได้ของตัวอย่างทอริไฟด์ขององค์ประกอบหลักในชีวมวลในตารางที่ 3.4 พบว่า ไซลันที่ผ่านการทอริแฟคชันมีปริมาณผลได้ลดลงอย่างเห็นได้ชัดจนเหลือ 43.9 wt% ตั้งแต่อุณหภูมิ 260 °C และลดลงอีกเพียงเล็กน้อยจนเหลือ 40.0 wt% ที่อุณหภูมิ 320 °C แสดงว่า เฮมิเซลลูโลสสามารถสลายตัวทางความร้อนได้ดีที่อุณหภูมิต่ำตั้งแต่ 260 °C สำหรับเซลลูโลสนั้น ที่อุณหภูมิ 260 °C ยังเกิดการสลายตัวเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ปริมาณผลได้ของเซลลูโลสทอริไฟด์ค่อนข้างสูงที่ 81.3 wt% และเริ่มเกิดการสลายตัวอย่างรวดเร็วตั้งแต่ 280 °C จนปริมาณผลได้ลดลงเหลือ 42.6 wt% และเริ่มคงที่ที่ 24–25 wt% ตั้งแต่อุณหภูมิ 300 °C ขึ้นไป ในขณะที่ลิกนินซึ่งเป็นสารประกอบโมเลกุลขนาดใหญ่ที่ซับซ้อน สลายตัวได้น้อยมากแม้ที่อุณหภูมิสูงที่ 320 °C ยังเหลือปริมาณผลได้สูงถึง 74.3 wt% สำหรับสารประกอบผสมที่อัตราส่วนต่างๆนั้น มีปริมาณผลได้เมื่อผ่านการทอริแฟคชันที่มากและน้อยตามสัดส่วนขององค์ประกอบนั้นๆ โดยเมื่ออุณหภูมิการทอริแฟคชันสูงขึ้น ก็จะมีปริมาณผลได้ลดลงตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า ในช่วงกระบวนการทอริแฟคชันจะมีผลต่อเฮมิเซลลูโลสมากที่สุดที่อุณหภูมิต่ำ และส่งผลมากขึ้นต่อเซลลูโลสเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ในขณะที่ลิกนินจะสลายตัวค่อนข้างน้อยในช่วงทอริแฟคชัน สอดคล้องกับผลการศึกษาทดลองของตัวอย่างชีวมวลทั้ง 7 ชนิดก่อนหน้านี้

เมื่อพิจารณาการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ พบว่า %C ส่วนใหญ่ค่อยๆเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทอริแฟคชัน โดย %C ของไซลันทอริไฟด์เพิ่มขึ้นจาก 37.7% เป็น 53–57% โดยไม่แตกต่างกันมากขึ้นในแต่ละอุณหภูมิ เนื่องจากสลายตัวได้ดีตั้งแต่อุณหภูมิต่ำ แต่สำหรับเซลลูโลสทอริไฟด์จะไม่เพิ่มขึ้นมากในช่วงอุณหภูมิต่ำ และเพิ่มขึ้นเป็น 60–67% ที่อุณหภูมิสูง 300–320 °C แต่ในกรณีของลิกนิน %C ค่อยๆเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จาก 59% ในลิกนินดิบ เป็น 68% ในลิกนินทอริไฟด์ที่ 320 °C สำหรับสารประกอบผสมทอริไฟด์ที่สัดส่วนต่างๆก็มี %C ตามเพิ่มขึ้นตามแนวโน้มสัดส่วนของสารประกอบแต่ละชนิด

ตารางที่ 3.4 สมบัติทางเชื้อเพลิงของสารประกอบสังเคราะห์ที่เป็นองค์ประกอบหลักในโครงสร้างชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่างๆ

| Samples           | Mass yield (wt%, d.a.f.) | Char yield (wt%, d.a.f.) | Proximate Analysis (wt%, d.a.f.) |              |             |           | HHV (MJ/kg, d.a.f.) | Enhancement of HHV (% , d.a.f.) | Energy yield (wt%, d.a.f.) |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------|-------------|-----------|---------------------|---------------------------------|----------------------------|
|                   |                          |                          | H                                | C            | N           | O (diff.) |                     |                                 |                            |
| Raw Xylan (H)     | -                        | 2.18                     | 6.81 ± 0.22                      | 37.70 ± 0.95 | 0.04 ± 0.07 | 55.46     | 14.90               | -                               | -                          |
| 260 °C Tor-H      | 43.87                    | 16.37                    | 5.70 ± 0.41                      | 53.21 ± 2.33 | 0.11 ± 0.11 | 40.99     | 21.17               | 42.07                           | 62.32                      |
| 280 °C Tor-H      | 42.21                    | 18.41                    | 5.74 ± 0.11                      | 54.78 ± 0.26 | 0.21 ± 0.09 | 39.27     | 21.90               | 47.00                           | 62.05                      |
| 300 °C Tor-H      | 41.80                    | 18.08                    | 5.69 ± 0.02                      | 52.45 ± 0.13 | 0.17 ± 0.02 | 41.69     | 20.84               | 39.89                           | 58.47                      |
| 320 °C Tor-H      | 39.99                    | 16.94                    | 6.04 ± 0.09                      | 57.18 ± 0.51 | 0.20 ± 0.08 | 36.58     | 23.21               | 55.79                           | 62.29                      |
| Raw Cellulose (C) | -                        | 6.42                     | 6.97 ± 0.08                      | 44.24 ± 0.45 | 0.51 ± 0.03 | 48.27     | 17.64               | -                               | -                          |
| 260 °C Tor-C      | 81.28                    | 6.87                     | 6.79 ± 0.09                      | 46.55 ± 0.68 | 0.05 ± 0.08 | 46.61     | 18.58               | 5.35                            | 85.63                      |
| 280 °C Tor-C      | 42.60                    | 11.25                    | 5.85 ± 0.08                      | 51.63 ± 0.17 | 0.15 ± 0.01 | 42.36     | 20.56               | 16.57                           | 49.65                      |
| 300 °C Tor-C      | 25.10                    | 11.78                    | 4.71 ± 0.08                      | 59.55 ± 1.04 | 0.24 ± 0.04 | 35.50     | 23.29               | 32.04                           | 33.14                      |
| 320 °C Tor-C      | 24.29                    | 11.65                    | 5.17 ± 0.07                      | 66.66 ± 1.10 | 0.27 ± 0.08 | 27.90     | 27.09               | 53.58                           | 37.30                      |
| Raw Lignin (L)    | -                        | 34.85                    | 6.10 ± 0.04                      | 59.03 ± 0.51 | 0.89 ± 0.03 | 33.98     | 24.26               | -                               | -                          |
| 260 °C Tor-L      | 87.03                    | 36.09                    | 5.23 ± 0.03                      | 63.85 ± 0.25 | 0.59 ± 0.06 | 30.33     | 25.80               | 6.35                            | 92.56                      |
| 280 °C Tor-L      | 83.26                    | 35.24                    | 5.25 ± 0.02                      | 65.27 ± 0.20 | 0.46 ± 0.06 | 29.02     | 26.51               | 9.27                            | 90.98                      |
| 300 °C Tor-L      | 84.41                    | 34.15                    | 5.22 ± 0.02                      | 67.60 ± 0.27 | 0.40 ± 0.03 | 26.78     | 27.65               | 13.96                           | 96.20                      |
| 320 °C Tor-L      | 74.33                    | 35.17                    | 5.27 ± 0.04                      | 68.29 ± 0.09 | 0.36 ± 0.04 | 26.08     | 28.06               | 15.68                           | 85.98                      |

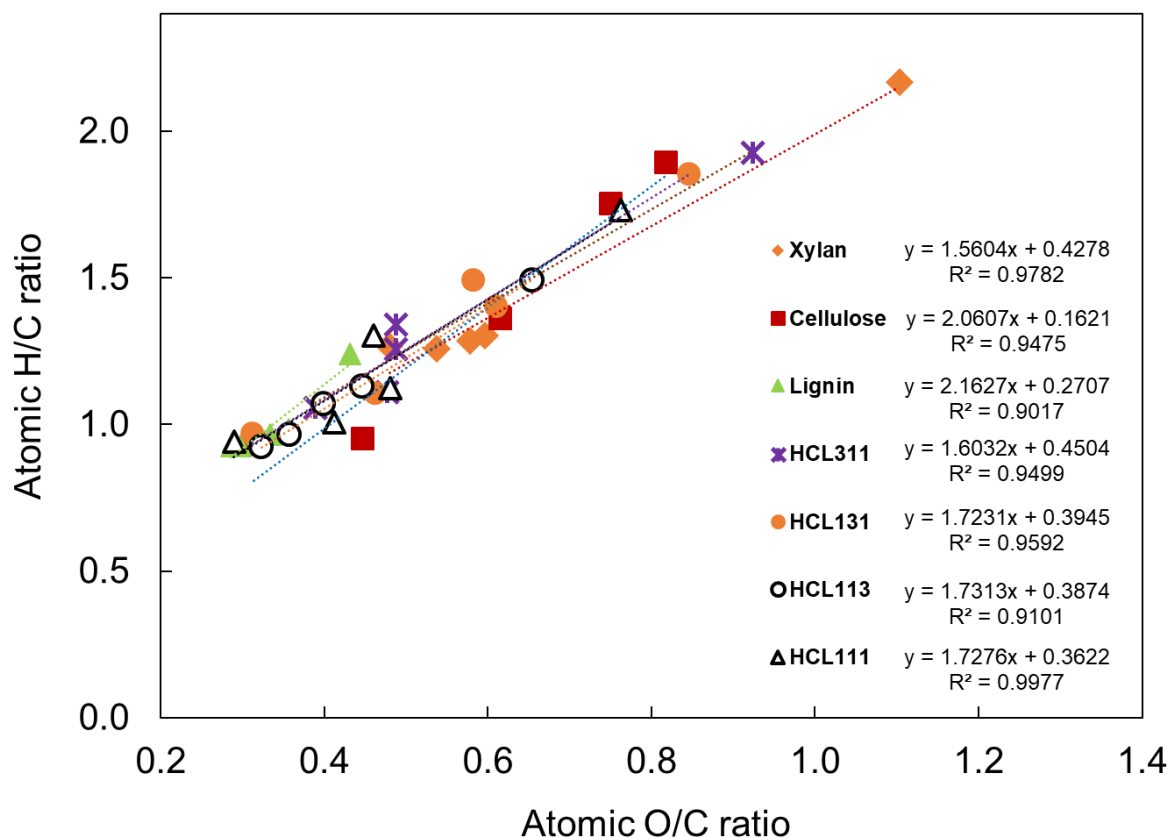
ตารางที่ 3.4 (ต่อ) สมบัติทางเชื้อเพลิงของสารประกอบที่เป็นองค์ประกอบหลักในโครงสร้างชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่างๆ

| Samples            | Mass yield (wt%, d.a.f.) | Char yield (wt%, d.a.f.) | Proximate Analysis (wt%, d.a.f.) |              |             |           | HHV (MJ/kg, d.a.f.) | Enhancement of HHV (% , d.a.f.) | Energy yield (wt%, d.a.f.) |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------|-------------|-----------|---------------------|---------------------------------|----------------------------|
|                    |                          |                          | H                                | C            | N           | O (diff.) |                     |                                 |                            |
| Raw HCL311         | -                        | 21.11                    | 6.69 ± 0.12                      | 41.69 ± 0.87 | 0.23 ± 0.02 | 51.38     | 16.53               | -                               | -                          |
| 260 °C Tor-HCL311  | 63.34                    | 21.97                    | 6.33 ± 0.09                      | 56.66 ± 1.13 | 0.19 ± 0.17 | 36.82     | 23.16               | 40.11                           | 88.75                      |
| 280 °C Tor-HCL311  | 57.92                    | 19.66                    | 5.95 ± 0.13                      | 56.83 ± 0.98 | 0.24 ± 0.09 | 36.99     | 22.98               | 39.07                           | 80.55                      |
| 300 °C Tor-HCL311  | 49.11                    | 22.95                    | 5.32 ± 0.16                      | 57.59 ± 0.54 | 0.42 ± 0.06 | 36.66     | 22.92               | 38.70                           | 68.11                      |
| 320 °C Tor-HCL311  | 46.20                    | 21.28                    | 5.46 ± 0.12                      | 62.07 ± 1.36 | 0.28 ± 0.07 | 32.19     | 25.11               | 51.96                           | 70.20                      |
| Raw HCL131         | -                        | 16.40                    | 6.75 ± 0.16                      | 43.70 ± 0.90 | 0.26 ± 0.04 | 49.28     | 17.36               | -                               | -                          |
| 260 °C Tor-HCL131  | 77.89                    | 14.51                    | 6.53 ± 0.15                      | 52.54 ± 1.02 | 0.13 ± 0.12 | 40.79     | 21.27               | 22.50                           | 95.42                      |
| 280 °C Tor-HCL131  | 67.56                    | 18.73                    | 6.04 ± 0.02                      | 51.72 ± 0.37 | 0.18 ± 0.03 | 42.06     | 20.68               | 19.08                           | 80.46                      |
| 300 °C Tor- HCL131 | 43.27                    | 18.67                    | 5.37 ± 0.09                      | 58.37 ± 0.05 | 0.27 ± 0.07 | 35.99     | 23.29               | 34.13                           | 58.03                      |
| 320 °C Tor- HCL131 | 38.32                    | 16.67                    | 5.37 ± 0.10                      | 66.48 ± 1.19 | 0.43 ± 0.04 | 27.72     | 27.25               | 56.93                           | 60.14                      |
| Raw HCL113         | -                        | 26.43                    | 6.20 ± 0.06                      | 49.92 ± 0.41 | 0.37 ± 0.03 | 43.52     | 19.97               | -                               | -                          |
| 260 °C Tor- HCL113 | 78.51                    | 25.09                    | 5.56 ± 0.17                      | 59.04 ± 1.77 | 0.28 ± 0.03 | 35.12     | 23.75               | 18.96                           | 93.40                      |
| 280 °C Tor- HCL113 | 69.42                    | 33.34                    | 5.47 ± 0.05                      | 61.38 ± 1.05 | 0.44 ± 0.04 | 32.71     | 24.81               | 24.28                           | 86.27                      |
| 300 °C Tor- HCL113 | 63.22                    | 30.66                    | 5.15 ± 0.06                      | 64.00 ± 0.62 | 0.38 ± 0.04 | 30.47     | 25.76               | 29.02                           | 81.57                      |
| 320 °C Tor- HCL113 | 58.77                    | 30.07                    | 5.07 ± 0.22                      | 66.00 ± 0.22 | 0.48 ± 0.03 | 28.45     | 26.67               | 33.56                           | 78.49                      |

ตารางที่ 3.4 (ต่อ) สมบัติทางเชื้อเพลิงของสารประกอบที่เป็นองค์ประกอบหลักในโครงสร้างชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่างๆ

| Samples            | Mass yield (wt%, d.a.f.) | Char yield (wt%, d.a.f.) | Proximate Analysis (wt%, d.a.f.) |              |             |           | HHV (MJ/kg, d.a.f.) | Enhancement of HHV (% , d.a.f.) | Energy yield (wt%, d.a.f.) |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------|-------------|-----------|---------------------|---------------------------------|----------------------------|
|                    |                          |                          | H                                | C            | N           | O (diff.) |                     |                                 |                            |
| Raw HCL111         | -                        | 21.05                    | 6.65 ± 0.11                      | 46.14 ± 0.65 | 0.26 ± 0.08 | 46.95     | 18.41               | -                               | -                          |
| 260 °C Tor- HCL111 | 72.45                    | 23.23                    | 6.29 ± 0.12                      | 57.88 ± 1.01 | 0.32 ± 0.01 | 35.52     | 23.75               | 29.04                           | 93.49                      |
| 280 °C Tor- HCL111 | 61.24                    | 25.45                    | 5.38 ± 0.12                      | 57.51 ± 0.66 | 0.20 ± 0.05 | 36.90     | 22.90               | 24.43                           | 76.20                      |
| 300 °C Tor- HCL111 | 52.49                    | 22.89                    | 5.12 ± 0.02                      | 61.05 ± 0.34 | 0.29 ± 0.09 | 33.54     | 24.32               | 32.14                           | 69.36                      |
| 320 °C Tor- HCL111 | 48.46                    | 24.05                    | 5.33 ± 0.05                      | 68.02 ± 0.74 | 0.39 ± 0.10 | 26.26     | 28.00               | 52.12                           | 73.71                      |

นอกจากนี้ สัดส่วนองค์ประกอบธาตุของสารประกอบชีวมวลสังเคราะห์ทอริไฟต์ที่สภาวะอุณหภูมิที่แตกต่างกันยังถูกนำมาสร้างความสัมพันธ์ที่เรียกว่า van Krevelen diagram หรือความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน H/C ต่อ O/C ดังแสดงในรูปที่ 3.3 พบว่า ความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรงและมีค่าเข้าใกล้ค่าที่ได้จากลิกไนท์ (ซึ่งมีค่า H/C~1 และ O/C~0.4) ที่การทอริแฟชันที่อุณหภูมิสูง เช่นเดียวกับตัวอย่างชีวมวลทอริไฟต์ในรูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ในรูปที่ 3.3 ส่วนใหญ่เป็นแบบเส้นตรงตั้งอยู่บนเส้นตรงของปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration reaction,  $-H_2O$ ) หรือปฏิกิริยาการดึงน้ำออก ซึ่งมีค่าความชันในช่วง 1.5–2.2 ใกล้เคียงกับ 2 ซึ่งคือสัดส่วนของน้ำ ( $H_2O$ ) และแสดงค่าความความสัมพันธ์ที่แม่นยำสูงทั้งหมด ( $R^2 > 0.90$ ) โดยเฉพาะ Cellulose นั้น และมีค่าความชันเท่ากับ 2.06 แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเพื่อดึงน้ำออกทำให้เกิดพันธะครอสลิงก์ของเซลลูโลส [34–35] ในขณะที่ลิกนินมีค่าความชันมากกว่า 2.0 เล็กน้อย ที่ 2.16 และไซลานมีค่าความชันต่ำกว่า 2.0 ที่ 1.56 ในขณะที่สารประกอบชีวมวลสังเคราะห์ผสมจะมีค่าอยู่ในช่วง 1.60–1.73



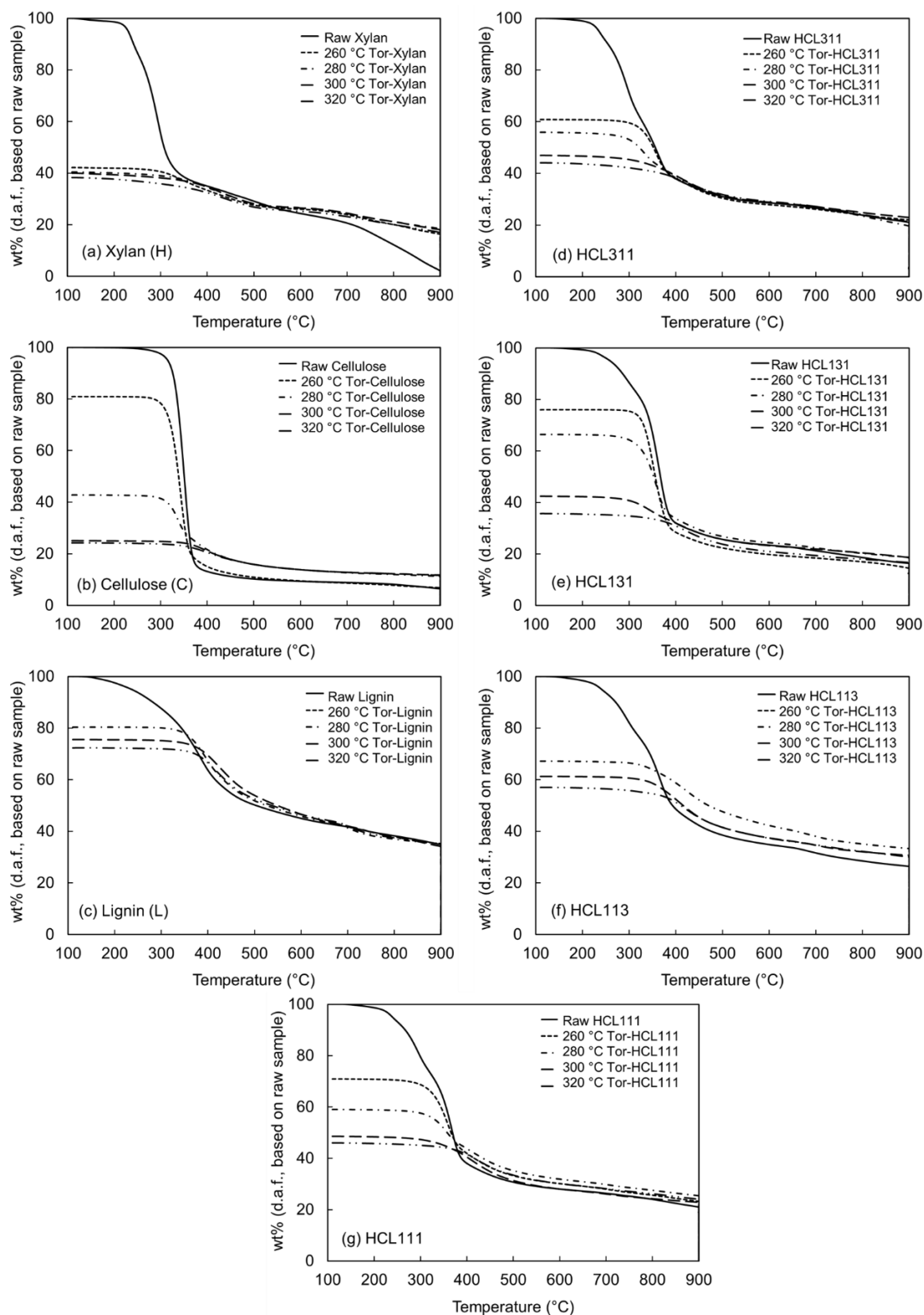
รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง H/C กับ O/C (van Kraveen diagram) ของชีวมวลดิบและชีวมวลทอริไฟต์

### 3.4.2 การวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของสารประกอบชีวมวลสังเคราะห์ทอรีไฟต์ภายใต้การไพโรไลซิส

รูปที่ 3.4 แสดงกราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักด้วยความร้อนภายใต้การไพโรไลซิสของสารประกอบชีวมวลสังเคราะห์ที่ผ่านการทอรีแฟคชันที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับตัวอย่างดิบ น้ำหนักของชีวมวลสังเคราะห์ทอรีไฟต์ถูกปรับค่าให้เทียบกับปริมาณของชีวมวลดิบเริ่มต้นด้วยการคูณด้วยปริมาณผลได้หลังผ่านกระบวนการทอรีแฟคชัน (solid mass yield) จากกราฟจะเห็นว่า ไชลานทอรีไฟต์มีปริมาณคาร์บอนคงตัว (fixed carbon) สูงขึ้นจากไชลานดิบอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากไชลานส่วนใหญ่สลายตัวในช่วงกระบวนการทอรีแฟคชัน ในขณะที่เซลลูโลสทอรีไฟต์ที่อุณหภูมิ 280–320 °C มีปริมาณคาร์บอนคงตัวสูงขึ้นในระดับที่ใกล้เคียงกัน และมีพฤติกรรมการไพโรไลซิสในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้น แต่เซลลูโลสทอรีไฟต์ที่อุณหภูมิ 260 °C มีค่าไม่แตกต่างจากเซลลูโลสดิบ สำหรับสารประกอบชีวมวลสังเคราะห์ผสมที่อัตราส่วนแตกต่างกันนั้น เมื่อผ่านการทอรีแฟคชัน มีพฤติกรรมการไพโรไลซิสใกล้เคียงกับสารบริสุทธิ์ตามสัดส่วนเล็กน้อยแตกต่างกันไป

### 3.4.3 การวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (enhancement of HHV) และพลังงานผลได้ (energy yield) ของสารประกอบชีวมวลสังเคราะห์ทอรีไฟต์

สำหรับค่าความร้อนของชีวมวลสังเคราะห์ดิบขององค์ประกอบหลักทั้งสามชนิดนั้น คือ 14.9, 17.6, และ 24.3 MJ/kg (daf) สำหรับไชลาน เซลลูโลส และลิกนินตามลำดับดังแสดงในตารางที่ 3.4 เมื่อพิจารณาผลของตัวอย่างที่ผ่านการทอรีแฟคชัน พบว่า ไชลานทอรีไฟต์มีค่า HHV เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดมากกว่า 40 % ตั้งแต่ที่ 260 °C และมีเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ 55.8 % ที่อุณหภูมิ 320 °C โดยที่ค่าพลังงานผลได้ลดลงอยู่ในระดับใกล้เคียงกันในทุกอุณหภูมิได้ค่อนข้างสูงที่ 62 % สำหรับเซลลูโลส ค่าความร้อน HHV ค่อยๆเพิ่มขึ้นจาก 5 % จนถึง 53.6 % เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 260 °C จนถึง 320 °C แต่เมื่อพิจารณาค่าพลังงานผลได้ กลับมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดจาก 85.6% เหลือเพียง 37.3% เนื่องจากปริมาณผลได้ที่ลดลงมาก ในขณะที่ลิกนินทอรีไฟต์มีค่าเปอร์เซ็นต์ HHV ที่เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย โดยมีค่าสูงสุดที่ 15.7 % ที่อุณหภูมิ 320 °C แต่ยังสามารถคงค่าพลังงานผลได้ที่สูงมากถึง 86 % เนื่องจากปริมาณผลได้ลดลงไม่มากนัก สำหรับค่าเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน และพลังงานผลได้ในสารประกอบชีวมวลสังเคราะห์ผสมที่ผ่านการทอรีแฟคชันนั้น มีแนวโน้มตามสัดส่วนขององค์ประกอบแต่ละชนิดในสัดส่วนที่เล็กน้อยแตกต่างกันไป



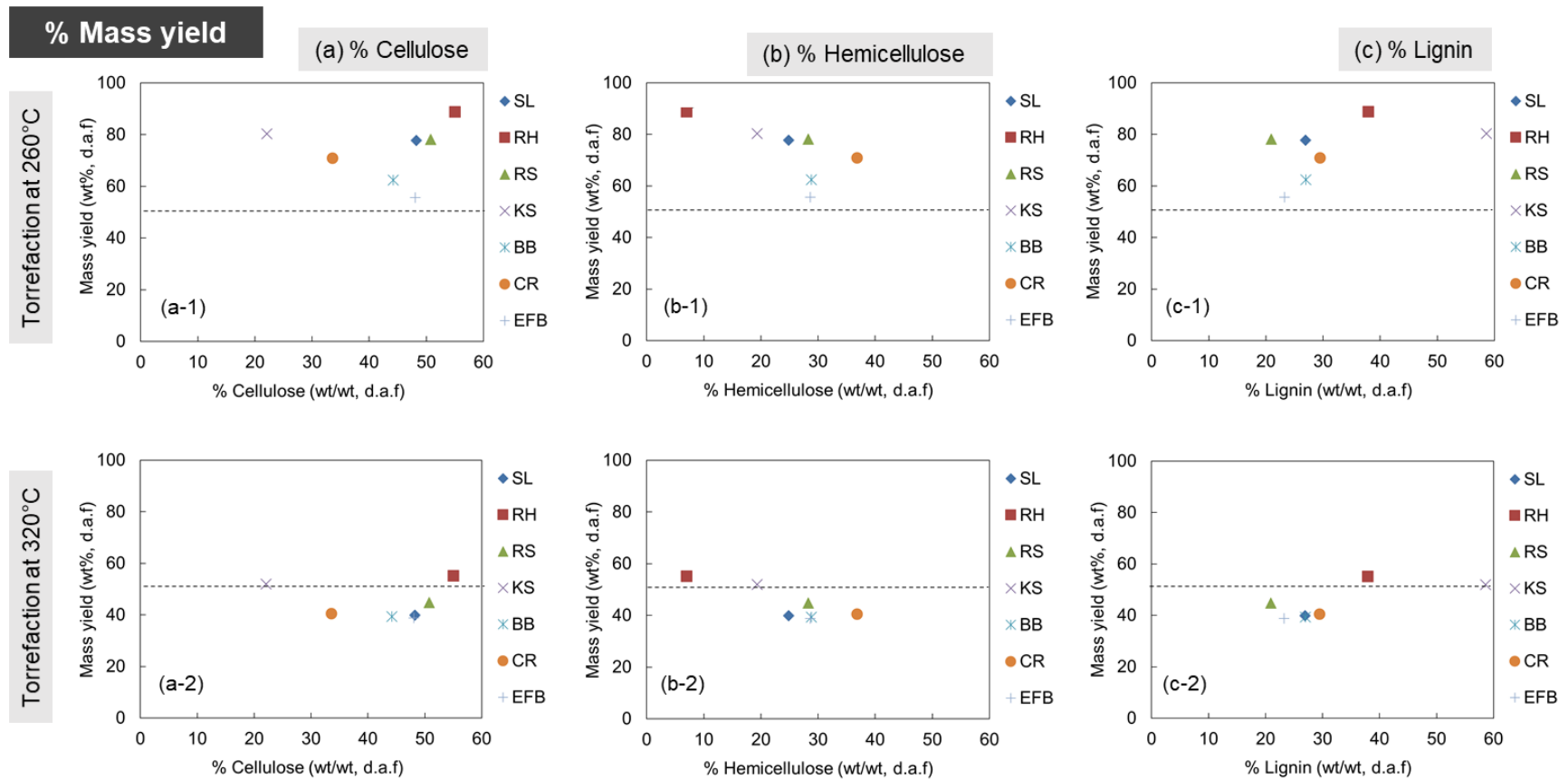
รูปที่ 3.4 กราฟ TGA ของสารประกอบบริสุทธิ์และของผสมที่เป็นองค์ประกอบหลักของชีวมวลดิบ ที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่างๆเทียบกับสารตั้งต้นดิบ

### 3.5 การวิเคราะห์ความสัมพันธ์สมบัติทางเชื้อเพลิงชีวมวลทอริไฟด์ กับสัดส่วนเชิงโครงสร้างของ วัตถุดิบชีวมวลดิบ (Correlation between structural composition ratio of biomass and fuel properties of torrefied biomass)

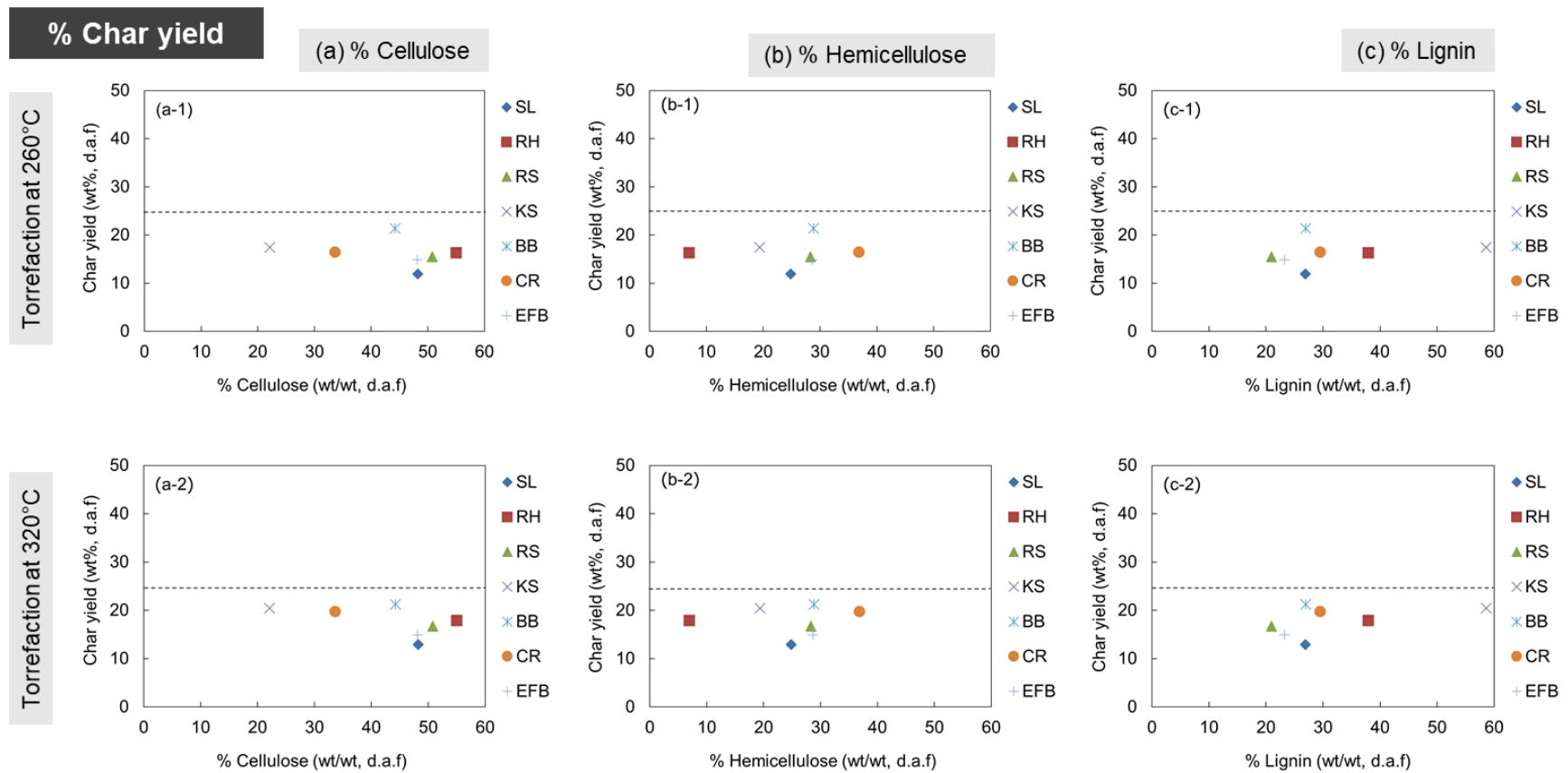
เพื่อให้เข้าใจถึงผลการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบในโครงสร้างชีวมวลมากยิ่งขึ้น จึงนำตัวอย่างชีวมวลทางการเกษตรและสารประกอบชีวมวลสังเคราะห์ที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่ำสุดและสูงสุดที่ 260 °C และ 320 °C ตามลำดับมาเปรียบเทียบสมบัติทางเชื้อเพลิงที่แตกต่างกัน คือ ปริมาณผลได้ (mass yield) ปริมาณผลได้ของชาร์ (char yield) เเปอร์เซ็นต์ที่เพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (enhancement of HHVs) และพลังงานผลได้ (energy yield) เทียบความสัมพันธ์กับเปอร์เซ็นต์ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินที่เปลี่ยนแปลงไปในแต่ละตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 3.5–3.8 สำหรับตัวอย่างชีวมวลทางการเกษตร และรูปที่ 3.10–3.13 สำหรับตัวอย่างชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม จากนั้นจึงทำการเปรียบเทียบตัวอย่างทั้งหมดในกราฟเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.13–3.16 นอกจากนั้นมีการวิเคราะห์เปรียบเทียบเพิ่มเติมถึงการมีปฏิสัมพันธ์ของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินในช่วงการทอริแฟคชัน

#### 3.5.1 ความสัมพันธ์ของตัวอย่างสารประกอบชีวมวลทางการเกษตร

ปริมาณผลได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อมีสัดส่วนของเซลลูโลสและลิกนินในชีวมวลเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.5 (a) และ (c) ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาณผลได้มีแนวโน้มลดลง เมื่อเฮมิเซลลูโลสมีสัดส่วนเพิ่มขึ้นในชีวมวล ดังแสดงในรูปที่ 3.5 (b) แสดงให้เห็นว่า เฮมิเซลลูโลสสามารถสลายตัวได้ดีในช่วงของการทอริแฟคชัน ในขณะที่เซลลูโลสและลิกนินมีช่วงอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่า สำหรับปริมาณผลได้ของชาร์นั้นไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ไม่ว่าจะเพิ่มสัดส่วนขององค์ประกอบใด ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดจากที่มีค่าต่ำกว่า 12% สำหรับชีวมวลทอริไฟด์ที่ 260 °C จนมีค่าสูงกว่า 25% สำหรับชีวมวลทอริไฟด์ที่ 320 °C โดยที่ตัวอย่าง KS และ EFB ไม่ได้ถูกนำมาพิจารณาด้วยเนื่องจากมีปริมาณลิกนินและสารสกัดมากเกินไปในโครงสร้างของชีวมวล สำหรับตัวอย่างที่มีปริมาณสัดส่วนเซลลูโลสและลิกนินเพิ่มขึ้น มีค่าเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนลดลง ดังแสดงในรูปที่ 3.7 (a) และ (b) ในขณะที่มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อมีสัดส่วนของเฮมิเซลลูโลสเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.7 (b) ซึ่งยืนยันผลที่ชีวมวลที่มีเฮมิเซลลูโลสสูงสามารถเพิ่มค่าความร้อนได้ดีเมื่อผ่านการทอริแฟคชัน สำหรับค่าพลังงานผลได้นั้นมีแนวโน้มลดลง เมื่อชีวมวลมีสัดส่วนเฮมิเซลลูโลสเพิ่มขึ้น แต่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อชีวมวลมีสัดส่วนลิกนินเพิ่มขึ้น โดยมีผลมาจากแนวโน้มของปริมาณผลได้ ดังแสดงในรูปที่ 3.8

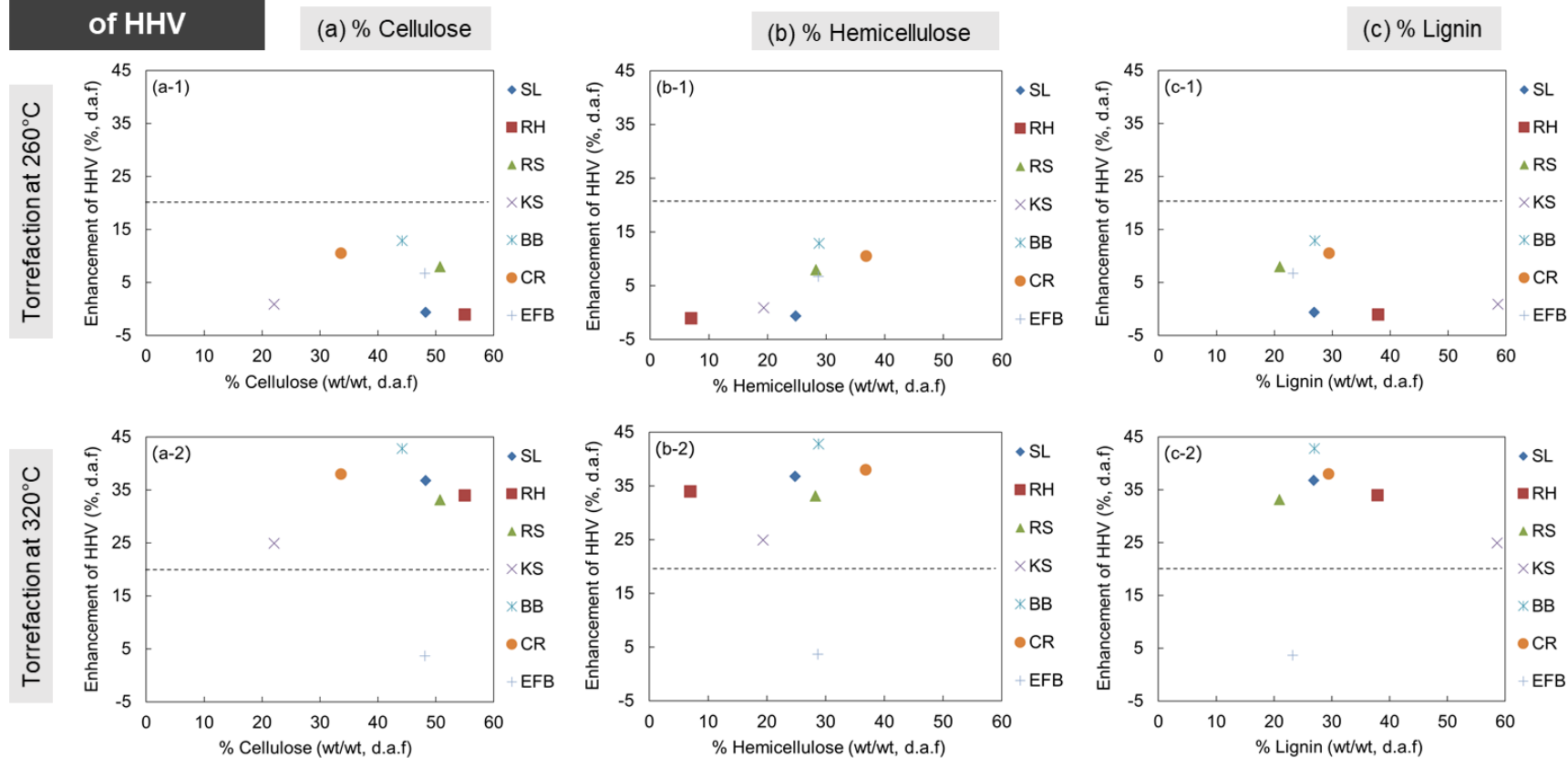


รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลดิบทาง การเกษตร กับปริมาณผลได้ (%mass yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟต์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C

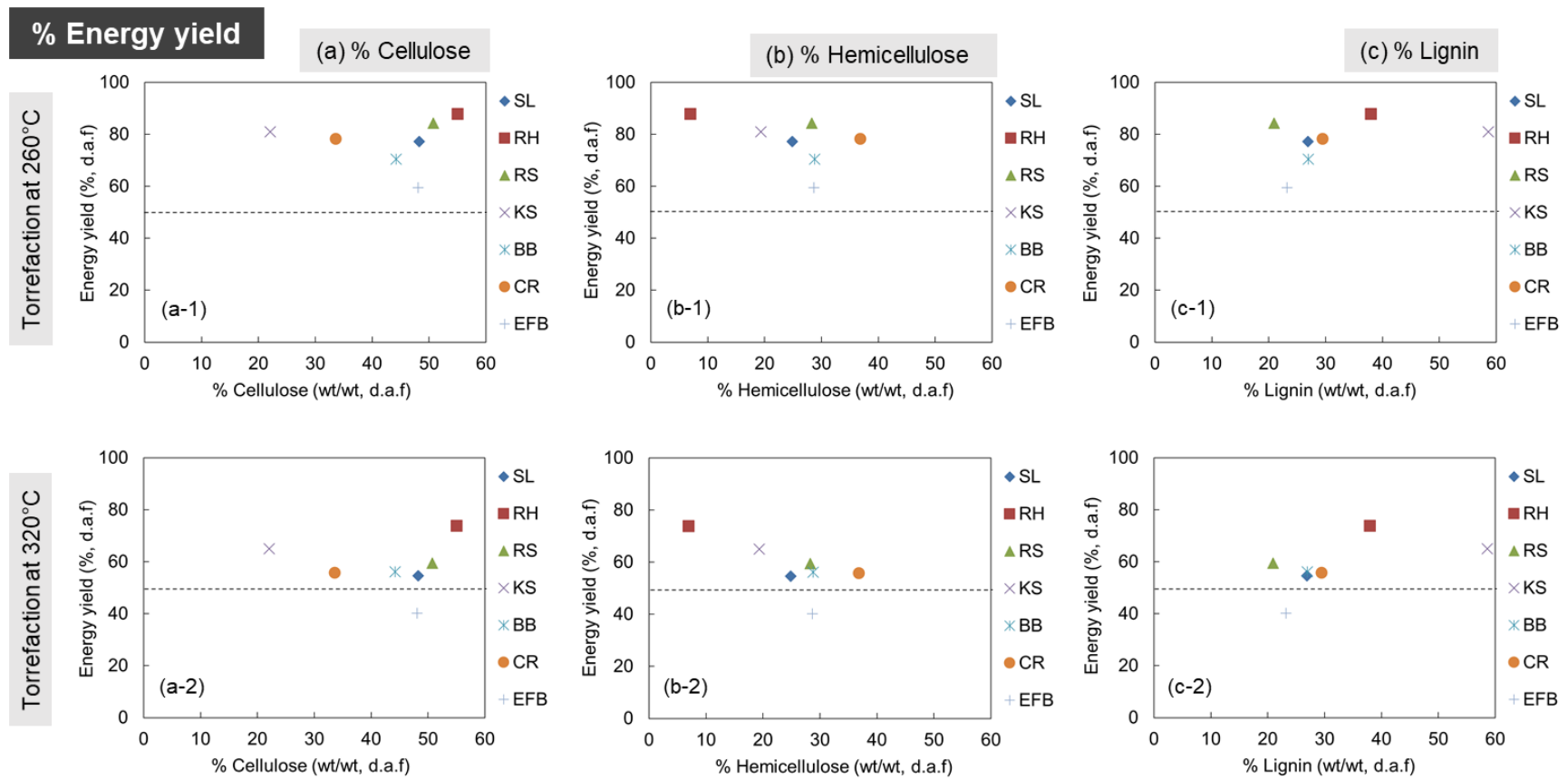


**รูปที่ 3.6** ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลดิบทาง การเกษตร กับปริมาณผลได้ของชาร์ (%char yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟต์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C

## Enhancement of HHV



รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลดิบทางการเกษตร กับเปอร์เซ็นต์ที่เพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (%enhancement of HHV, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟต์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C

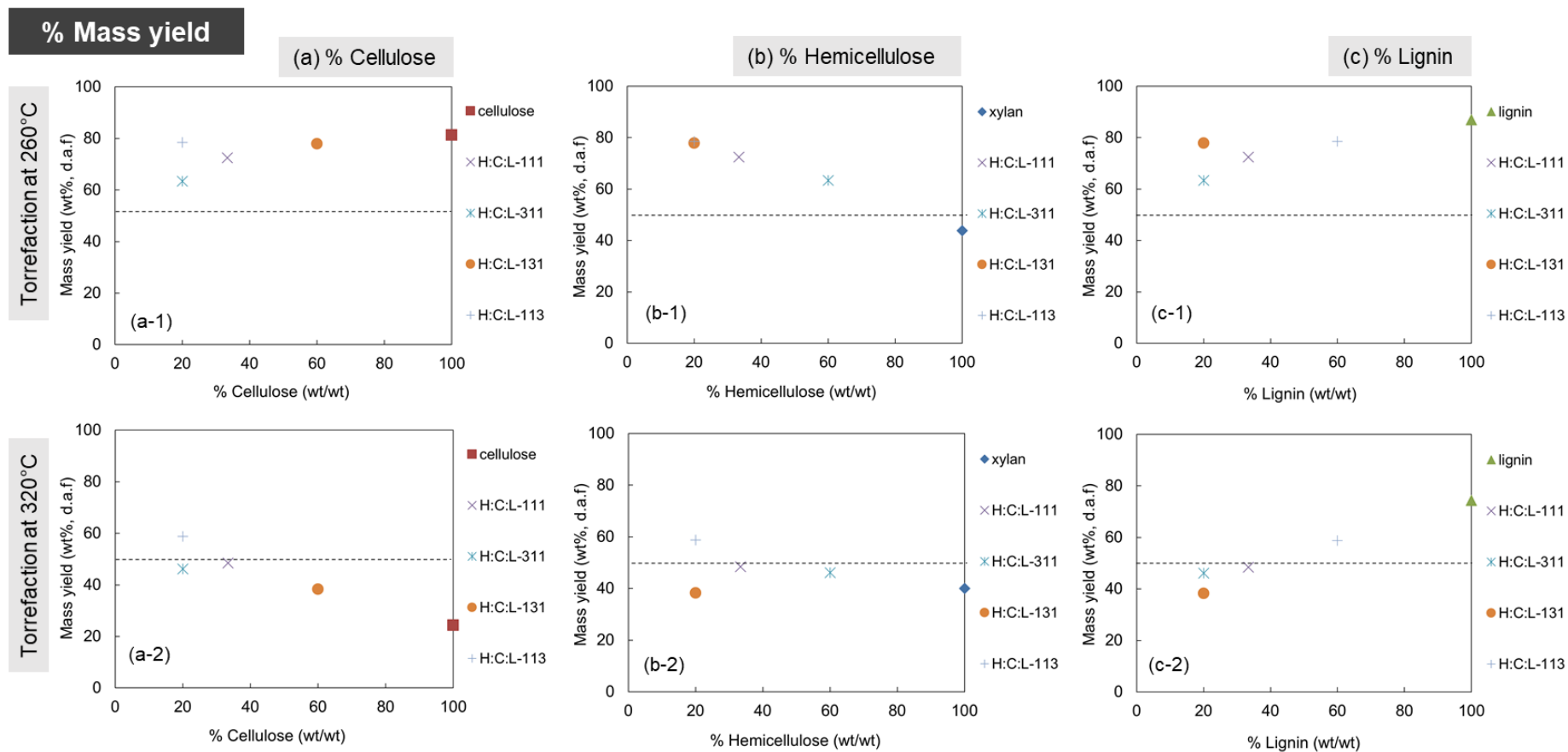


รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลดิบทาง การเกษตร กับพลังงานผลได้ (%energy yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟต์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C

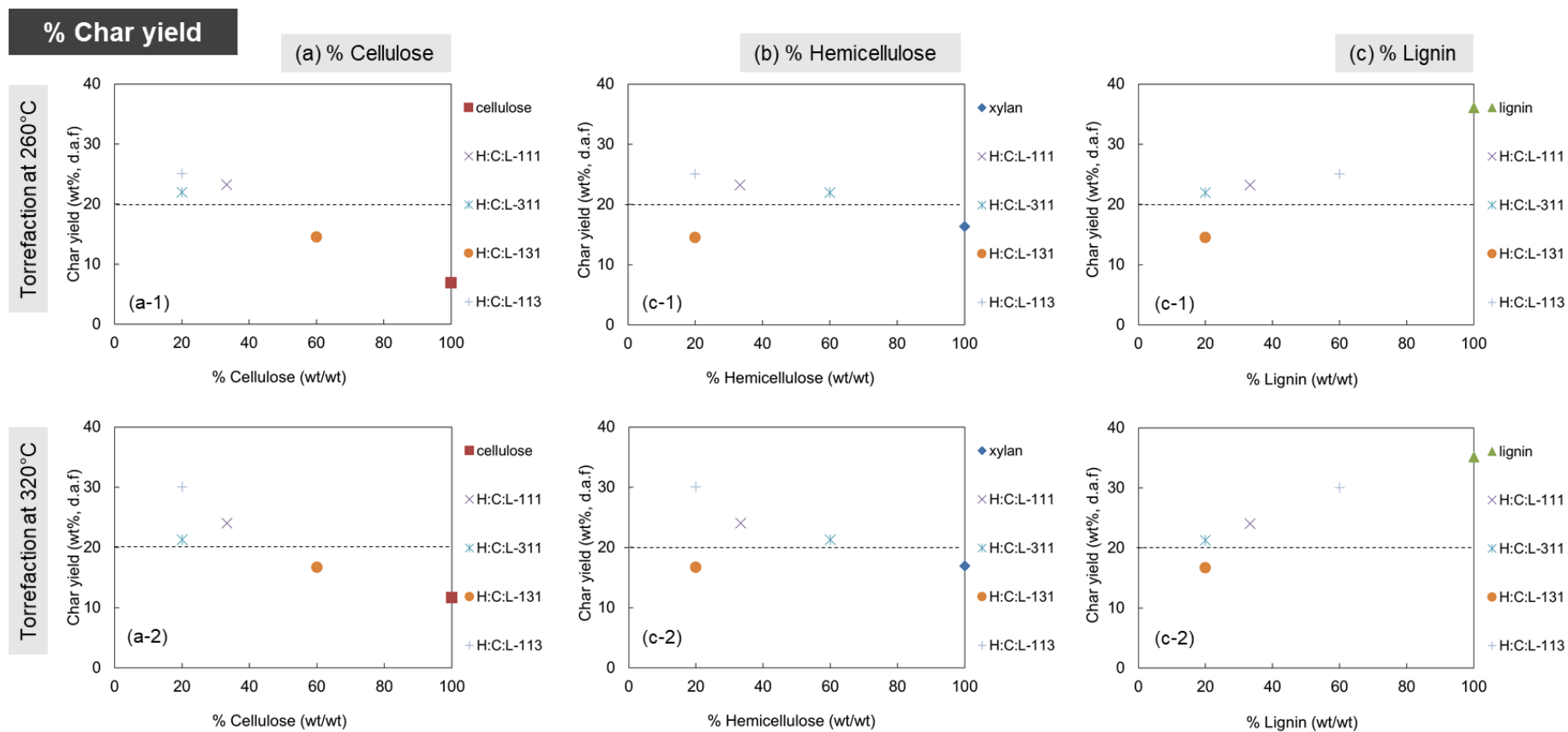
### 3.5.2 ความสัมพันธ์ของตัวอย่างสารประกอบชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม

ปริมาณผลได้ของชีวมวลทอรีไฟด์มีแนวโน้มลดลง เมื่อมีสัดส่วนของเฮมิเซลลูโลสเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.9 (b) แต่ปริมาณผลได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อมีสัดส่วนของลิกนินเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.10 (c) ในขณะที่เมื่อมีสัดส่วนของเซลลูโลสเพิ่มขึ้น ปริมาณผลได้ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักที่อุณหภูมิทอรีแฟคชันต่ำที่ 260 °C แต่เริ่มมีแนวโน้มลดลงที่อุณหภูมิทอรีแฟคชันสูงที่ 320 °C ดังแสดงในรูปที่ 3.10 (a) ซึ่งมีผลใกล้เคียงกับแนวโน้มของชีวมวลทางการเกษตร สำหรับปริมาณผลได้ของซาร์นั้น มีแนวโน้มลดลงเมื่อมีสัดส่วนของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสเพิ่มขึ้น แต่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อมีสัดส่วนของลิกนินเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.11 ซึ่งแตกต่างจากชีวมวลทางการเกษตรที่ไม่เห็นแนวโน้มมากนัก

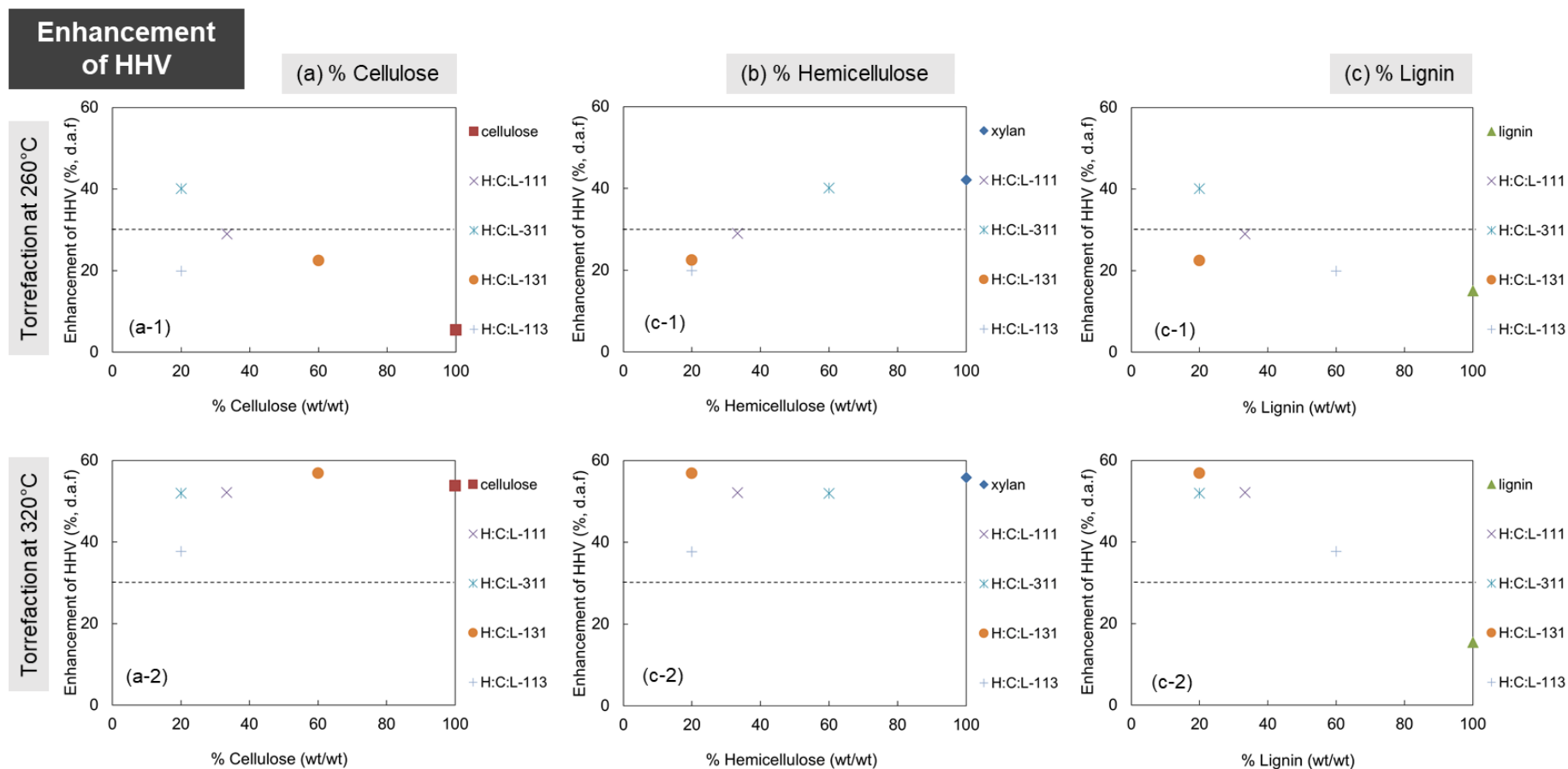
เมื่อพิจารณาถึงเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน ดังแสดงในรูปที่ 3.11 นั้น พบว่า มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อมีสัดส่วนของเฮมิเซลลูโลสเพิ่มขึ้นในกรณีทอรีแฟคชันที่ 260 °C ในขณะที่มีแนวโน้มลดลง เมื่อมีสัดส่วนของเซลลูโลสและลิกนินมากขึ้น แสดงให้เห็นว่า ชีวมวลที่มีองค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลสมาก สามารถพัฒนาสมบัติทางเชื้อเพลิงโดยเฉพาะค่าความร้อนได้ดียิ่งขึ้น ในขณะที่เมื่อพิจารณาถึงพลังงานผลได้ ดังแสดงในรูปที่ 3.12 พบว่า มีแนวโน้มใกล้เคียงกับปริมาณผลได้ คือ มีแนวโน้มลดลง เมื่อมีสัดส่วนของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสเพิ่มขึ้น แต่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มสัดส่วนของลิกนินในตัวอย่าง



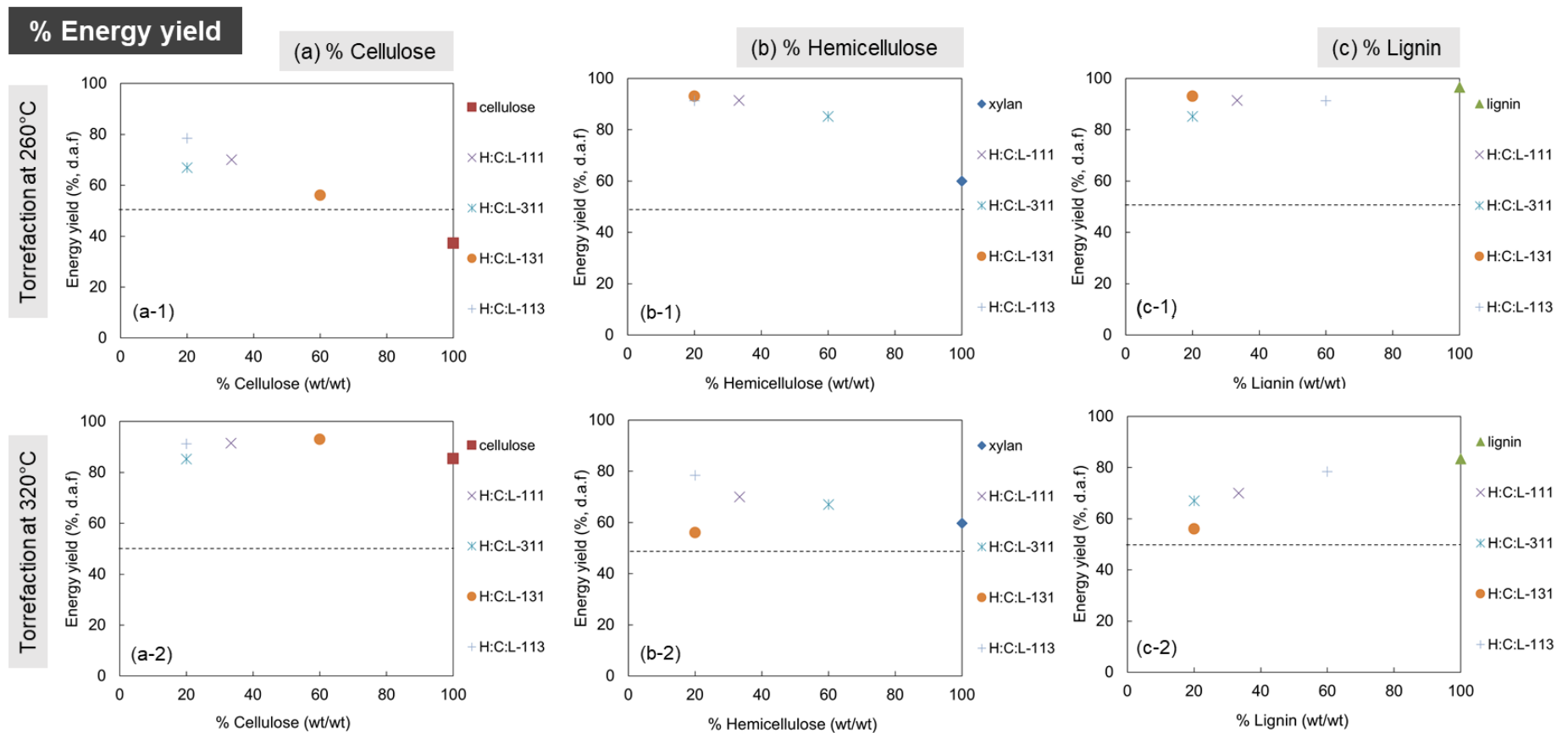
**รูปที่ 3.9** ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม กับปริมาณผลได้ (%mass yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C



รูปที่ 3.10 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม กับปริมาณผลได้ของชาร์ (%char yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C



รูปที่ 3.11 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม กับเปอร์เซ็นต์เพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (%enhancement of HHV, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่ (1) 260 °C และ (2) 320 °C



รูปที่ 3.12 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม กับพลังงานที่ได้ (%energy yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C

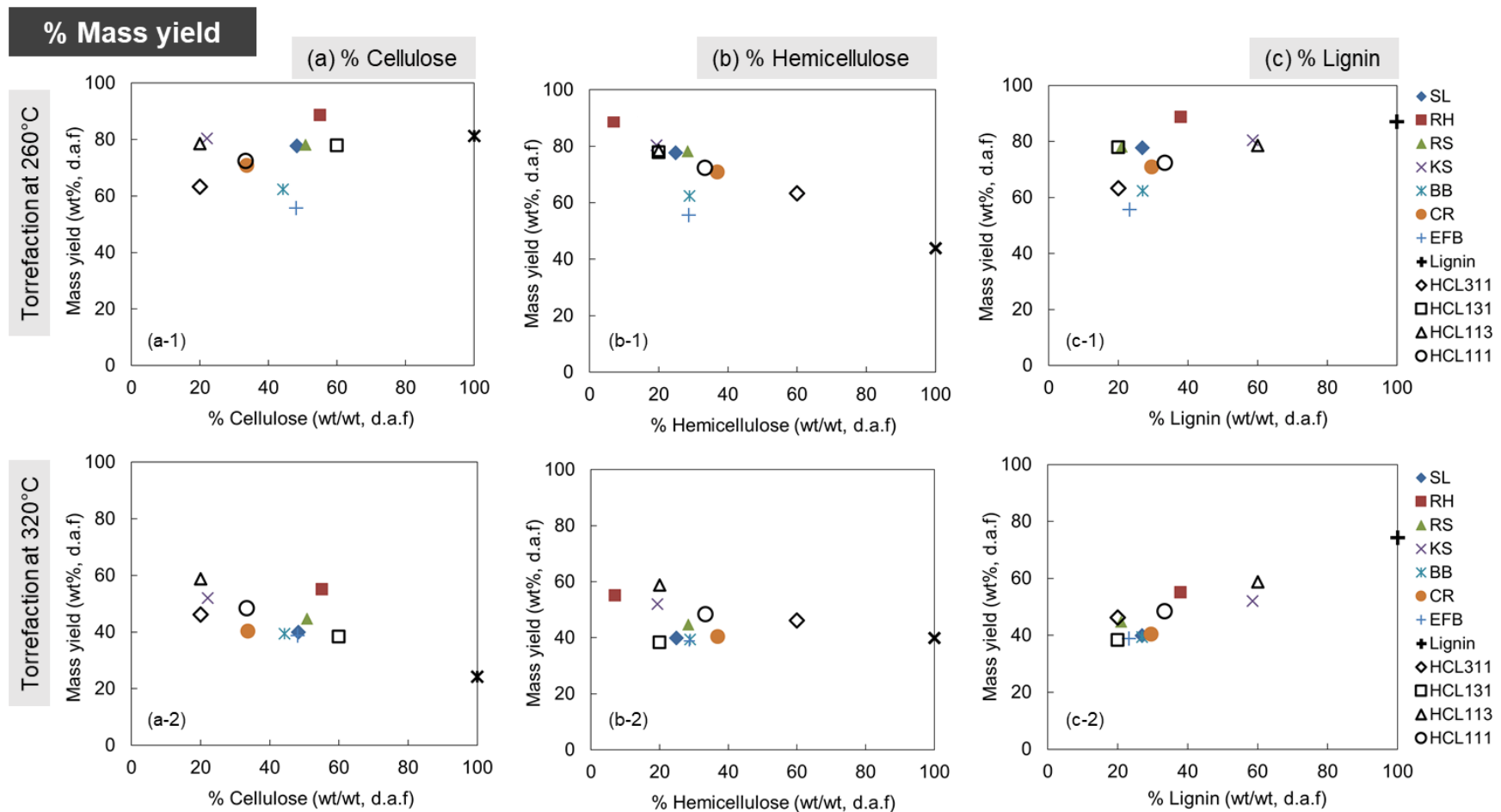
### 3.5.3 การวิเคราะห์เปรียบเทียบการมีปฏิสัมพันธ์ขององค์ประกอบหลักในโครงสร้างของชีวมวลในกระบวนการทอริแฟคชัน (Structural interaction analysis during torrefaction via TGA)

จากการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ในสองหัวข้อที่ผ่านมา ได้มีการนำข้อมูลทั้งหมดของชีวมวล การเกษตรและชีวมวลสังเคราะห์มาใส่ในกราฟความสัมพันธ์เดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.13–3.16 เพื่อให้เข้าใจในภาพรวมมากยิ่งขึ้น พบว่า ค่าสมบัติทางเชื้อเพลิงทั้งหมดของชีวมวลทอริไฟด์ ได้แก่ ปริมาณผลได้ ปริมาณผลได้ของชาร์ เพอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน และพลังงานผลได้นั้น มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันทั้งในกรณีตัวอย่างชีวมวลทางการเกษตรและชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม แต่ในกรณีของ เพอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน ดังแสดงในรูปที่ 3.15 จะเห็นได้ว่า ค่าที่ได้จากชีวมวลสังเคราะห์นั้น มีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากชีวมวลทางการเกษตรเป็นส่วนใหญ่ แสดงให้เห็นว่า ในโครงสร้างของชีวมวลทางการเกษตรนั้น องค์ประกอบหลักแต่ละชนิดในโครงสร้างนั้นอาจมีพันธะหรือปฏิสัมพันธ์ระหว่างกัน ทำให้ เพอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนภายหลังการทอริแฟคชันนั้นไม่มากเท่าที่ควรจะเป็น

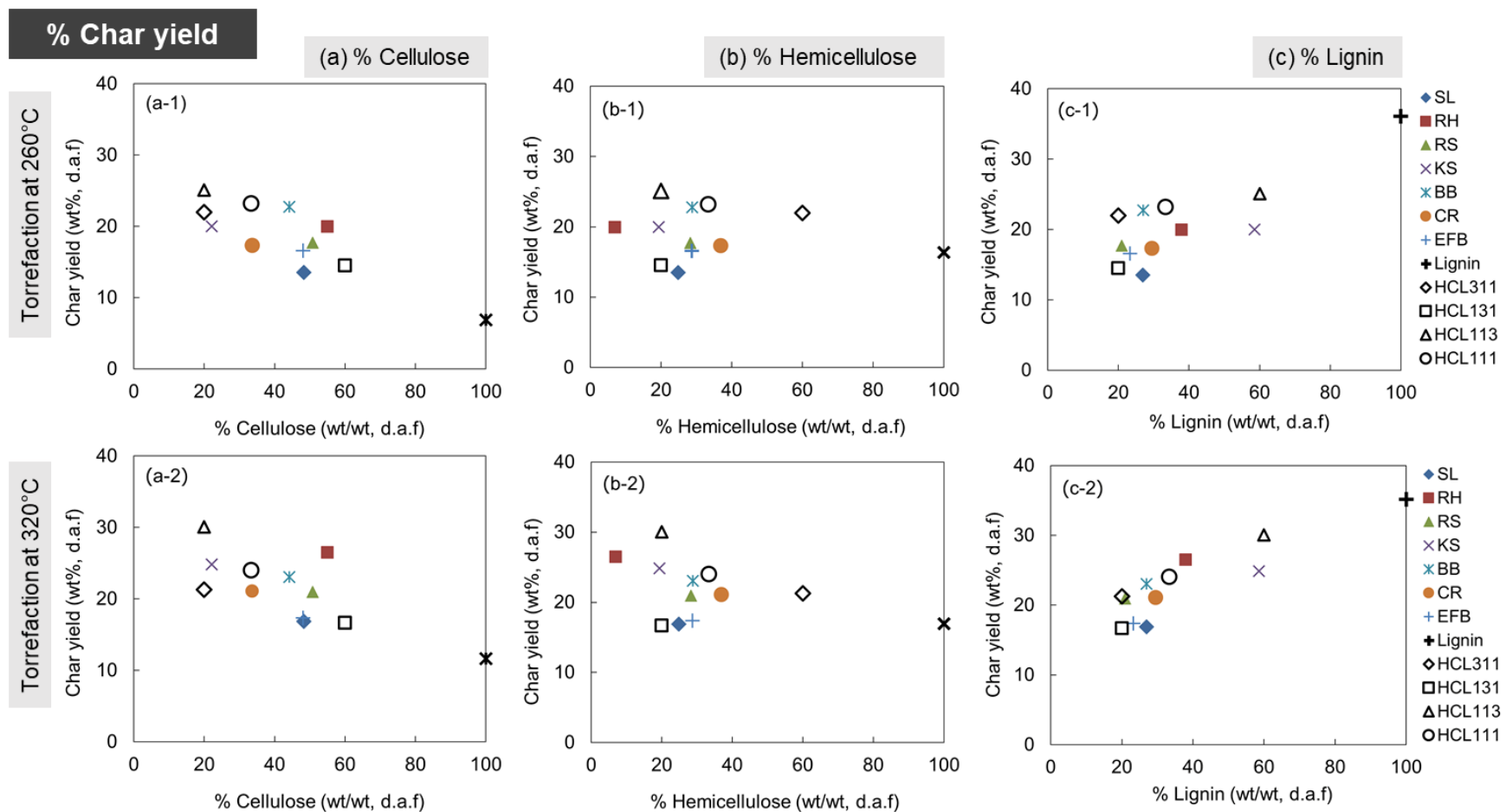
เมื่อพิจารณาภาพรวมของการไพโรไลซิสเปรียบเทียบระหว่างชีวมวลดิบและชีวมวลทอริไฟด์ ที่อุณหภูมิต่ำสุดและสูงสุดที่ 260 °C และ 320 °C ดังแสดงในรูปที่ 3.17 นั้น พบว่า ชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะยังมีพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้น โดยมีปริมาณผลได้ของชาร์สูงขึ้นเล็กน้อย โดยเฉพาะชีวมวลที่มีสัดส่วนของลิกนินสูง แต่ชีวมวลที่มีสัดส่วนของเซลลูโลสสูงจะมีปริมาณผลได้ของชาร์ต่ำที่สุด ซึ่งแนวโน้มของพฤติกรรมทางความร้อนในการไพโรไลซิสของทั้งตัวอย่างชีวมวลทางการเกษตรและชีวมวลสังเคราะห์เป็นไปในทิศทางเดียวกัน แต่เมื่อมาพิจารณาปรากฏการณ์ในช่วงการทอริแฟคชันเปรียบเทียบจากผลการทดลองจริงของชีวมวลจากการเกษตร (เลือกเฉพาะ RH, CR และ KS ที่มีสัดส่วนของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินสูงสุด มาใช้ในการเปรียบเทียบ) และชีวมวลสังเคราะห์ผสมที่ได้จาก TGA (experimental, เส้นทึบ) และค่าจากการคำนวณจากพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อนของเซลลูโลส ไซลาน และลิกนินบริสุทธิ์ตามสัดส่วนของชีวมวลทางการเกษตรและชีวมวลสังเคราะห์ผสมที่เตรียมไว้ (calculation, เส้นประ) นั้น ดังแสดงในรูปที่ 3.18 พบว่า ที่อุณหภูมิการทอริแฟคชันต่ำที่ 260 °C ไม่พบความแตกต่างของพฤติกรรมการสลายตัวในช่วงการทอริแฟคชัน พิจารณาจากที่เส้นเกือบทับเป็นเส้นเดียวกันในช่วงอุณหภูมิทอริแฟคชันเป็นเวลา 60 นาที ยกเว้นในกรณีของ CR ที่มีสัดส่วนของ extractives ค่อนข้างสูง ทำให้เส้นไม่ทับกัน แต่มีลักษณะพฤติกรรมการสลายตัวแบบเดียวกัน แต่เมื่อพิจารณาชีวมวลทอริไฟด์ในช่วงการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 900 °C พบว่า ค่าปริมาณผลได้ของชาร์ที่ 900 °C ของชีวมวลทอริไฟด์ที่ได้จากการทดลอง มีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากการคำนวณในทุกตัวอย่าง แสดงให้เห็นว่า น่าจะเกิดปฏิกิริยาครอสลิงก์ (cross-linking reaction) ระหว่างองค์ประกอบหลักในโครงสร้างของชีวมวล จากนั้น เมื่อพิจารณาที่การทอริแฟคชันที่อุณหภูมิสูงที่ 320 °C

พบว่า ตัวอย่างที่มีสัดส่วนของเซลลูโลสสูงขึ้น ได้แก่ ชีวมวลสังเคราะห์ในกรณี HCL111 (เส้นสีดำ) และ HCL 131 (เส้นสีน้ำเงิน) ซึ่งมีสัดส่วนของเซลลูโลสที่ 33.3% และ 60% ตามลำดับ พบว่า อัตราการสลายตัวทางความร้อนในช่วงทอริแฟคชันที่อุณหภูมิคงที่ของชีวมวลสังเคราะห์ผสมจากการทดลองจริงนั้นช้ากว่าในกรณีที่ได้จากการคำนวณค่าจากสารบริสุทธิ์ตามสัดส่วนนั้น แสดงให้เห็นว่า โครงสร้างของเซลลูโลสมีปฏิสัมพันธ์กับโครงสร้างอื่นภายในชีวมวลระหว่างช่วงการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำเกินไปโครงสร้างของเซลลูโลสยังไม่เกิดการสลายตัวทางความร้อน ทั้งนี้พบพฤติกรรมในลักษณะเดียวกับกับตัวอย่าง RH ที่มีองค์ประกอบของเซลลูโลสในสัดส่วนที่สูงถึง 53.91% ในขณะที่ตัวอย่างที่มีสัดส่วนของเซลลูโลสต่ำ แต่มีสัดส่วนของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินสูง (เส้นสีแดงและเส้นสีเขียวตามลำดับ) นั้น จะไม่พบพฤติกรรมที่แตกต่างกันในช่วงการทอริแฟคชันเท่าใดนัก ซึ่งเมื่อทำการไพโรไลซิสชีวมวลทอริไฟด์ที่ 320 °C ต่อไปนั้น พบว่า ค่าปริมาณผลได้ของชาร์ที่ 900 °C ของตัวอย่างจริงก็มีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากการคำนวณ เช่นเดียวกับการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่ำที่ 260 °C ด้วยเหตุผลอย่างเดียวกัน

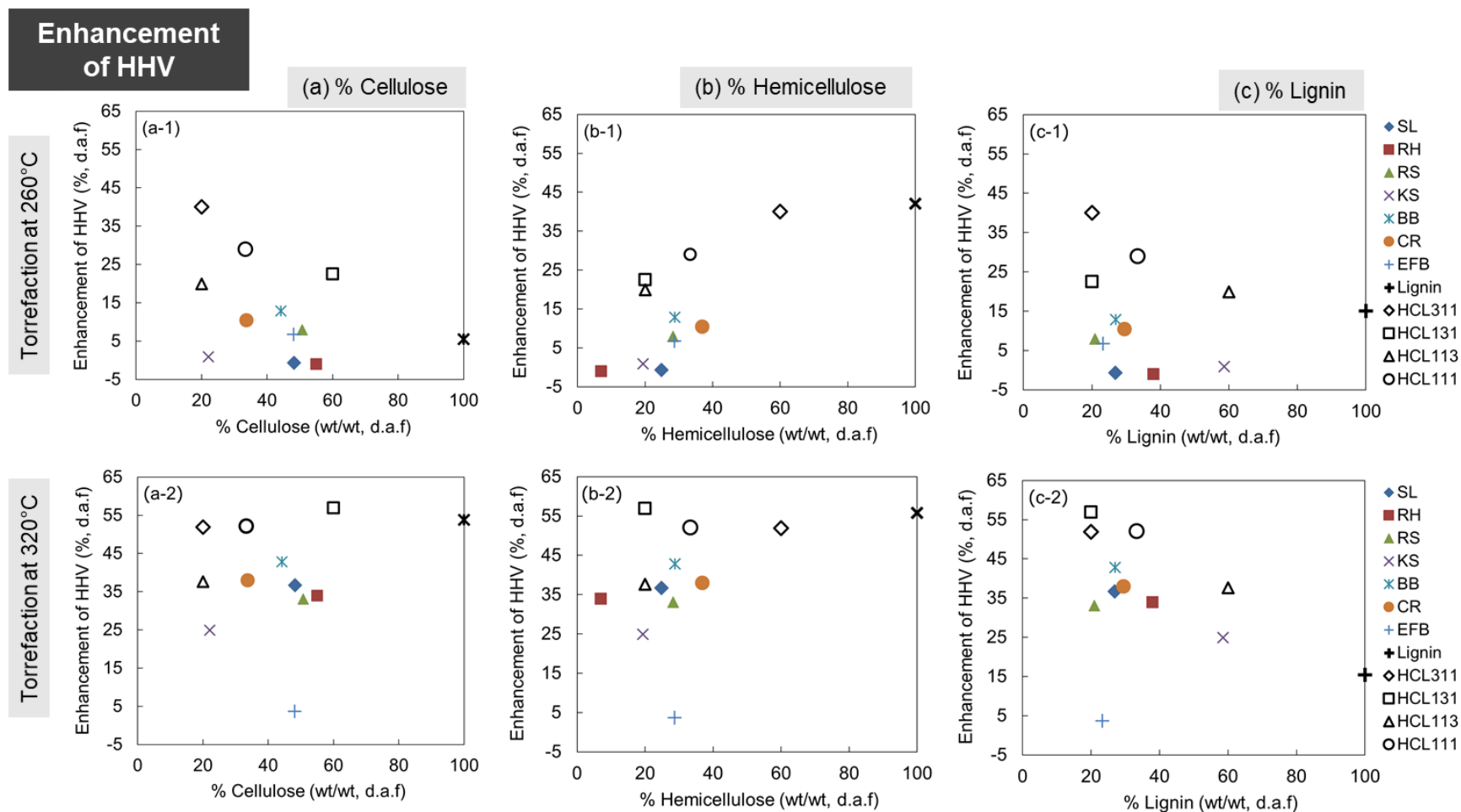
จากผลการศึกษาผลกระทบของสัดส่วนองค์ประกอบหลักในโครงสร้างชีวมวลต่อการทอริแฟคชันดังกล่าวข้างต้นทั้งหมดนั้น พบว่า ชีวมวลตัวอย่างที่มีองค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลสสูง และมีสัดส่วนของเซลลูโลสที่มากพอ เช่น CR และ BB มีแนวโน้มที่มีเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนสูงสุด เมื่อผ่านการทอริแฟคชันแม้ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากมีการสลายตัวของโครงสร้างเฮมิเซลลูโลสได้ดีผ่านปฏิกิริยาครอสลิงก์ โดยสามารถรักษาระดับของพลังงานผลได้ที่ค่อนข้างสูงที่มากกว่า 55% แม้ว่าปริมาณผลได้จะลดลงอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนั้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการทอริแฟคชันขึ้นจนถึง 320 °C โครงสร้างเซลลูโลสเริ่มมีการสลายตัวทางความร้อนได้ดี และมีปฏิสัมพันธ์กับโครงสร้างอื่นภายในชีวมวลดังเห็นได้จากพฤติกรรมการสลายตัวด้วยอัตราที่ช้าลงในช่วงการทอริแฟคชัน ดังเช่นตัวอย่าง RH อย่างไรก็ดี ถ้าต้องการให้ไม่สูญเสียมวลและพลังงานไปมากจนเกินไปนัก หรือมีค่าปริมาณผลได้และพลังงานผลได้ไม่ต่ำจนเกินไปนั้น การมีปริมาณลิกนินในโครงสร้างชีวมวลในสัดส่วนที่เหมาะสมไม่ต่ำจนเกินไป จะช่วยให้สามารถรักษาระดับของพลังงานผลได้ที่สูงกว่า 60–70 % ได้ เนื่องจากลิกนินสลายตัวได้ยากในช่วงอุณหภูมิทอริแฟคชัน



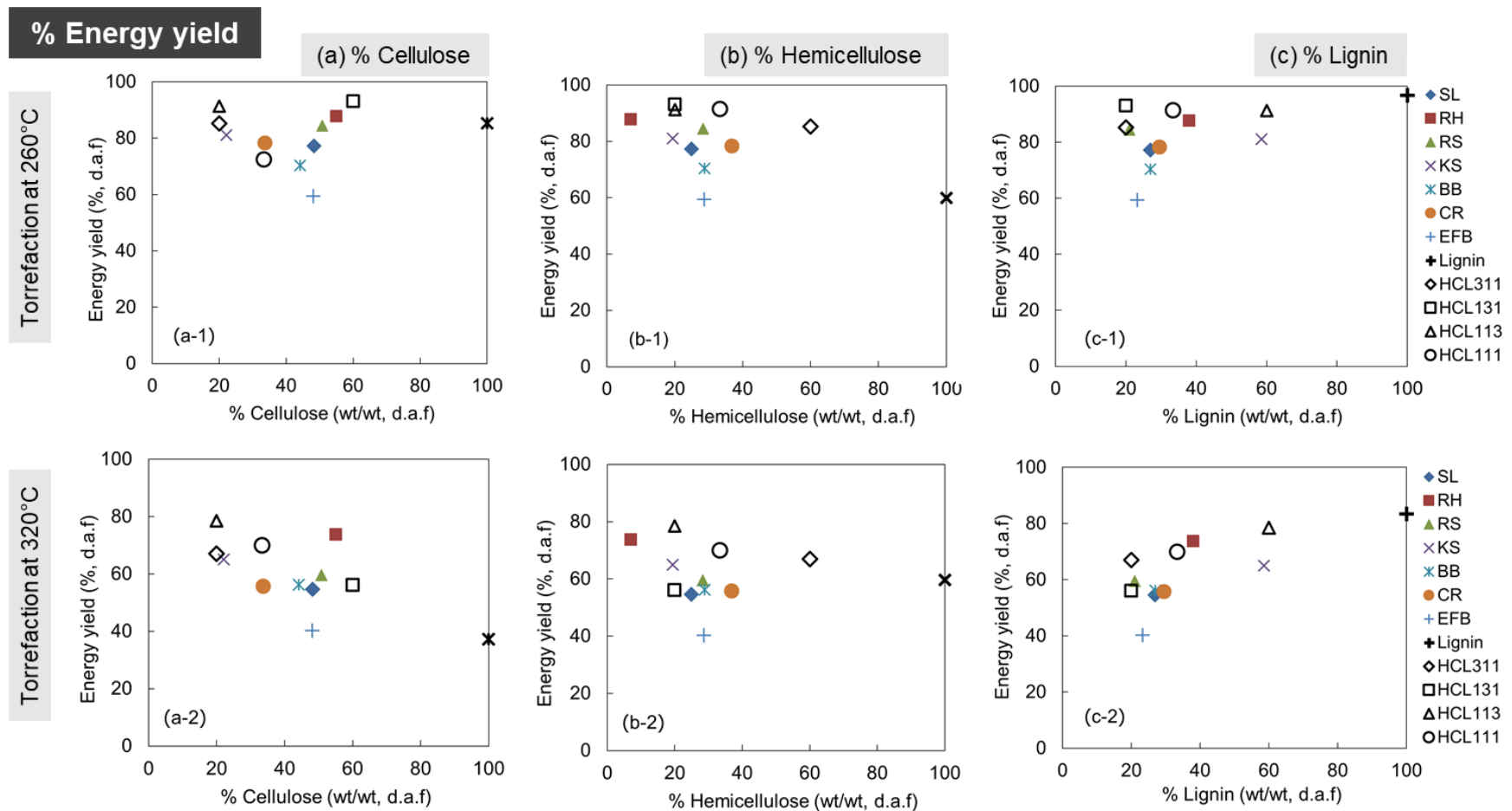
รูปที่ 3.13 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลทั้งหมด กับปริมาณผลได้ (%mass yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอร์ไพต์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C



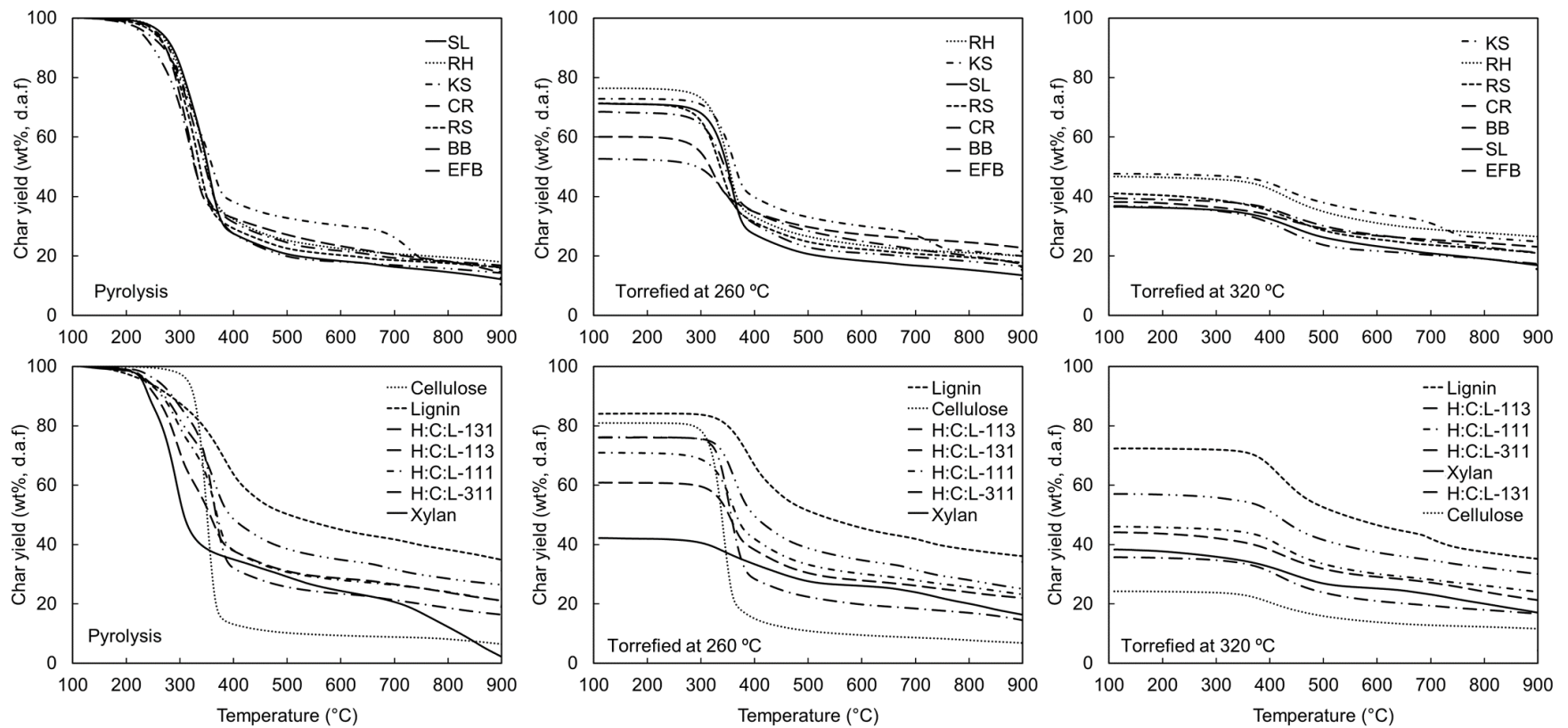
รูปที่ 3.14 ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลทั้งหมด กับปริมาณผลได้ของชาร์ (%char yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟต์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C



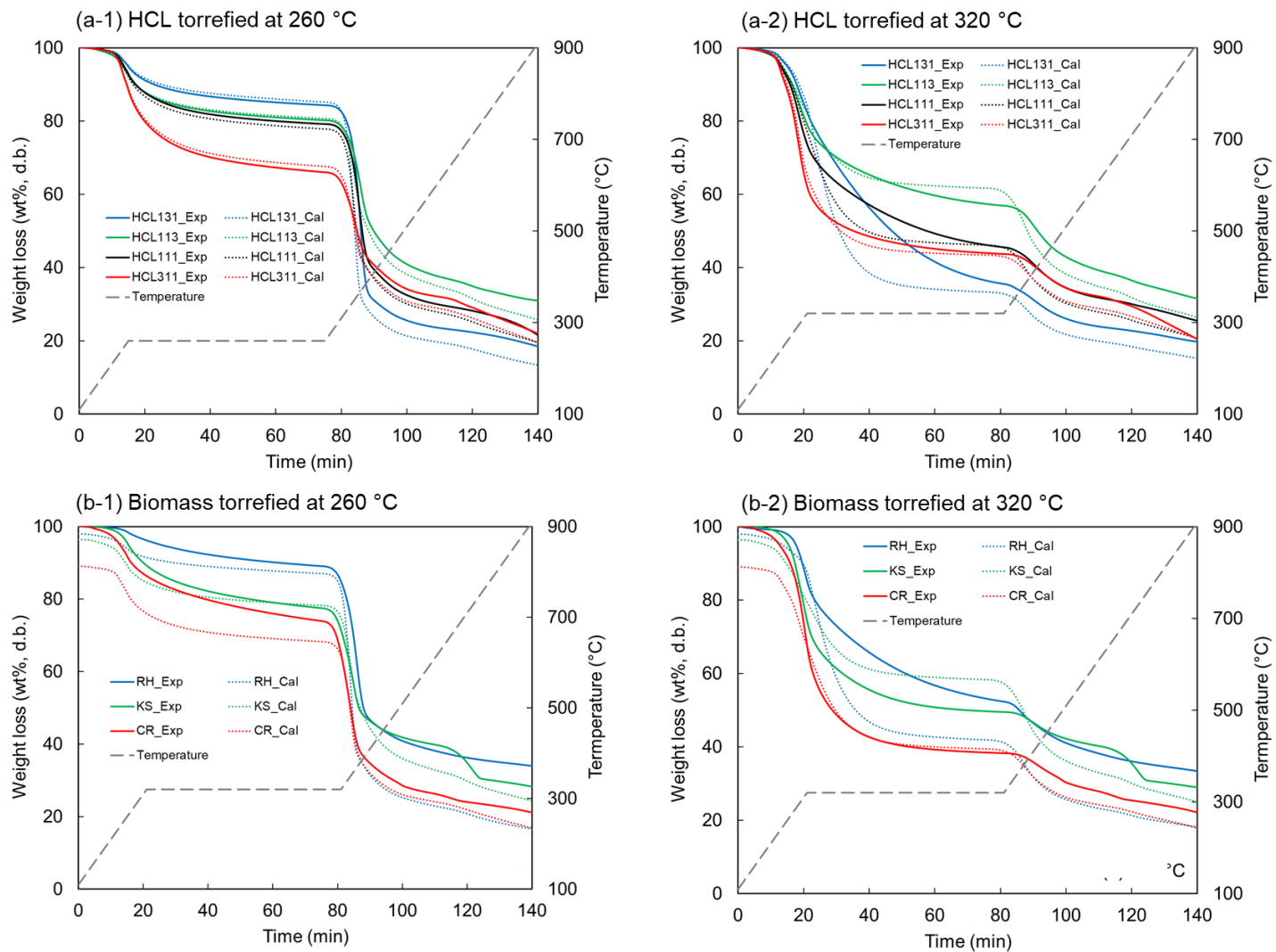
**รูปที่ 3.15** ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลทั้งหมด กับเปอร์เซ็นต์ที่เพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (%enhancement of HHV, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟด์ที่ (1) 260 °C และ (2) 320 °C



**รูปที่ 3.16** ความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลัก (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, และ (c) %lignin ในชีวมวลทั้งหมด กับพลังงานที่ได้ (%energy yield, d.a.f.) ของชีวมวลทอริไฟต์ที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C



รูปที่ 3.17 กราฟ TGA เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างชีวมวลทางการเกษตร และชีวมวลสังเคราะห์ของการไพโรไลซิสชีวมวลดิบ และชีวมวลทอไรไฟต์ที่อุณหภูมิ 260 °C และ 320 °C



รูปที่ 3.18 กราฟ TGA ของ (a) ตัวอย่างสารประกอบชีวมวลสังเคราะห์ และ (b) ชีวมวลทางการเกษตร ที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิ (1) 260 °C และ (2) 320 °C เปรียบเทียบกับผลการคำนวณน้ำหนักตามสัดส่วนขององค์ประกอบในช่วงการไพโรไลซิส

## บทที่ 4

### บทสรุปและข้อเสนอแนะ (Conclusions and Suggestions)

ทางผู้วิจัยได้นำชีวมวลเหลือทิ้งทางการเกษตรที่พบมากในพื้นที่จังหวัดกาญจนบุรีทั้งหมด 7 ชนิด ได้แก่ ใบอ้อยสีน้ำตาล (sugarcane leaves, SL) แกลบ (rice husk, RH) ฟางข้าว (rice straw, RS) กะลาปาล์ม (palm kernel shells, KS) เศษไม้ไผ่ (bamboo trash, BB) เหง้ามันสำปะหลัง (cassava root, CR) และทะลายปาล์มเปล่า (empty fruit bunch, EFB) ซึ่งมีสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างแตกต่างกัน มาปรับปรุงขั้นต้นด้วยวิธีการทอริแฟคชันในช่วงอุณหภูมิ 260–320 °C ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนเป็นระยะเวลาคงที่ที่ 60 นาที เพื่อเปรียบเทียบสมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลที่เปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ ทางผู้วิจัยยังได้นำชีวมวลสังเคราะห์ทั้งที่เป็นสารบริสุทธิ์ของ ไฮโดรเจน (H, ตัวแทนของเอมิเซลลูโลส) เซลลูโลส (C) และลิกนิน (L) และของผสม (HCL) ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่แตกต่างกันคือ 3:1:1, 1:3:1, 1:1:3, และ 1:1:1 เป็นวัตถุดิบสำหรับเปรียบเทียบในโครงการงานวิจัยนี้ด้วย เพื่อศึกษาปฏิสัมพันธ์ขององค์ประกอบหลักในชีวมวลระหว่างการทอริแฟคชันโดยเปรียบเทียบกับชีวมวลจริง

จากผลการศึกษาวิเคราะห์องค์ประกอบเชิงโครงสร้างของตัวอย่างชีวมวลดิบ พบว่า ตัวอย่างเหง้ามันสำปะหลัง (CR) แกลบ (RH) และกะลาปาล์ม (KS) มีสัดส่วนองค์ประกอบของเอมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินสูงสุดที่ 37.02%, 53.91%, และ 56.47% ตามลำดับ เมื่อนำตัวอย่างชีวมวลผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิสูงขึ้น ส่งผลให้ปริมาณผลได้ (solid mass yield) ลดลงอย่างมีนัยสำคัญในชีวมวลทุกชนิด โดยเฉพาะการทอริแฟคชันที่ 320 °C ของตัวอย่างเศษไม้ไผ่ (BB) และเหง้ามันสำปะหลัง (CR) ซึ่งมีสัดส่วนของเอมิเซลลูโลสสูงสุด มีปริมาณผลได้ลดลงเหลือเพียง 40 wt% อย่างไรก็ตาม พบว่า %C ของชีวมวลที่ผ่านการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิสูงนั้นเพิ่มมากขึ้นจนมีค่ามากกว่า 60% จากเดิมที่มีเพียง 45–50 % ในชีวมวลดิบ ส่งผลให้มีเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อน (%enhancement of HHV) ค่อนข้างสูงในช่วง 38–40 % จากค่า HHV เท่ากับ 18.7–18.8 MJ/kg ในชีวมวลดิบ เป็น 25.8–26.8 MJ/kg ในชีวมวลทอริไฟด์ที่ 320 °C

เมื่อนำชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสม HCL ในอัตราส่วนที่ต่างกันมาศึกษาเปรียบเทียบกับชีวมวลจริง พบว่า ในช่วงกระบวนการทอริแฟคชันจะมีผลต่อการสลายตัวทางความร้อนของเอมิเซลลูโลสมากที่สุดตั้งแต่ที่อุณหภูมิต่ำ (260 °C) และส่งผลมากขึ้นต่อเซลลูโลสเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 320 °C ในขณะที่ลิกนินจะสลายตัวทางความร้อนค่อนข้างน้อยในช่วงทอริแฟคชัน สอดคล้องกับผลการศึกษาดลองของตัวอย่างชีวมวลทั้ง 7 ชนิดก่อนหน้านี้ เมื่อพิจารณาที่ค่าความร้อนของชีวมวลทอริไฟด์ พบว่า ไฮโดรเจนทอริไฟด์มีค่า HHV เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดมากกว่า 40 % ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 260 °C และมีเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนสูงสุดที่ 55.8 % ที่อุณหภูมิ 320 °C ซึ่งมีค่าความร้อนเพิ่มขึ้นเป็น 27–28 MJ/kg

โดยที่ยังสามารถคงค่าพลังงานผลได้ในระดับค่อนข้างสูงที่ 62 % สำหรับเซลลูโลสทอริไฟด์ ค่าเปอร์เซ็นต์การเพิ่มขึ้นของค่าความร้อนค่อยๆเพิ่มขึ้นจาก 5 % จนถึง 53.6 % เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทอริแฟคชันจาก 260 °C จนถึง 320 °C แต่เมื่อพิจารณาค่าพลังงานผลได้ กลับมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดจาก 85.6% เหลือเพียง 37.3% เนื่องจากปริมาณผลได้ที่ลดลงมากที่อุณหภูมิ 320 °C

เมื่อสร้างความสัมพันธ์เปรียบเทียบระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบหลักของชีวมวลแต่ละชนิด (% cellulose, % hemicellulose, และ % lignin) กับสมบัติทางเชื้อเพลิง เช่น เปอร์เซ็นต์ค่าความร้อนที่เพิ่มขึ้น (%enhancement of HHV) รวมไปถึงปริมาณผลได้ (solid mass yield) และพลังงานผลได้ (energy yield) หลังการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิต่ำสุด (260 °C) และสูงสุด (320 °C) พบว่า ชีวมวลที่มีสัดส่วนของเฮมิเซลลูโลสสูง มีแนวโน้มเพิ่มค่าความร้อนสูงสุด โดยที่ปริมาณผลได้และพลังงานผลได้ไม่ต่ำจนเกินไปนัก เนื่องจากโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลสสามารถสลายตัวทางความร้อนได้ดีในช่วงอุณหภูมิการทอริแฟคชัน เมื่อพิจารณาถึงการมีปฏิสัมพันธ์ขององค์ประกอบหลักในโครงสร้างของชีวมวล พบว่า ตัวอย่างที่มีสัดส่วนของเซลลูโลสเพิ่มขึ้นทั้งในกรณีของชีวมวลจริงและชีวมวลสังเคราะห์ผสมมีอัตราการสลายตัวทางความร้อนในช่วงการทอริแฟคชันที่อุณหภูมิสูง (320 °C) ที่ช้าลง และมีปริมาณผลได้ของชาร์ที่ 900 °C เพิ่มขึ้นด้วย เมื่อเปรียบเทียบกับค่าน้ำหนักการสลายตัวที่ได้จากการคำนวณตามอัตราส่วนขององค์ประกอบหลักเชิงโครงสร้าง แสดงให้เห็นว่า มีปฏิกิริยาคออสลิงก์ (cross-linking reaction) เกิดขึ้นในโครงสร้างของเซลลูโลสกับองค์ประกอบอื่นในชีวมวล ซึ่งยืนยันผลของความสัมพันธ์ O/C และ H/C ของชีวมวลทอริไฟด์ทั้งที่ได้จากชีวมวลจริงและชีวมวลสังเคราะห์ที่พบปรากฏการณ์การเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันในการดึงน้ำออกเพื่อสร้างพันธะคออสลิงก์ของเซลลูโลส

จากการศึกษาเปรียบเทียบผลกระทบของสัดส่วนองค์ประกอบเชิงโครงสร้างอันได้แก่ เฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินในชีวมวลของเสียทางการเกษตรหลากหลายชนิดรวมไปถึงชีวมวลสังเคราะห์บริสุทธิ์และของผสมในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน ต่อการทอริแฟคชันและสมบัติทางเชื้อเพลิงของชีวมวลทอริไฟด์ดังกล่าวข้างต้น ทำให้สามารถเข้าใจปรากฏการณ์ในกระบวนการทอริแฟคชันของชีวมวลมากยิ่งขึ้น และสามารถเลือกชนิดของชีวมวลและสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการทอริแฟคชันได้ นอกจากนั้น ยังสามารถต่อยอดงานวิจัยพื้นฐานในการพิจารณาปัจจัยตัวแปรอื่นที่เกี่ยวข้อง เช่น ชนิดและปริมาณเถ้า เพื่อสามารถสร้างสมการความสัมพันธ์ในการเลือกชนิดของวัตถุดิบและสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการทอริแฟคชันจนสามารถพัฒนาเชื้อเพลิงของแข็งชีวภาพที่มีสมบัติทางความร้อนที่ดีต่อไปได้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] W.H. Chen, Pretreatment of Biomass, Chapter 10 Torrefaction, Elsevier B.V., 2015, pp. 173-192.
- [2] W.H. Chen, J. Peng, X.T. Bi, A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 44 (2015) 847–866.
- [3] M.J.C. Van der Stelt, H. Gashauser, J.H.A. Kiel, K.J. Ptasinski, Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 3748–3762.
- [4] J.J. Chew, V. Doshi, Recent advances in biomass pretreatment–Torrefaction fundamentals and technology, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011) 4212–4222.
- [5] W.H. Chen, P.C. Kuo, A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry, *Energy* 35 (2010) 2580–2586.
- [6] M. Li, X. Li, J. Bian, C. Chen, Y. Yu, R. Sun, Effect of temperature and holding time on bamboo torrefaction, *Biomass Bioenergy* 83 (2015) 366-372.
- [7] T. Keipi, H. Tolvanen, L. Kokko, R. Raiko, The effect of torrefaction on the chlorine content and heating value of eight woody biomass samples, *Biomass Bioenergy* 66 (2014) 232-239.
- [8] J. Wannapeera, B. Fungtammasan, N. Worasuwanarak, Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92 (2011) 99–105.
- [9] W.H. Chen, P.C. Kuo, Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass, *Energy* 36 (2011) 803–811.
- [10] R.W. Nachenius, T.A. van de Wardt, F. Ronsse, W. Prins, Torrefaction of pine in a bench-scale screw conveyor reactor, *Biomass Bioenergy* 79 (2015) 96-104.
- [11] J. Wannapeera, N. Worasuwanarak, Examinations of chemical properties and pyrolysis behaviors of torrefied woody biomass prepared at the same torrefaction mass yields, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 115 (2015) 279-287.

- [12] G.A. Tsalidis, M.D. Marcello, G. Spinelli, W. Jong, J.H.A. Kiel, The effect of torrefaction on the process performance of oxygen-steam blown CFB gasification of hardwood and softwood, *Biomass Bioenergy* 106 (2017) 155-165.
- [13] M. Dudynski, J.C. Van Dyk, K. Kwiatkowski, M. Sosnowska, Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation, *Fuel Process Technol.* 131 (2015) 203–212.
- [14] A. Zheng, Z. Zhao, S. Chang, Z. Huang, X. Wang, F. He, H. Li, Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs, *Bioresour. Technol.* 128 (2013) 370–377.
- [15] A.C. Louwes, L. Basile, R. Yukananto, J.C. Bhagwandas, E.A. Bramer, G. Brem, Torrefied biomass as feed for fast pyrolysis: An experimental study and chain analysis, *Biomass Bioenergy* 105 (2017) 116-126.
- [16] D. Chen, Z. Zheng, K. Fu, Z. Zeng, J. Wang, M. Lu, Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products, *Fuel* 159 (2015) 27–32.
- [17] T. Wigley, A.C.K. Yip, S. Pang, The use of demineralization and torrefaction to improve the properties of biomass intended as a feedstock for fast pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113 (2015) 296–306.
- [18] Jutakanoke, R., Leepipatpaiboon, N., Tolieng, V., Kitpreechavanich, V., Srinorakutara, T., Akaracharanya, A., Sugarcane leaves: Pretreatment and ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*, *Biomass and Bioenergy*, 2012; 39: 283-289.
- [19] Chen, W. H., Liu, S. H., Juang, T. T., Tsai, C. M., Zhuang, Y. Q., Characterization of solid and liquid products from bamboo torrefaction, *Applied Energy*, 2015; 160: 829-835.
- [20] Uemura, Y., Saadon, S., Osman, N., Mansor, N., Tanoue, K., Torrefaction of oil palm kernel shell in the presence of oxygen and carbondioxide, *Fuel*, 2015; 144: 171-179.
- [21] Rahman, S. H. A., Choudhury, J. P., Ahmad, A. L., Production of xylose from oil palm empty fruit bunch fiber using sulfuric acid, *Biochemical Engineering Journal*, 2006; 30: 97-103.

- [22] Xiao, B., Sun, X. F., Sun, R., Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw, *Polymer Degradation and Stability*, 2001; 74: 307-319.
- [23] Blasi, C. D., Signorelli, G., Russo, C. D., Rea, G., Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1999; 38: 2216-2224.
- [24] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, J.J.G. Janssen, Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77 (2006) 35–40.
- [25] S.B. Saleh, B.B. Hansen, P.A. Jensen, K. Dam-Johansen, Influence of biomass chemical properties on torrefaction characteristics, *Energy Fuels* 27 (2013) 7541–7548.
- [26] J.L. Wen, S.L. Sun, T.Q. Yuan, F. Xu, R.C. Sun, Understanding the chemical and structural transformations of lignin macromolecule during torrefaction, *Appl. Energy* 121 (2014) 1–9.
- [27] Melkior, T., Jacob, S., Gerbaud, G., Hediger, S., Le Pape, L., Bonnefois, L., Bardet, M., NMR analysis of the transformation of wood constituents by torrefaction, *Fuel*, 2012; 92: 271-280.
- [28] TAPPI standard T 264 om-97, Preparation of wood for chemical analysis, 1997.
- [29] TAPPI standard T 222 om-98, Acid insoluble lignin in wood and pulp, 1998.
- [30] L. Wise, M. Murphy, A.A. D'Addiecs, Chlorie holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses, *Pap. Trade J.* 122 (1946) 11–19.
- [31] TAPPI standard T 203 om-93, Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp and wood, 1998.
- [32] T.G. Bridgeman, J. M. Jones, I. Shield, P.T. Williams, Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties, *Fuel* 87 (2008) 844–856.
- [33] X.J. Guo, S.R. Wang, K.G. Wang, Q. Liu, Z.Y. Luo, Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis, *J. Fuel Chem. Technol.* 38(1) (2010) 42–46.
- [34] W. Chaiwat, I. Hasegawa, T. Tani, K. Sunagawa, K. Mae, Analysis of cross-linking behavior during pyrolysis of cellulose for elucidating reaction pathway, *Energy Fuels* 23 (2009) 5765–5772.

- [35] W. Chaiwat, I. Hasegawa, K. Mae, Examination of the low-temperature region in a downdraft gasifier for the pyrolysis product analysis of biomass air gasification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 8934–8943.
- [36] L. Pan, F. Dai, G. Li, S. Liu, A TGA/DTA-MS investigation to the influence of process conditions on the pyrolysis of Jimsar oil shale, *Energy* 86 (2015) 749–757.

## ภาคผนวก

- ก. W. Chaiwat, P. Inthapat, T. Vinijsanun, N. Worasuwannarak, Effect of Chemical Composition of Agricultural Wastes on Fuel Properties of Torrefied Biomass, 2017 International Conference on Coal Science & Technology and 2017 Australia-China Symposium on Energy (2017 ICCS&T and 2017 ACSE), Beijing, China (2017).
- ข. W. Chaiwat, P. Inthapat, T. Vinijsanun, N. Worasuwannarak, Torrefaction of Agricultural Wastes: Part I. the effect of chemical composition on fuel properties of torrefied biomass, Biomass Bioenergy (2018), Submitted.



China University of Mining and Technology, Beijing  
D11 Xueyuan Road, Haidian District  
Beijing 100083, P.R. China

**Invitation letter of  
2017 International Conference on Coal Science & Technology and 2017 Australia-China  
Symposium on Energy**

Information of Invited Person:

|                                                                                     |                        |                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Title: Dr.                                                                          | Name: Weerawut Chaiwat | Sex: Male                         |
| Date of Birth: 30 Sep 1981                                                          | Nationality: Thailand  |                                   |
| Address: 190/171 Charansanitwong Road, Bang Yee Khan, Bang Phlat, Bangkok, Thailand |                        |                                   |
| Passport No: AA1987119                                                              |                        | Passport Expire Date: 15 May 2019 |
| Affiliation: Mahidol University                                                     |                        | Email: weerawut.cha@mahidol.ac.th |

August 7, 2017

**Dear Dr. Weerawut Chaiwat,**

I am pleased to inform you that your abstract entitled **Effect of chemical composition of agricultural wastes on fuel properties of torrefied biomass** has been accepted for **Oral** presentation in the international conference on **2017 International Conference on Coal Science & Technology and 2017 Australia-China Symposium on Energy (2017 ICCS&T and 2017 ACSE)**, which will take place at Beijing International Convention Center, 25-29 September in 2017, in China. The preliminary program will be available online soon to indicate in which session your paper has been placed.

Meanwhile I am very pleased to invite you to Beijing for the upcoming Conference. For more information about the conference, to register, or make hotel reservations, please visit our website <http://iccstacse.cumtb.edu.cn/>.

Thank you very much for your interest in our conference. This document represent an authorized conference invitation for 2017 ICSS&T and 2017 ACSE, which can be used for Chinese visa application. We are looking forward to seeing you in Beijing!

Sincerely,

Prof. Yonggang Wang

Executive chairmen of 2017 ICCS&T and 2017 ACSE  
School of Chemical and Environmental Engineering  
China University of Mining & Technology (Beijing)  
D-11 Xueyuan Rd., Haidian District, Beijing 100083, P R China  
Tel: +86-10-62339882(Office), 13671013290  
Email: wangyg@cumtb.edu.cn; wyg1960@126.com

Conference Hosts:



## Effect of Chemical Composition of Agricultural Wastes on Fuel Properties of Torrefied Biomass

Weerawut Chaiwat<sup>1,\*</sup>, Pimonpan Inthapat<sup>2</sup>, Taworn Vinijsanun<sup>2</sup>, Nakorn Worasuwanarak<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Environmental Engineering and Disaster Management Program, School of Interdisciplinary Studies, Mahidol University, Kanchanaburi Campus, Kanchanaburi, Thailand

<sup>2</sup> Agricultural Science Program, School of Interdisciplinary Studies, Mahidol University, Kanchanaburi Campus, Kanchanaburi, Thailand

<sup>3</sup> The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand

\*Corresponding author. E-mail: weerawut.cha@mahidol.ac.th

**Abstract:** Agricultural waste is recognized as one of potential dry biomasses which could be converted to renewable energy via thermo-chemical conversion technology. Seven types of agricultural wastes in Thailand were selected and used in this study such as bamboo trash, rice straw, rice husk, sugarcane leaves, cassava root, palm empty fruit bunch and kernel shell, which showed potential amount of carbon content at 45–55 wt% for energy conversion. Major problems of raw biomass are high moisture content, low calorific value and low bulk density, so it is necessary to pretreat raw materials before being fed into the conversion process to improve the quality of biomass fuels. Torrefaction or mild pyrolysis under inert condition at low temperature was selected in this study as a pretreatment method by varying torrefaction temperature at 260–320 °C for 60 min. However, chemical composition analysis of raw biomass showed significantly different amount ratio of cellulose, hemicellulose and lignin, which possibly affect to fuel properties of each torrefied biomass. The results showed that, with an increase in torrefaction temperature, %fixed carbon (%FC) and %C in torrefied biomass significantly increased, leading to an increase in their heating values (HHV). The relationships between the chemical composition ratio and fuel properties of the torrefied biomass at elevated temperatures were finally postulated. They indicated that the biomass containing less cellulose content with more amount of hemicellulose tended to obtain higher %FC and HHV because hemicellulose was mostly decomposed at relatively lower temperature.

**Keywords:** agricultural biomass wastes, chemical composition, fuel properties, torrefaction.

## 1 Introduction

Biomass can be thermo-chemically transformed via various methods such as pyrolysis or gasification into a form of liquid biofuels or synthesis gases as renewable energy. It can also be utilized as solid fuel and directly burned to generate heat and power. However, most solid biomass has the disadvantages of high moisture content and low calorific value due to its high oxygen content when compared to fossil fuels, leading to a low conversion efficiency. Moreover, its low bulk density results in difficulties and high costs in its collection, grinding, storage and transportation. Torrefaction, considered as a mild thermal treatment at low temperature, has been paid attention to improve the properties of solid biomass and its potential for use with conversion technologies to biofuels and electricity [1-2].

However, biomass structure is very complex comprising cellulose, hemicellulose, and lignin as its major constituents. The composition ratio of these components could be varied dependently on the biomass species. In general, it typically consists of 40-45% cellulose, 25-30% hemicellulose, 15-30% lignin including 2-5% organic extractives and ash. This variation would possibly affect to the torrefaction behaviours and products [1-2].

In this study, the torrefaction products of several agricultural biomasses containing various composition ratios in the structure were comparatively investigated. The graphical relationships between the composition ratios of biomass and fuel properties of the torrefied biomass was then postulated to predict the most suitable conditions for the torrefaction of specific biomass.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Raw materials

Seven biomass types from agricultural wastes such as bamboo trash (BB), rice husk (RH), rice straw (RS), palm kernel shells (KS), sugarcane leaves (SL), empty fruit bunch (EFB) and cassava root (CR) were used as raw materials in this study. Samples were ground and sieved into a range of 63-125  $\mu\text{m}$ , then dried in a hot oven at 105 °C overnight prior use.

### 2.2 Chemical composition analysis of raw biomass

Chemical analysis of raw biomass was carried out by following TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) method [3-6]. The TAPPI method started with the soxthelm by adding ethanol to wash extractives out. After that, holocellulose was determined using chlorination method, and the alpha-cellulose content was later obtained by washing with NaOH and acetic acid. Klason lignin was determined using concentrated sulfuric acid to remove other components. For hemicellulose content, it was finally calculated by the difference. Ash content was separately analyzed by combustion of the samples at 900 °C using TGA under oxygen atmosphere.

### 2.3 Torrefaction of raw biomass

The torrefaction of the biomass was conducted in a quartz tube reactor under  $\text{N}_2$  gas flow rate of 250 cc/min by increasing the temperature up to 260, 280, 300 and 320 °C at a heating rate of 10 °C/min and holding for 60 min. After that, the torrefied samples were weighed after natural cooling for mass yield calculation and then analyzed using thermogravimetric analysis, TGA, (TGA8000, Perkin-Elmer, USA) for proximate analysis to obtain % fixed carbon (%FC) and using CHN/O analyser (MT-6, Yanaco, Japan) to determine elemental composition (%C, H, N, O) in torrefied biomass. Finally, the higher heating values (HHV) of each raw and torrefied biomass were calculated by the equations used in a literature [7].

## 3 Results and discussions

### 3.1 Chemical composition of raw biomass

Chemical composition analysis of raw biomass was determined by TAPPI method with a calculation of dry-ash-free (d.a.f.) basis. The results as shown in Table 1 indicated that RH contained much more cellulose content (53.9 wt%) than that of others, while KS consisted of the highest lignin content (56.5 wt%) among all

samples. CR seemed to contain more amount of hemicellulose (32.8 wt%).

Table 1: Chemical composition analysis of raw biomasses used in this study

| Samples | wt% (dry-ash-free, d.a.f.) |           |               |        |
|---------|----------------------------|-----------|---------------|--------|
|         | Extractives                | Cellulose | Hemicellulose | Lignin |
| SL      | 1.78                       | 47.38     | 24.42         | 26.42  |
| RH      | 2.06                       | 53.91     | 6.85          | 37.18  |
| RS      | 6.55                       | 47.43     | 26.45         | 19.57  |
| KS      | 3.60                       | 21.29     | 18.64         | 56.47  |
| BB      | 6.79                       | 41.20     | 26.86         | 25.15  |
| CR      | 10.98                      | 29.94     | 32.82         | 26.25  |
| EFB     | 23.03                      | 37.02     | 22.07         | 17.89  |

### 3.2 Proximate and ultimate analysis of raw biomass

Proximate analysis was performed by TGA under nitrogen gas with a heating rate at 10 °C/min up to 900 °C after moisture removal at 110 °C, to firstly obtain volatile content. After that, the amount of fixed carbon could be determined by the combustion with oxygen. The residue was recognized as an ash content. The results in Table 2 showed that %FC and carbon content of raw biomass were relatively low in a range of 10-16 wt% (d.b.) and 45-55 wt% (d.a.f.), respectively.

Table 2: Proximate and ultimate analysis of raw biomasses used in this study

| Samples | Proximate analysis (wt%, dry-basis, d.b.) |       |       | Ultimate analysis (wt%, d.a.f.) |
|---------|-------------------------------------------|-------|-------|---------------------------------|
|         | Volatiles                                 | FC    | Ash   | %Carbon                         |
| SL      | 77.19                                     | 10.67 | 12.14 | 47.98 $\pm$ 0.58                |
| RH      | 58.42                                     | 12.77 | 28.81 | 47.65 $\pm$ 0.90                |
| RS      | 74.07                                     | 14.16 | 11.78 | 45.44 $\pm$ 0.20                |
| KS      | 71.54                                     | 13.75 | 14.70 | 50.79 $\pm$ 0.36                |
| BB      | 81.37                                     | 13.55 | 5.08  | 46.61 $\pm$ 0.93                |
| CR      | 78.81                                     | 15.90 | 5.29  | 46.33 $\pm$ 0.31                |
| EFB     | 80.30                                     | 13.36 | 6.35  | 54.19 $\pm$ 0.56                |

### 3.3 Torrefaction properties of biomass

Fig.1 shows TGA curves of representative biomasses containing highest content of cellulose, hemicellulose, and lignin, which are (a) RH, (b) CR, and (KS), respectively, after being torrefied at 260-320 °C for 60 min. The weight loss (wt%, d.a.f.) against temperature curves were gradually broader with increasing the torrefaction temperature, particularly at higher than 300 °C due to major decompositions of hemicellulose and some parts of cellulose and lignin structures in biomass at low temperature. Their quantitative fuel properties such as % mass yield (d.b.),

%FC (d.b.), %C (d.a.f), HHV including % energy yield (d.b.) were expressed in Table 3. With increasing the torrefaction temperature, fuel properties of the torrefied biomass were significantly improved such as an increase in %FC, %C, and also HHV, while % mass yield and energy yield decreased. Therefore, the torrefied biomass at 320 °C were selected for the comparative analysis between fuel properties of torrefied biomass and the composition ratio of raw biomass.

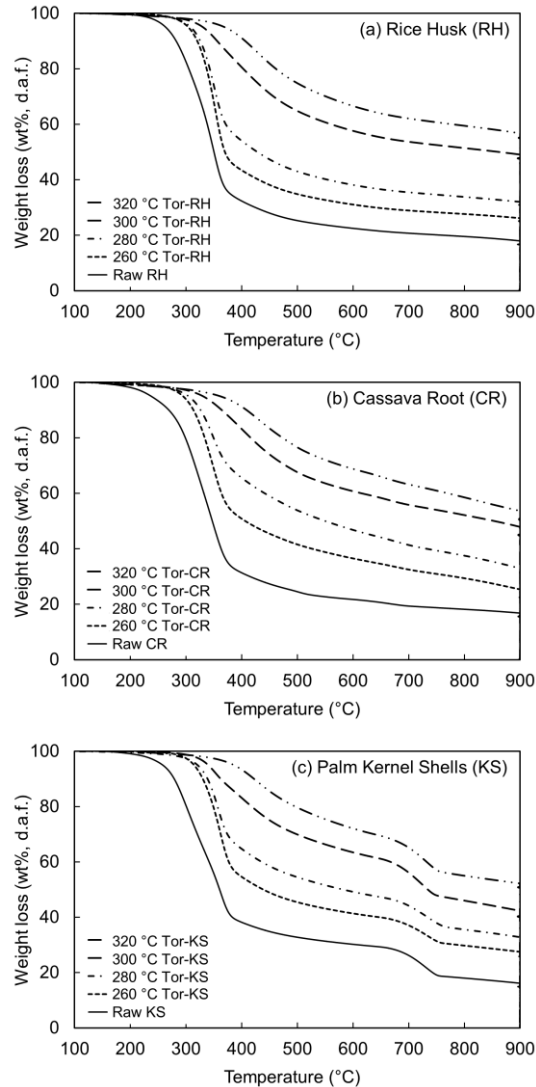


Fig.1 TGA curves of raw and torrefied biomass samples (a) RH, (b) CR, and (c) KS at 260-320 °C for 60 min under inert condition up to 900 °C

Moreover, CR sample, which contained highest hemicellulose content, showed the most enhancement of HHV (d.b.) at 36.3% (from 17.1 MJ/kg in raw biomass to 24.14 MJ/kg in the 320 °C torrefied sample), while this value decreased to 27% and 20.5% in the case of RH and KS, respectively. This could be briefly concluded that the torrefaction would mainly affect to the decomposition of hemicellulose, and relatively less influence to the degradation of cellulose and lignin, respectively.

Table 3: Fuel properties of RH, CR, and KS samples torrefied at 260-320 °C for 60 min.

| Sample        | %Mass yield (d.b.) | %FC (d.b.) | %C (d.a.f.) | HHV* (MJ/kg, d.b.) | %Energy yield (d.b.) |
|---------------|--------------------|------------|-------------|--------------------|----------------------|
| Raw RH        | -                  | 12.77      | 47.65       | 13.85              | -                    |
| 260 °C Tor-RH | 76.36              | 21.35      | 48.20       | 15.73              | 86.77                |
| 280 °C Tor-RH | 68.12              | 24.86      | 52.62       | 16.40              | 80.70                |
| 300 °C Tor-RH | 51.50              | 34.53      | 59.15       | 16.66              | 61.95                |
| 320 °C Tor-RH | 46.71              | 38.28      | 64.40       | 17.59              | 59.35                |
| Raw CR        | -                  | 15.90      | 46.33       | 17.71              | -                    |
| 260 °C Tor-CR | 68.45              | 24.01      | 51.20       | 19.63              | 75.88                |
| 280 °C Tor-CR | 55.91              | 30.70      | 56.96       | 21.63              | 68.28                |
| 300 °C Tor-CR | 43.83              | 43.63      | 63.80       | 24.00              | 59.38                |
| 320 °C Tor-CR | 39.37              | 50.11      | 64.11       | 24.14              | 53.66                |
| Raw KS        | -                  | 13.75      | 50.79       | 17.50              | -                    |
| 260 °C Tor-KS | 72.83              | 23.91      | 52.41       | 18.04              | 75.06                |
| 280 °C Tor-KS | 64.63              | 28.58      | 54.54       | 18.13              | 64.97                |
| 300 °C Tor-KS | 52.71              | 34.77      | 65.03       | 21.59              | 62.77                |
| 320 °C Tor-KS | 47.64              | 42.93      | 65.16       | 21.10              | 46.55                |

\*Calculation of HHV [7]

$$\text{HHV(OLS)} = 1.87\text{C}^2 - 144\text{C} - 2802\text{H} + 63.8\text{CH} + 129\text{N} + 20147 \quad (1)$$

$$\text{HHV(PLS)} = 5.22\text{C}^2 - 319\text{C} - 1647\text{H} + 38.6\text{CH} + 133\text{N} + 21028 \quad (2)$$

$$\text{HHV(d.a.f.)} = [\text{HHV(OLS)} + \text{HHV(PLS)}]/2 \quad (3)$$

$$\text{HHV(dry basis, d.b.)} = [\text{HHV(d.a.f.)} * (100 - \text{ash})]/100 \quad (4)$$

### 3.4 Comparative relationship between chemical composition ratio of raw biomass and fuel properties of torrefied biomass

Fig. 2 showed the graphical relationship between HHV (d.b.) as one of fuel properties of the biomass torrefied at 320 °C for 60 min and percentages of biomass composition (a) cellulose, (b), hemicellulose, and (c) lignin, respectively. The HHV tended to decrease with increasing cellulose content in biomass structure as shown in Fig. 2 (a), while it seemed to increase when the biomass contained higher amount of hemicellulose content as shown in Fig. 2 (b). It could not see much variation of the calculated HHV when changing the lignin ratio as shown in Fig. 2 (c). This also agreed with above results that the biomass containing more hemicellulose content such as CR used in this study would properly be pretreated via the torrefaction prior use in subsequent thermochemical conversion to renewable energy.

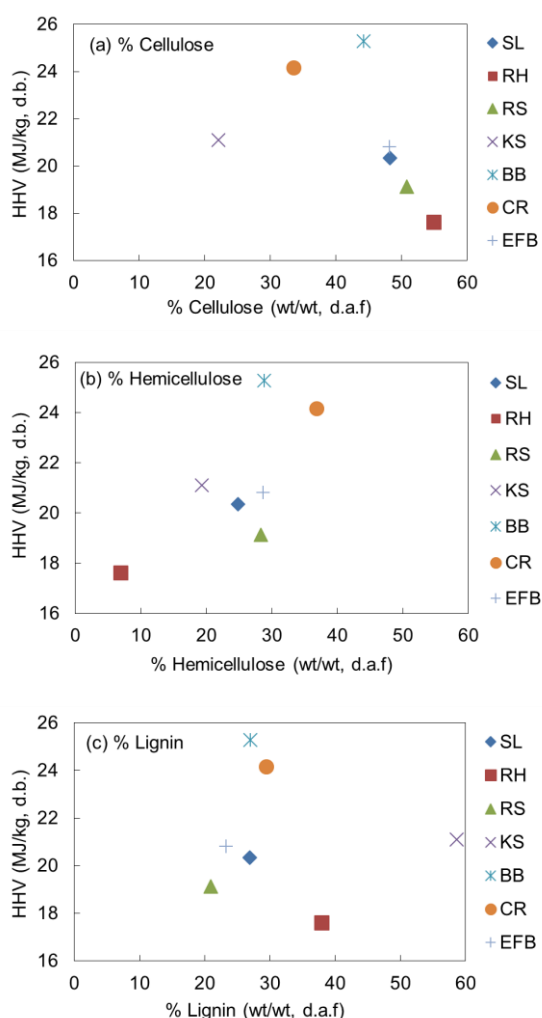


Fig. 2 The relationship between chemical compositions (a) % Cellulose, (b) % Hemicellulose, and (c) % Lignin of raw biomasses and the HHV of torrefied biomasses at 320 °C

## 4 Conclusions and recommendations

Seven agricultural biomass samples consisting of various composition ratios by weight of cellulose, hemicellulose and lignin were torrefied at 260-320 °C for 60 min and their quantitative fuel properties were comparatively investigated. The graphical relationships between the chemical composition ratios and fuel properties of the torrefied biomass at elevated temperatures indicated that the biomass containing less cellulose content with more amount of hemicellulose tended to obtain higher %FC and HHV because hemicellulose was mostly decomposed at relatively lower temperature.

For future studies, other by-products such as volatile and gases released during the torrefaction and subsequent pyrolysis should be further analysed to better understand their

reaction behaviors. In addition, the torrefaction of synthetic biomass using pure model compounds of cellulose, hemicellulose, and lignin including their mixture would be carried out to investigate the interactions among them in the structure of biomass.

## Acknowledgements

This research is financially supported by Thailand Research Fund (TRF) via TRF grant for new scholar (MRG5980194). Moreover, Scientific Operation Unit (SOU), Mahidol University, Kanchanaburi Campus, are gratefully acknowledged for laboratory facility and equipment supports

## References

1. Chen, W. H. (2015), *Pretreatment of Biomass*, "Chapter 10 Torrefaction", Elsevier B. V., pp. 173-192.
2. Chen W. H., Peng J., and Bi X. T. (2015) *A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 44, 847-866.
3. TAPPI standard T 264 om-97. (1997) *Preparation of wood for chemical analysis*.
4. TAPPI standard T 222 om-98. (1998). *Acid insoluble lignin in wood and pulp*.
5. Wise L., Murphy M., and D'Addiecs A.A. (1946). *Chlorie holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses*. Paper Trade Journal, 122, 11-19.
6. TAPPI standard T 203 om-93. (1998). *Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp and wood*.
7. Bridgeman T.G., Jones J.M., Shield I., and Williams P.T. (2008). *Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties*, Fuel, 87, 844-856.

## Presenting author biography

Weerawut Chaiwat is a Lecturer in Environmental Engineering and Disaster Management Program, affiliated with School of Interdisciplinary Studies, Mahidol University, Kanchanaburi Campus, Thailand. He received his Bachelor in Chemical Engineering from Chulalongkorn University, Thailand, in 2003, and Master and Doctoral degrees in Chemical Engineering from Kyoto University, Japan, in 2007 and 2010, respectively. He also experienced a two-year postdoctoral fellowship at Fuels and Energy Technology Institute, Curtin University, Perth, Australia, during 2010-2012. His research interests have been focused on thermo-chemical conversion technologies of biomass and hydrocarbon wastes to bio-fuels and value-added carbonaceous materials.

Manuscript Number:

Title: Torrefaction of Agricultural Wastes: Part I. The Effect of  
Chemical Composition Ratios on Fuel Properties of Torrefied Biomass

Article Type: Research paper

Keywords: Biomass; Torrefaction; Chemical composition; Fuel properties

Corresponding Author: Dr. Nakorn Worasuwanarak, Ph.D

Corresponding Author's Institution:

First Author: Weerawut Chaiwat

Order of Authors: Weerawut Chaiwat; Pimonpan Inthapat; Taworn Vinijsanun;  
Nakorn Worasuwanarak, Ph.D

Abstract: Seven different agricultural wastes in Thailand were thermally pre-treated via non-oxidative torrefaction at temperatures during 260-320 °C for 60 min. Raw biomasses significantly showed differences in chemical composition ratios of cellulose, hemicellulose and lignin, which affect to fuel properties of each torrefied biomass. With an increase in torrefaction temperature, char yield and %C in most torrefied biomasses increased, leading to an improvement in their higher heating values (HHV). The correlations between composition ratios of cellulose, hemicellulose, and lignin, were postulated against fuel properties of the torrefied biomass. It could be summarized that the torrefaction at 320 °C of biomasses containing more amount of hemicellulose such as bamboo trash (BB) and cassava roots (CR) tended to enhance the HHVs for 38.0-42.6%. However, solid mass and energy yields of the biomass torrefied at severe conditions were drastically decreased because hemicellulose was mostly decomposed at torrefaction temperature.

Suggested Reviewers: Xian Li  
Huazhong University of Science and Technology  
xian\_li@hust.edu.cn  
Dr. Xian Li is an expert on biomass torrefaction.

Yoshimitsu Uemura  
Universiti Teknologi PETRONAS  
yoshimitsu\_uemura@utp.edu.my  
Dr. Uemura is an expert on biomass torrefaction.

Wolter Prins  
Ghent University, Belgium  
wolter.prins@ugent.be  
Dr. Prins is an expert on biomass torrefaction.

Wei Hsin Chen  
National Cheng Kung University, Taiwan  
chenwh@mail.ncku.edu.tw  
Prof. Wei-Hsin Chen is a famous researcher on biomass torrefaction.

Jean Michel Commandre  
CIRAD, UPR BioWooEB, France  
jean-michel.commandre@cirad.fr  
Dr. Commandre is an expert on biomass torrefaction.

Opposed Reviewers:

Research Data Related to this Submission

-----  
There are no linked research data sets for this submission. The following  
reason is given:  
Data will be made available on request

27 August 2018

Dear Editor:

I would like to submit the paper entitled “Torrefaction of Agricultural Wastes: Part I. The Effect of Chemical Composition Ratios on Fuel Properties of Torrefied Biomass” to be published in Biomass and Bioenergy. The paper is original and is not being submitted for publication elsewhere.

I look forward to hearing positive response from you soon.

Yours sincerely,

Nakorn Worasuwanarak, D.Eng.

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

## Highlights

- Seven agricultural biomass samples consisting of various composition ratios by weight of cellulose, hemicellulose and lignin were torrefied at 260–320 °C for 60 min.
- The correlations between composition ratios of cellulose, hemicellulose, and lignin, were postulated against fuel properties of the torrefied biomass.
- It could be summarized that the torrefaction at 320 °C of biomasses containing more amount of hemicellulose such as bamboo trash (BB) and cassava roots (CR) tended to enhance the HHVs for 38.0-42.6%.
- This could be explained that hemicellulose was mostly decomposed at relatively lower temperature as cross-linking reaction to release water during torrefaction.

**Torrefaction of Agricultural Wastes: Part I. The Effect of Chemical Composition Ratios  
on Fuel Properties of Torrefied Biomass**

Weerawut Chaiwat<sup>a</sup>, Pimonpan Inthapat<sup>b</sup>, Taworn Vinijsanun<sup>b</sup>,  
Nakorn Worasuwanarak<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup>Environmental Engineering and Disaster Management Program, School of Interdisciplinary  
Studies, Mahidol University, Kanchanaburi Campus,  
Kanchanaburi, 71150 Thailand

<sup>b</sup>Agricultural Science Program, School of Interdisciplinary Studies, Mahidol University,  
Kanchanaburi Campus, Kanchanaburi, 71150 Thailand

<sup>c</sup>The Joint Graduate School of Energy and Environment, Center of Excellence on Energy  
Technology and Environment, King Mongkut’s University of Technology Thonburi,  
Bangkok, 10140 Thailand

\*Corresponding author. Tel: (+) 66 2 8729014; Fax: (+) 66 2 8726978  
E-mail address: [nakorn\\_w@jgsee.kmutt.ac.th](mailto:nakorn_w@jgsee.kmutt.ac.th) (N. Worasuwanarak)

## Abstract

Seven different agricultural wastes in Thailand were thermally pre-treated via non-oxidative torrefaction at temperatures during 260–320 °C for 60 min. Raw biomasses significantly showed differences in chemical composition ratios of cellulose, hemicellulose and lignin, which affect to fuel properties of each torrefied biomass. With an increase in torrefaction temperature, char yield and %C in most torrefied biomasses increased, leading to an improvement in their higher heating values (HHV). The correlations between composition ratios of cellulose, hemicellulose, and lignin, were postulated against fuel properties of the torrefied biomass. It could be summarized that the torrefaction at 320 °C of biomasses containing more amount of hemicellulose such as bamboo trash (BB) and cassava roots (CR) tended to enhance the HHVs for 38.0-42.6%. However, solid mass and energy yields of the biomass torrefied at severe conditions were drastically decreased because hemicellulose was mostly decomposed at torrefaction temperature.

**Keywords:** Biomass; Torrefaction; Chemical composition; Fuel properties

## 1. Introduction

Dry biomass can be thermo-chemically transformed via various conversion processes such as pyrolysis or gasification into a form of liquid biofuels or synthetic gases as potential renewable energy. It can also be utilized as solid fuel and directly burned to generate heat and power via combustion. However, most solid biomasses have some disadvantages of high moisture content and low calorific value due to its high oxygen content when compared to those of fossil fuels, leading to low efficiency in conversion systems. Moreover, the property of low bulk density results in difficulties and high operating costs in its collection, storage and transportation. Torrefaction, considered as a mild pyrolysis at low temperature under inert atmosphere, has been paid attention to improve the properties of dry biomass prior use in selective conversion technologies to produce biofuels and electricity [1–4]. Conventional torrefaction is normally operated at 200–300°C under non-oxidative gases for a minute to an hour [5–7]. The torrefied biomass tends to lower moisture content and atomic ratios of O/C and H/C, leading to an improvement in heating value or energy density, hydrophobicity, grindability and reactivity, and uniformity, when compared to raw biomass without any treatments. Major factors playing important roles in torrefaction behaviour and fuel properties of torrefied biomass are temperature and residence time during torrefaction as previously investigated by several research groups [8–11]. The torrefied biomass products obtained at each condition would be suitably applied to subsequent conversion processes such as gasification [12–13] and bio-oil production via fast pyrolysis [14–17].

However, biomass structure is very complex and comprised of cellulose, hemicellulose, and lignin as its major constituents. The composition ratio of these components could be varied dependently on the biomass species. In general, it typically consists of 40–45% of cellulose, 25–30% of hemicellulose, 15–30% of lignin including 2–5% organic extractives and ash. The variation in structural composition ratio in biomass would possibly affect to the

torrefaction behaviours and torrefied products [1–4]. Various research groups, therefore, have studied on the effect of the composition in biomass structure on the torrefaction. Prins et al. [18] discussed on the product distribution obtained during torrefaction at 220–300 °C for 10–60 min might be explained from the difference in hemicellulose composition in biomass. The results could be concluded that the xylan-containing wood was more reactive in the torrefaction process due to the extent of hemicellulose decomposition. Chen and Kuo [5, 9] studied light and severe torrefaction of various biomass types by using thermogravimetric analysis (TGA) at 240 and 275 °C, respectively. The light torrefaction had a significant effect on the degradation of hemicellulose, but only a slight impact on cellulose and lignin decomposition, leading to the mass yield over 60%. Saleh et al. [19] compared the torrefaction behaviors of six raw biomass samples. The relatively higher lignin content resulted in a higher solid yield. Since lignin is the most difficult in thermal decomposition among the three constituents in biomass structure, it could be transformed during severe torrefaction. It is believed that better understanding of the chemical transformations of lignin during transformation would contribute to the integrated mechanism of torrefaction [20]. However, the systematic correlation between fuel properties of torrefied solid biomass, such as heating values, against the composition ratio of these three major components in biomass structure was still not well-explained in literatures.

In this study, several kinds of agricultural biomass wastes containing different chemical composition ratios in the structure were torrefied by varying torrefaction temperatures to comparatively investigate their improvement in fuel properties. The graphical correlations between the composition ratios of raw biomass and fuel properties of the torrefied biomass such as solid mass yields, enhancement of HHVs, and energy yields, were then postulated and discussed to preliminarily predict suitable torrefaction conditions using proper biomass types for further use as solid biofuels.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Raw biomass

Seven different biomass types from agricultural and forestry biomass wastes such as bamboo trash (BB), rice husk (RH), rice straw (RS), palm kernel shells (KS), sugarcane leaves (SL), empty fruit bunch (EFB) and cassava root (CR) collected from local communities and industries in Kanchanaburi province, Thailand, were used as raw materials in this study. Samples were ground and sieved into a particle size range of 212–500  $\mu\text{m}$  for chemical composition analysis and 63–125  $\mu\text{m}$  for torrefaction, then dried in a hot oven at 105 °C overnight prior use.

### 2.2 Chemical composition analysis of raw biomass

Chemical composition analysis of raw biomass was carried out by following TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) method [21–24]. The TAPPI method started with the extraction of biomass sample in ethanol for 5-6 h using a soxhlet apparatus. After that, holocellulose was determined via chlorination method by washing with sodium chlorite and acetic acid, and the alpha-cellulose content was later obtained by washing with sodium hydroxide and acetic acid. Klason lignin was determined using concentrated sulfuric acid to remove other components. For hemicellulose content, it was finally calculated by the difference. Each analysis step was conducted in triplicates and the average values were reported. Ash content was separately analyzed by combustion of the samples under oxygen atmosphere up to 900 °C using thermogravimetric analysis, TGA (TGA8000, Perkin-Elmer, USA).

### 2.3 Torrefaction of raw biomass

About 300 mg of biomass in a ceramic boat was placed at the middle of quartz tube

reactor. Nitrogen (99.999% purity) was then purged through the reactor at the flow rate of 250 ml/min. Then the reactor was heated to 260, 280, 300 and 320 °C at the heating rate of 5 °C/min and held at the desired temperature for 60 min. After cooling down to room temperature, the solid product or torrefied sample was weighed to measure the mass yield of torrefied sample. Percentage of fixed carbon (%FC) at 900 °C, which was reported as a percentage of char yield with the basis of dry-ash-free raw biomass as shown in Eq (1), was determined by using TGA (TGA8000, Perkin-Elmer, USA). The elemental compositions (%C, H, N, O) of the torrefied biomass were determined using the CHN analyzer (Ltd, JM10 Micro Corder, J-SCIENCE LAB Co., Japan). The higher heating values (HHV) of each raw and torrefied biomass including their enhancement percentage were calculated by Eqs (2)–(4) [25]. Finally, an enhancement of HHV and energy yield of torrefied biomasses was determined using Eqs (5) and (6), respectively.

$$\text{Char yield (wt\%, d.a.f.)} = [\%FC \text{ (d.b.)} \times 100] / (100 - \text{ash}) \quad (1)$$

$$\text{HHV(OLS)} = 1.87C^2 - 144C - 2802H + 63.8CH + 129N + 20147 \quad (2)$$

$$\text{HHV(PLS)} = 5.22C^2 - 319C - 1647H + 38.6CH + 133N + 21028 \quad (3)$$

$$\text{HHV (d.a.f.)} = [\text{HHV(OLS)} + \text{HHV(PLS)}] / 2 \quad (4)$$

$$\text{Enhancement of HHV (\%, d.a.f.)}$$

$$= [\text{HHV}_{\text{torrefied sample(d.a.f.)}} - \text{HHV}_{\text{raw sample(d.a.f.)}}] \times 100 / \text{HHV}_{\text{raw sample(d.a.f.)}} \quad (5)$$

$$\text{Energy yield (wt\%, d.a.f.)}$$

$$= \text{Mass yield (wt\%, d.a.f.)} \times [\text{HHV}_{\text{torrefied sample(d.a.f.)}} / \text{HHV}_{\text{raw sample(d.a.f.)}}] \quad (6)$$

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Characteristics of raw biomasses

##### 3.1.1 Chemical composition analysis of raw biomasses

Chemical composition ratios of raw biomass were determined by TAPPI method using a calculation with dry-ash-free (d.a.f.) basis. The results as shown in Table 1 indicated that most samples contained extractives such as fat content around 2–10 wt%, but EFB showed the highest percentage of extractives at 23 wt% because some non-extracted oils might still remain in the EFB samples. SL, RS, and RH samples showed relatively high amount of cellulose contents at 47.4–53.9 wt%. Among these samples, RH showed the highest content than others. For lignin analyses via acid hydrolysis to remove all holocellulose contents, it was found that the highest lignin content at 56.5 wt% was revealed in KS, while other samples contained its composition in a range of 17.9–37.2 wt%. Finally, the hemicellulose content was calculated by difference. The results showed that CR seemed to contain slightly more amount of hemicellulose (32.8 wt%) than other samples.

### 3.1.2 Proximate and ultimate analyses of raw biomasses

Proximate analysis was performed using TGA under nitrogen gas with a heating rate at 10 °C/min to increase the temperature up to 900 °C. The volatile matter content could be determined via the mass loss during heating up from 110 °C to 900 °C. After that, the amount of fixed carbon (FC) could be determined by the combustion with air at 900 °C. The remaining residue after the combustion was recognized as ash content. As shown in Table 2, most biomass samples showed amount of the volatile matter content in a range of 71–82 wt% (d.b.) with the ash content approximately 5–15 wt% (d.b.). Only RH had the lowest volatile matter content less than 60 wt% (d.b.) due to its very high amount of ash at more than 28 wt% (d.b.). However, the effect of the ash content on torrefaction behaviors was negligible in this study. The results in Table 2 also showed that %FC in raw biomasses were relatively low in a range of 10.7–15.9 wt% (d.b.). Moreover, the carbon contents (%C) obtained from the ultimate analyses of each raw biomass as shown in Table 3 were also rather low at 45.4–54.2

wt% (d.a.f). Consequently, pretreatment process such as torrefaction at low temperature is necessary to improve fuel properties of raw biomasses prior use in subsequent thermochemical conversion processes.

### 3.2 Fuel properties of raw and torrefied biomasses

Raw biomass samples with different composition ratios as analyzed and discussed in a previous section were pretreated via torrefaction at 260, 280, 300, and 320 °C for 60 min in a quartz tube reactor to investigate fuel properties of torrefied biomasses. Their quantitative fuel properties such as char yield (wt%, d.a.f) at 900 °C, %C, %H, %N, and %O from ultimate analyses, higher heating value and its enhancement including percentages of solid mass yields and energy yields after torrefaction were summarized in Table 3. All reported data was determined using dry-ash-free (d.a.f.) basis with an assumption of insignificant catalytic effects of ash content and synergic phenomena among basic constituents in biomass structure during low-temperature torrefaction.

#### 3.2.1 Solid mass yields and Ultimate analyses

Solid mass yields of torrefied biomasses were directly obtained from the torrefaction experiments as shown in Table 3. With increasing torrefaction temperature, the solid mass yields significantly decreased for all biomasses. For RH and KS samples, which had high cellulose and lignin, the solid mass yields were still high at 80–89 wt% for torrefaction at 260 °C and 50–55 wt% after severe torrefaction at 320 °C. However, for BB and CR, which contained much more hemicellulose content, the solid mass yields were much lower to 60–70 wt% and about 40 wt%, after being torrefied at 260 and 320 °C, respectively. For the ultimate analyses, it was found that %C of most of biomass samples was significantly increased, while the %O was significantly decreased with the increase in torrefaction

temperature. However, torrefied EFB samples exhibited nearly constant %C of about 59–60% at any torrefaction temperatures. This might be because very high amount of extractives in raw EFB sample might play an important role during the torrefaction since they could be partially decomposed at lower temperature during the torrefaction period [26].

Next, in order to examine the fuel properties of torrefied biomass, the elemental composition of raw biomass as well as torrefied biomass prepared at various conditions were plotted on H/C vs. O/C diagram (van Krevelen diagram) as shown in Fig. 1. It was found that the values of H/C and O/C of torrefied biomasses were plotted lying along the dehydration reaction line ( $-H_2O$ ) and the values were closed to those of lignite (H/C~1.0 and O/C~0.4) at severe torrefaction temperature. Most of the samples which mainly contain cellulose and hemicellulose with less amount of lignin content such as SL, RH, RS, BB, and CR, showed the dehydration to form water because the slopes of each linear curve were in a range of 1.8–2.2 closely to 2. Particularly BB and CR, which contained highest amount of hemicellulose at 26.9–32.8 wt%, showed a very good correlation ( $R^2 > 0.95$ ) with a slope of 2.01–2.05. This indicated that cross-linking reaction of cellulose and hemicellulose, leading to an increase in char yield, tended to be occurred when increasing the torrefaction temperature [27–28]. However, EFB sample, which consisted of high amounts of extractives showed much higher slope of 7.2, whereas KS sample, which had highest lignin contents, expressed lower slopes of 1.5. Consequently, the degradation of high hydrogen-containing extractives and high-oxygen containing lignin might influence the phenomena during the torrefaction [26].

### 3.2.3 Weight loss behaviors during the pyrolysis of torrefied biomasses

Fig.2 shows the weight changes during the pyrolysis of raw and torrefied biomasses preparing at various torrefaction conditions. In order to compare with the raw biomass, the

weights of the torrefied biomass were normalized by multiplying the weights with the values corresponding to the torrefaction yields. The weight change behaviors of the torrefied biomass were significantly different from the raw biomass: the weight change curves became broader with increasing torrefaction temperature. Major decomposition reactions were gradually shifted from 250–350 °C to relatively higher temperature at 300–400 °C, particularly for the samples torrefied at higher than 300 °C. For KS sample, the second-stage decomposition behaviors at around 700–750 °C could be observed for both raw and torrefied biomasses as shown in Fig. 2(d). These major decomposed compounds would be determined as anhydrous carbonate minerals in dolomite structure, which also appeared in Jimsar oil shale, to release CO and CO<sub>2</sub> during 600–800 °C as previously reported in a literature [29]. Moreover, it was found that the yields of char at 900 °C were increased with an increase in torrefaction temperature for all biomasses. This could be explained by the progress of cross-linking reactions during the pyrolysis of the torrefied biomass [8, 27–28].

### 3.2.4 Enhancement of HHVs and energy yields

The HHVs as a major fuel property of solid biomass were determined by the equations (2)–(5) dependent on %C, %H, and %O obtained from elemental analyses. BB and CR samples, which contained higher hemicellulose content (26–32 wt%), but lower cellulose composition (29–41 wt%), exhibited significant enhancement of HHVs for about 10.5–12.9% after being mildly torrefied at as low temperature as 260 °C. Furthermore, they could remarkably enhance the HHVs for about 38.0–42.6% (d.a.f.) in the case of severe torrefactions at 320 °C by increasing the HHV values from 18.7–18.8 MJ/kg in raw biomasses to 25.8–26.8 MJ/kg in the torrefied ones. However, the HHVs seemed not to be much increased after the torrefaction at 260–280 °C for the biomasses containing high amount of cellulose and lignin such as RH and KS. Their enhancements after the torrefaction

1 at 300–320 °C were finally achieved only about 25–34%, which were relatively lower than  
2 those of high-hemicellulose samples. This could confirm from the previous studies [5, 16]  
3 that the torrefaction would mainly affect to the decomposition of hemicellulose, and  
4 relatively less influence to the degradation of cellulose and lignin.  
5  
6  
7  
8

9 For further energy analysis, the energy yields were calculated from the solid mass yields  
10 and the ratio of HHVs between the ones before and after the torrefaction. Energy yields  
11 gradually decreased with increasing torrefaction temperature following the tendency of the  
12 solid mass yields due to more severe torrefaction condition. According to the data after  
13 torrefaction at 320 °C, torrefied RH samples had the highest energy yield at 73.8%. In the  
14 cases of BB and CR samples torrefied at 320 °C, the solid mass yields drastically decreased  
15 to less than 41 wt%. This resulted in much lower energy yields, but they could be still  
16 maintained at rather high level at more than 54%. This is because relatively higher HHV  
17 values could be achieved at above 26 MJ/kg for those high-hemicellulose samples. To clearly  
18 understand the effect of complex composition ratios in biomass, the biomass samples  
19 prepared under least and most severe torrefaction conditions at 260 and 320 °C were selected  
20 for the comparative analysis between fuel properties of torrefied biomass and chemical  
21 composition ratio of raw biomass.  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42

### 43 *3.3 Comparative correlations between chemical composition ratio of raw biomass and fuel* 44 *properties of torrefied biomass* 45 46 47

48 In order to investigate the effect of each individual major chemical component in biomass  
49 structure on fuel properties of the biomass after torrefaction, the weight ratios (%) of (a)  
50 cellulose, (b) hemicellulose, and (c) lignin in each raw sample were plotted against solid mass  
51 yields, enhancement of HHVs, and energy yields of the biomass torrefied at (1) 260 °C and  
52 (2) 320 °C for 60 min as shown in Figs. 3–5. The correlations were comparatively discussed  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

using a dry-ash-free basis.

### 3.3.1 *Solid mass yields*

The correlations between the solid mass yields and their major component ratios were firstly postulated as shown in Fig. 3. As an increase in cellulose and lignin contents in biomasses, the solid mass yields seemed to increase as shown in Figs. 3a and 3c. However, it tended to decrease when a ratio of hemicellulose in biomass structure increased as shown in Fig. 3b. This could be simply explained that the decomposition of hemicellulose dominantly occurred during the torrefaction, while the degradation of cellulose and lignin seemed to take place at comparatively higher and broader temperature range.

### 3.3.2 *Enhancement of HHVs*

The HHVs were much improved after increasing the torrefaction temperature from 260 to 320 °C with an increase in enhancement values of most torrefied biomass samples from below 12% up to above 25% as shown in Fig. 4. The data obtained from KS and EFB might be excluded and separately discussed, because the very high contents in lignin and extractives in their structures could retard the decomposition during the torrefaction. The enhancement of HHVs mostly tended to decrease with an increase in cellulose and lignin content as shown in Figs. 4a and 4c, respectively. On the other hand, it seemed to increase when the biomass contained higher amount of hemicellulose content as shown in Fig. 4b. These correlations strongly confirmed that the biomass containing high hemicellulose content could be relatively better improved in terms of fuel property such as the HHV after the torrefaction.

### 3.3.3 *Energy yields*

Energy yields were finally correlated with each composition ratio as shown in Fig. 5. The

energy yields were still high at mostly above 60% for the biomass torrefied at 260 °C since the decomposition in biomass structure just started at this temperature, while their values notably decreased for the ones torrefied at 320 °C. With an increase in %hemicellulose in raw biomass, energy yields after the torrefaction seemed to be gradually decreased because hemicellulose could be mostly decomposed during the torrefaction as shown in Fig. 5(b). However, an increase in energy yield was obviously observed when the biomass comprising of higher amount of lignin as shown in Fig. 5(c), following the trends of the solid mass yields.

From the results of correlations between fuel properties of torrefied biomass against each composition ratio of major components in biomass structure as shown in Figs. 3–5, it could be preliminarily summarized that biomass containing more hemicellulose content with less cellulose and lignin content such as BB and CR would be recognized as appropriate raw materials to possibly improve their HHVs up to 38–40% after the torrefaction at 320 °C. However, weight losses during torrefaction due to hemicellulose degradation could reduce the mass and energy yield inevitably. Consequently, to be practically used in torrefaction application and scaling-up, these two factors in terms of mass and energy yields should be carefully taken into account. For further suggestions, other by-products such as volatile and gases released during the torrefaction and subsequent pyrolysis should be further analyzed to better understand torrefaction reaction behaviors. In addition, the torrefaction of synthetic biomass using pure model compounds of cellulose, hemicellulose, and lignin including their mixture would be carried out to deeply investigate the interactions in the structure of biomass and selectively obtain more suitable torrefaction conditions for each individual biomass.

#### 4. Conclusions

Seven agricultural biomass samples consisting of various composition ratios by weight of

cellulose, hemicellulose and lignin were torrefied at 260–320 °C for 60 min and their quantitative fuel properties were comparatively investigated. The graphical correlations between the chemical composition ratios and fuel properties of the torrefied biomass at mild and severe temperatures at 260 and 320 °C, respectively, indicated that the biomass containing more amount of hemicellulose with less cellulose and lignin contents such as BB and CR tended to effectively improve the HHVs with an enhancement up to 38.0–46.2 % (d.a.f.). This could be explained that hemicellulose was mostly decomposed at relatively lower temperature as cross-linking reaction to release water during torrefaction. For future studies, the torrefaction of major constituents, which are cellulose, hemicellulose, and lignin, in forms of pure and mixture compounds, would be carried out to deeply investigate the interactions in the structure of biomass and selectively obtain more suitable torrefaction conditions for each individual biomass.

## Acknowledgements

This research is financially supported by Thailand Research Fund (TRF) via TRF grant for new scholar (MRG5980194). Moreover, Scientific Operation Unit (SOU), Mahidol University, Kanchanaburi Campus, are gratefully acknowledged for laboratory facility and equipment supports. We would also like to show our gratitude to Dr. Natthanon Phaiboonsilpa and Ms. Worrada Nookuea for sharing their experiences in some experimental procedures with us.

## References

- [1] W.H. Chen, Pretreatment of Biomass, Chapter 10 Torrefaction, Elsevier B.V., 2015, pp. 173-192.

- [2] W.H. Chen, J. Peng, X.T. Bi, A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 44 (2015) 847–866.
- [3] M.J.C. Van der Stelt, H. Gashauser, J.H.A. Kiel, K.J. Ptasiński, Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review, *Biomass Bioenergy* 35 (2011) 3748–3762.
- [4] J.J. Chew, V. Doshi, Recent advances in biomass pretreatment–Torrefaction fundamentals and technology, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15 (2011) 4212–4222.
- [5] W.H. Chen, P.C. Kuo, A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry, *Energy* 35 (2010) 2580–2586.
- [6] M. Li, X. Li, J. Bian, C. Chen, Y. Yu, R. Sun, Effect of temperature and holding time on bamboo torrefaction, *Biomass Bioenergy* 83 (2015) 366–372.
- [7] T. Keipi, H. Tolvanen, L. Kokko, R. Raiko, The effect of torrefaction on the chlorine content and heating value of eight woody biomass samples, *Biomass Bioenergy* 66 (2014) 232–239.
- [8] J. Wannapeera, B. Fungtammasan, N. Worasuwanarak, Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92 (2011) 99–105.
- [9] W.H. Chen, P.C. Kuo, Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass, *Energy* 36 (2011) 803–811.
- [10] R.W. Nachenius, T.A. van de Wardt, F. Ronsse, W. Prins, Torrefaction of pine in a bench-scale screw conveyor reactor, *Biomass Bioenergy* 79 (2015) 96–104.

- [11] J. Wannapeera, N. Worasuwannarak, Examinations of chemical properties and pyrolysis behaviors of torrefied woody biomass prepared at the same torrefaction mass yields, J. Anal. Appl. Pyrolysis 115 (2015) 279-287.
- [12] G.A. Tsalidis, M.D. Marcello, G. Spinelli, W. Jong, J.H.A. Kiel, The effect of torrefaction on the process performance of oxygen-steam blown CFB gasification of hardwood and softwood, Biomass Bioenergy 106 (2017) 155-165.
- [13] M. Dudynski, J.C. Van Dyk, K. Kwiatkowski, M. Sosnowska, Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation, Fuel Process Technol. 131 (2015) 203–212.
- [14] A. Zheng, Z. Zhao, S. Chang, Z. Huang, X. Wang, F. He, H. Li, Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs, Bioresour. Technol. 128 (2013) 370–377.
- [15] A.C. Louwes, L. Basile, R. Yukananto, J.C. Bhagwandas, E.A. Bramer, G. Brem, Torrefied biomass as feed for fast pyrolysis: An experimental study and chain analysis, Biomass Bioenergy 105 (2017) 116-126.
- [16] D. Chen, Z. Zheng, K. Fu, Z. Zeng, J. Wang, M. Lu, Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products, Fuel 159 (2015) 27–32.
- [17] T. Wigley, A.C.K. Yip, S. Pang, The use of demineralization and torrefaction to improve the properties of biomass intended as a feedstock for fast pyrolysis, J. Anal. Appl. Pyrolysis 113 (2015) 296–306.
- [18] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, J.J.G. Janssen, Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products, J. Anal. Appl. Pyrolysis 77 (2006) 35–40.

- [19] S.B. Saleh, B.B. Hansen, P.A. Jensen, K. Dam-Johansen, Influence of biomass chemical properties on torrefaction characteristics, *Energy Fuels* 27 (2013) 7541–7548.
- [20] J.L. Wen, S.L. Sun, T.Q. Yuan, F. Xu, R.C. Sun, Understanding the chemical and structural transformations of lignin macromolecule during torrefaction, *Appl. Energy* 121 (2014) 1–9.
- [21] TAPPI standard T 264 om-97, Preparation of wood for chemical analysis, 1997.
- [22] TAPPI standard T 222 om-98, Acid insoluble lignin in wood and pulp, 1998.
- [23] L. Wise, M. Murphy, A.A. D’Addiecs, Chlorie holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses, *Pap. Trade J.* 122 (1946) 11–19.
- [24] TAPPI standard T 203 om-93, Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp and wood, 1998.
- [25] T.G. Bridgeman, J. M. Jones, I. Shield, P.T. Williams, Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties, *Fuel* 87 (2008) 844–856.
- [26] X.J. Guo, S.R. Wang, K.G. Wang, Q. Liu, Z.Y. Luo, Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis, *J. Fuel Chem. Technol.* 38(1) (2010) 42–46.
- [27] W. Chaiwat, I. Hasegawa, T. Tani, K. Sunagawa, K. Mae, Analysis of cross-linking behavior during pyrolysis of cellulose for elucidating reaction pathway, *Energy Fuels* 23 (2009) 5765–5772.
- [28] W. Chaiwat, I. Hasegawa, K. Mae, Examination of the low-temperature region in a downdraft gasifier for the pyrolysis product analysis of biomass air gasification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 8934–8943.

[29] L. Pan, F. Dai, G. Li, S. Liu, A TGA/DTA-MS investigation to the influence of process conditions on the pyrolysis of Jimsar oil shale, Energy 86 (2015) 749–757.

Table 1. Chemical composition of raw biomasses

| Samples | wt% (dry-ash-free, d.a.f.) |           |               |        |
|---------|----------------------------|-----------|---------------|--------|
|         | Extractives                | Cellulose | Hemicellulose | Lignin |
| SL      | 1.78                       | 47.38     | 24.42         | 26.42  |
| RH      | 2.06                       | 53.91     | 6.85          | 37.18  |
| RS      | 6.55                       | 47.43     | 26.45         | 19.57  |
| KS      | 3.60                       | 21.29     | 18.64         | 56.47  |
| BB      | 6.79                       | 41.20     | 26.86         | 25.15  |
| CR      | 10.98                      | 29.94     | 32.82         | 26.25  |
| EFB     | 23.03                      | 37.02     | 22.07         | 17.89  |

Table 2. Proximate analysis of raw biomasses

| Samples | Proximate analyses (wt%, dry-basis, d.b.) |                   |       |
|---------|-------------------------------------------|-------------------|-------|
|         | Volatile Matter                           | Fixed carbon (FC) | Ash   |
| SL      | 77.19                                     | 10.67             | 12.14 |
| RH      | 58.42                                     | 12.77             | 28.81 |
| RS      | 74.07                                     | 14.16             | 11.78 |
| KS      | 71.54                                     | 13.75             | 14.70 |
| BB      | 81.37                                     | 13.55             | 5.08  |
| CR      | 78.81                                     | 15.90             | 5.29  |
| EFB     | 80.30                                     | 13.36             | 6.35  |

Table 3. Fuel properties (dry-ash-free basis) of raw and torrefied biomasses pretreated at 260–320 °C for 60 min.

| Samples        | Solid mass<br>yield<br>(wt%, d.a.f.) | Char yield<br>(wt%,d.a.f.) | Ultimate Analysis (wt%, d.a.f.) |      |     |           | HHV<br>(MJ/kg,<br>d.a.f.) | Enhancement<br>of HHV<br>(%, d.a.f.) | Energy yield<br>(wt%, d.a.f.) |
|----------------|--------------------------------------|----------------------------|---------------------------------|------|-----|-----------|---------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
|                |                                      |                            | H                               | C    | N   | O (diff.) |                           |                                      |                               |
| Raw SL         | -                                    | 12.2                       | 7.4                             | 48.0 | 0.6 | 44.1      | 19.4                      | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-SL  | 77.8                                 | 13.5                       | 6.0                             | 48.5 | 0.4 | 45.1      | 19.3                      | -0.7                                 | 77.2                          |
| 280 °C Tor-SL  | 67.4                                 | 15.3                       | 6.6                             | 52.5 | 0.7 | 40.2      | 21.4                      | 10.0                                 | 74.2                          |
| 300 °C Tor-SL  | 47.6                                 | 17.8                       | 5.9                             | 61.2 | 0.9 | 32.0      | 25.2                      | 29.5                                 | 61.7                          |
| 320 °C Tor-SL  | 39.9                                 | 16.9                       | 5.4                             | 64.9 | 0.9 | 28.8      | 26.6                      | 36.7                                 | 54.6                          |
| Raw RH         | -                                    | 18.0                       | 7.8                             | 47.7 | 1.3 | 43.3      | 19.5                      | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-RH  | 88.7                                 | 20.0                       | 5.8                             | 48.2 | 1.2 | 45.5      | 19.2                      | -1.1                                 | 87.7                          |
| 280 °C Tor-RH  | 80.3                                 | 21.8                       | 5.9                             | 52.6 | 0.7 | 40.8      | 21.1                      | 8.5                                  | 87.1                          |
| 300 °C Tor-RH  | 60.7                                 | 25.3                       | 5.3                             | 59.2 | 0.8 | 34.8      | 23.6                      | 21.6                                 | 73.8                          |
| 320 °C Tor-RH  | 55.1                                 | 26.5                       | 5.2                             | 64.4 | 0.8 | 29.6      | 26.1                      | 34.0                                 | 73.8                          |
| Raw RS         | -                                    | 16.1                       | 7.3                             | 45.4 | 0.8 | 46.5      | 18.2                      | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-RS  | 78.2                                 | 17.7                       | 6.2                             | 49.2 | 0.8 | 43.9      | 19.7                      | 7.9                                  | 84.4                          |
| 280 °C Tor-RS  | 65.4                                 | 20.8                       | 5.5                             | 52.5 | 0.8 | 41.2      | 20.9                      | 14.4                                 | 74.8                          |
| 300 °C Tor-RS  | 46.9                                 | 21.5                       | 5.3                             | 62.0 | 1.2 | 31.5      | 25.1                      | 37.5                                 | 64.5                          |
| 320 °C Tor-RS  | 44.7                                 | 21.0                       | 4.8                             | 61.4 | 1.2 | 32.6      | 24.3                      | 33.1                                 | 59.5                          |
| Raw KS         | -                                    | 16.1                       | 6.5                             | 50.8 | 0.7 | 42.0      | 20.5                      | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-KS  | 80.4                                 | 20.0                       | 5.2                             | 52.4 | 0.8 | 41.6      | 20.7                      | 0.9                                  | 81.1                          |
| 280 °C Tor-KS  | 70.5                                 | 21.2                       | 3.8                             | 54.5 | 1.2 | 40.5      | 20.8                      | 1.4                                  | 71.4                          |
| 300 °C Tor-KS  | 58.1                                 | 22.3                       | 5.0                             | 65.0 | 1.1 | 28.9      | 26.2                      | 27.9                                 | 74.3                          |
| 320 °C Tor-KS  | 52.0                                 | 24.9                       | 4.5                             | 65.2 | 1.0 | 29.4      | 25.6                      | 25.0                                 | 65.0                          |
| Raw BB         | -                                    | 14.3                       | 7.1                             | 46.6 | 1.1 | 45.2      | 18.8                      | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-BB  | 62.4                                 | 22.8                       | 5.8                             | 53.0 | 0.8 | 40.5      | 21.2                      | 12.9                                 | 70.4                          |
| 280 °C Tor-BB  | 47.5                                 | 24.8                       | 5.4                             | 63.2 | 1.1 | 30.3      | 25.7                      | 37.0                                 | 65.1                          |
| 300 °C Tor-BB  | 42.4                                 | 24.4                       | 5.1                             | 65.5 | 1.2 | 28.3      | 26.5                      | 40.9                                 | 59.8                          |
| 320 °C Tor-BB  | 39.4                                 | 23.1                       | 5.0                             | 66.4 | 1.1 | 27.6      | 26.8                      | 42.8                                 | 56.2                          |
| Raw CR         | -                                    | 16.8                       | 7.0                             | 46.3 | 1.5 | 45.2      | 18.7                      | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-CR  | 70.9                                 | 17.3                       | 6.0                             | 51.2 | 1.9 | 40.9      | 20.7                      | 10.5                                 | 78.3                          |
| 280 °C Tor-CR  | 58.0                                 | 18.4                       | 5.7                             | 57.0 | 2.1 | 35.2      | 23.1                      | 23.7                                 | 71.8                          |
| 300 °C Tor-CR  | 45.6                                 | 21.0                       | 5.5                             | 63.8 | 2.6 | 28.2      | 26.3                      | 40.5                                 | 64.0                          |
| 320 °C Tor-CR  | 40.4                                 | 21.1                       | 4.9                             | 64.1 | 2.4 | 28.6      | 25.8                      | 38.0                                 | 55.7                          |
| Raw EFB        | -                                    | 14.3                       | 8.6                             | 54.2 | 1.3 | 36.0      | 23.3                      | -                                    | -                             |
| 260 °C Tor-EFB | 55.7                                 | 16.6                       | 6.7                             | 59.1 | 1.7 | 32.5      | 24.9                      | 6.7                                  | 59.4                          |
| 280 °C Tor-EFB | 49.0                                 | 17.7                       | 6.1                             | 60.6 | 1.6 | 31.7      | 25.1                      | 7.7                                  | 52.8                          |
| 300 °C Tor-EFB | 42.8                                 | 18.0                       | 5.7                             | 60.6 | 1.7 | 32.0      | 24.8                      | 6.2                                  | 45.4                          |
| 320 °C Tor-EFB | 38.8                                 | 17.4                       | 5.5                             | 59.7 | 1.7 | 33.1      | 24.2                      | 3.7                                  | 40.2                          |

## Figure captions

Fig. 1 Plots of H/C against O/C (van Krevelen diagram) for raw and torrefied biomass samples pretreated at 260–320 °C for 60 min.

Fig. 2 Weight change curves during the pyrolysis of (a) SL, (b) RH, (c) RS, (d) KS, (e) BB, (f) CR, and (g) EFB torrefied at 260–320 °C for 60 min compared with those of raw samples.

Fig. 3 The comparative correlations between chemical composition ratios (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, and (c) %lignin in raw biomasses and percentages of %mass yield (d.a.f.) of biomasses torrefied at (1) 260 °C and (2) 320 °C.

Fig. 4 The comparative correlations between chemical composition ratios (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, and (c) %lignin in raw biomasses and enhancement of HHV (% d.a.f.) of biomasses torrefied at (1) 260 °C and (2) 320 °C.

Fig. 5 The comparative correlations between chemical composition ratios (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, and (c) %lignin in raw biomasses and percentages of %energy yield (d.a.f.) of biomasses torrefied at (1) 260 °C and (2) 320 °C.

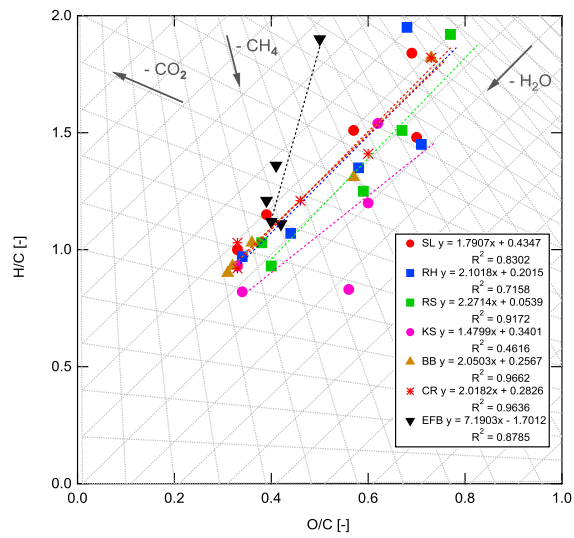


Fig.1 Plots of H/C against O/C (van Krevelen diagram) for raw and torrefied biomass samples pretreated at 260–320 °C for 60 min.

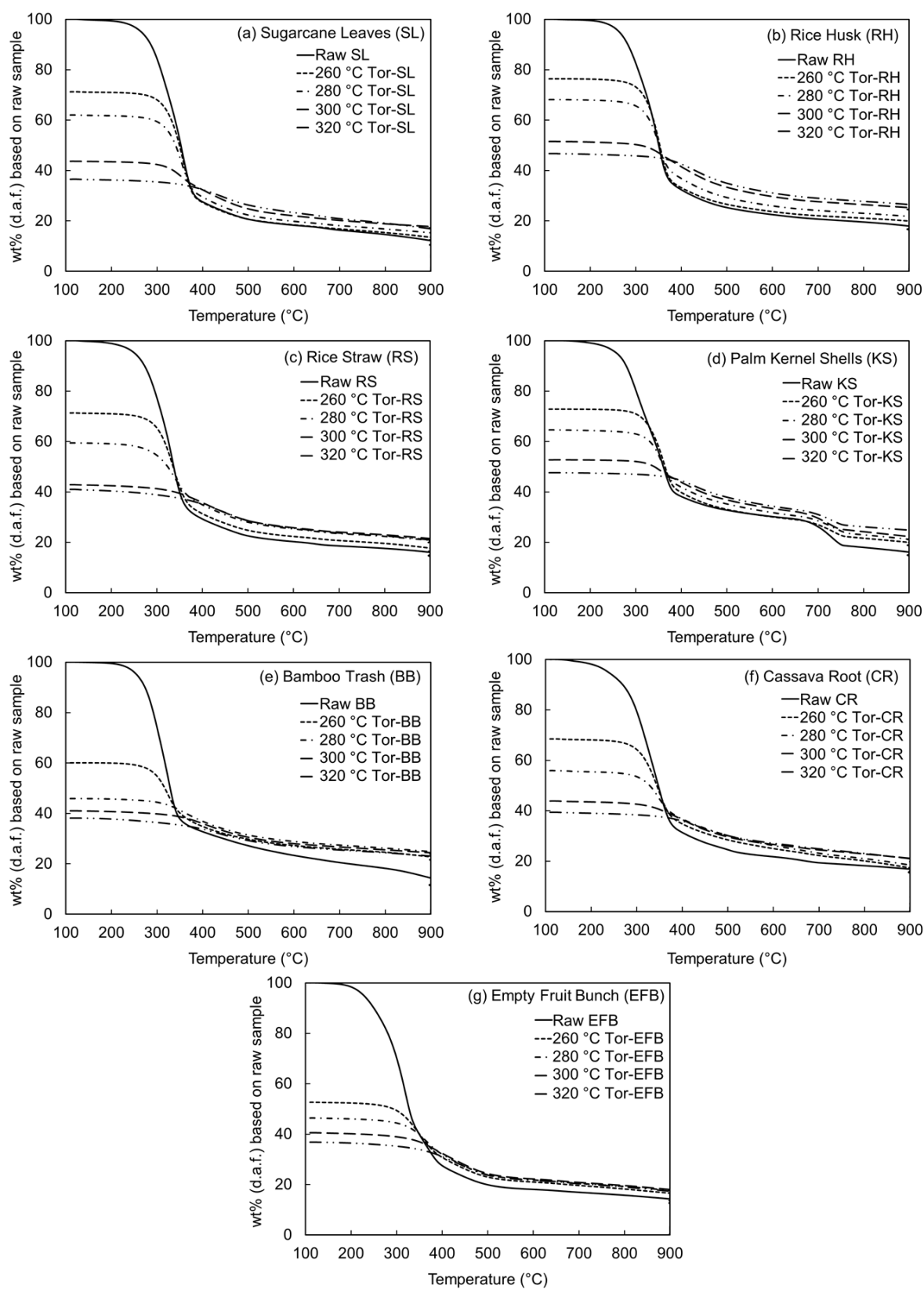


Fig.2 Weight change curves during the pyrolysis of (a) SL, (b) RH, (c) RS, (d) KS, (e) BB, (f) CR, and (g) EFB torrefied at 260–320 °C for 60 min compared with those of raw samples.

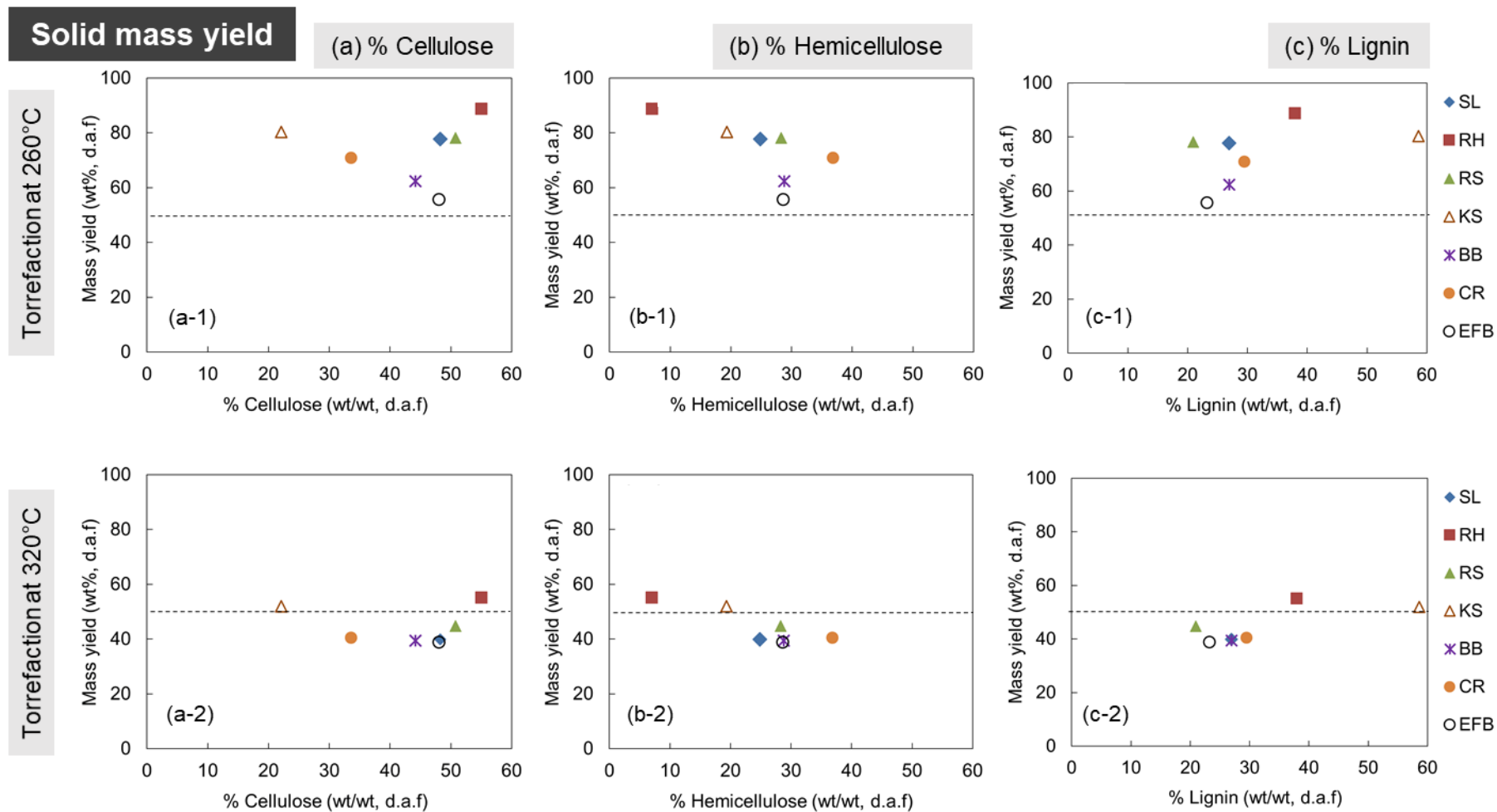


Fig.3 The comparative correlations between chemical composition ratios (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, and (c) %lignin in raw biomasses and percentages of %mass yield (d.a.f.) of biomasses torrefied at (1) 260 °C and (2) 320 °C.

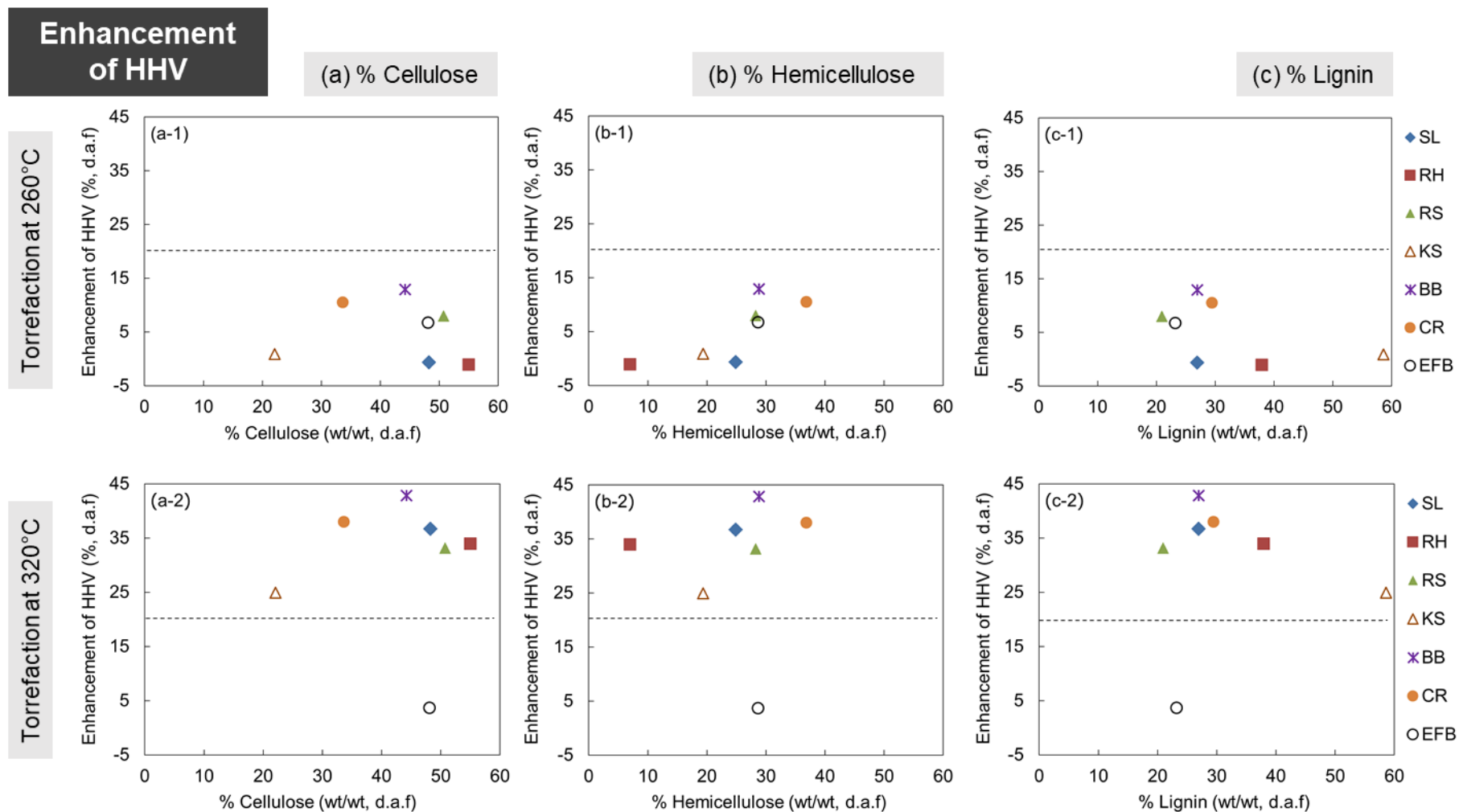


Fig.4 The comparative correlations between chemical composition ratios (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, and (c) %lignin in raw biomasses and enhancement of HHV (% d.a.f.) of biomasses torrefied at (1) 260 °C and (2) 320 °C.

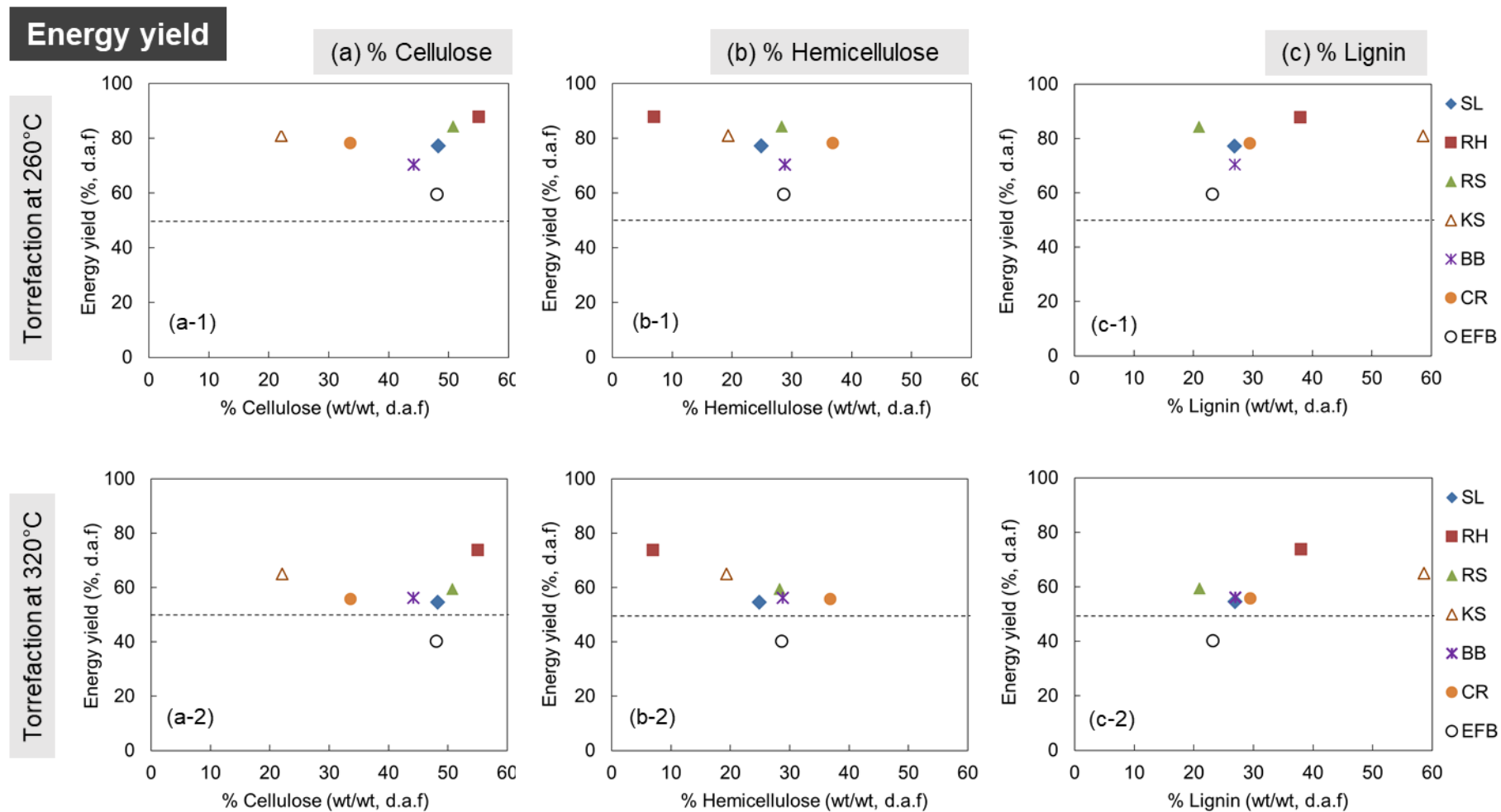


Fig.5 The comparative correlations between chemical composition ratios (a) %cellulose, (b) %hemicellulose, and (c) %lignin in raw biomasses and percentages of %energy yield (d.a.f.) of biomasses torrefied at (1) 260 °C and (2) 320 °C.