

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล 7 ชนิดในกระบวนการไพโรไลซิสและการเผาไหม้โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ชีวมวลที่นำมาศึกษา ได้แก่ แกลบ ชังข้าวโพด ไม้ยูคารลิปตัส ชีเลื่อย ชานอ้อย กะลาปาล์มและกะลามะพร้าว ซึ่งมีปริมาณมากในประเทศและเหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงาน ในการทดลองได้ศึกษาผลขององค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน และหาความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบทางเคมีกับผลที่ได้จากการกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อน นอกจากนี้ยังศึกษาผลของอันตรกิริยาระหว่างองค์ประกอบทางเคมีแต่ละตัว และศึกษาค่าทางจลนพลศาสตร์ (E และ k_0) ของพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนในชีวมวลบางชนิดด้วย

โดยผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองแบ่งออกเป็น 4 ส่วนด้วยกัน ส่วนที่ 1 คือผลการวิเคราะห์สมบัติของชีวมวล ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณ แบบแยกธาตุ และการวิเคราะห์หาองค์ประกอบหลักทางเคมี (เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน) ส่วนที่ 2 คือศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลในกระบวนการไพโรไลซิสและการเผาไหม้ ส่วนที่ 3 คือผลการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบหลักทางเคมีกับปริมาณน้ำหนักที่เหลือจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA และส่วนที่ 4 คือศึกษาอันตรกิริยาขององค์ประกอบทางเคมีทั้ง 3 ชนิด

4.1 สัญลักษณ์ที่ใช้

เนื่องจากตัวอย่างที่ใช้มีหลายชนิด จึงนำสัญลักษณ์มาใช้เพื่อความสะดวกในการเรียก ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สัญลักษณ์ของชีวมวลสังเคราะห์

ประเภท ชีวมวลสังเคราะห์	สัญลักษณ์	ความหมาย
เซลลูโลสผสมกับลิก นิน	Cellulose (C+L)	ร้อยละของเซลลูโลสเทียบกับปริมาณ รวมเซลลูโลสกับลิกนิน
	Lignin (C+L)	ร้อยละของลิกนินเทียบกับปริมาณรวม เซลลูโลสกับลิกนิน
เซลลูโลสผสมกับ เฮมิเซลลูโลส	Cellulose (C+H)	ร้อยละของเซลลูโลสเทียบกับปริมาณ รวมเซลลูโลสกับเฮมิเซลลูโลส
	Hemicellulose (C+H)	ร้อยละของเฮมิเซลลูโลสเทียบกับ ปริมาณรวมเซลลูโลสกับเฮมิเซลลูโลส
ลิกนินผสมกับ เฮมิเซลลูโลส	Lignin (L+H)	ร้อยละของลิกนินเทียบกับปริมาณรวม ลิกนินกับเฮมิเซลลูโลส
	Hemicellulose (L+H)	ร้อยละของเฮมิเซลลูโลสเทียบกับ ปริมาณรวมลิกนินกับเฮมิเซลลูโลส

4.2 สมบัติเบื้องต้นของชีวมวล

4.2.1 การวิเคราะห์ตัวอย่างแบบประมาณ (Proximate analysis)

ตาราง 4.2 การวิเคราะห์ตัวอย่างแบบประมาณของชีวมวล 7 ชนิดและองค์ประกอบทางเคมี

ชนิดของตัวอย่าง	องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		
	เถ้า	สารระเหย	คาร์บอนคงตัว
ชนิดของชีวมวล			
แกลบ	20.1	61.6	18.4
ซังข้าวโพด	1.33	77.6	21.1
ไม้ยูคาริปีตัส	1.65	77.6	20.8
ซีเลื่อย	0.67	77.7	21.6
ชานอ้อย	1.93	77.8	20.3
กะลาปาล์ม	1.74	74.6	23.7
กะลามะพร้าว	1.44	73.4	25.2
องค์ประกอบทางเคมี			
เซลลูโลส	0.01	86.3	13.7
เฮมิเซลลูโลส	1.22	79.7	19.1
ลิกนิน	6.67	61.9	31.4

4.2.2 การวิเคราะห์ตัวอย่างแบบแยกธาตุ (Ultimate analysis)

ตาราง 4.3 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างแบบแยกธาตุของชีวมวล 7 ชนิด

ชนิดของตัวอย่าง	ธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนักแห้ง)				
	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน	ออกซิเจน	เถ้า
ชนิดของชีวมวล					
แกลบ	37.3	4.95	0.49	37.2	20.1
ซังข้าวโพด	45.9	6.11	0.40	46.2	1.33
ไม้ยูคาริปลัด	44.4	6.07	0.17	47.7	1.65
ซีเลื่อย	46.8	6.15	2.30	44.1	0.67
ขานอ้อย	44.8	5.69	0.15	47.5	1.93
กะลาปาล์ม	49.2	5.86	0.29	43.0	1.74
กะลามะพร้าว	47.9	5.57	0.09	45.0	1.44
องค์ประกอบทางเคมี					
เซลลูโลส	41.7	6.21	0.00	52.1	0.01
เฮมิเซลลูโลส	37.4	6.17	0.00	55.2	1.22
ลิกนิน	65.2	5.86	0.05	22.2	6.67

ตารางที่ 4.2 และ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ เพื่อศึกษาสมบัติของตัวอย่างชีวมวล 7 ชนิด และองค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน พบว่าลิกนินมีปริมาณคาร์บอนมากที่สุด รองลงมาคือเฮมิเซลลูโลส ส่วนเซลลูโลสมีปริมาณคาร์บอนน้อยที่สุด ซึ่งชีวมวลทั้ง 7 ชนิด มีปริมาณคาร์บอนและสารระเหยอยู่ระหว่างปริมาณที่ได้จากเซลลูโลสกับลิกนิน ซึ่งเป็นแนวทางสำคัญในการพิจารณาการออกแบบหรือวางแผนสำหรับการสลายตัวของชีวมวลในกระบวนการไพโรไลซิสและการเผาไหม้

4.2.3 องค์ประกอบทางเคมีในชีวมวล 7 ชนิด

ชีวมวลแต่ละชนิดจะมีปริมาณองค์ประกอบหลักทางเคมีซึ่งได้แก่ ปริมาณของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่แตกต่างกัน โดยองค์ประกอบหลักทางเคมีทั้ง 3 นี้จะเป็นปัจจัยหลักที่จะส่งผลต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน (Orfao et al., 1999) ดังนั้นจึงมีการวิเคราะห์หาปริมาณขององค์ประกอบหลักทางเคมีในชีวมวลทั้ง 7 ชนิด ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่า แกลบมีปริมาณ เซลลูโลส มากที่สุด คือ 72.51 กรัมต่อน้ำหนักแห้ง กะลามะพร้าวมีปริมาณเซลลูโลสน้อยที่สุด คือ 43.95 กรัมต่อน้ำหนักแห้ง ส่วนองค์ประกอบที่เป็นเฮมิเซลลูโลส พบว่า ซังข้าวโพดมี

องค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลสมากที่สุด คือ 35.12 กรัมต่อน้ำหนักแห้ง แกลบมีปริมาณเฮมิเซลลูโลสน้อยที่สุดคือ 13.04 กรัมต่อน้ำหนักแห้ง และองค์ประกอบที่เป็นลิกนิน พบว่า กะลาปาล์ม มีปริมาณลิกนินมากที่สุด คือ 34.75 กรัมต่อน้ำหนักแห้ง ช้างข้าวโพดมีปริมาณลิกนินน้อยที่สุด คือ 9.22 กรัมต่อน้ำหนักแห้ง โดยในชีวมวลทั้ง 7 ชนิด มีปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน อยู่ในช่วงร้อยละ 43-73 13-35 และ 9-35 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยสังเกตได้ว่าในชีวมวลทุกชนิดที่ใช้ในการศึกษาจะประกอบด้วยปริมาณเซลลูโลส มากกว่า เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน

ตารางที่ 4.4 ปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ของชีวมวล 7 ชนิด

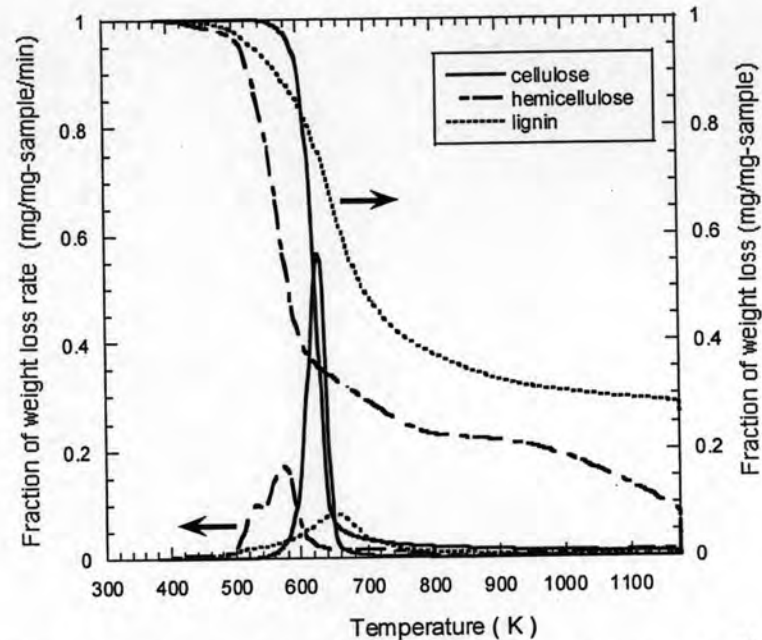
ชนิดของชีวมวล	ปริมาณองค์ประกอบทางเคมี (กรัมต่อน้ำหนักแห้ง)		
	เซลลูโลส	เฮมิเซลลูโลส	ลิกนิน
แกลบ	72.51 ± 1.52	13.04 ± 0.59	14.45 ± 0.64
ช้างข้าวโพด	55.65 ± 2.34	35.12 ± 3.12	9.22 ± 0.12
ไม้ยูคาริปตัส	65.60 ± 0.46	16.69 ± 0.47	17.71 ± 0.06
ซีเลื่อย	51.15 ± 0.50	33.54 ± 0.63	15.31 ± 0.45
ชานอ้อย	51.30 ± 1.96	26.44 ± 0.80	22.26 ± 0.70
กะลาปาล์ม	45.92 ± 2.17	19.33 ± 2.42	34.75 ± 1.64
กะลามะพร้าว	43.95 ± 0.54	24.47 ± 0.64	31.57 ± 1.19

4.3 การสลายตัวทางความร้อนในกระบวนการไพโรไลซิส

การสลายตัวทางความร้อนในกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล 7 ชนิดและองค์ประกอบหลักทางเคมี ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ศึกษาโดยการวัดจากการสูญเสียน้ำหนักของตัวอย่างเมื่อเวลา (หรืออุณหภูมิ) ระหว่างการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น โดยการทดลองเริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิสุดท้ายคือ 1173 เคลวิน ขนาดของอนุภาค 250 ไมโครเมตร อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 50 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราการให้ความร้อน 20 เคลวินต่อนาที ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.1 และ 4.2 โดยกราฟ TG แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิและกราฟ DTG แสดงถึงความสัมพันธ์ของอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ ซึ่งกราฟมีลักษณะคล้ายภูเขาโดยส่วนนี้พิจารณาได้เป็นสอง กรณี คือตำแหน่งของอุณหภูมิ ณ จุดที่มีค่าอัตราการสูญเสียน้ำหนักสูงสุด ซึ่งแสดงถึงความว่องไวของปฏิกิริยา ถ้าอุณหภูมินี้ต่ำแสดงว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี กรณีที่สองคือ ส่วนสูงที่สุดของยอดกราฟแสดงถึงการสลายตัวของ

เชื้อเพลิง ถ้าสูงมากแสดงว่ามีการสลายตัวกลายเป็นไอน้ำมาก

4.3.1 การสลายตัวทางความร้อนขององค์ประกอบหลักทางเคมีในชีวมวล



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก (TG) และอัตราการสูญเสียน้ำหนัก (DTG) กับอุณหภูมิของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน

ตารางที่ 4.5 สรุปผลของพฤติกรรมสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน

องค์ประกอบหลักทางเคมี	ช่วงอุณหภูมิสลายตัว (K)	อุณหภูมิของการสลายตัวสูงสุด (T_{max} , K)	อัตราการสลายตัวสูงสุด (min^{-1})	ปริมาณน้ำหนัที่เหลือหรือขาร์ (%)
เฮมิเซลลูโลส	480 - 600	532, 574	0.0989, 0.172	5.3
เซลลูโลส	550 - 660	628	0.564	0.07
ลิกนิน	500 - 850	660	0.084	28.6

การเกิดพีคการสลายตัวของชีวมวลจะสัมพันธ์กับองค์ประกอบหลักทางเคมีในชีวมวล ซึ่งชีวมวลทุกชนิดจะประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน เป็นองค์ประกอบสำคัญ รูปที่ 4.1 แสดงพฤติกรรมสลายตัวของ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ในชีวมวลสังเคราะห์ โดยสามารถสรุปช่วงอุณหภูมิการสลายตัว ตำแหน่งอุณหภูมิที่มีการสลายตัวสูงสุด อัตราการ

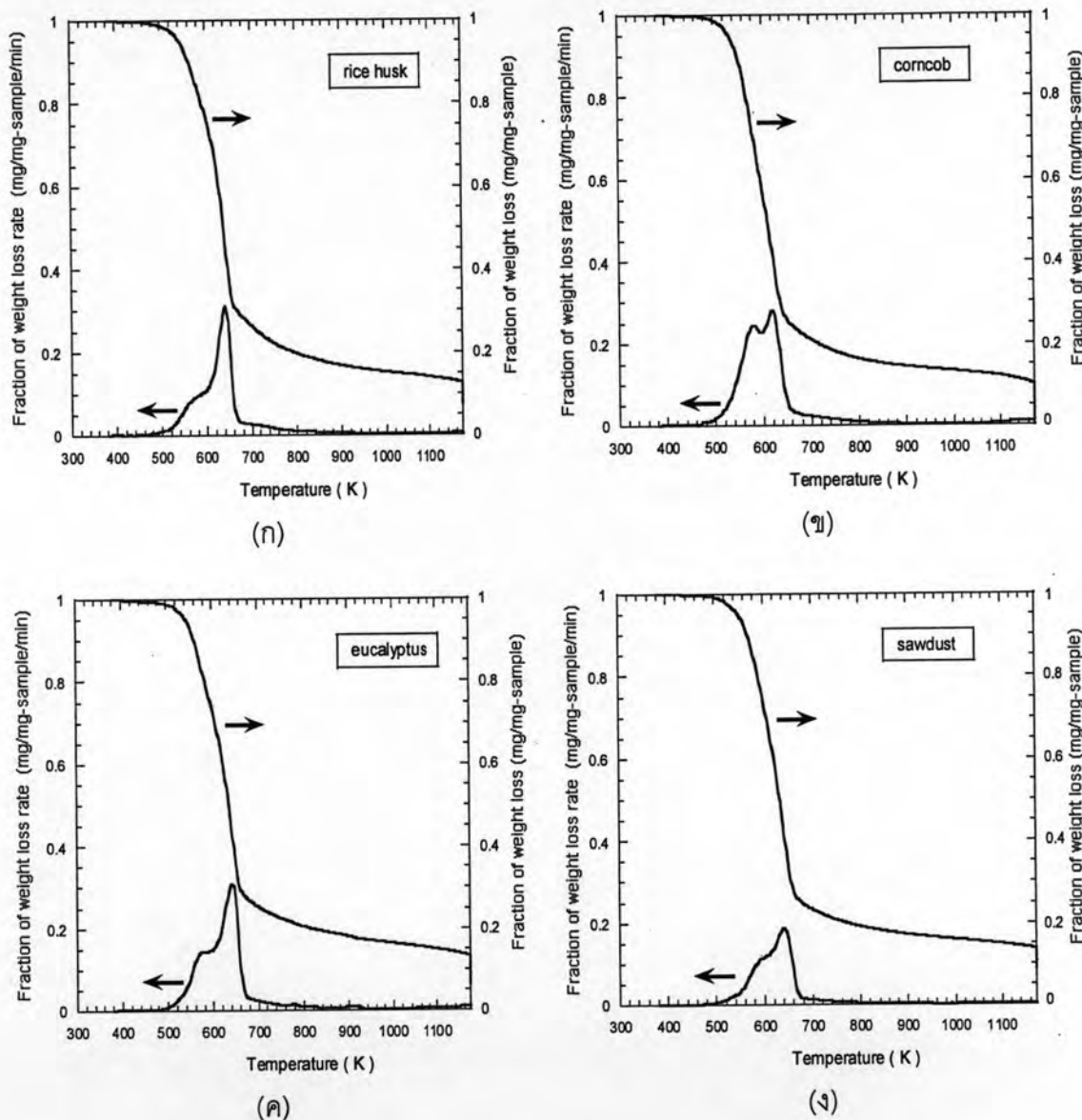
สลายตัวหรืออัตราการสูญเสียน้ำหนักสูงสุด และปริมาณน้ำหนัที่เหลือหรือปริมาณคาร์ ได้ตั้ง ตารางที่ 4.5 พบว่า องค์ประกอบทางเคมีแต่ละตัว สลายตัวที่อุณหภูมิต่างกัน (DTG) โดย เฮมิเซลลูโลสสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำสุด (480-600 เคลวิน) ต่อจากนั้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 เคลวิน จะมีการสลายตัวอย่างช้าๆ และมีอัตราการสลายตัวมากที่สุดที่สองอุณหภูมิคือ 532 และ 574 เคลวิน โดยมีสองพีคแยกจากกันไม่สมบูรณ์ รองลงมาคือ เซลลูโลส สลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 550-700 เคลวิน มีอัตราการสลายตัวสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 628 เคลวิน ส่วนลิกนินมีช่วงการสลายตัว เป็นช่วงกว้างและช้าที่สุดอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 480-800 เคลวิน โดยมีอัตราการสลายตัวสูง ที่สุดที่อุณหภูมิ 660 เคลวิน องค์ประกอบทางเคมีแต่ละตัวจะสลายตัวที่อุณหภูมิต่างกันเนื่องมา จากองค์ประกอบทั้งสามมีโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกัน โดยเฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิแซคคาไรด์ (polysaccharide) ชนิดหนึ่ง ประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวหลายชนิดมารวมกัน มีโครงสร้าง แบบอสัณฐาน จัดเรียงตัวแบบสุ่ม (random) ซึ่งพันธะมีความแข็งแรงน้อย จึงง่ายต่อการถูกสลายตัว ด้วยความร้อน ส่วนเซลลูโลสเป็นพอลิแซคคาไรด์ คล้ายกับเฮมิเซลลูโลส แต่ประกอบด้วย น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวชนิดเดียวคือกลูโคสเรียงต่อกันเป็นโพลีเมอร์สายยาว ไม่มีกิ่ง และจัดเรียงตัว อย่างเป็นระเบียบ จึงทำให้มีความเป็นผลึก (crystalline) สูงมาก ทำให้พันธะมีความแข็งแรง และ สลายตัวได้ช้ากว่าเฮมิเซลลูโลส ส่วนลิกนิน โครงสร้างมีการจัดเรียงตัวเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มี น้ำหนักโมเลกุลสูง ประกอบด้วยโครงสร้าง ทางเคมี 3 แบบรวมกันเป็นหลัก คือ เบนซีน (วงอะโร มาติก) โพรเพน และองค์ประกอบหนักทางเคมี มาเชื่อมกัน จึงทำให้พันธะมีความแข็งแรงมาก จึง ยากต่อการสลายตัวด้วยความร้อนที่สุด

นอกจากนี้พบว่าเซลลูโลสมีอัตราการสลายตัวสูงที่สุด (0.564 ต่อนาที) รองลงมาคือ เฮมิเซลลูโลส (0.172 ต่อนาที) และลิกนิน (0.084 ต่อนาที) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับกราฟการ สูญเสียน้ำหนัก (TG) โดยลิกนินมีอัตราการสลายตัวต่ำสุดจึงทำให้มีค่าน้ำหนักที่เหลือหรือมี ปริมาณคาร์มากที่สุด (ร้อยละ 28.6) รองลงมาคือเฮมิเซลลูโลส (ร้อยละ 5.3) และเซลลูโลส (ร้อยละ 0.07) ตามลำดับ เนื่องจากการสลายตัวของเซลลูโลสเป็นกระบวนการดูดความร้อน (endothermic) แต่เฮมิเซลลูโลสกับลิกนินเป็นกระบวนการคายความร้อน (exothermic) โดย การคายความร้อนเป็นกระบวนการหลักทำให้เกิดชาร์ (charring process) ในขณะที่การดูดความ ร้อนเป็นกระบวนการหลักทำให้เกิดการสลายตัวกลายเป็นไอ (volatilization) (Yang et al., 2007) ดังนั้นเมื่อเซลลูโลสดูดพลังงานเข้าไปจะสลายพันธะได้มาก เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจึงเหลือปริมาณ คาร์น้อยมาก แต่เฮมิเซลลูโลสกับลิกนินเกิดปฏิกิริยาแบบคายความร้อน มีการสร้างพันธะใหม่ ทำให้มีปริมาณคาร์มากโดยเฉพาะลิกนินซึ่งมีโครงสร้างที่ประกอบด้วย วงอะโรมาติก ซึ่งสลายตัว ได้ยาก

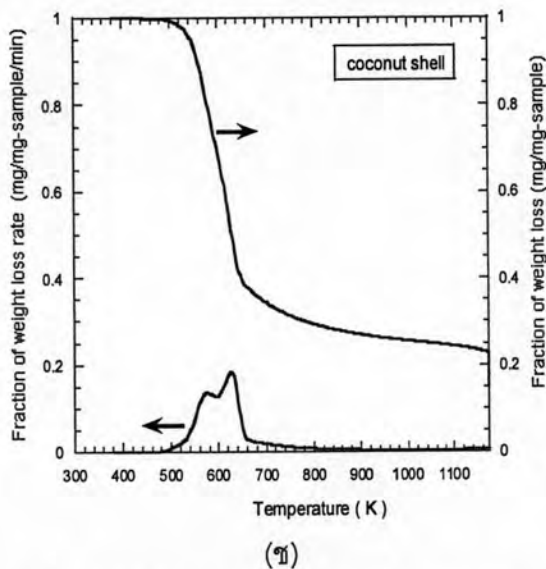
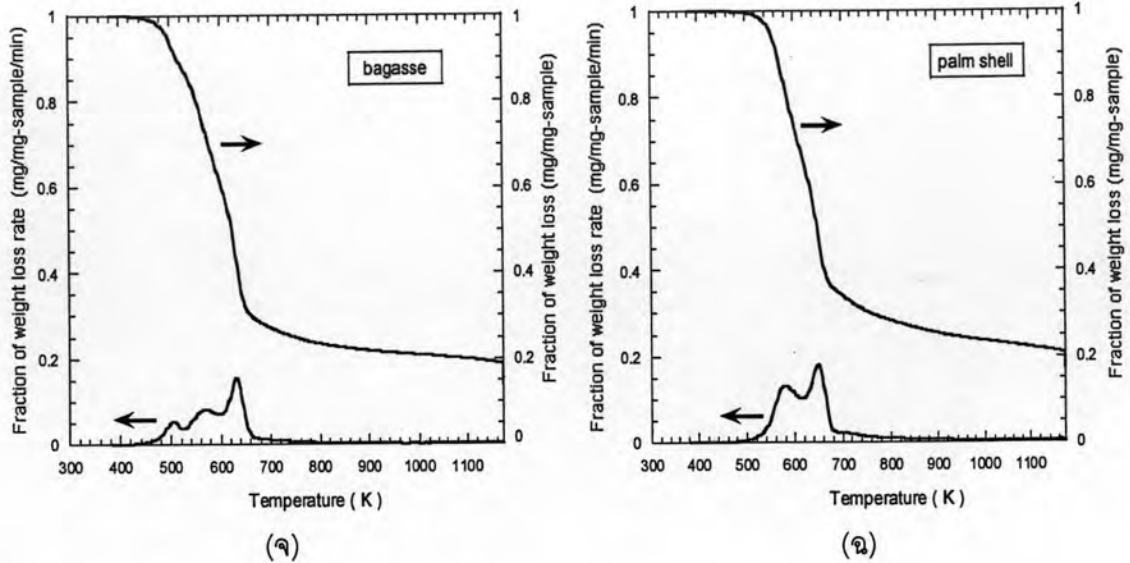
ดังนั้น สามารถสรุปลำดับการสลายตัวทางความร้อนโดยถ้าเรียงตามอุณหภูมิของการ

สลายตัวเริ่มต้นจากกราฟ DTG จะเป็น เฮมิเซลลูโลส > เซลลูโลส > ลิกนิน ถ้าดูจากกราฟ TG สามารถเรียงลำดับอัตราการสลายตัวได้คือ เซลลูโลส > เฮมิเซลลูโลส > ลิกนิน ซึ่งสอดคล้องกับการงานวิจัยที่ผ่านมา (Yang et al., 2006; Wang et al., 2008)

4.3.2 การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล 7 ชนิด



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของชีวมวล 7 ชนิดในกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ (ก) ช้างข้าวโพด (ข) แกลบ (ค) ยูคารัลิปตัส (ง) ชี้อ้อย



รูปที่ 4.2 (ต่อ) ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของชีวมวล 7 ชนิดในกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ (จ) ชานอ้อย (ข) กะลาปาล์ม (ข) กะลามะพร้าว

จากรูปที่ 4.2 (ก) – (ข) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของชีวมวล 7 ชนิด ได้แก่ แกลบ ชังข้าวโพด ไม้ยูคาริปีตัส ซีเลื้อย ชานอ้อย กะลาปาล์มและกะลามะพร้าว พบว่า ชีวมวลทั้ง 7 ชนิด มีพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกัน โดยการเกิดพีคการสลายตัวจะสัมพันธ์กับองค์ประกอบหลักทางเคมีใน ชีวมวล ซึ่งชีวมวลทุกชนิดจะประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ดังนั้นการสลายตัวของชีวมวลทั้ง 7 จะมีการสลายตัว 3 ช่วงตามองค์ประกอบหลักดังกล่าว โดยสามารถ

สรุปช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของชีวมวล ตำแหน่งอุณหภูมิที่มีการสลายตัวสูงที่สุด อัตราการสลายตัวหรืออัตราการสูญเสียน้ำหนักสูงสุด และปริมาณชาร์ ได้ดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 สรุปผลของพฤติกรรมการสลายทางความร้อนของชีวมวล 7 ชนิด

กลุ่ม	ชนิดชีวมวล	ช่วงอุณหภูมิ การสลายตัว (K)	อุณหภูมิของ การสลายตัวสูง ที่สุด (T_{max} , K)	อัตราการ สลายตัวสูงที่ สุด (min^{-1})	ปริมาณน้ำหนักที่ เหลือหรือปริมาณ ชาร์ (%)
1	ซังข้าวโพด	480-600	580	0.243	10
		600-660	619	0.279	
		>660	-	-	
	แกลบ	500-600	577	0.093	12.6
		600-680	640	0.31	
		>660	-	-	
	ยูคาริลิปตัส	500-600	577	0.143	13.3
		600-650	643	0.31	
		>660	-	-	
	ซีเลื่อย	500-600	580	0.093	13.6
		600-680	640	0.186	
		>660	-	-	
2	ชานอ้อย	480-600	505, 571	0.054, 0.081	18.4
		600-660	631	0.154	
		>660	-	-	
	กะลาปาล์ม	500-600	580	0.132	20.8
		600-680	650	0.179	
		>660	-	-	
	กะลามะพร้าว	480-600	577	0.1359	22.7
		600-660	628	0.182	
		>660	-	-	

จากรูปที่ 4.2 และตารางที่ 4.6 พบว่า ในส่วนของความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสูญเสีย น้ำหนักกับอุณหภูมิ (DTG) ในชีวมวลทั้ง 7 ชนิดจะมีลักษณะกราฟแบ่งออกของช่วงอุณหภูมิสัมพันธ์กับการสลายตัวขององค์ประกอบทางเคมีในชีวมวล ซึ่งส่วนแรกคือ เฮมิเซลลูโลส จากรูป 4.1 พบว่า เฮมิเซลลูโลสจะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำสุดประมาณ 480-600 เคลวิน ต่อมาเป็นส่วนของเซลลูโลสที่อุณหภูมิประมาณ 600-660 เคลวิน โดยผลิตภัณฑ์ที่มีการปลดปล่อยออกมาในสองช่วงนี้คือ สารระเหยได้ และแก๊ส (H_2O , CO_2 และ CO) และในช่วงท้ายของการสลายตัวคืออุณหภูมิตั้งแต่ 660 เคลวิน เป็นการสลายตัวอย่างช้า ๆ ของลิกนิน ซึ่งไม่ปรากฏพีคการสูญเสีย น้ำหนักชัดเจน เนื่องจากลิกนินเป็นองค์ประกอบที่เสถียรต่อความร้อนมากที่สุด โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ ชาร์ (Shiguang et al., 2004)

สำหรับกรณีตำแหน่งของอุณหภูมิ ณ จุดที่มีค่าอัตราการสูญเสีย น้ำหนักสูงสุดของชีวมวลทั้ง 7 ชนิดใกล้เคียงกัน เนื่องจากชีวมวลทุกชนิดประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักเหมือนกัน จึงมีช่วงอุณหภูมิการสลายตัวที่ใกล้เคียงกัน แต่สำหรับกรณีของส่วนที่สูงที่สุดของยอดกราฟซึ่งแสดงถึงการสลายตัวของชีวมวล ถ้าสูงมากจะมีการสลายตัว กลายเป็นไอน้ำ ซึ่งชีวมวลต่างชนิดกันจะมีปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ต่างกัน จึงมีอัตราการสลายตัวและการสูญเสีย น้ำหนัก (TG) ที่แตกต่างกัน และทำให้ปริมาณ น้ำหนักที่เหลือ หรือปริมาณชาร์ต่างกันด้วย และจากตารางที่ 4.6 สามารถแบ่งชีวมวลได้เป็น 2 กลุ่มตามปริมาณ น้ำหนักที่เหลือหรือปริมาณชาร์ โดยกลุ่มแรก ประกอบด้วย แกลบ ไม้ยูคาริปลัดส ซี้เลื่อย และ ชังข้าวโพด ซึ่งชีวมวลในกลุ่มนี้จะมีปริมาณลิกนินค่อนข้างต่ำ แต่มีปริมาณเซลลูโลสกับเฮมิเซลลูโลสสูง โดยปริมาณขององค์ประกอบทางเคมี แสดงในตารางที่ 4.4

กลุ่มที่สอง ประกอบด้วย กะลามะพร้าว กะลาปาล์ม ชานอ้อย ซึ่งมีปริมาณลิกนินในองค์ประกอบสูง และมีปริมาณเซลลูโลสกับเฮมิเซลลูโลสต่ำ จากผลดังกล่าวในเบื้องต้นสรุปได้ว่าชีวมวลที่ประกอบด้วยปริมาณของลิกนินสูง จะมีพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนคล้ายกับลิกนิน นั่นคือ จะสลายตัวได้ยาก มีอัตราการสูญเสีย น้ำหนักน้อยกว่ากลุ่มแรก และมีปริมาณชาร์มากกว่าชีวมวลที่ประกอบด้วยปริมาณของลิกนินต่ำ (Orfao et al., 1998) แต่ชีวมวลที่ประกอบด้วยปริมาณของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสสูง จะทำให้มีพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนคล้ายกับองค์ประกอบดังกล่าว นั่นคือ จะสลายตัวได้ง่าย มีอัตราการสูญเสีย น้ำหนักมาก จึงมีปริมาณชาร์น้อยกว่าชีวมวลที่ประกอบด้วยปริมาณของลิกนินสูง (Gani and Naruse, 2007) ดังนั้น องค์ประกอบทางเคมีจึงน่าจะเป็นปัจจัยสำคัญที่จะส่งผลต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของชีวมวลชนิดต่างๆ

4.4 การสร้างความสัมพันธ์ระหว่างสามองค์ประกอบหลักทางเคมีกับปริมาณน้ำหนัที่เหลือโดยการวิเคราะห์ทางสถิติ

การสร้างความสัมพันธ์ขององค์ประกอบหลักทางเคมี ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนิน กับค่าน้ำหนัที่เหลือในชีวมวลทั้ง 7 ชนิด โดยการวิเคราะห์ด้วยวิธีทางสถิติ โดยการใชโปรแกรม MINITAB ซึ่งสามารถหาความสัมพันธ์ของตัวอย่างมากกว่า 2 องค์ประกอบขึ้นไปได้ แสดงดังตารางที่ 4.7 ประกอบด้วยค่า pearson correlation กับ P-value โดยค่า Pearson correlation เป็นการหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปร 2 ตัวที่อยู่ในมาตรการวัดระดับ Interval หรือ Ratio Scale ค่าที่ได้เรียกว่า "สัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์" โดยปกติจะมีค่าอยู่ระหว่าง -1.00 ถึง 1.00 ถ้ามีค่าติดลบหมายความว่า ตัวแปร 2 ตัวมีความสัมพันธ์ในทิศทางตรงกันข้าม ถ้ามีค่าเป็นบวกหมายความว่า ตัวแปร 2 ตัวมีความสัมพันธ์ในทิศทางเดียวกัน แต่ถ้ามีค่าเป็น 0 หมายความว่า ตัวแปร 2 ตัวไม่มีความสัมพันธ์กัน

ส่วน P-value คือ ความน่าจะเป็น (Probability) มีค่า 0 ถึง 1 ค่า P-value นำไปสู่การแปลความหมายว่ามีนัยสำคัญ กรณี P-value มีค่าน้อยกว่า 0.05 และไม่มีนัยสำคัญ กรณี P-value มีค่ามากกว่า 0.05 ที่ 95% Confidence Interval

ตารางที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน และค่าน้ำหนัที่เหลือ

	cellulose	hemicellulose	lignin
hemicellulose	-0.521*		
	0.231**		
lignin	-0.651*	-0.310*	
	0.114**	0.499**	
residual fraction	-0.695*	-0.152*	0.910*
	0.083**	0.745**	0.004**

* : pearson correlation

** : P-value

จากตาราง ในส่วนของ pearson correlation พบว่า ค่าน้ำหนัที่เหลือ แปรผกผันกับปริมาณเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส แต่แปรผันตรงกับปริมาณลิกนิน โดยถ้าชีวมวลประกอบด้วยปริมาณลิกนินมาก หลังการสลายตัวด้วยความร้อนในกระบวนการไพโรไลซิส จะมีค่าน้ำหนัที่

เหลือมากด้วย ส่วนค่า P-value พบว่า ลิกนิน มีค่า $P < 0.05$ ซึ่งเป็นค่าระดับความมีนัยสำคัญทางสถิติ แสดงว่าลิกนินมีความสัมพันธ์อย่างมากกับค่าน้ำหนักที่เหลือ แต่เซลลูโลสกับเฮมิเซลลูโลส มีค่า $P > 0.05$ แสดงว่าไม่มีความสัมพันธ์กับค่าน้ำหนักที่เหลือ ดังนั้นความมีนัยสำคัญจากค่า P-value ขององค์ประกอบทั้งสามต่อค่าน้ำหนักที่เหลือ พบว่าลิกนินมีความสัมพันธ์กับค่าน้ำหนักที่เหลืออย่างมีนัยสำคัญมากที่สุด

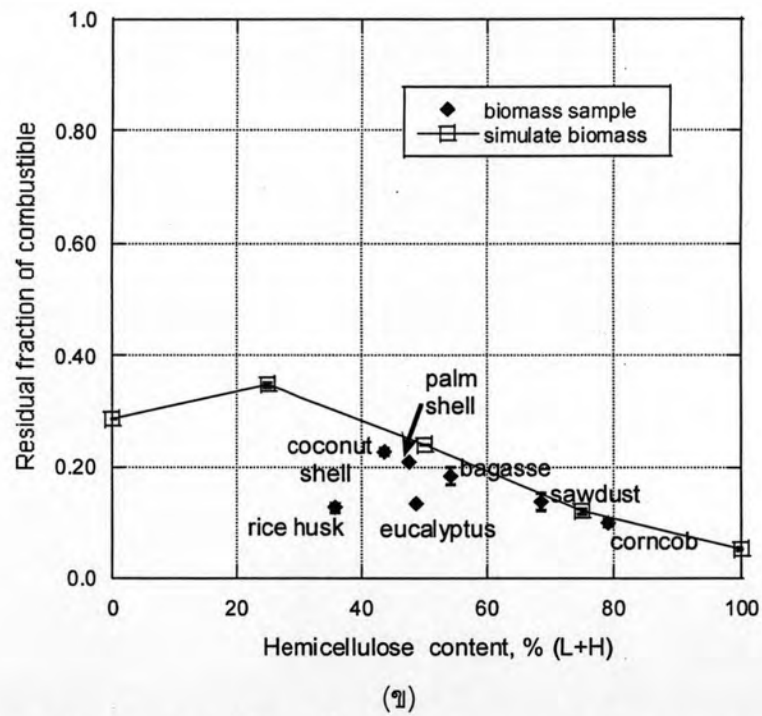
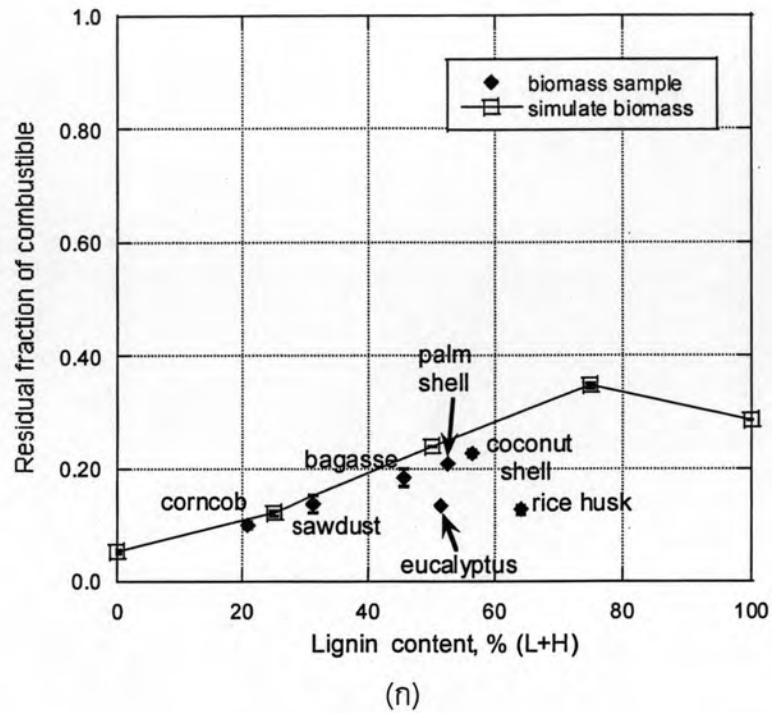
ความสัมพันธ์ระหว่าง 3 องค์ประกอบได้แก่ ปริมาณเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนินต่อค่าน้ำหนักที่เหลือจากการสลายตัวด้วยความร้อนในกระบวนการไพโรไลซิส สามารถสร้างสมการได้ดังนี้

$$y = -12.25 + (0.123*A) + (0.124*B) + (0.127*C), R^2 = 72.4 \% \quad (1)$$

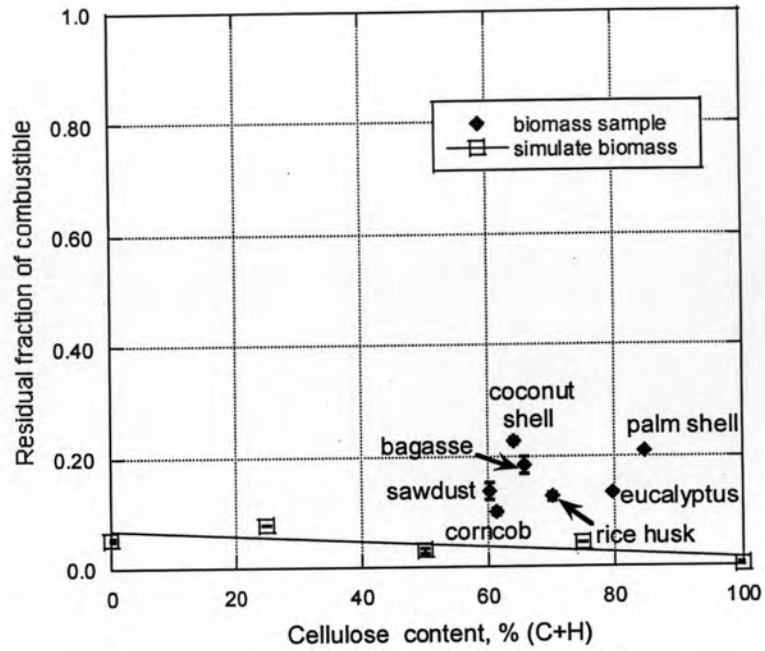
โดย y คือ ค่าน้ำหนักที่เหลือจากการสลายตัวด้วยความร้อนจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA และ A B และ C คือ ปริมาณร้อยละของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน โดยน้ำหนักในชีวมวล ตามลำดับ

จากความสัมพันธ์ดังกล่าวพบว่า สมการระหว่างปริมาณน้ำหนักที่เหลือกับสามองค์ประกอบหลัก มีค่า R^2 น้อย ซึ่งไม่เหมาะต่อการนำไปใช้ในการหาความสัมพันธ์จากชีวมวลชนิดอื่นๆ จึงได้ศึกษาเพื่อสร้างความสัมพันธ์ของค่าน้ำหนักที่เหลือกับองค์ประกอบหลักแต่ละคู่แทน

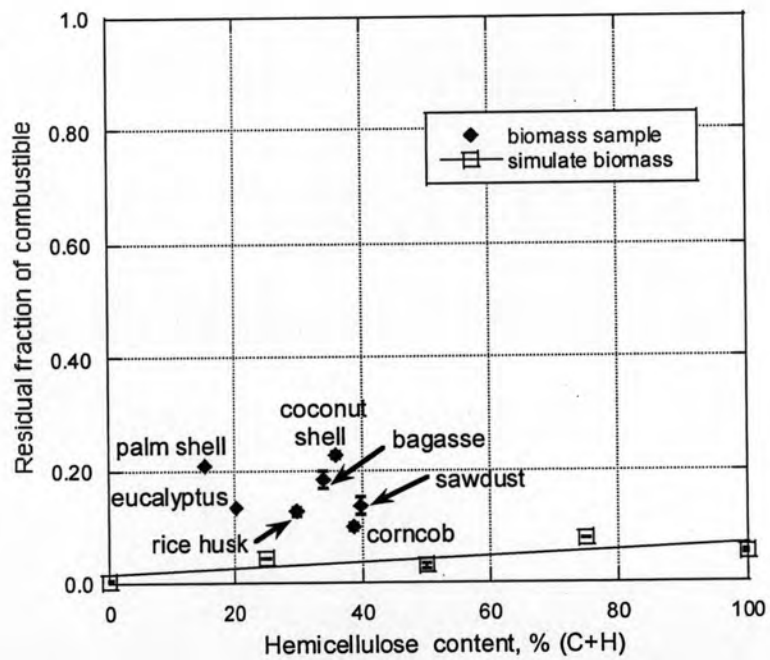
4.5 การสร้างความสัมพันธ์ระหว่างสององค์ประกอบหลักทางเคมีกับค่าน้ำหนักที่เหลือ (residual fraction) ในกระบวนการไพโรไลซิส



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าน้ำหนักที่เหลือกับปริมาณองค์ประกอบผลผสมระหว่างลิกนินกับ เฮมิเซลลูโลส (ก) Lignin (L+H) (ข) Hemicellulose (L+H)

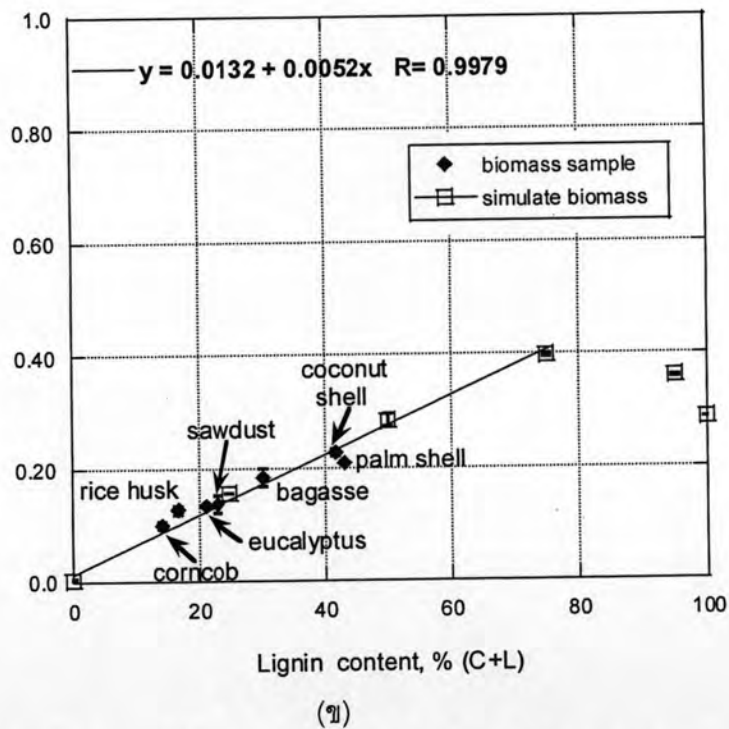
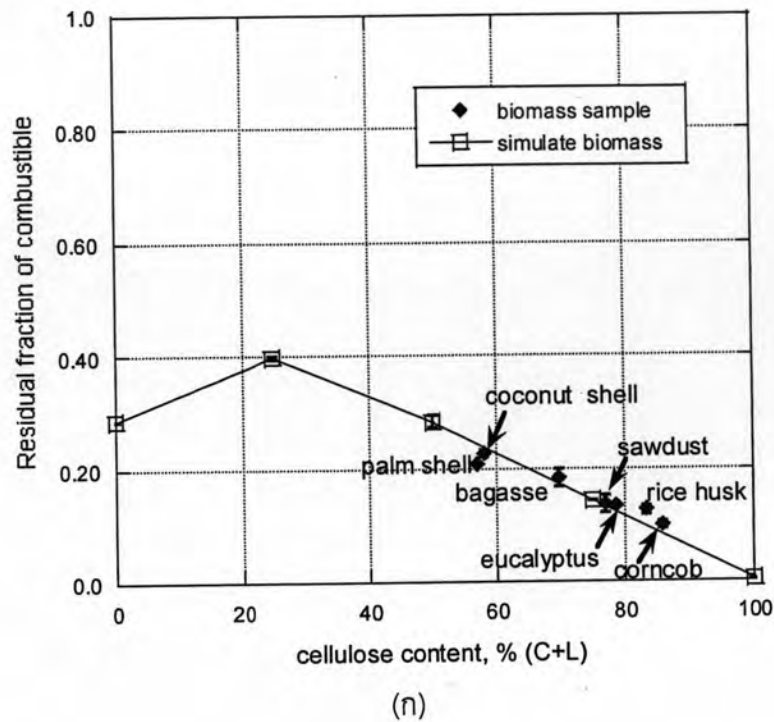


(n)



(ข)

รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าน้ำหนักที่เหลือกับปริมาณองค์ประกอบผลระหว่างเซลลูโลส กับเฮมิเซลลูโลส (n) Cellulose (C+H) (ข) Hemicellulose (C+H)



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าน้ำหนักที่เหลือกับปริมาณองค์ประกอบผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนิน (n) Cellulose (C+L) (ข) Lignin (C+L)

รูปที่ 4.3-4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณองค์ประกอบทางเคมีแต่ละคู่กับค่าน้ำหนักที่เหลือของชีวมวลทั้ง 7 ชนิดและชีวมวลสังเคราะห์กับค่าน้ำหนักที่เหลือจากการสลายตัวด้วย

ความร้อนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA พบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ เหมิเซลลูโลสกับลิกนิน และเหมิเซลลูโลสกับเซลลูโลส (รูปที่ 4.3 และ 4.4) ในสัดส่วนต่างๆ ปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีทั้งในชีวมวลทั้ง 7 ชนิดและชีวมวลสังเคราะห์ ไม่มีความสัมพันธ์กับค่าน้ำหนักที่เหลือ แต่ในกรณีของความสัมพัทธ์ระหว่างปริมาณของเซลลูโลสกับลิกนิน (รูปที่ 4.5) โดยเฉพาะกรณีร้อยละของลิกนินเทียบกับปริมาณรวมของลิกนินกับเซลลูโลส (รูปที่ 4.5 ข) ในชีวมวลทั้ง 7 ชนิดและชีวมวลสังเคราะห์นั้นมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับค่าน้ำหนักที่เหลือ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Gani and Naruse, 2007)

ดังนั้นร้อยละของลิกนินเทียบกับปริมาณรวมลิกนินกับเซลลูโลสจึงถูกเลือกเป็นปัจจัยหลักต่อการนำมาสร้างความสัมพันธ์กับค่าน้ำหนักที่เหลือที่ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนในกระบวนการไพโรไลซิส โดยสามารถสร้างความสัมพันธ์ที่มีปริมาณของลิกนินในช่วงร้อยละ 0-75 ได้ดังสมการที่ 2

$$y = 0.0052x + 0.0132 \quad (2)$$

โดย y คือ ค่าน้ำหนักที่เหลือจากการสลายตัวด้วยความร้อนจากการวิเคราะห์ด้วย TGA และ x คือ ร้อยละของลิกนินเทียบกับปริมาณรวมลิกนินกับเซลลูโลส นอกจากนี้พบว่าชีวมวลทั้ง 7 ชนิดมีค่าเบี่ยงเบนจากสมการของชีวมวลสังเคราะห์ โดยมีค่าความถูกต้อง (R^2) เท่ากับ 0.98 ทำให้มีความเหมาะสมสำหรับใช้ทำนายการสลายตัวของชีวมวลชนิดอื่นๆ ได้ต่อไป

และจากรูปที่ 4.5 ข พบว่าในช่วงที่มีปริมาณลิกนินสูงๆ (ร้อยละ 75-100) จะมีแนวโน้มของน้ำหนักที่เหลือน้อยลง ซึ่งต่างจากผลงานวิจัยของ Gani และ Naruse อาจเนื่องมาจากองค์ประกอบทางเคมีที่ใช้มีการผลิตและการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน หรือเซลลูโลสกับลิกนินมีอันตรกิริยา (interaction) ต่อกัน จึงได้มีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับอันตรกิริยาขององค์ประกอบทางเคมีทั้งสาม โดยได้เปรียบเทียบระหว่างผลที่ได้จากการทดลองจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ในชีวมวลสังเคราะห์ กับ ผลรวมจากการคำนวณในแต่ละองค์ประกอบเดี่ยวขององค์ประกอบทางเคมีทั้งสาม

4.6 อันตรกิริยาขององค์ประกอบทางเคมีทั้ง 3 ชนิด

การศึกษาผลของอันตรกิริยาในองค์ประกอบทางเคมีแต่ละชนิด ได้ทำการเปรียบเทียบกราฟที่ได้จากการทดลองที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA จากชีวมวลสังเคราะห์โดยผสมองค์ประกอบทางเคมีในอัตราส่วน 1:1 1:3 และ 3:1 ในส่วนผสมของ เหมิเซลลูโลสต่อเซลลูโลส เหมิเซลลูโลสต่อลิกนิน เซลลูโลสต่อลิกนิน และในอัตราส่วน 1:1:2 1:2:1 และ 2:1:1 สำหรับส่วนผสม 3 องค์ประกอบระหว่างเซลลูโลสต่อเหมิเซลลูโลสต่อลิกนิน โดยนำมาเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการ

คำนวณ ซึ่งได้จากผลรวมของพฤติกรรมเดี่ยวของแต่ละองค์ประกอบในของผสมนั้น แสดงดังสมการที่ 3 ซึ่งผลจากการคำนวณนี้จะเป็นตัวเปรียบเทียบ แสดงถึงการไม่มีอันตรกิริยาต่อกันระหว่างสารสองชนิด

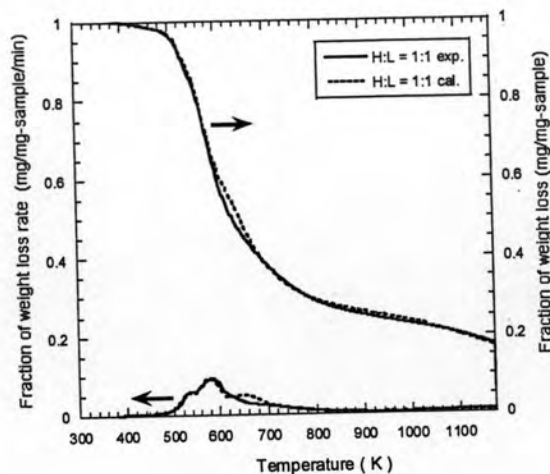
$$Y_{\text{calc}} = x_1 Y_1 + x_2 Y_2 + x_3 Y_3 \quad (3)$$

โดย x_1, x_2, x_3 คือ fraction ในองค์ประกอบผสมของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ตามลำดับ และ Y_1, Y_2, Y_3 คือ ปริมาณน้ำหนักที่เหลือ ที่อุณหภูมิใดๆ ขององค์ประกอบเดี่ยวแต่ละตัว ได้แก่ เซลลูโลส, เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

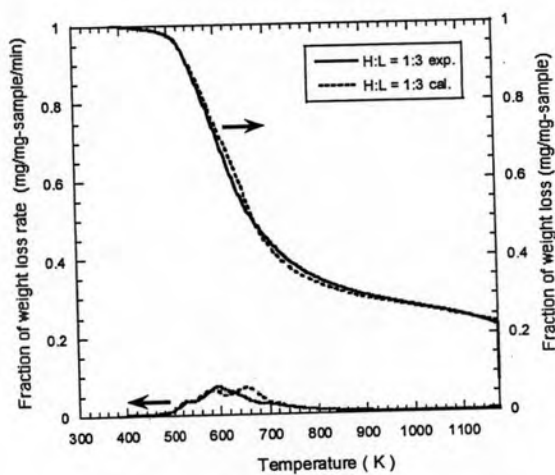
4.6.1 อันตรกิริยาระหว่างเฮมิเซลลูโลสต่อลิกนิน

จากรูปที่ 4.6 (ก) – (ค) แสดงพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนในส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับลิกนิน ในอัตราส่วน 1:1 1:3 และ 3:1 ตามลำดับ พบว่า กราฟ DTG ของทั้ง 3 อัตราส่วน ปรากฏพีค 2 พีค โดยพีคแรก ในช่วงอุณหภูมิ 500-600 เคลวิน ซึ่งเป็นช่วงการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส พบว่าตำแหน่งการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส จากการวิเคราะห์ด้วยการทดลอง มีตำแหน่งการสลายตัวตรงกับการวิเคราะห์ที่ได้จากการคำนวณ ซึ่งผลจากการคำนวณนั้น จะแสดงถึงการไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน ส่วนการสลายตัวตั้งแต่อุณหภูมิ 600 เคลวิน เป็นช่วงการสลายตัวอย่างช้าๆ ของลิกนิน โดยเห็นพีคเด่นชัดในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 660 เคลวิน โดยพบว่าตำแหน่งการสลายตัวของลิกนิน จากการวิเคราะห์ด้วยการทดลองมีตำแหน่งอุณหภูมิการสลายตัวตรงกับการวิเคราะห์ที่ได้จากการคำนวณ

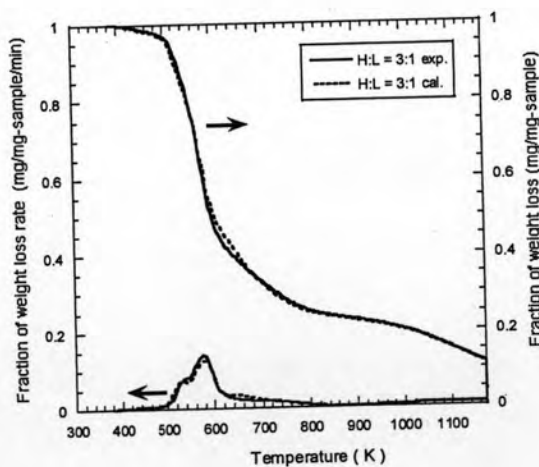
ส่วนกราฟ TG ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ พบว่า กราฟจากการวิเคราะห์ด้วยการทดลองจะมีการสูญเสียน้ำหนักใกล้เคียงกับการวิเคราะห์ด้วยการคำนวณ ในทุกอัตราส่วน แสดงว่า เซลลูโลสกับลิกนินมีผลต่อพฤติกรรมการสลายตัวระหว่างกันน้อยมากซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Wang et al, 2008)



(ก)



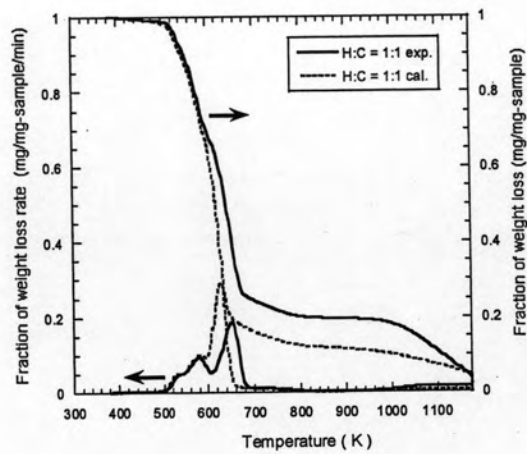
(ข)



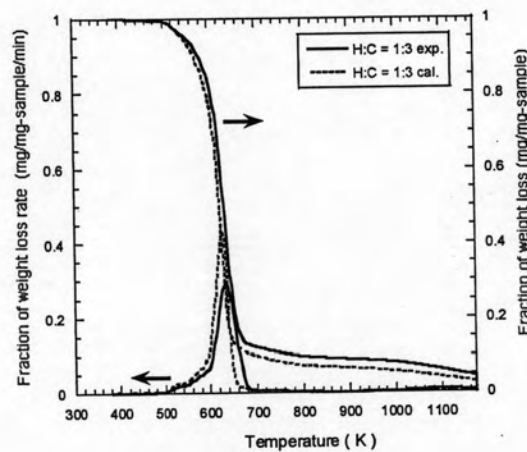
(ค)

รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของส่วนประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับลิกนิน ในอัตราส่วนต่างๆ (ก) 1:3 (ข) 1:1 และ (ค) 1:3 ตามลำดับ

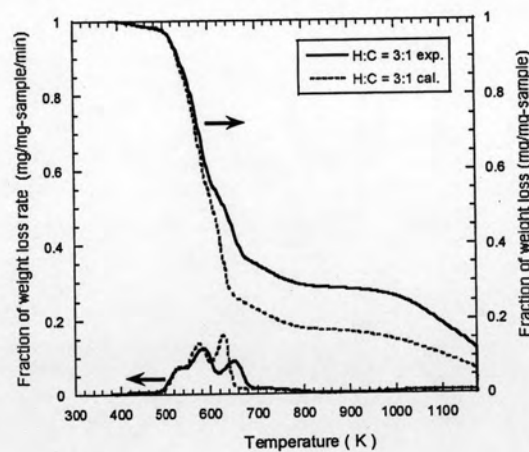
4.6.2 อันตรกิริยาระหว่างเฮมิเซลลูโลสต่อเซลลูโลส



(ก)



(ข)



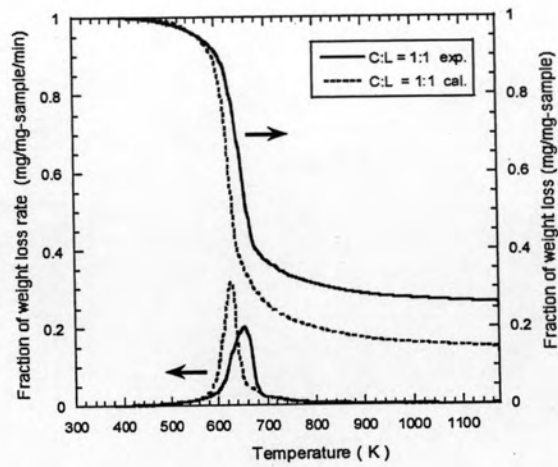
(ค)

รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก และอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของชีวมวลสังเคราะห์ระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลสในอัตราส่วนต่างๆ (ก) 1:1 (ข) 1:3 และ (ค) 3:1 ตามลำดับ

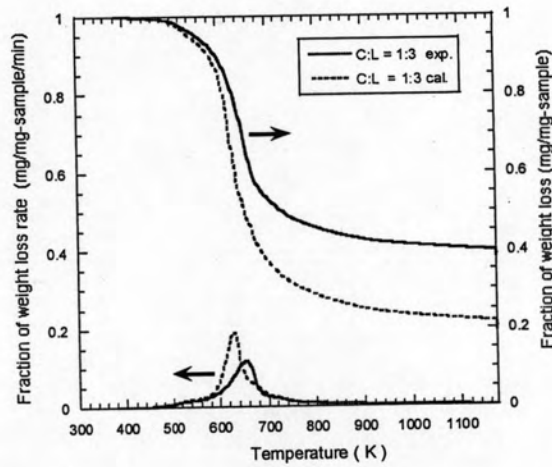
จากรูปที่ 4.7 (ก) – (ค) แสดงพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนจากการวิเคราะห์ด้วยการทดลองเทียบกับการคำนวณในส่วนผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลส ในอัตราส่วน 1:1 1:3 และ 3:1 ตามลำดับ พบว่า กราฟ DTG ของทั้ง 3 อัตราส่วน ปรากฏพีค 2 พีค โดยพีคแรก ที่ช่วงอุณหภูมิ 500-600 เคลวิน เป็นช่วงการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส พบว่าตำแหน่งอุณหภูมิการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสจากการวิเคราะห์ด้วยการทดลอง ตรงกับการวิเคราะห์ที่ได้จากการคำนวณ ซึ่งผลจากการคำนวณนั้นจะแสดงถึงการไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน ส่วนพีคที่สอง ในช่วงอุณหภูมิ 600-660 เคลวิน เป็นช่วงการสลายตัวของเซลลูโลส พบว่าตำแหน่งการสลายตัวของเซลลูโลสจากการวิเคราะห์ด้วยการทดลอง จะสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าใช้เวลามากกว่า และมีความสูงของพีคต่ำกว่าแบบการวิเคราะห์ด้วยการคำนวณ โดยความสูงของพีคจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ reactivity ของการสลายตัวของเชื้อเพลิง ขณะที่อุณหภูมิเป็นสัดส่วนแบบผกผันกับ reactivity ของการสลายตัวของเชื้อเพลิง (Vamvuka, 2003) นั่นคือ เซลลูโลสมีการสลายตัวได้ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า สลายตัวได้ช้ากว่าและมี reactivity ลดลงจากแบบที่ไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน

ส่วนกราฟ TG ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิ พบว่า กราฟจากการวิเคราะห์ด้วยการทดลองจะมีการสูญเสียน้ำหนักน้อยกว่าการวิเคราะห์แบบการคำนวณ โดยเฉพาะในกรณีที่มีอัตราส่วนเฮมิเซลลูโลสสูงๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.7 (ค) แสดงว่าเฮมิเซลลูโลสมีอันตรกิริยาต่อเซลลูโลส โดยเฮมิเซลลูโลสจะมีผลต่อพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลส ทำให้เซลลูโลสสลายตัวได้ในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น reactivity ลดลง สามารถปลดปล่อยสารระเหยได้น้อยลง จึงมีการสูญเสียน้ำหนักน้อยกว่าแบบการคำนวณหรือแบบที่สารผสมไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Wang et al., 2008)

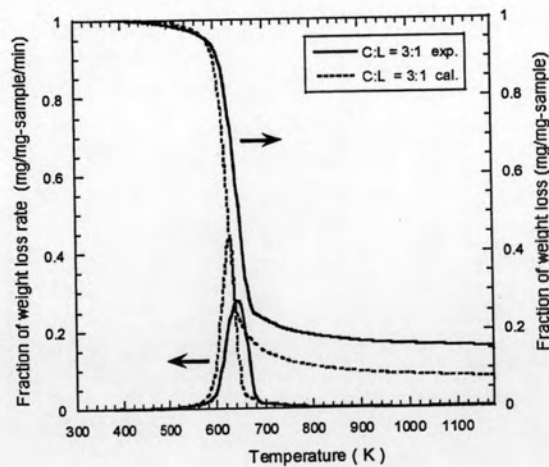
4.6.3 อันตรกิริยาระหว่างเซลลูโลสต่อลิกนิน



(ก)



(ข)



(ค)

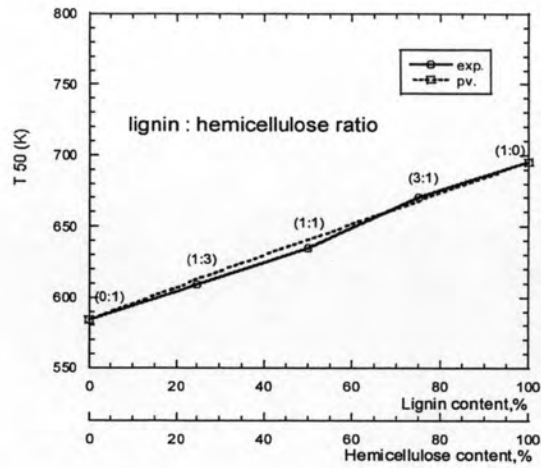
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนักและอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของชีวมวลสังเคราะห์ระหว่างเซลล์โลสกับลิกนิน ในอัตราส่วนต่างๆ (ก) 1:1 (ข) 1:3 และ (ค) 3:1 ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.8 (ก) – (ค) แสดงพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนจากการวิเคราะห์ด้วยการทดลองเทียบกับการคำนวณในส่วนผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนิน ในอัตราส่วน 1:1 1:3 และ 3:1 ตามลำดับ พบว่า กราฟ DTG ของทั้ง 3 อัตราส่วน ปรากฏพีค 2 พีค แต่เห็นชัดเจนพีคเดียว เนื่องจากการสลายตัวของลิกนินจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ เป็นช่วงกว้าง โดยไม่ปรากฏพีคของการสูญเสียน้ำหนักชัดเจน ที่อุณหภูมิมากกว่า 600 เคลวิน เป็นตำแหน่งการสลายตัวของลิกนิน โดยจากการวิเคราะห์ด้วยการทดลอง มีตำแหน่งการสลายตัวตรงกับกราฟวิเคราะห์ที่ได้จากการคำนวณ ส่วนที่พีคแรกในช่วงอุณหภูมิ 600-660 เคลวิน เป็นตำแหน่งการสลายตัวของเซลลูโลส พบว่าตำแหน่งการสลายตัวของเซลลูโลสจากการวิเคราะห์ด้วยการทดลอง จะสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า และมีความสูงของพีคต่ำกว่า แบบการวิเคราะห์ด้วยการคำนวณ นั่นคือเซลลูโลสมีการสลายตัวได้ในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น สลายตัวได้ช้ากว่าและมี reactivity ลดลงจากแบบที่ไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน

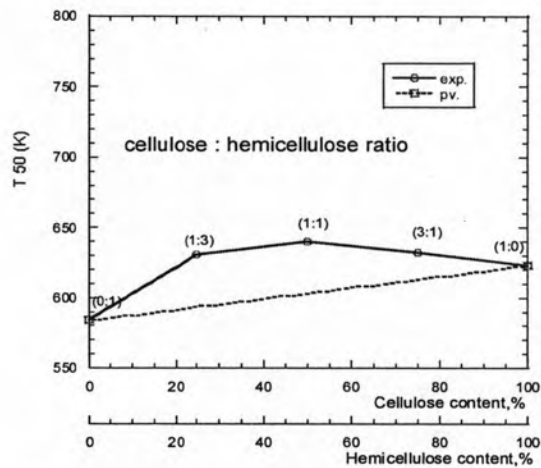
ส่วนกราฟ TG พบว่า การวิเคราะห์จากการทดลองจะมีการสูญเสียน้ำหนักน้อยกว่าการวิเคราะห์แบบการคำนวณ โดยเฉพาะในกรณีที่มีอัตราส่วนของลิกนินสูงๆ ดังรูปที่ 4.8 (ข) แสดงว่า ลิกนินมีอันตรกิริยาต่อเซลลูโลส โดยลิกนินจะมีผลต่อพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลส ทำให้เซลลูโลสสลายตัวได้ในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น reactivity ลดลง และสามารถปลดปล่อยสารระเหยได้น้อยลง จึงมีการสูญเสียน้ำหนักรวมน้อยกว่าแบบการคำนวณหรือแบบที่สารผสมไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Wang et al., 2008)

จากกรณีนี้สามารถพิสูจน์ผลของความสัมพันธ์ระหว่าง ร้อยละของลิกนินเทียบกับปริมาณรวมลิกนินกับเซลลูโลสต่อพฤติกรรมสลายตัวด้วยความร้อนในกระบวนการไพโรไลซิส (รูปที่ 4.5 ข) ในช่วงที่มีปริมาณลิกนินสูงๆ (ร้อยละ 80-100 โดยน้ำหนัก) จะมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากลิกนินมีอันตรกิริยาต่อเซลลูโลส โดยลิกนินจะมีผลต่อพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลส ทำให้เซลลูโลสสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น reactivity ลดลงและสามารถปลดปล่อยสารระเหยได้น้อยลง มีการสูญเสียน้ำหนักรวมน้อยลง จึงทำให้มีน้ำหนักที่เหลือสุดท้ายสูงชันกว่าแบบที่มีปริมาณลิกนินสูงๆ หรือแบบที่ไม่ได้ผสมกัน

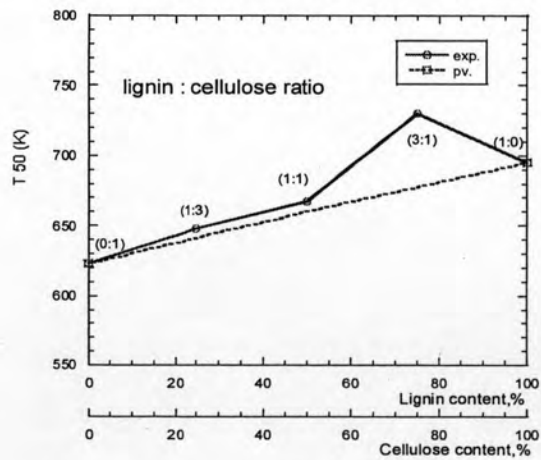
นอกจากนี้จากรูปที่ 4.6-4.8 สามารถสรุปผลของอันตรกิริยาของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ได้ดังรูปที่ 4.9 (ก) – (ค)



(ก)



(ข)



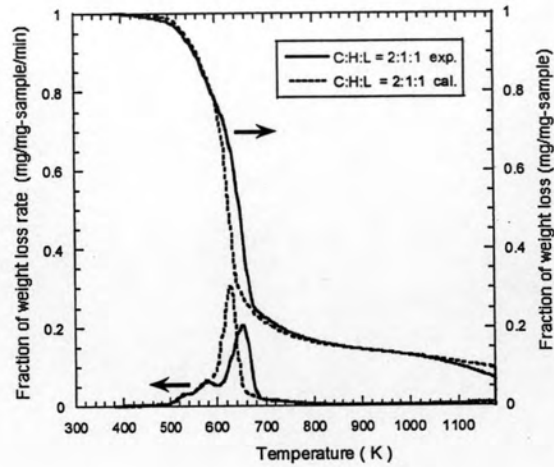
(ค)

รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบผสมแต่ละคู่ต่ออุณหภูมิของการสลายตัวที่มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงเท่ากับ 50 (ก) ลิกนินกับเฮมิเซลลูโลส (ข) เซลลูโลสกับเฮมิเซลลูโลส (ค) ลิกนินกับเซลลูโลส

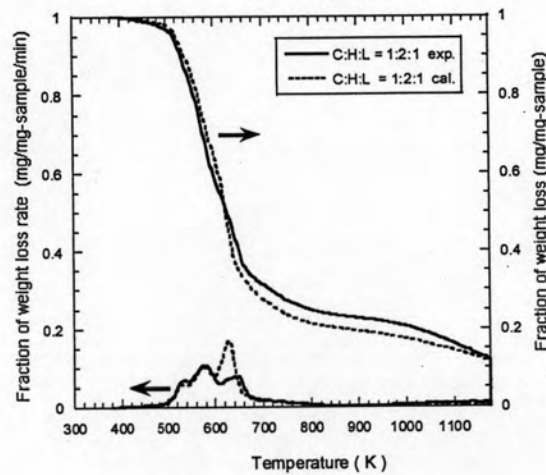
รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนิน จากองค์ประกอบผสมแต่ละคู่ต่ออุณหภูมิของการสลายตัวที่มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง (conversion) เท่ากับ 50 เพื่อศึกษาผลของอันตรกิริยาในองค์ประกอบทางเคมีแต่ละตัว โดยเปรียบเทียบระหว่างเส้นประ (predicted valve) ซึ่งได้จากผลรวมของพฤติกรรมเดี่ยวของแต่ละองค์ประกอบในของผสมนั้น แสดงถึงการไม่มีอันตรกิริยากันระหว่างองค์ประกอบผสม และเส้นจากการทดลองซึ่งเป็นการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของชีวมวลสังเคราะห์โดยผสมองค์ประกอบทางเคมีในอัตราส่วน 1:1 1:3 และ 3:1 พบว่าองค์ประกอบผสมระหว่างลิกนินกับเซลลูโลสที่อัตราส่วนต่างๆ มีตำแหน่งอุณหภูมิของการสลายตัวที่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเท่ากับ 50 ใกล้เคียงกับอุณหภูมิที่ได้จากการทดลอง แสดงว่าลิกนินกับเฮมิเซลลูโลสมีอันตรกิริยาระหว่างกันน้อยมาก

ส่วนกรณีขององค์ประกอบผสมระหว่างเซลลูโลสกับเฮมิเซลลูโลส และกรณีขององค์ประกอบผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนิน พบว่าที่อัตราส่วนต่างๆ มีอุณหภูมิของการสลายตัวที่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเท่ากับ 50 สูงกว่าอุณหภูมิที่ได้จากการทดลองทุกอัตราส่วน แสดงว่าการสลายตัวของเซลลูโลสกับเฮมิเซลลูโลสจากการวิเคราะห์ด้วยการทดลอง จะสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า ซึ่งสามารถสลายตัวได้ช้าและน้อยกว่าที่ตำแหน่งเดียวกันจึงมีปริมาณน้ำหนักที่เหลือมากกว่าแบบที่ไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน

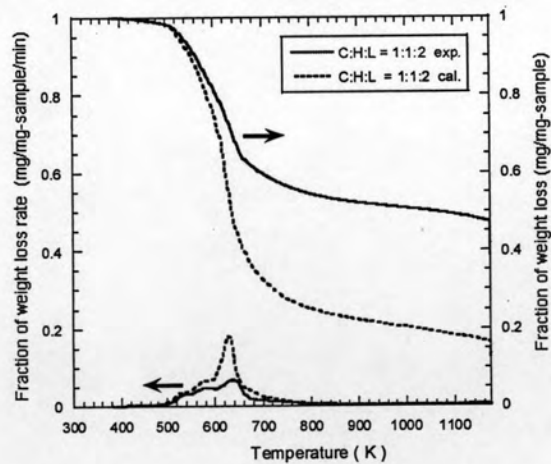
4.6.4 ผลของเซลลูโลสต่อเฮมิเซลลูโลสต่อลิกนิน



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก และอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของ
 ชีวมวลสังเคราะห์ระหว่างเซลล์ลูไลส เฮมิเซลล์ลูไลสและลิกนินในอัตราส่วนต่างๆ (ก) 2:1:1 (ข)
 1:2:1 และ (ค) 1:1:2 ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.10 (ก) – (ค) แสดงพฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนจากการวิเคราะห์ด้วยการทดลองเทียบกับการคำนวณในส่วผสมระหว่างเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินในอัตราส่วน 1:1:2 1:2:1 และ 2:1:1 ตามลำดับ พบว่า จากกราฟ DTG ตำแหน่งการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสกับลิกนิน จากการวิเคราะห์ด้วยการทดลองตรงกับ การคำนวณ แต่ตำแหน่งการสลายตัวของเซลลูโลสจากการวิเคราะห์ด้วยการทดลอง จะสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าการคำนวณ และ กราฟ TG โดยเฉพาะในกรณีที่มีปริมาณลิกนินสูง ๆ (รูปที่ 4.10 ค) สำหรับการวิเคราะห์ด้วยการทดลองจะมีการสูญเสียน้ำหนักน้อยกว่าการวิเคราะห์แบบการคำนวณมาก ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าเฮมิเซลลูโลส กับ ลิกนิน มีผลต่อพฤติกรรมของการสลายตัวของเซลลูโลส แต่เฮมิเซลลูโลสกับลิกนินมีผลต่อการสลายตัวระหว่างกันน้อยมากดังที่ได้สรุปไว้แล้วข้างต้น ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิ 450-800 เคลวิน เป็นช่วงการสลายตัวขององค์ประกอบทั้งสามโดยการสลายตัวของเซลลูโลสเป็นกระบวนการดูดความร้อน แต่เฮมิเซลลูโลสกับลิกนินเป็นกระบวนการคายความร้อน (Yang et al., 2007) ดังนั้นเมื่อเซลลูโลสดูดพลังงานเข้าไปจะสลายพันธะได้มาก รวมทั้งโครงสร้างของเซลลูโลสเป็นพอลิแซคาไรด์ ซึ่งสลายตัวได้ง่าย เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจึงเหลือปริมาณชาร์น้อยมาก

ส่วนเฮมิเซลลูโลสกับลิกนินเกิดปฏิกิริยาแบบคายความร้อน จึงมีการสร้างพันธะใหม่สลายตัวได้น้อย ทำให้มีปริมาณชาร์มากโดยเฉพาะลิกนินซึ่งมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยวงอะโรมาติก เมื่อเซลลูโลสอยู่ร่วมกับลิกนินหรือเฮมิเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสกับลิกนินจะไปยับยั้งการสลายตัวของเซลลูโลส โดยระหว่างการเกิดปฏิกิริยาสลายตัว (decomposition) และการสูญเสียน้ำออก (dehydration) ของเซลลูโลสทำให้ได้อนุพันธ์ เลโวกลูโคซาน เลโวกลูโคซิโนน (Shafizadeh and Sekiguchi, 1984) ซึ่งเป็นสารตัวกลางที่มีความว่องไวในการเกิดรีพอลิเมอไรเซชัน (repolymerization) โดยจะมีโอกาสเข้าไปจับกับโมเลกุลของ เฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่ถูกสลายตัวด้วยความร้อนเช่นกันเกิดเป็นสารประกอบโมเลกุลใหญ่ หรือ secondary char การสลายตัวของเซลลูโลสจึงถูกยับยั้งโดยโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลสและลิกนินที่ไม่เสถียรระหว่างเกิดปฏิกิริยา โดยมีการสร้างพันธะใหม่เพื่อให้องค์ประกอบมีความเสถียรขึ้น โดยเฉพาะในอัตราส่วนผสมที่มีปริมาณเฮมิเซลลูโลสหรือลิกนินสูง ๆ ทำให้องค์ประกอบผสมระหว่างเฮมิเซลลูโลสกับเซลลูโลส และลิกนินกับเซลลูโลส นั้นสลายตัวได้ยากขึ้น ผลิตภัณฑ์ชาร์ขององค์ประกอบผสมสูงขึ้น ดังแสดงได้ตามผลการทดลอง

นอกจากนี้ Worasuwanarak และคณะ (Worasuwanarak, 2007) พบว่า อันตรกิริยาระหว่างลิกนินกับเซลลูโลสในกระบวนการไพโรไลซิส ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์น้ำและหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์มากขึ้น ซึ่งการเกิดน้ำและการเกิดปฏิกิริยาโครงร่างตาข่าย (cross-linking reaction) ทำให้ปริมาณทาร์ลดลง แต่ทำให้เกิดชาร์มากขึ้น

แต่ในกรณีองค์ประกอบผสมของ เฮมิเซลลูโลสกับลิกนิน ซึ่งมีอันตรกิริยาระหว่างกันน้อยมาก เนื่องจากลิกนินกับเฮมิเซลลูโลสสามารถสลายตัวได้น้อยกว่าเซลลูโลส ซึ่งเซลลูโลสสามารถสลายตัวได้เกือบหมด โมเลกุลของลิกนินที่ไม่เสถียรมีโอกาสจับกับโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลสที่ไม่เสถียรเกิดเป็นสารประกอบโมเลกุลใหญ่ได้น้อยกว่า กรณีไปจับกับโมเลกุลของเซลลูโลส คือ เลเวกลูคซาน ซึ่งมีความว่องไวในการเกิดรีพอลิเมอไรเซชัน

4.7 การวิเคราะห์ค่าจลนพลศาสตร์ของชีวมวล

แบบจำลอง DAEM เป็นแบบจำลองอย่างง่ายที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการคำนวณหาค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ซับซ้อน (Wang et al., 2008) เช่น ปฏิกิริยาไพโรไลซิสของถ่านหิน และเชื้อเพลิงจากฟอสซิล และมีหลายงานวิจัยที่นำมาประยุกต์ใช้กับการสลายตัวของชีวมวลในกระบวนการ ไพโรไลซิส โดยแบบจำลองนี้ใช้ข้อมูลจากการทดลองอย่างน้อยสามชุดภายใต้ความแตกต่างของอัตราการให้ความร้อน โดยสมการที่ประยุกต์ใช้แบบจำลอง DAEM ในกระบวนการไพโรไลซิส แสดงดังนี้

$$1 - v/v^* = \int_0^\infty \exp(-k_0 \int e^{-E/RT} dt) f(E) dE \quad (4.7.1)$$

เมื่อ v คือ ปริมาณสารระเหยได้ที่อุณหภูมิใดๆ v^* คือปริมาณรวมของสารระเหยเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาไพโรไลซิส $f(E)$ คือ ฟังก์ชันของพลังงานกระตุ้น (distribution function of activation energy) และ k_0 คือ ปัจจัยความถี่ (frequency factor) ขึ้นอยู่กับค่า E สมการที่ 4.7.1 ถูกประยุกต์ให้ง่ายขึ้นเป็นสมการที่ 4.7. 2 (Miura et al., 1995)

$$v/v^* = 1 - \int_{E_a}^\infty f(E) dE = \int_\infty^{E_s} f(E) dE \quad (4.7.2)$$

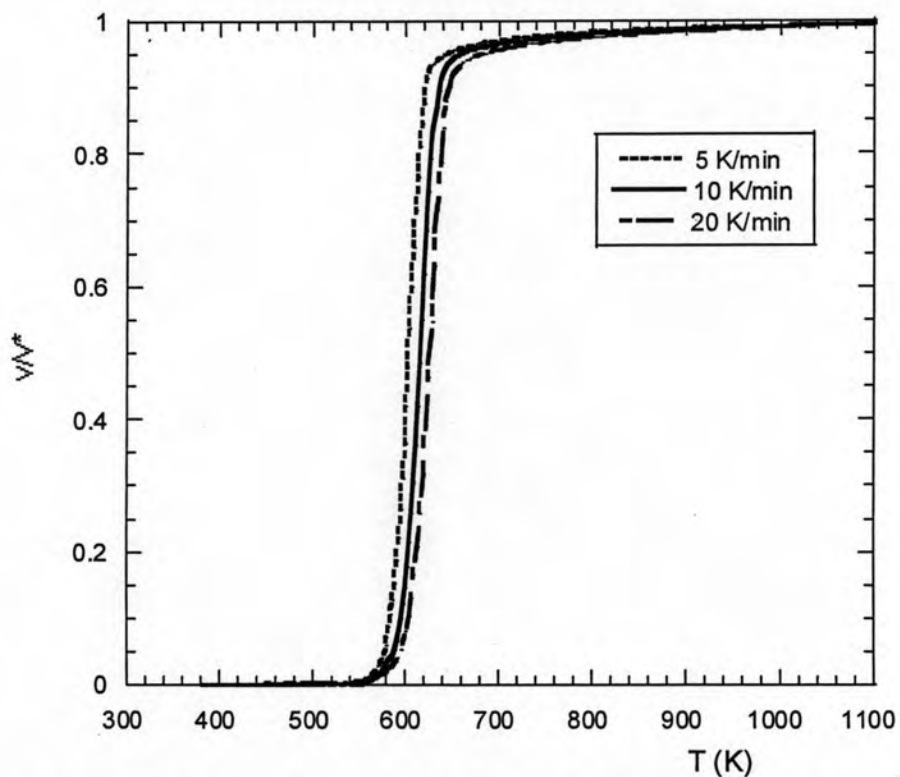
แบบจำลองที่ประยุกต์นี้ ใช้กับสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ซึ่งเป็นที่ได้รับความสนใจแสดงดังสมการที่ (4.7.3)

$$\ln(a/T^2) = \ln(k_0 R/E) + 0.6075 - E/R(1/T) \quad (4.7.3)$$

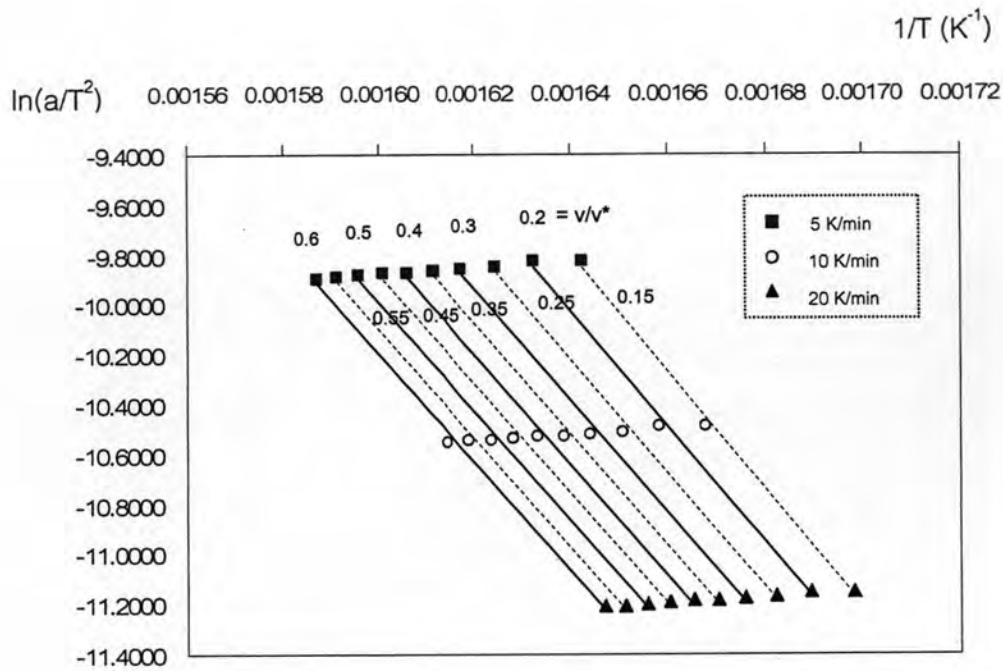
โดยสมการที่ 4.7.3 สามารถหาทั้ง E และ k_0 จากการพลอตกราฟความสัมพันธ์ $\ln(a/T^2)$ กับ $1/T$ ที่อัตราการให้ความร้อน (a) ต่างกันซึ่งจะให้ Arrhenius plots ที่ต่างกัน โดยอัตราการให้ความร้อนที่ต่างกันสามารถนำมาคำนวณหาค่าความชันจากกราฟเส้นตรงที่ค่า v/v^* ต่างกัน ซึ่งหาค่า E ได้ และเมื่อพิจารณาถึงความผิดพลาดจากข้อมูลการทดลอง จึงควรใช้อัตราการให้ความร้อนที่ต่างกันมากกว่าสามค่า ซึ่งงานวิจัยนี้ได้มีการใช้อัตราการให้ความร้อนสามค่าคือ

5 10 และ 20 เคลวินต่อนาที โดยตัวอย่างการหาค่า E และ k_0 ของซีเมนต์จากกระบวนการไพโรไลซิสแสดงดังรูปที่ 4.11 และ 4.12

จากรูปที่ 4.11 เป็นกราฟระหว่าง v/v^* กับ อุณหภูมิ โดยเลือกค่า v/v^* ต่างๆ จาก 0.15-0.6 และสามารถเขียนกราฟระหว่าง $\ln(a/T^2)$ และ $1/T$ ที่แต่ละ v/v^* (ร้อยละการเปลี่ยนแปลง, conversion) จะได้ความชันคือ $-E/R$ และจุดตัดแกน y คือ $\ln(k_0R/E)$ ดังกราฟรูปที่ 4.13 กล่าวคือ จะได้พารามิเตอร์ E และ k_0 ที่แต่ละค่าของ v/v^*



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าของ v/v^* กับอุณหภูมิของเซลล์โลสที่อัตราให้ความร้อน 5 10 และ 20 เคลวินต่อนาที



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(a/T^2)$ กับ $1/T$ ที่ v/v^* ต่างๆ ของเซลลูโลส

ในงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาค่า E และ k_0 ของตัวอย่างชีวมวลบางชนิด โดยตัวแทนขององค์ประกอบทางเคมี ได้แก่ เซลลูโลส ลิกนิน และสารผสมระหว่างเซลลูโลสกับลิกนินในอัตราส่วนหนึ่งต่อสาม เพื่อศึกษาผลของอันตรกิริยาระหว่างสององค์ประกอบนี้ต่อค่า E และ k_0 เนื่องจากการศึกษาข้างต้นพบว่าสององค์ประกอบนี้มีผลต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนมาก เนื่องจากมีอันตรกิริยาระหว่างกันมาก ส่วนตัวแทนของชีวมวลทั้ง 7 ชนิดคือ ชี้อ้อย ซึ่งเป็นชีวมวลที่อยู่ในกลุ่มที่มีปริมาณลิกนินต่ำ แต่มีปริมาณเซลลูโลสสูง กับกะลาปาล์ม ซึ่งเป็นชีวมวลที่อยู่ในกลุ่มที่มีปริมาณลิกนินสูง แต่มีปริมาณเซลลูโลสต่ำ ซึ่งปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีดังกล่าวมีผลต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนในกระบวนการไพโรไลซิส จึงได้มีการศึกษาถึงผลของปริมาณองค์ประกอบทางเคมีที่มีต่อค่า E และ k_0 ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.8 และ 4.9

ตารางที่ 4.8 ค่าพลังงานกระตุ้น (E) และปัจจัยความถี่ (k_0) ของเซลลูโลส ลิกนิน และเซลลูโลสต่อลิกนิน (1:3) ที่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงต่างๆ

v/v*	เซลลูโลส		ลิกนิน		เซลลูโลส : ลิกนิน (1:3)	
	E(kJ/mol)	$k_0(s^{-1})$	E(kJ/mol)	$k_0(s^{-1})$	E(kJ/mol)	$k_0(s^{-1})$
15	196	4.08×10^{10}	283	1.48×10^{20}	158	5.53×10^7
20	191	1.23×10^{10}	270	1.87×10^{18}	177	9.45×10^8
25	188	5.53×10^9	257	2.87×10^{16}	192	1.17×10^{10}
30	186	3.16×10^9	255	6.43×10^{15}	202	4.03×10^{10}
35	184	1.99×10^9	241	1.79×10^{14}	204	3.93×10^{10}
40	183	1.31×10^9	259	3.05×10^{15}	204	2.60×10^{10}
45	182	9.78×10^8	277	4.67×10^{16}	203	1.53×10^{10}
50	181	7.82×10^8	294	5.67×10^{17}	201	8.73×10^9
55	181	6.42×10^8	323	5.53×10^{19}	200	5.41×10^9
60	181	5.68×10^8	397	2.12×10^{25}	201	4.75×10^9

จากตารางที่ 4.8 แสดงค่า E และ k_0 ของเซลลูโลส ลิกนิน และเซลลูโลสต่อลิกนิน (1:3) ที่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงต่างๆ โดย E คือ พลังงานกระตุ้น (activated Energy) ซึ่งเป็นค่าพลังงานที่น้อยที่สุดที่โมเลกุลต้องมีจึงเกิดปฏิกิริยาได้ และ k_0 คือ อาร์เรเนียสแฟกเตอร์ (frequency factor) ซึ่งเป็นค่าเกี่ยวกับความถี่ของการชนกันของโมเลกุล โดย ค่า E และ k_0 เป็นตัวแปรที่บ่งบอกถึงพฤติกรรมทางจลนพลศาสตร์ โดยสามารถนำไปคำนวณหาค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (k) ได้ จากความสัมพันธ์ของสมการอาร์เรเนียส ดังสมการ

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (4.7.4)$$

นอกจากนี้ ค่า E และ k_0 ยังบ่งบอกว่าการเปลี่ยนแปลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมากหรือน้อยเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป

จากตาราง 4.8 พบว่า ลิกนินมีค่า E และ k_0 สูงกว่าเซลลูโลสในทุกช่วงร้อยละการเปลี่ยนแปลง หมายความว่าลิกนินเกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่า โดยเป็นผลมาจากโครงสร้าง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ผ่านมาข้างต้น และจากตาราง ค่า E และ k_0 ของเซลลูโลสนั้นมีค่าใกล้เคียงกันในแต่ละช่วงร้อยละการเปลี่ยนแปลง แต่ลิกนินมีค่า E และ k_0 เปลี่ยนแปลงค่อนข้างมาก เนื่องจากลิกนินมีโครงสร้างที่ประกอบด้วยสารประกอบเชิงซ้อนหลายชนิดรวมกัน ดังนั้นในการสลายตัวจะ

ประกอบด้วยหลายปฏิกิริยา ในแต่ละช่วงร้อยละการเปลี่ยนแปลง ค่า E และ k_0 จึงมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งต่างจากเซลล์โลสที่มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวชนิดเดียว จึงมีการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ซับซ้อน ค่า E และ k_0 จึงมีค่าใกล้เคียงกันในแต่ละช่วงของร้อยละการเปลี่ยนแปลง โดยค่า E และ k_0 ของเซลล์โลสและลิกนินมีค่าต่างจากงานวิจัยที่ผ่านมา (Wang, 2008) เล็กน้อย อาจเนื่องมาจากชีวมวลสังเคราะห์ดังกล่าวสกัดมาจากพืชคนละชนิด

ส่วนกรณีเซลล์โลสต่อลิกนิน (1:3) พบว่า ค่า E และ k_0 อยู่ระหว่างค่าของเซลล์โลสกับลิกนิน ที่อัตราส่วนนี้ปริมาณลิกนินมีมากกว่าเซลล์โลสซึ่งน่าจะให้ค่า E มากขึ้นตามสัดส่วน แต่กลับมีค่า E ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากกรณีของเซลล์โลส และจากการนำค่า E และ k_0 ไปคำนวณหาค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับเซลล์โลส ดังนั้น เซลล์โลสจึงน่าจะเป็นองค์ประกอบที่กำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยาขององค์ประกอบผสม

ตารางที่ 4.9 ค่าพลังงานกระตุ้น (E) และปัจจัยความถี่ (k_0) ของชีเลื่อยและกะลาปาล์มที่ conversion ต่างๆ

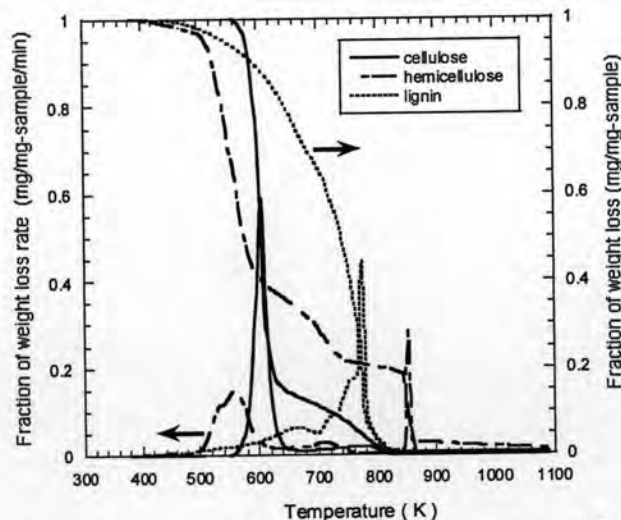
v/v*	ชีเลื่อย		กะลาปาล์ม	
	E(KJ/mol)	$k_0(s^{-1})$	E(KJ/mol)	$k_0(s^{-1})$
15	168	1.03×10^9	189	1.44×10^{11}
20	174	2.42×10^9	193	1.95×10^{11}
25	181	5.85×10^9	202	7.07×10^{11}
30	187	1.34×10^{10}	215	5.44×10^{12}
35	193	2.85×10^{10}	226	2.48×10^{13}
40	197	4.64×10^{10}	232	4.36×10^{13}
45	201	5.67×10^{10}	233	2.29×10^{13}
50	202	5.33×10^{10}	229	5.55×10^{12}
55	202	4.68×10^{10}	224	1.18×10^{12}
60	204	4.00×10^{10}	217	2.42×10^{11}
65	205	3.65×10^{10}	213	6.71×10^{10}
70	207	3.93×10^{10}	211	3.65×10^{10}

และจากตารางที่ 4.9 แสดงค่า E และ k_0 ของซีลื้อยและกะลาปาล์มที่ร้อยละการเปลี่ยนแปลง
 เปลี่ยนต่างๆ พบว่าซีลื้อยมีค่า E และค่า k_0 น้อยกว่า กะลาปาล์ม แสดงว่าชีวมวลที่มีปริมาณ
 ลิกนินต่ำ (ซีลื้อย) จะมีค่า E และ k_0 น้อยกว่าชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินสูง (กะลาปาล์ม) ดังนั้น
 ซีลื้อยหรือชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินต่ำมีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า ใช้พลังงานในการ
 สลายตัวน้อยกว่า กะลาปาล์มหรือชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินสูง แต่เมื่อนำค่า E และ k_0 ไปคำนวณ
 หาค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี พบว่าซีลื้อยกับกะลาปาล์มมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน
 ซึ่งอาจมีผลของแร่ธาตุในชีวมวลด้วย ดังนั้นการนำองค์ประกอบทางเคมีอย่างเดียวนำมาพิจารณาถึง
 อัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นจึงยังไม่เพียงพอ อาจต้องคำนึงถึงผลของแร่ธาตุด้วย

4.8 การสลายตัวทางความร้อนในกระบวนการเผาไหม้

ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนในกระบวนการเผาไหม้ของชีวมวล 7 ชนิดและองค์
 ประกอบหลักทางเคมี ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ด้วยเทคนิค TGA โดยการทดลอง
 เริ่มต้นจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิสุดท้ายคือ 1088 เคลวิน ขนาดของอนุภาค 250 ไมโครเมตร
 อัตราการไหลของแก๊สออกซิเจน 50 มิลลิลิตรต่อนาที ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 เคลวินต่อ
 นาที ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.13 และ 4.14

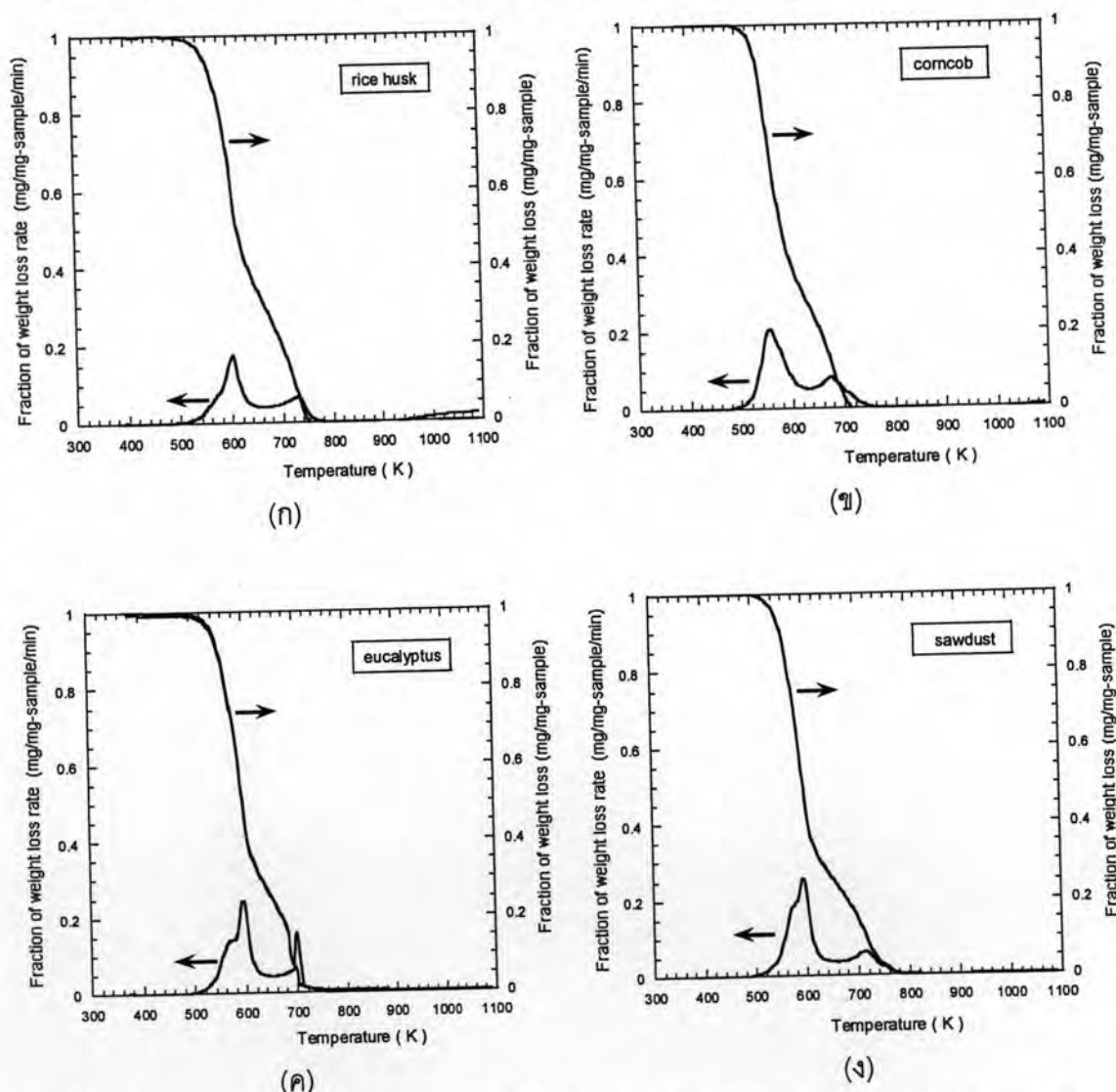
4.8.1 การสลายตัวทางความร้อนขององค์ประกอบหลักทางเคมีในกระบวนการเผาไหม้



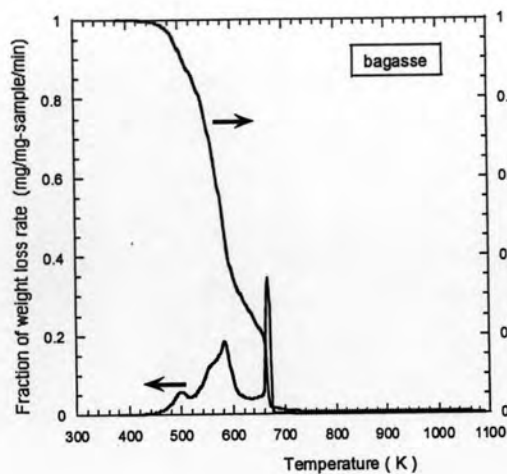
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก และอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของ
 เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลสและลิกนินในกระบวนการเผาไหม้

จากรูปที่ 4.13 แสดงการสลายตัวทางความร้อนขององค์ประกอบทางเคมีทั้งสามในกระบวนการเผาไหม้ พบว่า เฮมิเซลลูโลสสลายตัวเร็วกว่าเซลลูโลสและลิกนิน ตามลำดับ เช่นเดียวกับไพโรไลซิส แต่ในกระบวนการเผาไหม้จะเห็นพีค DTG อย่างเด่นชัดสองพีคต่างจากกระบวนการไพโรไลซิสที่มีพีคเดียว โดยพีคใหม่ในกระบวนการเผาไหม้จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงๆ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ของชาร์ ทำให้ไม่เหลือปริมาณชาร์เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา โดยเฉพาะลิกนิน ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักที่ทำให้เกิดปริมาณชาร์มาจากไพโรไลซิส ดังนั้นพีคใหม่ที่เกิดขึ้นของลิกนินจึงมีอัตราการสลายตัวได้มากกว่าเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส ตามลำดับ สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Orfao et al., 1999)

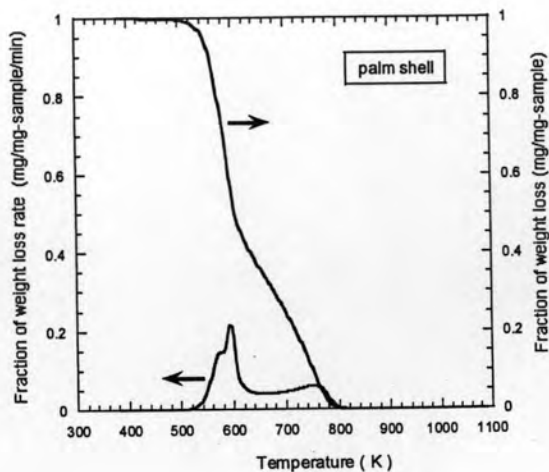
4.8.2 การสลายตัวทางความร้อนของชีวมวล 7 ชนิดในกระบวนการเผาไหม้



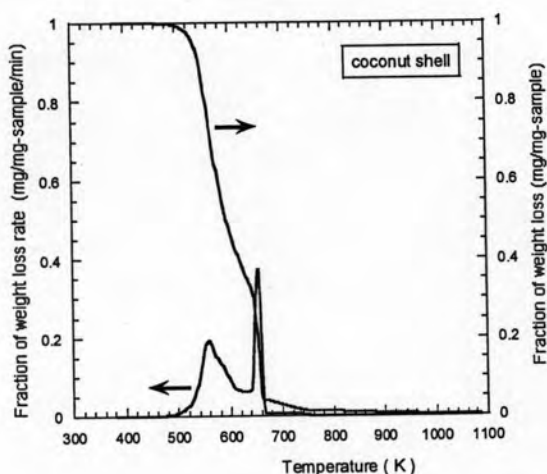
รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก และอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของชีวมวล 7 ชนิดในกระบวนการเผาไหม้ ได้แก่ (ก) ช้างข้าวโพด (ข) แกลบ (ค) ยูคารลิปตัส (ง) ชี้อ้อย



(จ)



(ข)



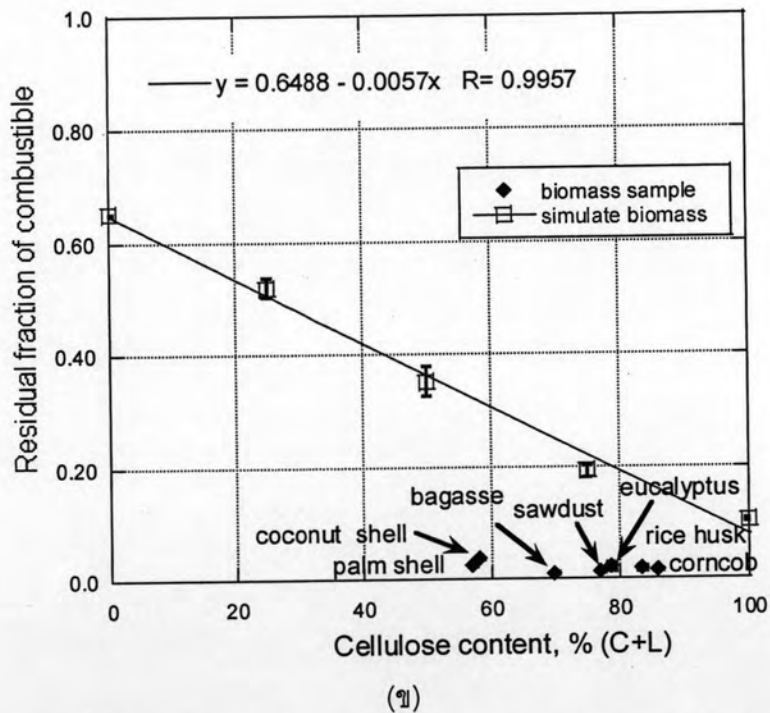
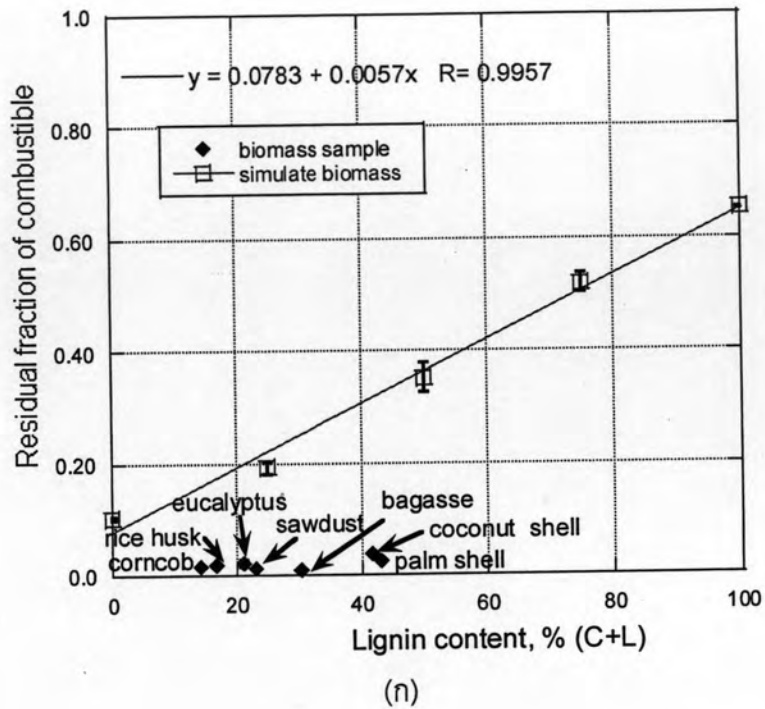
(ค)

รูปที่ 4.14 (ต่อ) ความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก และอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของชีวมวล 7 ชนิดในกระบวนการเผาไหม้ ได้แก่ (จ) ชานอ้อย (ข) กะลาปาล์ม (ค) กะลามะพร้าว

รูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียน้ำหนัก และอัตราการสูญเสียน้ำหนักกับอุณหภูมิของชีวมวล 7 ชนิดในกระบวนการเผาไหม้ พบว่าพีค DTG ที่ช่วงอุณหภูมิ 500-620 เคลวิน มีการสลายตัวของสองพีคแยกจากกันไม่สมบูรณ์ ซึ่งเป็นช่วงการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส ตามลำดับ ต่อมาเกิดการเลื่อนของอุณหภูมิเป็นช่วงกว้างและมีการสลายตัวของชาร์เกิดเป็นพีคที่สอง โดยเฉพาะชีวมวลที่มีปริมาณลิกนินสูงๆ ความสูงของพีคในช่วงนี้ในภาวะไพโรไลซิสจะเห็นพีคไม่เด่นชัดเท่ากับในกระบวนการเผาไหม้เนื่องจากการบดบัง reactivity ของเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลส

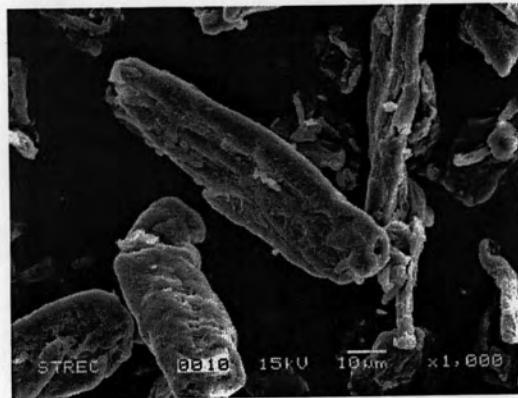
4.9 การสร้างความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณขององค์ประกอบทางเคมีกับน้ำหนักที่เหลือ (residual fraction) จากกระบวนการเผาไหม้

จากการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณองค์ประกอบทางเคมีแต่ละคู่ได้แก่ เซลลูโลส ต่อลิกนิน เซลลูโลสต่อเฮมิเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสต่อลิกนินในชีวมวลทั้ง 7 ชนิดและชีวมวลสังเคราะห์กับค่าน้ำหนักที่เหลือจากกระบวนการเผาไหม้ พบว่าองค์ประกอบทางเคมีทั้งในชีวมวล 7 ชนิดและชีวมวลสังเคราะห์ ไม่มีความสัมพันธ์กับค่าน้ำหนักที่เหลือจากกระบวนการเผาไหม้ แต่สำหรับกรณีองค์ประกอบทางเคมีที่เป็นเซลลูโลสกับลิกนิน (รูปที่ 4.15) ในชีวมวลสังเคราะห์นั้นมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับค่าน้ำหนักที่เหลือ แต่ชีวมวลสังเคราะห์มีค่าน้ำหนักที่เหลือต่างจากชีวมวล ทั้ง 7 ชนิด อย่างเห็นได้ชัด ดังนั้นจึงไม่อาจสร้างความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบทางเคมีกับค่าน้ำหนักที่เหลือจากกระบวนการเผาไหม้ได้ โดยตัวอย่างชีวมวลทั้ง 7 ชนิด จะมีค่าน้ำหนักที่เหลือน้อยกว่า หรือมีร้อยละการเปลี่ยนแปลง (conversion) สูงกว่าชีวมวลสังเคราะห์มากที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากความแตกต่างกันในลักษณะโครงสร้างของชาร์จากไพโรไลซิส จึงได้มีการศึกษาลักษณะพื้นผิวของชาร์โดยการวิเคราะห์ด้วย SEM ในหัวข้อถัดไป

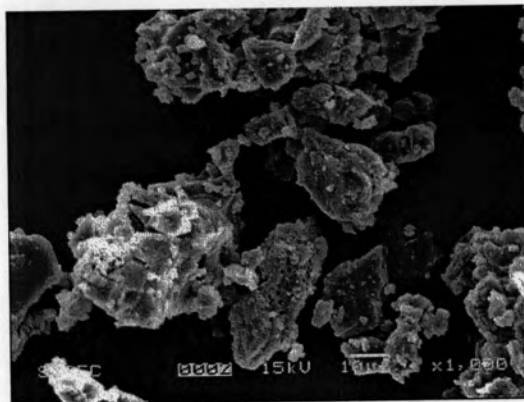


รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าน้ำหนักที่เหลือกับปริมาณขององค์ประกอบผลสมระหว่าง เซลลูโลสกับลิกนินในกระบวนการเผาไหม้ (n) Lignin (C+L) (ข) Cellulose (C+L)

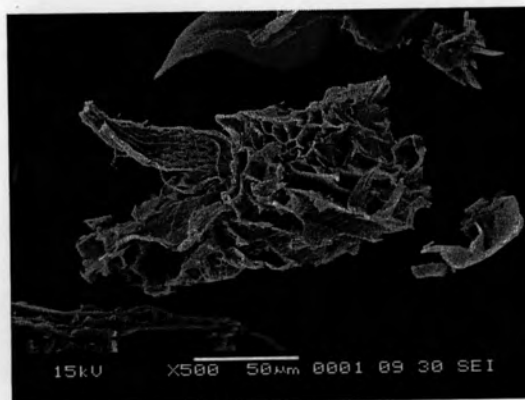
4.10 ผลของลักษณะโครงสร้างซาร์ตต่อพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนในกระบวนการเผาไหม้



(ก)

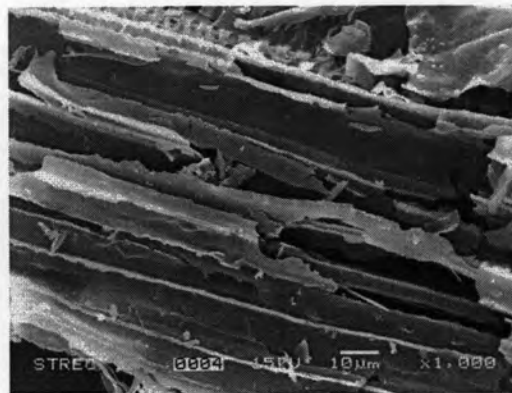


(ข)

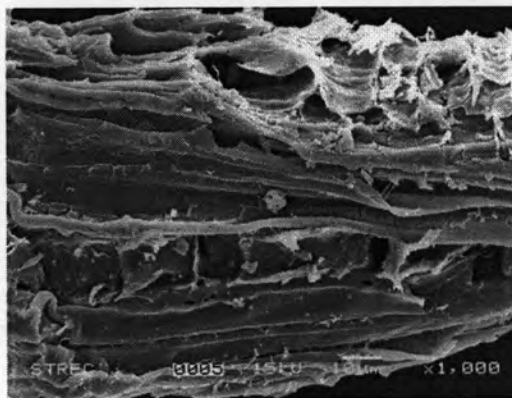


(ค)

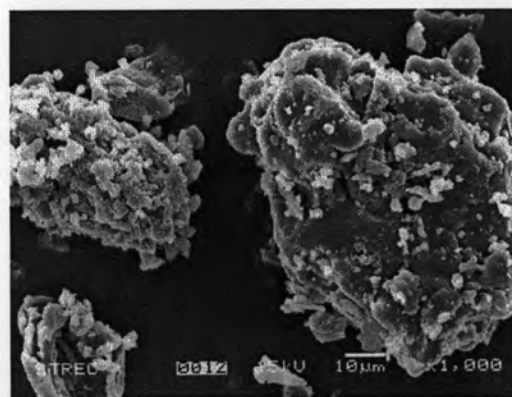
รูปที่ 4.16 ลักษณะพื้นผิวขององค์ประกอบทางเคมีและตัวอย่างชีวมวลก่อนไพโรไลซิส
(ก) เซลลูโลส (ข) ลิกนิน (ค) ชานอ้อย



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.17 ลักษณะพื้นผิวของขององค์ประกอบทางเคมีและตัวอย่างชีวมวลหลังไพโรไลซิส
 (ก) ชานอ้อย (ข) ชี้อ้อย (ค) ชีวมวลสังเคราะห์ (เซลลูโลส:ลิกนิน = 1:3)

ลักษณะโครงสร้างของซีวมวล 7 ชนิดและซีวมวลสังเคราะห์ก่อนและหลังการให้ความร้อน ด้วยกระบวนการไพโรไลซิสและกระบวนการเผาไหม้ สามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) รูปที่ 4.16 แสดงลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างซีวมวล เช่น ชานอ้อย เซลลูโลส และลิกนิน ก่อนการไพโรไลซิส พบว่า ชานอ้อยมีโครงสร้างเป็นรูพรุนคล้ายกับโครงสร้างของเซลลูโลส แต่ลิกนินมีโครงสร้างเป็นก้อนไม่เรียบ ซึ่งจากลักษณะดังกล่าวทำให้ชานอ้อยและเซลลูโลสง่ายต่อการสลายตัวด้วยความร้อนเมื่อเทียบกับลิกนิน

รูปที่ 4.17 แสดงลักษณะพื้นผิวของชานอ้อย ชี้อ้อย และซีวมวลสังเคราะห์หลังกระบวนการไพโรไลซิส พบว่ารูปที่ 4.17 (ก) และ (ข) ลักษณะพื้นผิวของซีวมวลยังคงมีลักษณะเป็นรูพรุน ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ ออกซิเจนจึงสามารถแพร่เข้าไปในอนุภาคได้ง่าย ขณะที่ซีวมวลสังเคราะห์ รูปที่ 4.17 (ค) เซลลูโลสและลิกนินเกิดปฏิกิริยาต่อกันเอง ซึ่งลิกนินสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ยาก รูปร่างของลิกนินหลังจากการให้ความร้อนจึงมีลักษณะเป็นก้อน มีความพรุนน้อย ซึ่งเป็นเหตุผลหนึ่งที่บ่งบอกว่าปฏิกิริยาของซีวมวลสังเคราะห์ในกระบวนการเผาไหม้แตกต่างจากซีวมวลโดยธรรมชาติ ดังนั้นลักษณะโครงสร้างของชาร์จากการไพโรไลซิส จึงมีความสัมพันธ์อย่างมากกับกระบวนการเผาไหม้ของซีวมวล ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Gani and Naruse, 2007)