

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ถ่านหิน (Coal)

ถ่านหิน (coal) เป็นเชื้อเพลิงได้พิภพ ชนิดหนึ่งประกอบด้วยสารอินทรีย์เป็นส่วนใหญ่ มีสารอนินทรีย์ปะปนอยู่เพียงเล็กน้อย เชื่อว่าถ่านหินมีต้นกำเนิดจากส่วนประกอบของพืชที่เกิดการเน่าเปื่อยทับถมของซากพืชซึ่งอาจสะสมกันอยู่ชายฝั่งทะเล บริเวณน้ำกร่อย น้ำจืด หรือแผ่นดินที่ขึ้นและในขณะเดียวกันเกิดการกร่อนของดินตกตะกอนลงทับถมกับซากพืชทำให้เกิดการเน่าเปื่อยผุพังกลายเป็นถ่านพีต ก่อนแล้วจึงเปลี่ยนแปลงต่อไปภายใต้ภาวะความดันและอุณหภูมิสูงเป็นเวลาหลายสิบล้านปี เนื่องจากการปิดทับด้วยโคลนและตะกอนตลอดจนการเคลื่อนทับของชั้นหิน ซึ่งทำให้เนื้อถ่านหินแน่นแข็งขึ้น สูญเสียน้ำ ออกซิเจน และไฮโดรเจนมากขึ้น มีปริมาณคาร์บอนเป็นองค์ประกอบสูงขึ้นตามลำดับ ดังนี้ ลิกไนต์ (lignite) ซับบิทูมินัส (sub bituminous) บิทูมินัส (bituminous) ไปจนถึงแอนทราไซต์ (anthracite) ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของถ่านหินศักดิ์ต่าง ๆ

(Probstein and Hick, 1982)

Material	Mass Percent		
	Carbon	Hydrogen	Oxygen
Wood (cellulose)*	44	6	50
Peat*	59	6	35
Lignite	71	5	24
Subbituminous coal	74	5	21
Bituminous coal	84	5	11
Anthracite	94	3	3
Graphite*	100	-	-

\* Not a coal.

โดยในช่วงแรกเกิดเป็นพีต (peat) มีอายุประมาณ 20 ล้านปี ยังไม่ถือว่าเป็นถ่านหิน ต่อมาเป็นถ่านหินอ่อน (soft coal) ได้แก่ ถ่านหินสีน้ำตาล (brown coal) และถ่านลิกไนต์ (lignite) แล้วกลายเป็นถ่านหินแข็ง (hard coal) ซึ่งได้แก่ถ่านหินกลุ่มบิทูมินัส และ แอนทราไซต์ ซึ่งมีอายุมากที่สุดประมาณ 250 ล้านปี

องค์ประกอบที่สำคัญของถ่านหินได้แก่ ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว องค์ประกอบดังกล่าวได้จากการวิเคราะห์แบบประมาณ (proximate Analysis)

ความชื้น (moisture) พบว่าถ่านหินอายุน้อยที่สุดจะมีความชื้นอยู่มาก เมื่ออายุมากขึ้น แรงดันต่าง ๆ บนผิวโลกที่กดทับลงบนแนวถ่านหิน ทำให้ความชื้นน้อยลง ความชื้นในถ่านหินมี 2 ลักษณะ คือ

- ความชื้นที่ติดแน่นอยู่ในเนื้อถ่านหิน (inherent moisture) เกิดจากคุณสมบัติของถ่านหิน การดูดความชื้นเข้าไปในเนื้อถ่านหินเป็นปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอายุของถ่านหิน อุณหภูมิ และความชื้น ณ แหล่งกำเนิด
- ความชื้นอิสระ (free or occidental moisture) เป็นความชื้นที่ถ่านหินดูดไว้ที่ผิว ซึ่งจะสูญเสียไปเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ

สารระเหยได้ (volatile matter) เกิดจากเมื่อถ่านหินได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศในช่วงเวลาและอุณหภูมิที่กำหนด องค์ประกอบของถ่านหินที่สลายตัวง่ายจะระเหยออกมา แล้วสลายตัวเป็น 3 องค์ประกอบสำคัญ คือ แก๊ส น้ำมันทาร์ และของเหลวใสที่มีแอมโมเนีย (ammonia liquor) และน้ำจากการแตกตัวของโมเลกุลที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (hydrate) ซึ่งไม่ใช่ความชื้นอิสระ

สารระเหยนี้มีความสำคัญมากในการวิเคราะห์ถ่านหิน เพราะส่วนประกอบของสารระเหยได้แตกต่างกันตามศักดิ์ของถ่านหิน โดยลดลงเมื่อถ่านหินมีศักดิ์สูงขึ้น

เถ้า (ash) คือ ส่วนที่เหลือของสารอนินทรีย์ภายหลังจากการเผาไหม้

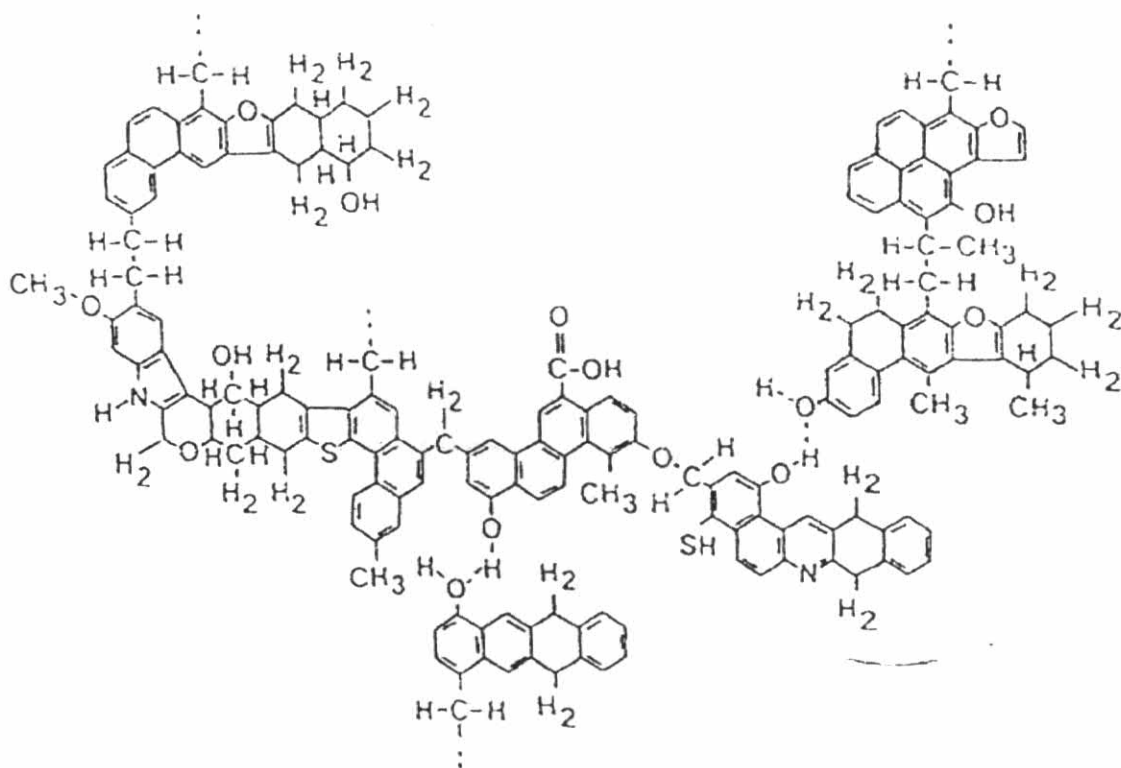
คาร์บอนคงตัว (fixed carbon) เป็นของแข็งที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ที่เหลืออยู่ในถ่านหิน ประมาณได้จากร้อยละที่เหลือจากการวิเคราะห์แบบประมาณ เมื่อหักค่าความชื้น สารระเหย และเถ้า ถ่านหินที่มีศักดิ์สูงจะมีคาร์บอนคงตัวสูงด้วย เนื่องจากปริมาณความชื้นและสารระเหยต่ำ

โครงสร้างทางเคมีหรือสูตรโมเลกุลในด้านหินยังไม่เป็นที่แน่ชัด แต่นักวิทยาศาสตร์เสนอสมมติฐานว่า ด้านหินประกอบด้วยโมเลกุลของวงแหวนอะโรมาติก (aromatic) และไฮโดรเจนอะโรมาติก (hydroaromatic) ที่เชื่อมกันด้วยโมเลกุลอะลิฟาติก (aliphatic) ภายในโมเลกุลยังประกอบด้วยอะตอมของธาตุออกซิเจน ไนโตรเจน กำมะถัน และหมู่ฟังก์ชัน (function group) ต่าง ๆ รวมอยู่ด้วย

โครงสร้างโมเลกุลของด้านหินแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ตามสมบัติทางเคมี คือ ส่วนโครงสร้างอินทรีย์ และส่วนที่เป็นสารประกอบแร่ธาตุ

### - โครงสร้างอินทรีย์

โครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ จะเชื่อมโยงกันด้วยพันธะเคมีเป็น crosslinked polymer และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างพอลิเมอร์ (polymer chain) ที่พบในด้านหิน การวัดความสามารถของการเป็นผลึก (crystallinity) ของด้านหินโดยใช้ X-ray Scattering technique พบว่าเมื่อลำดับคึกย์ด้านหินสูงขึ้น aromatic ring จะเชื่อมกันมากขึ้นและผลึกมีลักษณะคล้ายกราไฟต์ แสดงดังรูป 2.1



รูปที่ 2.1 ลักษณะทางโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลด้านหิน (Speight J.G., 1994)

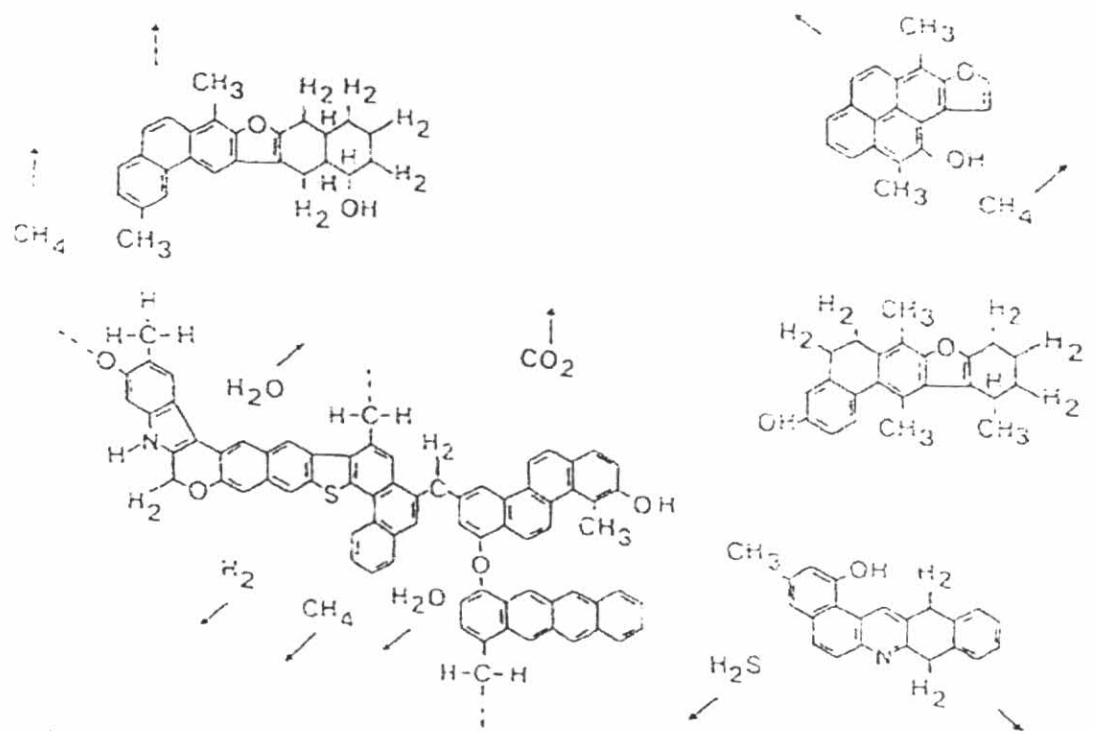
### -สารประกอบแร่ธาตุ

ซิลิกอน (silicon) เป็นธาตุที่พบมากที่สุด นอกจากนี้ยังมีอลูมิเนียม (aluminium) เหล็ก (iron) แคลเซียม (calcium) แมกนีเซียม (magnesium) โซเดียม (sodium) และโพแทสเซียม (potassium) ธาตุเหล่านี้รวมตัวกันเป็นสารประกอบหรือรวมตัวกับอะตอมของธาตุอื่น ๆ ให้สารประกอบต่าง ๆ มากมาย ซึ่งสามารถจัดแบ่งเป็น 5 กลุ่ม ได้แก่

- กลุ่มอลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) หรือดินเหนียว (clay) จัดเป็นกลุ่มแร่ธาตุที่มีมากที่สุดในด้านหิน ได้แก่ เคโอลิไนต์ (kaolinite) อิลไลต์ (illite) เป็นต้น

- กลุ่มซัลไฟด์ (sulfide) ได้แก่ ไพไรต์ (pyrite) มาร์คาร์ไซต์ (marcasite)
- กลุ่มคาร์บอเนต (carbonates) ได้แก่ โดโลไมต์ (dolomite) แคลไซต์ (calcite) และ แองเกอร์ไรต์ (ankerite)
- กลุ่มซัลเฟต (sulfate) เป็นแร่ธาตุที่พบหลังจากการออกซิไดซ์ (oxidize) ของไพไรต์
- กลุ่มซิลิกา (silica) ได้แก่ ควอตซ์ (quartz) เป็นต้น

เมื่อโมเลกุลของถ่านหินได้รับความร้อนจะเกิดการสลายตัว วงแหวนไฮโดรอะโรมาติกและแกนอะลิฟาติกซึ่งแตกตัวออกง่ายที่สุด ทำให้กลุ่มโมเลกุลวงแหวนอะโรมาติกแตกออกเป็นโมเลกุลขนาดเล็กลง ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างกลุ่มโมเลกุลจากการสลายตัวของถ่านหินเมื่อได้รับความร้อน

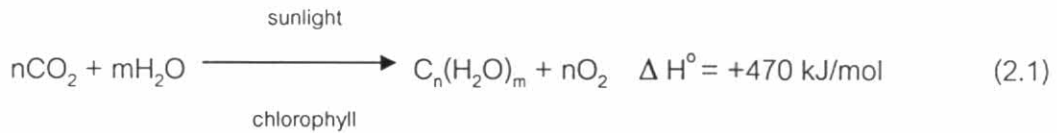
(Speight J.G., 1994)

กลุ่มโมเลกุลย่อยเหล่านี้ คือ น้ำมันทาร์(tar)ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งโครงสร้างวงแหวนและโครงสร้างอะโรมาติกไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนักแต่มีการแตกหักของกลุ่มที่เกาะอยู่กับวงแหวน และโครงสร้างที่เป็นอะลิฟาติก ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากการสลายตัวของกลุ่มคาร์บอกซิล (Carboxyl)  $R_2-C=O$  น้ำจากกลุ่มไฮดรอกซิล  $R-OH$  แก๊สมีเทนจากกลุ่มอะลิฟาติก  $CH_2-CH_2$  ไฮโดรเจนซัลไฟด์จากกลุ่มซัลไฟด์  $R-S-R$  และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากกลุ่มอีเทอร์  $R-O-R$  นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติกในน้ำมันทาร์จะแตกตัวและจัดเรียงตัวใหม่ ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจน  $H_2$  แก๊สคาร์บอนไดซัลไฟด์  $CS_2$  จากวงแหวนไทโอเฟน แก๊สไฮโดรเจนไซยาไนด์  $HCN$  จากวงแหวนที่มีไนโตรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จากกลุ่มอีเทอร์ที่เกาะตัวกันแน่น ในขณะเดียวกันจะได้ของแข็งที่เหลืออยู่เรียกว่า ถ่านชาร์ ก็จะกลายเป็นกราไฟต์มากขึ้น

การใช้ประโยชน์จากถ่านหินโดยตรงอาจทำได้โดยการใช้เป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้ให้พลังงานความร้อน แต่เนื่องจากถ่านหินที่พบในประเทศไทยส่วนใหญ่เป็นถ่านหินคุณภาพต่ำ ให้ค่าความร้อนน้อย และยังมีแร่ธาตุเจือปนในปริมาณสูง ซึ่งเมื่อเกิดการเผาไหม้แล้วจะก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และไม่สะดวกแก่การใช้เชื้อเพลิงเหลวและแก๊ส ดังนั้นจึงมีการพัฒนาวิธีการแปรรูปถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดและสะดวกกับการใช้งาน

## 2.2 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวล คือสารอินทรีย์ที่เป็นแหล่งกักเก็บพลังงานจากธรรมชาติและสามารถนำมาใช้เป็นพลังงานได้ เช่น เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร หรือกากจากกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม การเกษตร เช่น แกลบ ชานอ้อย ชังข้าวโพด เป็นต้น ชีวมวลเป็นแหล่งพลังงานประเภทหนึ่งคือพลังงานทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจน ที่ประกอบกันเป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ถูกออกซิไดซ์ได้สะสมอยู่ภายใน แหล่งกำเนิดของคาร์บอนและไฮโดรเจนมาจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ การสังเคราะห์แสงของพืชจะเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำไปเป็นสารอินทรีย์ต่าง ๆ ที่สามารถเผาไหม้ได้ องค์ประกอบที่จำเป็นสำหรับกระบวนการนี้ คือ คลอโรฟิลล์ และแสงอาทิตย์ โดยคลอโรฟิลล์ที่มีอยู่ในพืชสีเขียวจะดูดซับพลังงานแสงอาทิตย์เพื่อทำให้เกิดการสังเคราะห์แสงขึ้น ปฏิกริยาทางเคมีต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องแสดงได้ดังสมการที่ 2.1 (Probstein and Hicks, 1982)



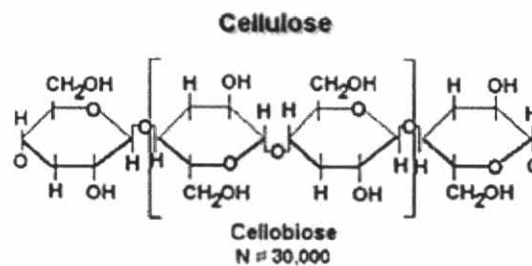
$\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  แสดงถึงสารประกอบอินทรีย์จำพวกคาร์โบไฮเดรตและสารอื่น ๆ ที่สังเคราะห์ขึ้นจากปฏิกิริยา คาร์โบไฮเดรตประมาณหนึ่งในสี่จากการสังเคราะห์แสงจะถูกออกซิไดซ์ต่อด้วยกระบวนการผันกลับได้ของการหายใจในพืชเพื่อให้พลังงานสำหรับการเจริญเติบโต โดยส่วนที่เหลือจะสะสมไว้

### 2.2.1 ส่วนประกอบสำคัญของชีวมวล

ส่วนประกอบที่สำคัญของชีวมวลคือ เซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) ซึ่งโครงสร้างส่วนใหญ่จะประกอบด้วยน้ำตาลและพอลิเมอร์ของน้ำตาลซึ่งเรียกว่า พอลิแซคคาไรด์ (Polysaccharides)

#### -เซลลูโลส

เซลลูโลสคือเส้นใยของพอลิแซคคาไรด์ที่เป็นส่วนประกอบหลักในผนังเซลล์ของพืช และเป็นสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติมากที่สุด เซลลูโลสเป็นส่วนประกอบหลักในไม้ปอ และฟาง คุณสมบัติทางเคมีที่สำคัญของเซลลูโลสคือเป็นตัวที่ไม่ละลายและไม่ทำปฏิกิริยา โดยเฉพาะไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) โครงสร้างของเซลลูโลสแสดงดังรูปที่ 2.3



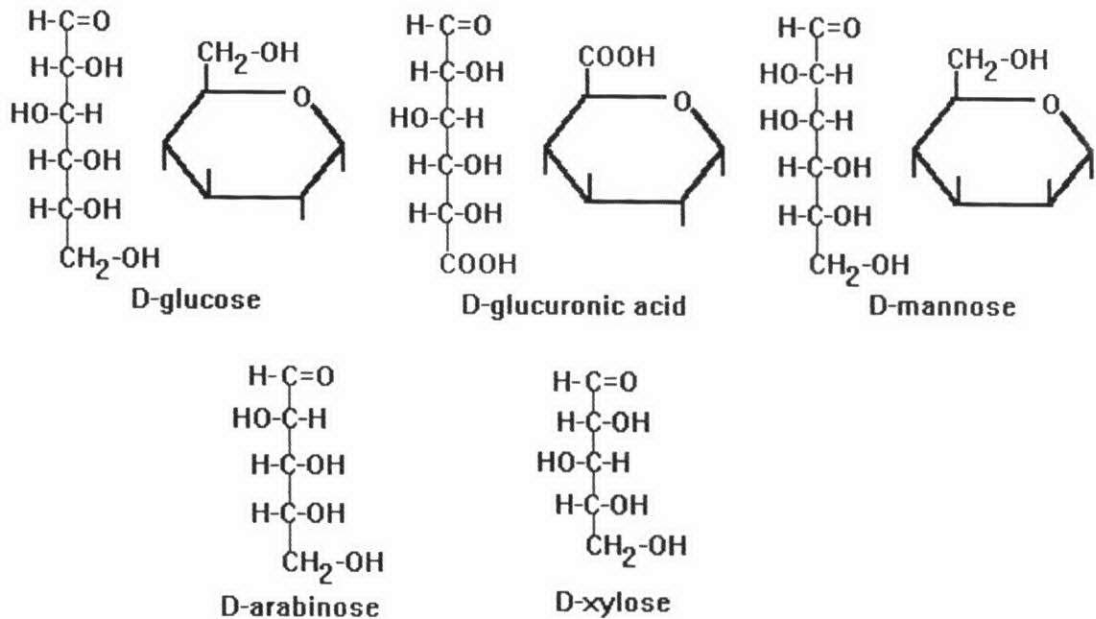
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของเซลลูโลส

(ที่มา <http://woodscience.oregonstate.edu/research.php>)

#### -เฮมิเซลลูโลส

เฮมิเซลลูโลสเป็นพอลิแซคคาไรด์ที่เกิดขึ้นร่วมกับพวกเซลลูโลส แต่จะอยู่ในรูปอสังฐานที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวของอะตอมทางเคมีต่างกับพวกเซลลูโลส และมีมวลต่ำกว่ามาก เซลลูโลสส่วนใหญ่จะเกิดจากน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว พวกดี-กลูโคส ส่วนเฮมิเซลลูโลสมักจะ

ประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวต่างชนิดหลาย ๆ ตัวมาต่อกันเป็นกลุ่มดังรูปที่ 2.4 ซึ่งจะเห็นได้ว่าโครงสร้างส่วนใหญ่จะคล้ายกับพวกเซลลูโลส ยกเว้นพวกพอลิเมอร์ของเฮมิเซลลูโลสที่ประกอบด้วยหน่วยย่อย 50-200 หน่วย และต่อกันแบบกิ่งก้านสาขามากกว่าแบบเส้นตรง

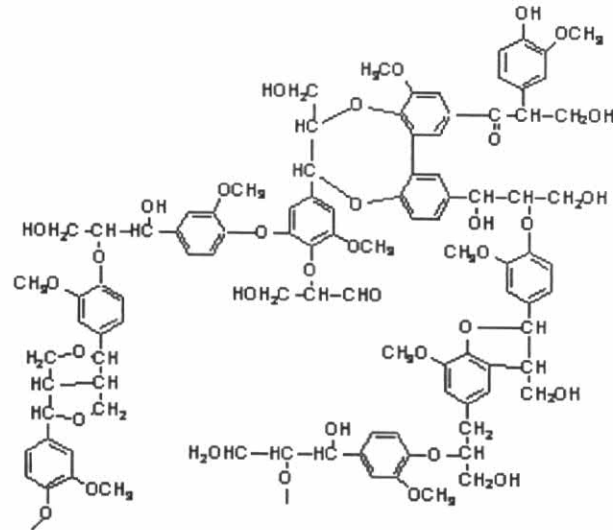


รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส

(ที่มา [www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/FUNDAMNT/hemicel.htm](http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/FUNDAMNT/hemicel.htm))

#### -ลิกนิน

ลิกนินเป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งในพืช ประกอบด้วยโครงสร้างอะโรแมติกของหน่วยฟีนิลโพรเพนที่เชื่อมต่อกันด้วยคาร์บอนสายตรง (aliphatic chain) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งจะเห็นว่าลิกนินมีคุณลักษณะที่เหมาะสมในการเป็นผนังเซลล์ของพืชที่เป็นเสมือนกาวยึดและเพิ่มความแข็งแรงของเซลล์พืช นอกจากนี้ลิกนินยังอยู่ในรูปอสัณฐานเช่นเดียวกับพวกเฮมิเซลลูโลส



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของลิกนิน (Antal, 1982)

### องค์ประกอบของชีวมวล

องค์ประกอบของชีวมวลหรือสสารทั่วไป แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลักคือ

- ความชื้น (Moisture)

ความชื้นหมายถึงปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลผลิตทางการเกษตร ถ้าต้องการแปรรูปชีวมวลเป็นพลังงานโดยการเผาไหม้ ชีวมวลควรมีความชื้นไม่เกินร้อยละ 50

- ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance)

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

- ขี้เถ้า (Ash)

ขี้เถ้าคือส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีขี้เถ้าประมาณร้อยละ 1-3 ยกเว้นแกลบและฟางข้าวจะมีสัดส่วนขี้เถ้าประมาณร้อยละ 10-20 ซึ่งจะมีปัญหาการเผาไหม้และกำจัดพอสมควร



## 2.3 การแปรรูปเชื้อเพลิง

การแปรรูปเชื้อเพลิงมีความสำคัญในด้านการนำเชื้อเพลิงไปใช้งานเพื่อให้เกิดความเหมาะสมและคุ้มค่าในทางเศรษฐศาสตร์ดังนั้นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงจึงมีความสำคัญโดยกระบวนการแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงรูปแบบต่าง ๆ ได้ดังนี้

- กระบวนการทำให้เป็นเชื้อเพลิงแข็ง เป็นกระบวนการซึ่งได้ผลิตภัณฑ์ คือ ถ่านโค้ก (Coke) และผลผลิตพลอยได้ คือ แก๊สเชื้อเพลิงและของเหลวจากรีทอร์ท

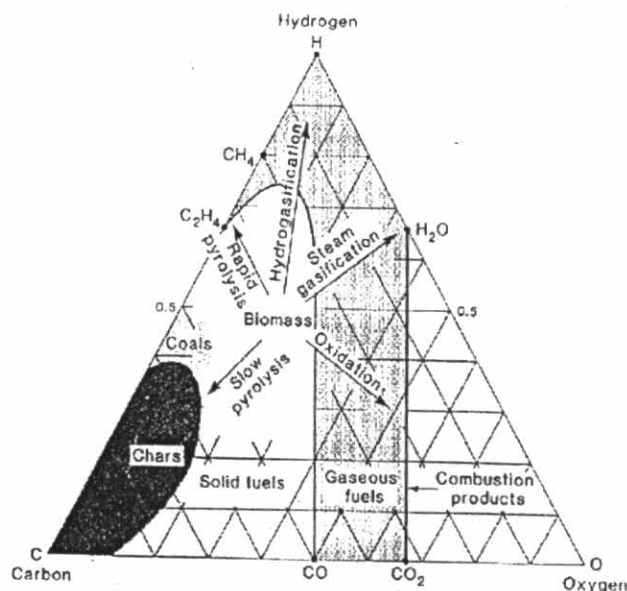
- กระบวนการทำให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว เป็นการผลิตเชื้อเพลิงเหลวเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันปิโตรเลียม โดยการทำให้องค์ประกอบของเชื้อเพลิงละลายลงในตัวทำละลายแล้วเติมไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง และต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เข้าร่วมด้วย ซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องใช้เทคโนโลยีสูงและจัดได้ว่าก้าวหน้าที่สุด

- กระบวนการทำให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิง เป็นกระบวนการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง โดยทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงบางส่วน กับอากาศและออกซิเจนและหรือไอน้ำ

### การแปรรูปชีวมวล

เมื่อพิจารณาถึงคุณสมบัติของพวกชีวมวลจะเห็นได้ว่า ชีวมวลสามารถที่จะแปรรูปไปเป็นเชื้อเพลิงสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการต่าง ๆ ซึ่งอาจเป็นกระบวนการทางชีวภาพหรือกระบวนการทางเคมีความร้อน

การแปรรูปชีวมวลให้เป็นแหล่งพลังงานที่มีประสิทธิภาพ กระทำได้โดยใช้เทคโนโลยีการแปรรูปทางความร้อน (Thermal conversion technology) ซึ่งเป็นเทคโนโลยีที่คล้ายกับการแปรรูปถ่านหินเนื่องจากถ่านหินและชีวมวลถือเป็นเชื้อเพลิงในลักษณะที่เป็นของแข็ง แต่เนื่องจากสมบัติเบื้องต้นทางองค์ประกอบพื้นฐานที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ภาวะของกระบวนการรวมทั้งลักษณะปฏิกิริยาของกระบวนการแตกต่างกันไป เทคโนโลยีการแปรรูปทางความร้อนสำหรับชีวมวลสามารถแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการคือ ไพโรไลซิส (Pyrolysis) แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) และการเผาไหม้ (Combustion) โดยแผนภาพอธิบายกระบวนการเหล่านี้ไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ แสดงดังกราฟสามเหลี่ยมรูป 2.6



รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของชีวมวล (Probstien and Hick, 1982)

โดยในงานวิจัยนี้สนใจศึกษากระบวนการที่เปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงหรือที่เรียกว่ากระบวนการแก๊สซิเคชัน

### 2.3.1 ไพโรไลซิสถ่านหิน

ไพโรไลซิสถ่านหิน หรือกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) เกิดขึ้นเมื่อถ่านหินได้รับความร้อนในที่อับอากาศหรือออกซิเจนจะเกิดการก่อกำเนิดและสลายตัวเกิดแก๊ส น้ำมันทาร์ และถ่านชาร์ ช่วงแรกแก๊สและไอน้ำถูกปล่อยออกมาก่อนที่จะอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส แต่การสลายตัวจริง ๆ นั้น เกิดตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียสขึ้นไป การปลดปล่อยของสารระเหยเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และคงที่ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป

ระหว่างไพโรไลซิส ยังเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพด้วย ขณะที่สารระเหยออกมาจากพื้นผิวภายในของถ่านหิน โครงสร้างถ่านหินเกิดการเปลี่ยนแปลงกลายเป็นถ่านชาร์ที่มีความพรุนมากขึ้น ที่อุณหภูมิสูงขึ้นพื้นผิวนอกของถ่านหินเกิดการอ่อนและเยิ้มตัวมีลักษณะคล้ายพลาสติก อีกทั้งยังเกิดการพองตัวเนื่องจากสารระเหยปะทุออกมาอย่างรุนแรง แล้วกลับมารวมตัวกันใหม่กลายเป็นถ่านโค้ก

ขณะที่ถ่านหินได้รับความร้อน สารประกอบที่มีจุดเดือดต่ำเกิดการระเหยตัวและก่อกำเนิดตัวออกมาโดยไม่เกิดการแตกตัวของพันธะทางเคมี แต่โมเลกุลที่มีน้ำหนักสูงและโมเลกุลที่มีพันธะไขว้

(cross-linked) เกิดการแตกตัวของ C-O, C-S และ C-C พร้อมทั้งเกิดสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) สารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาที่เกิดจากการสลายตัวครั้งแรกจะตั้งไฮโดรเจนจากสารระหว่างปฏิกิริยาอื่น แล้วกลั่นตัวและเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกลายเป็นถ่านโค้ก ถ่านหินส่วนที่เหลือที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยากลายเป็นถ่านชาร์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวในขั้นแรกเกิดการสลายตัวต่อไปอีกที่อุณหภูมิสูง

เมื่อถ่านหินถูกไพโรไลซิสในบรรยากาศเฉื่อยที่ความดันบรรยากาศ ทารซึ่งเป็นของเหลวเกิดในระหว่างไพโรไลซิสเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) และถูกแก๊สฟายต่อก่อให้เกิดมีเทน ไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวก่อตัวจากโมเลกุลของถ่านหินที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อน เกิดออกไซด์ของคาร์บอนจากการสลายตัวของ carboxyl , carbonyl และ ethereal groups แก๊สไฮโดรคาร์บอนก่อตัวจากกลุ่มอัลคิลจากปฏิกิริยาอัลคิเลชัน (alkylation) ไฮโดรเจนเกิดจากดีไฮโดรจีเนชัน (dehydrogenation) ของวงแหวนแนฟทีนิก (naphthenic ring) และการสลายตัวของโครงสร้างอะโรมาติก นอกจากนี้ยังพบว่ามีเทนส่วนใหญ่เกิดในช่วงนี้ โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสกับเอมีน

โดยสรุปจะได้ว่าไพโรไลซิสมีขั้นตอนที่เป็นพื้นฐาน 3 ขั้นตอน คือ

ขั้นที่ 1 ที่อุณหภูมิมระหว่าง 100-300 องศาเซลเซียส สารระเหยได้ที่ออกมาปริมาณไม่มาก และแก๊สที่ได้ส่วนใหญ่เป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์

ขั้นที่ 2 ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300-500 องศาเซลเซียส ประมาณ 2 ใน 3 ของสารระเหยได้ทั้งหมดถูกปล่อยออกมา

ขั้นที่ 3 ที่อุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียส เกิดแก๊สที่ไม่ควบแน่น (noncondensable gases) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นแก๊สไฮโดรเจนจะทำให้เกิดเซกันดารีดีแก๊สซิฟิเคชัน (secondary degasification) ซึ่งจะมีผลต่อเนื่องกับการเปลี่ยนรูปเป็นถ่านชาร์

กระบวนการไพโรไลซิสสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท ตามอุณหภูมิที่ใช้ คือ

-ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature pyrolysis) ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ไม่เกิน 800 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่มีรูพรุนสูง มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง ค่อนข้างอ่อนและเปราะ เหมาะสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงทั่วไป แต่ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันทาร์ปริมาณมาก

-ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง (high temperature pyrolysis) ช่วงอุณหภูมิที่ใช้มากกว่า 800 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่มีลักษณะแข็งแต่เปราะและไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ใช้มากในกระบวนการถลุงเหล็ก ให้ผลิตภัณฑ์แก๊สปริมาณสูงมากและน้ำมันทาร์ปริมาณต่ำ

จากการสลายตัวของโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหิน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของเชื้อเพลิงแบบต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- แก๊สถ่านหิน (coal gas) ประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจน มีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นส่วนใหญ่และมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน ออกซิเจน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นแก๊สที่เผาไหม้ได้ นอกจากนี้ยังมีแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และแอมโมเนียซึ่งต้องกำจัดออกก่อนนำไปใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในกระบวนการต่าง ๆ
- น้ำมันทาร์ (tar) เป็นน้ำมันที่กลั่นตัวแยกออกจากแก๊สถ่านหิน เป็นของผสมที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดและสารอินทรีย์อื่น ๆ รวมถึงน้ำมันเบา (light oil) ซึ่งเรียกว่าน้ำมันเบนโซลิติบ (crude benzole) ประกอบด้วย เบนซิน โทลูอิน และ ไซลีน ส่วนที่เป็นน้ำมันหนัก (heavy oil) จะผ่านการกลั่นลำดับส่วนแยกเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ น้ำมันเตาและสารเคมีชนิดต่าง ๆ เช่น น้ำมันครีโโซท แนฟทาลิน แอนทราซีน ฟีนอล ไซลอล ไพริดีน เป็นต้น หรือใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีในอุตสาหกรรมต่าง ๆ อีกมาก ส่วนที่เหลือจากการกลั่นเรียกว่า พิทช์ (pitch) คุณค่าของน้ำมันทาร์ขึ้นกับกระบวนการผลิต เช่น ถ้าผลิตที่อุณหภูมิสูงจะกลั่นได้ผลิตภัณฑ์สำคัญคือ แนฟทาลินและแอนทราซีน ซึ่งสามารถแยกกันเป็นส่วนต่าง ๆ ที่เหมาะสมที่จะนำไปจำหน่ายได้ ส่วนการผลิตที่อุณหภูมิต่ำจะได้น้ำมันเบาและหนักเป็นของผสมอิมัลชัน (emulsion) ไม่เหมาะที่จะนำไปกลั่นแยกให้บริสุทธิ์ ทั้งนี้ขึ้นกับความต้องการของตลาด
- ถ่านชาร์ (char) เป็นของแข็งที่เหลือจากไพโรไลซิส มีคุณสมบัติและลักษณะแตกต่างกันออกไปตามชนิดของถ่านหินและระดับอุณหภูมิในขณะไพโรไลส์ เช่น ถ่านหินชนิดบิทูมินัสเป็นถ่านหินที่มีคุณสมบัติในการเยิ้มและพองตัวเกาะกันเป็นเค้ก (caking properties) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป จากคุณสมบัตินี้และการที่ไอระเหยของน้ำมัน และแก๊สดันออกสู่อากาศตลอดเวลา ทำให้ถ่านหินกลายเป็นถ่านโค้กที่มีรูพรุน มีปริมาณคาร์บอนสูง และมีความแข็งแรงสูง เรียกว่า ถ่านโค้กแข็ง การเกิดถ่านโค้กนี้จะสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิ 900-1200 องศาเซลเซียส ส่วนถ่านหินที่ไม่มีสมบัติในการเกาะตัวเป็นเค้กจะเกิดการระเหยและการสลายตัวของโครงสร้างโมเลกุลในช่วงอุณหภูมิสูง ให้แก๊สไฮโดรเจน ผลผลิตสุดท้ายไม่ใช่ถ่านโค้ก แต่เป็นเพียงถ่านชาร์ ผลผลิตจากไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับโครงสร้างและองค์ประกอบโมเลกุล และจะสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิ 500 – 900 องศาเซลเซียส ของแข็งที่ได้คือ ถ่านโค้กอ่อน หรือ ถ่านชาร์ หรือถ่านอบ ซึ่งนำมาใช้ผลิตถ่านไร้ควัน (smokeless fuel) ได้แก่ ถ่านหินที่มีค่ากักต่ำตั้งแต่ระดับบิทูมินัสจนถึงลิกไนต์ ถ่านไร้ควันนี้สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงใน

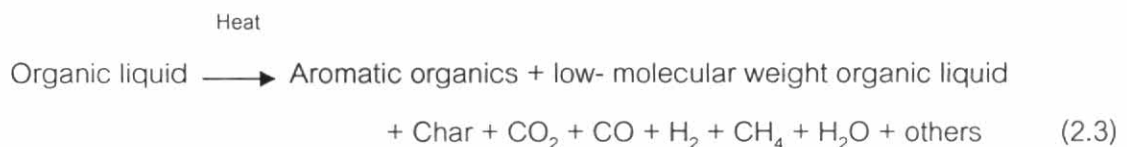
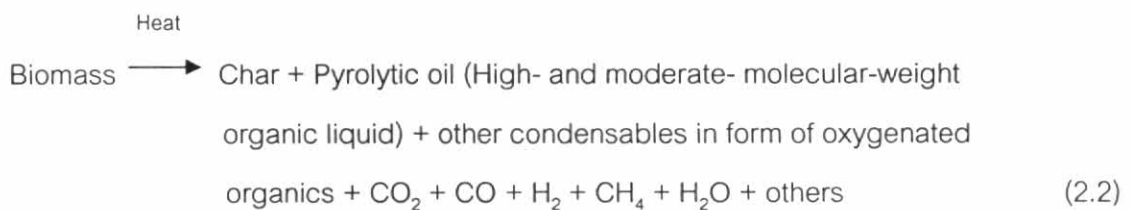
บ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กและปานกลางได้ดี เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะจากกลิ่นหรือควันจากสารระเหยในถ่านหิน และไม่มีสารประกอบพวกไฮโดรเจนและกำมะถัน และอาจนำมาผลิตเป็นถ่านโค้กเทียม (formcoke) หรือถ่านสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคการอัดก้อน (briquetting)

### 2.3.2 ไพโรไลซิสชีวมวล

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

ปฏิกิริยาไพโรไลซิสต้องการความร้อนทั้งทางตรงจากการออกซิเดชันเพียงบางส่วน หรือจากปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ และทางอ้อม (รีโทอร์ท) ซึ่งในปัจจุบันการสลายตัวทางความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนน้อย หรือในที่มีการถ่ายเทความร้อนให้เกิดการไพโรไลซิสโดยตรงจากการเผาไหม้บางส่วนของชาร์และแก๊ส เรียกได้ว่าเป็นกระบวนการไพโรไลซิส (Kohan and Barkordor, 1979)

เมื่อชีวมวลเกิดการสลายตัวทางความร้อนจะเกิดอนุกรมของปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้แก่แก๊สที่มีพลังงานปานกลาง น้ำมันที่มีองค์ประกอบซับซ้อน และชาร์ ซึ่งปฏิกิริยาของกระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลแสดงได้ดังสมการที่ 2.2 และ 2.3



การไพโรไลซิสแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ การไพโรไลซิสแบบช้าและแบบเร็ว การไพโรไลซิสแบบช้าจะเกิดสมดุลในบริเวณช่วงแคบ โดยอัตราการให้ความร้อนจะช้าพอ ที่จะทำให้เกิดความ

สมดุคตามอุณหภูมิ ในกรณีนี้ปริมาณและการกระจายของผลิตภัณฑ์จะขึ้นอยู่กับแนวของอุณหภูมิเดิม (Temperature history) ส่วนการไพโรไลซิสแบบรวดเร็วจะไม่คำนึงถึงปฏิกิริยาที่เกิดในช่วงการให้ความร้อน แต่การไพโรไลซิสจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ของช่วงอุณหภูมิสุดท้าย

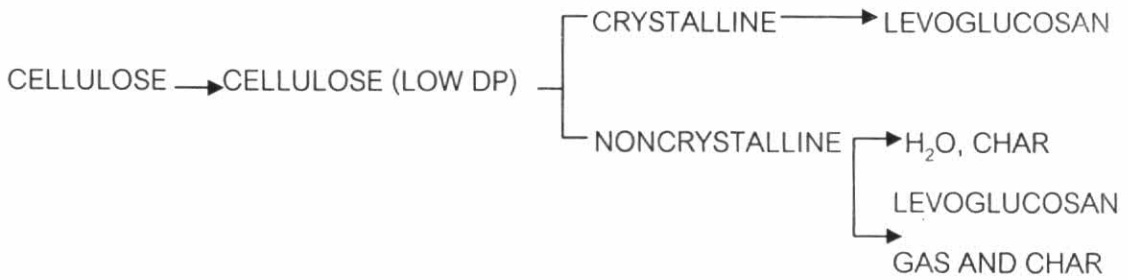
### กลไกการเกิดไพโรไลซิส

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

#### 1. เซลลูโลส (cellulose)

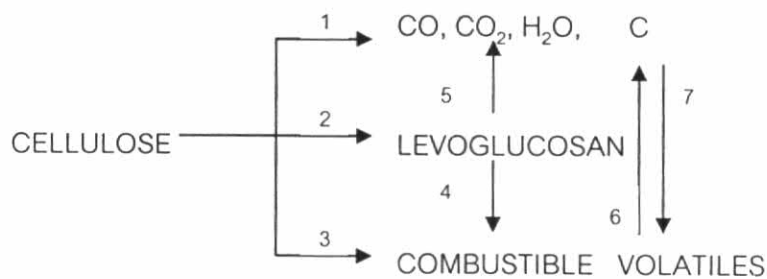
จากการศึกษาพบว่า กลไกของการเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงอุณหภูมิกว้าง ๆ คือ

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



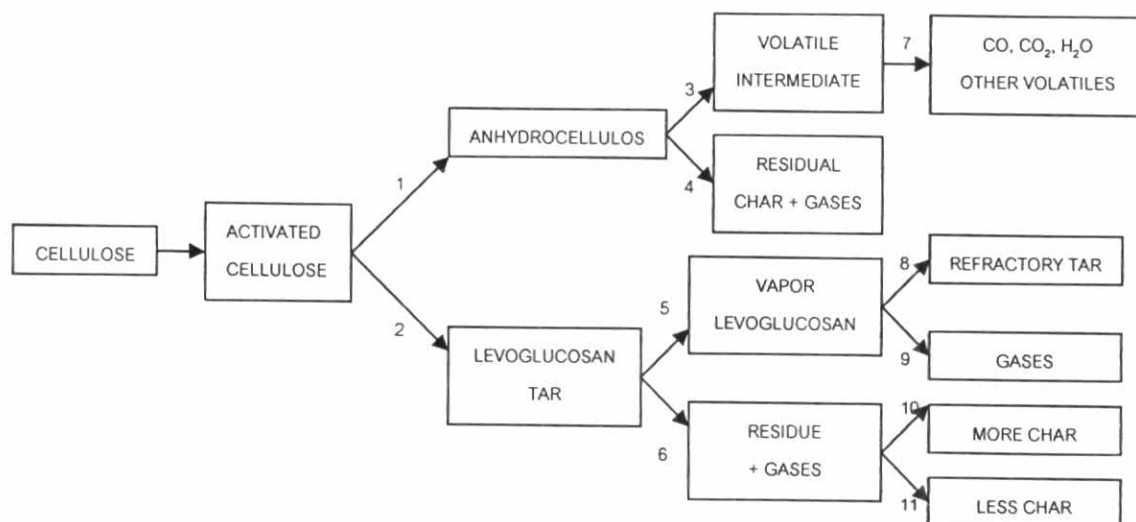
รูปที่ 2.7 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่อุณหภูมิต่ำ (Antal, 1982)

ช่วงอุณหภูมิปานกลาง (250-500 องศาเซลเซียส) จะเกิดการแตกตัวของเซลลูโลสอย่างรวดเร็วและสมบูรณ์ และเกิดการสลายตัวแข่งกันของปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันกับการไล่น้ำออก (dehydration) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ตามปฏิกิริยาที่ 1 จะเกี่ยวข้องกับผลิตภัณฑ์ขั้นกลาง (intermediate) ทำให้เกิดการไล่น้ำออกและเกิดซาร์จีน ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยาที่ 2 และ 3 ที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนปฏิกิริยาที่ 2 จะมีการแลกเปลี่ยนอิออนระหว่างพันธะไกลโคซิดิก (transglucosylation) ทำให้เกิดเลวโกลูโคซานขึ้น โดยกลไกที่เกี่ยวข้องประกอบด้วย 2 กลไกคือ กลไกแรกจะเป็นการแตกพันธะไกลโคซิดิกแบบโฮโมไลติก (homolytically) และเกิดการดีพอลิเมอไรเซชันตามกลไกของอนุมูลอิสระ (free radical) กลไกที่สองจะมีการแตกพันธะแบบเฮเทอโรไลติก (heterolytically) และเกิดการดีพอลิเมอไรเซชันของผลิตภัณฑ์ขั้นกลางของคาร์บอนเนียมอิออน (carbonium ion) ในปฏิกิริยาที่ 3 เป็นการเกิดฟิชชัน (fission) และการไม่เป็นสัดส่วนกัน (disproportionation) ปัจจัยที่มีผลกระทบอย่างมากต่อปฏิกิริยาเหล่านี้ ได้แก่ อุณหภูมิ ระยะเวลาให้ความร้อน บรรยากาศแวดล้อม (ออกซิเจน น้ำ แก๊สเฉื่อย ตัวทำปฏิกิริยาอื่น ๆ) องค์ประกอบและธรรมชาติทางกายภาพของชีวมวล



รูปที่ 2.8 การเกิดไพโรไลซิสเซลลูโลสที่แข่งกัน (Antal, 1982)

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



รูปที่ 2.9 การเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลสที่อุณหภูมิสูง (Antal, 1982)

## 2. เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose)

การไพโรไลซิสเฮมิเซลลูโลสหรือพอลิเมอร์ของน้ำตาลจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของแก๊สมากกว่า และน้ำมันหรือน้อยกว่าเซลลูโลสในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน เมื่อพิจารณาถึงปฏิกิริยาที่ทำให้ได้สารที่สามารถควบแน่นได้จะพบว่ามิลักษณะเช่นเดียวกับเซลลูโลส โดยกลไกของการเกิดไพโรไลซิสของเฮมิเซลลูโลสจะมีการสลายตัว 2 ขั้นตอน เริ่มจากการดิพอลิเมอร์เชนไปเป็นพวกที่ละลายน้ำได้ แล้วตามด้วยการสลายตัวไปเป็นสารระเหยได้

โดยในช่วงแรกจะมีการแตกสลายพันธะระหว่าง คาร์บอนอะตอมและออกซิเจนอะตอมไปเป็นเพนโตซาน (pentosan) ที่จะนำไปสู่การเกิดกรดอะซิติก ฟอรัลดีไฮด์ คาร์บอนมอนนอกไซด์ และไฮโดรเจน ที่อาจมีผลกระทบต่อกรไพโรไลซิสของเซลลูโลสและลิกนิน

## 3. ลิกนิน (lignin)

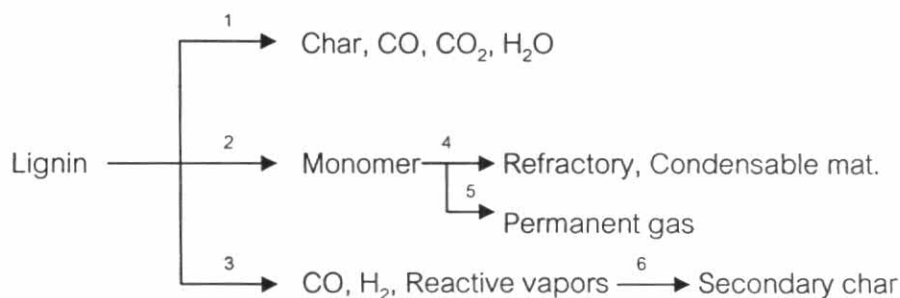
ลิกนินเป็นโมเลกุลใหญ่ที่มีโครงสร้างต่าง ๆ มาประกอบรวมกันจึงทำให้มีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาได้หลายทางที่จะได้สารประกอบอินทรีย์ที่สามารถควบแน่นได้ โดยการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญแสดงได้ดังรูปที่ 2.11 ซึ่งชนิดของชีวมวลและภาวะที่ใช้ในการทดลองจะมีผล



ต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก โครงสร้างของปฏิกิริยาเหล่านี้จะคล้ายกับการเกิดไพโรไลซิสของเซลลูโลส

ช่วงอุณหภูมิต่ำ (<240 องศาเซลเซียส) จะเกิดปฏิกิริยาการไล่น้ำออกตามปฏิกิริยาที่ 1 แล้วเกิดปฏิกิริยาเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุล ทำให้ได้ถ่านชาร์และแก๊สมากขึ้น

ช่วงอุณหภูมิปานกลาง (240-500 องศาเซลเซียส) จะเกิดลิกนินโมโนเมอร์ขึ้นจากปฏิกิริยาที่ 2 โดยที่อัตราการให้ความร้อนสูงและความดันต่ำจะทำให้เกิดโมโนเมอร์ของลิกนินได้ดี



รูปที่ 2.10 การเกิดไพโรไลซิสของลิกนิน (Antal, 1982)

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

### ผลกระทบของตัวแปรต่าง ๆ ต่อกระบวนการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิสส่วนใหญ่จะสนใจถึงอัตราและปริมาณของสารระเหยที่ได้ การกระจายของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ รวมถึงภาวะในการทดลอง โดยตัวแปรทางเคมีที่สำคัญคือธาตุองค์ประกอบของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในชีวมวลที่มีสมบัติแตกต่างกันไป นอกจากนี้ตัวแปรพื้นฐานทางกายภาพที่สำคัญได้แก่ อุณหภูมิ เวลา อัตราการให้ความร้อน ซึ่งตัวแปรเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อการไพโรไลซิสดังจะอธิบายต่อไปนี้ (ชูศักดิ์ โภกะนุทรานนท์, 2536)

#### - องค์ประกอบของชีวมวล

ชีวมวลเป็นวัสดุซับซ้อนไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งจะมีโครงสร้างและองค์ประกอบแตกต่างกันไปตามส่วนต่าง ๆ และชนิดของพืชนั้น สารเหล่านี้แต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติทางความร้อน และก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างกันไป โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียสจะมีการแตกตัวของโพลีแซคคาไรด์ที่สายเชื่อมมกลูโคสิดิก (glucosidic linkage) ทำให้ได้น้ำมันทาร์ที่ประกอบด้วยอนุพันธ์ของแอนไฮโดรซุการ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และชาร์จำนวนเล็กน้อย ในขณะที่ลิกนินส่วนใหญ่จะควบแน่นเป็นชาร์และสารประกอบฟีนอลบางส่วน

ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของชีวมวลจะเป็นสิ่งกีดขวางการใช้ประโยชน์ทางเคมี เนื่องจากสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแต่ละองค์ประกอบจะได้น้อย ซึ่งจะมีผลกระทบต่อปริมาณชาร์ และเชื้อเพลิงอื่น ๆ ที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยตรง

#### - อุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิส

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

#### - อัตราการให้ความร้อน

ผลกระทบของอัตราการให้ความร้อนเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อปริมาณและองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส แต่เดิมสภาวะในการให้ความร้อนถูกแบ่งได้ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียสต่อวินาที ซึ่งเป็นช่วงที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยสารระเหยออกอย่างรวดเร็ว ดังนั้นอัตราการให้ความร้อนต่ำจะถูกนิยามให้มีผลต่างของอุณหภูมิเท่ากับหรือน้อยกว่าค่าที่กำหนด และโดยทั่ว ๆ ไปอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลต่างของอุณหภูมิมากกว่า  $10^3 - 10^5$  องศาเซลเซียสต่อวินาที

กระบวนการไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนต่ำจะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นชาร์ ส่วนกระบวนการไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนสูง เซลลูโลสจะเปลี่ยนไปเป็นแก๊สที่มีสัดส่วนของพวกโอเลฟินสูงเป็นส่วนใหญ่ และได้ชาร์จำนวนน้อยมาก

## ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

เมื่อชีวมวลผ่านกระบวนการไพโรไลซิส จะมีการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยของน้ำและสารระเหยรวมทั้งแก๊สต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นด้วย องค์ประกอบของสารอินทรีย์และอนินทรีย์เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งด้านกายภาพและเคมี ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลรวมของการสลายตัวของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน โดยองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีและเครื่องแมสสเปกโตมิเตอร์ ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้มี 3 ประเภทคือ (ฉัตรชัย ธนศรีสุข, 2541)

### 1. ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนฟทาลีน แอนทราซีน และสารประกอบไฮยาโนเจน แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน เพื่อใช้ในบ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลางได้ดี เช่น เป็นเชื้อเพลิงให้หม้อไอน้ำ การเผาอิฐ การอบแห้งผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ หรือใช้ในโรงงานถลุงเหล็กและทองแดง เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันจากพวกสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

### 2. ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันทาร์ องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีโครงสร้างส่วนมากเป็นพวงแหวนแนฟทาลีนเชื่อมด้วยหมู่เอทีลีน โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่  $C_5 - C_6$  ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่าง ๆ อาจมีมากกว่า 200 ชนิด แบ่งออกได้ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการกลั่นเป็น 5 ส่วน คือ

- น้ำมันเบา (light oil) ช่วงอุณหภูมิ  $< 200^{\circ}C$  ได้แก่ เบนซิน เบนโซลดิบ โทลูอิน เอทิลเบนซีน ไซลีน
- น้ำมันช่วงกลาง (middle oil) ช่วงอุณหภูมิ  $200 - 250^{\circ}C$  ได้แก่ ฟีนอล ไพรีดีน
- น้ำมันช่วงหนัก (heavy oil) ช่วงอุณหภูมิ  $250 - 300^{\circ}C$  ได้แก่ ไตเมทิล แนฟทาลีน
- น้ำมันแอนทราซีน (anthracence) ช่วงอุณหภูมิ  $300 - 350^{\circ}C$  ได้แก่ ฟลูออรีน ฟีนัพทิน

- พิตช์ (pitch) ช่วงอุณหภูมิ  $>350^{\circ}\text{C}$  ได้แก่ น้ำมันหนักบางประเภทพวกไข (red wax) ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือจากการกลั่น

### 3. ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

เป็นของผสมระหว่างแก๊สอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนและแอมโมเนีย ส่วนแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ มีเทน อีเทน เอทิลีน เป็นต้น โดยแก๊สส่วนใหญ่จะเป็นแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้เพื่อให้ความร้อน หรือการผลิตไฟฟ้า แก๊สที่เผาไหม้ได้คือ คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน ออกซิเจน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้ยังมีแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และแอมโมเนียในปริมาณเล็กน้อย

### แกซิฟิเคชัน

แกซิฟิเคชัน (gasification) เป็นการเปลี่ยนองค์ประกอบอินทรีย์ของถ่านหินให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิง โดยเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนกับอากาศ ออกซิเจน ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน หรือ แก๊สผสม ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซิฟิเคชันส่วนใหญ่ประกอบด้วยไฮโดรเจน , คาร์บอนมอนอกไซด์, คาร์บอนไดออกไซด์, มีเทน และไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ นอกจากนี้ยังมีสารปนเปื้อนอื่น ได้แก่ น้ำมันทาร์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ แอมโมเนีย เป็นต้นขณะเกิดกระบวนการแกซิฟิเคชันสารอินทรีย์ในถ่านหินเกิดการสลายตัวและออกซิไดซ์เป็นเถ้า

ขั้นตอนสำคัญของกระบวนการแกซิฟิเคชันได้แก่ไพโรไลซิสถ่านหิน ตามด้วยแกซิฟิเคชันถ่านชาร์ นอกจากนี้ยังอาจเกิดแกซิฟิเคชันน้ำมันทาร์หรือการรีฟอร์มมิงด้วย โดยทั่วไปอุณหภูมิของแกซิฟิเคชันถ่านหินอยู่ที่ 700-1000 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันตั้งแต่ความดันบรรยากาศจนถึงมากกว่า 6900 กิโลปาสคาล ระหว่างแกซิฟิเคชันจะเกิดปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยาไปพร้อม ๆ กัน และต่อเนื่องกันซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเชื้อเพลิงแข็งไปเป็นแก๊สเชื้อเพลิง

ตารางที่ 2.2 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในการแก๊สฟายถ่านหิน

Coal		$\xrightarrow{\text{Pyrolysis}}$	Chars (C) + Gas + Tar (CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> )	(1)
2C	+ O <sub>2</sub>	$\xleftrightarrow{\text{Oxygasification}}$	2CO	$\Delta H = -$ (2)
C	+ H <sub>2</sub> O	$\xleftrightarrow{\text{Steam gasification}}$	CO + H <sub>2</sub>	$\Delta H = +$ (3)
C	+ CO <sub>2</sub>	$\xleftrightarrow{\text{Carboxygassification}}$	2CO	$\Delta H = +$ (4)
C	+ 2H <sub>2</sub>	$\xleftrightarrow{\text{Hydrogasification}}$	CH <sub>4</sub>	$\Delta H = -$ (5)
CO	+ H <sub>2</sub> O	$\xleftrightarrow{\text{Shift Conversion}}$	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	$\Delta H = -$ (6)
Tar	+ H <sub>2</sub>	$\xleftrightarrow{\text{Hydrocracking}}$	CH <sub>4</sub>	$\Delta H = -$ (7)
Tar	+ H <sub>2</sub> O	$\xleftrightarrow{\text{Gasification}}$	CO + H <sub>2</sub>	$\Delta H = +$ (8)
C	+ O <sub>2</sub>	$\xrightarrow{\text{Combustion}}$	CO <sub>2</sub>	$\Delta H = -$ (9)
Coal Minerals	+ O <sub>2</sub>	$\xrightarrow{\text{Decomposition \& Oxidation}}$	Ash	(10)

ตารางที่ 2.2 ปฏิกริยาหลัก ๆ ที่เกิดภายใต้ภาวะที่แก๊สฟาย (Probststein and Hick, 1982)

ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในตารางที่ 2.2 จะมีการเรียกชื่อตามลักษณะของแก๊สที่เข้าทำปฏิกริยา เช่น

ออกซิแก๊สฟิเคชัน (oxygasification) เป็นปฏิกริยาที่คาร์บอนทำปฏิกริยากับออกซิเจนหรืออากาศ เป็นปฏิกริยาคายความร้อน โดยแก๊สที่เกิดขึ้นได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ได้แก่สมการที่ (2)

สตีมน้ำแก๊สฟิเคชัน (steam gasification) เป็นปฏิกริยาที่คาร์บอนทำปฏิกริยากับไอน้ำ เป็นปฏิกริยาคายความร้อน แก๊สที่ได้ส่วนใหญ่ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน แก๊สเหล่านี้มีค่าความร้อนสูงพอที่จะนำมาทำแก๊สเชื้อเพลิงได้แก่สมการที่ (3)

คาร์บอกซีแก๊สฟิเคชัน (carboxygassification) เป็นปฏิกริยาที่คาร์บอนทำปฏิกริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นปฏิกริยาคายความร้อน แก๊สที่ได้ส่วนใหญ่เป็น คาร์บอนมอนอกไซด์ได้แก่สมการที่ (4)

ไฮโดรแก๊สฟิเคชัน (hydrogasification) หรือ เมทาเนชัน (methanation) เป็นปฏิกริยาที่คาร์บอนทำปฏิกริยากับแก๊สไฮโดรเจนโดยตรงสมการที่ (5) เพื่อผลิตมีเทน เป็นปฏิกริยาคายความร้อน และเกิดขี้เถ้าที่อุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ แก๊สมีเทน ซึ่งเป็นแก๊สที่มีค่าความร้อนสูงจึงเป็นแก๊สที่ต้องการให้เกิดในแก๊สฟิเคชันมาก แต่ว่าปฏิกริยานี้เกิดน้อยมาก

ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (water-gas shift reaction) เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์กับไอน้ำซึ่งแข่งขันกับปฏิกิริยาที่ 3 ได้คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

ถ่านชาร์ที่เพิ่มขึ้นภายหลังไพโรไลซิสมีความว่องไวต่ำกว่าถ่านหินมาก ในขั้นนี้จึงต้องอาศัยเวลาทำปฏิกิริยามากขึ้นและปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่าขั้นแรก คือที่ 600 องศาเซลเซียสขึ้นไป

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Liu และคณะ (2004) ศึกษาอิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่อความว่องไวและจลน์พลศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิสของถ่านหิน โดยใช้ถ่านหิน 2 ชนิดในประเทศจีน คือ ถ่านหินซับบิทูมินัส และ ถ่านหินลิกไนต์ การทดลองทำโดยใช้เครื่อง Thermo gravimetric เพื่อติดตามพฤติกรรมของกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินที่ทำการล้างสารอนินทรีย์ด้วยกรด ไฮโดรคลอริก และกรดไฮโดรฟลูออริก และถ่านหินที่ล้างสารอนินทรีย์และมีการเติมสารอนินทรีย์เช่น แคลเซียมออกไซด์ โพแทสเซียมคาร์บอเนต และ อลูมิเนียมออกไซด์ ตามลำดับ จากผลแสดงว่า สารอนินทรีย์ที่มีอยู่ในถ่านหินก่อนทำการล้างไม่มีผลต่อความว่องไวและจลน์พลศาสตร์อย่างชัดเจน ในกระบวนการไพโรไลซิส สำหรับการเติมสารแคลเซียมออกไซด์ โพแทสเซียมคาร์บอเนต และ อลูมิเนียมออกไซด์ ทั้งหมดมีผลในลักษณะเร่งปฏิกิริยา ต่อความว่องไวในกระบวนการไพโรไลซิส อิทธิพลเหล่านี้สัมพันธ์กับช่วงอุณหภูมิที่ใช้และชนิดของถ่านหิน กระบวนการไพโรไลซิสของตัวอย่างทั้งหมดที่ศึกษาสามารถอธิบายได้โดย แบบจำลองทางจลน์พลศาสตร์ โดยการเติมสารอนินทรีย์จะลด พลังงานกระตุ้นและคุณสมบัติทางอุณหภูมิจากของถ่านหินจะเปลี่ยนไป

Skodras และ Sakellaropoulos (2002) ศึกษาอิทธิพลของสารอนินทรีย์ในกระบวนการแกซิฟิเคชันของถ่านหินลิกไนต์ โดยถ่านหินที่ใช้เป็นถ่านหินประเทศกรีซ ที่มีปริมาณสารอนินทรีย์ต่างกัน นำมาผ่านกระบวนการแกซิฟิเคชัน หลังจากทำให้แห้งโดยไม่ผ่านการบำบัดใด ๆ ในบรรยากาศที่มี ไฮโดรเจน และ คาร์บอนไดออกไซด์ ตามลำดับ โดยทำการทดสอบในเครื่องปฏิกรณ์แบบ fixed-bed ที่ความดันบรรยากาศ ทำการคำนวณ Alkaline Index (AI) สำหรับแต่ละตัวอย่าง โดยดูความสัมพันธ์กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาแกซิฟิเคชัน สารอนินทรีย์ที่เป็นส่วนประกอบในถ่านหินลิกไนต์ที่ทำการทดลองนี้ ดูเหมือนว่าจะมีบทบาทในการควบคุมความว่องไวของกระบวนการแกซิฟิเคชัน เหตุผลที่แสดงว่ามีความสัมพันธ์ระหว่าง AI กับอัตราแกซิฟิเคชัน ซึ่งในการศึกษาช่วงของ AI หลายตัว พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงที่เกือบจะเป็นเส้นตรง ซึ่งเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับ ปริมาณความเข้มข้นของแคลเซียมสำหรับทั้ง ไฮโดรเจน แกซิฟิเคชัน และ คาร์บอนไดออกไซด์ แกซิฟิเคชัน แต่ความสัมพันธ์ ไม่ชัดเจนนักสำหรับ โซเดียม และโพแทสเซียม

อาจเนื่องจากมีปริมาณน้อยและสารอาจอยู่ในโครงสร้างของสารอินทรีย์ การเพิ่มขึ้นในช่วงแรก และลดลงตามลำดับของอัตราแกซิฟิเคชันกับความเข้มข้นของแมกนีเซียมถูกพบทั้งไฮโดรเจนแกซิฟิเคชัน และ คาร์บอนไดออกไซด์แกซิฟิเคชัน สำหรับ เหล็ก นั้น ใน กระบวนการไฮโดรเจนแกซิฟิเคชัน ดูเหมือนว่าจะไม่มีผลกับอัตราแกซิฟิเคชัน (จริง ๆ แล้วลดลงเล็กน้อย) ขณะที่ไม่สัมพันธ์อย่างชัดเจนกับ กระบวนการคาร์บอนไดออกไซด์แกซิฟิเคชัน

Ye และคณะ (1998) ศึกษาความว่องไวและจลนพลศาสตร์ของแกซิฟิเคชันถ่านหินศักดิ์ดำในทวีปออสเตรเลียได้ ในบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบอนุภาคเดี่ยว ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิ 714-892 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราแกซิฟิเคชันถ่านหินไม่ขึ้นกับขนาดอนุภาคถ่านหินและสามารถอธิบายผลการทดลองได้ด้วยแบบจำลองไฮโมจีเนียส

นอกจากนี้ยังพบว่า ถ่านหินที่มีปริมาณสารอินทรีย์มากจะมีความว่องไวมากกว่าถ่านหินชนิดอื่น ๆ จึงทำการทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของสารอินทรีย์ โดยนำถ่านหินที่มีปริมาณสารอินทรีย์มากไปผ่านกระบวนการล้างสารอินทรีย์ด้วยกรดก่อนแกซิฟาย พบว่า ถ่านหินที่ผ่านการล้างสารอินทรีย์แล้วมีความว่องไวในแกซิฟิเคชันใกล้เคียงกับถ่านหินที่มีปริมาณสารอินทรีย์ต่ำ และสารอินทรีย์ต่างชนิดกันจะมีความว่องไวแตกต่างกันซึ่งเรียงตามลำดับความว่องไวได้ดังนี้ ไฮเดียม > โพแทสเซียม > แคลเซียม > นิเกิล เมื่อไอออนลบเป็นสารชนิดเดียวกัน

สุภาภรณ์ เศรษฐาภรณ์, (2547) ศึกษาผลของอุณหภูมิ ขนาดอนุภาคและแร่ธาตุในถ่านหินที่ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติและความว่องไวต่อปฏิกิริยาของถ่านชาร์ โดยการไพโรไลส์ถ่านหินศักดิ์โลกไนต์ แหล่งลี้จังหวัดลำพูนและศักดิ์ชัยบิทุมินัส แหล่งลำปาง จังหวัดลำปาง ในเครื่องปฏิกรณ์ drop tube ที่อุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส จากนั้นนำถ่านชาร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาแกซิฟายด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบ drop tube/ fixed bed ที่อุณหภูมิ 900-1100 องศาเซลเซียส ติดตามอัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วยการวัดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นกับเวลา และวิเคราะห์ในเทอมของความว่องไวและพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา

พบว่าอัตราแกซิฟิเคชันถ่านชาร์ขึ้นกับอุณหภูมิแกซิฟายและสมบัติเบื้องต้นของถ่านชาร์ โดยปฏิกิริยาแกซิฟายเกิดขึ้นได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ถ่านชาร์จากถ่านหินโลกไนต์มีความว่องไวในปฏิกิริยาแกซิฟายสูงกว่าถ่านชาร์จากถ่านหินชัยบิทุมินัส ซึ่งถ่านชาร์ที่ผ่านการล้างสารอินทรีย์มีความว่องไวในปฏิกิริยาแกซิฟายต่ำกว่าถ่านชาร์ที่ไม่ผ่านการล้างสารอินทรีย์อย่างเห็นได้ชัด แต่ผลของอุณหภูมิไพโรไลส์ถ่านหินต่อความว่องไวของถ่านชาร์ไม่ค่อยเด่นชัดมากนักอัตราแกซิฟิเคชันถ่านชาร์นี้สามารถอธิบายจลนพลศาสตร์ได้ด้วยแบบจำลองแกนกลางหดตัว (shrinking core model) โดยมีค่าพลังงานกระตุ้นของถ่านชาร์จากถ่านหินโลกไนต์และชัยบิทุมินัสอยู่ในช่วง 44.47 -

68.98 และ 50.71 – 66.29 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ และสารอนินทรีย์ในถ่านชาร์มีส่วนช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา

Chen G. และคณะ (2003) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิส/แกซิฟิเคชันของชีวมวลในการผลิตแก๊สในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (สูง 750 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 80 มิลลิเมตร) ชีวมวลที่ศึกษาคือฟางข้าวและขี้เลื่อยไม้สน จากการทดลองพบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (500 -950 องศาเซลเซียส) ผลิตภัณฑ์แก๊สจะเพิ่มขึ้นส่วนชาร์และทาร์ลดลง resident time ของสารระเหยเพิ่มขึ้น (ขึ้นอยู่กับความเร็วของแก๊สพา) ผลิตภัณฑ์แก๊สจะเพิ่มขึ้น การเพิ่มการถ่ายเทความร้อนและมวลของเตาปฏิกรณ์โดยการใส่แท่งคนและการเพิ่มอัตราการให้ความร้อนจากภายนอกเตาปฏิกรณ์จะมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น และจากทุกการทดลองพบว่าค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้มีค่าอยู่ในช่วง 13 – 15 MJ/Nm<sup>3</sup>

Chen G. และคณะ (2003) ทำการศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล โดยประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนในเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (สูง 750 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 80 มิลลิเมตร) ในช่วงอุณหภูมิ 500-850 องศาเซลเซียส ชีวมวลที่ใช้เป็นวัตถุดิบคือฟางข้าวและขี้เลื่อยไม้สน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาคือตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดออกไซด์ของโลหะ ได้แก่ CaCO<sub>3</sub> และ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> และเกลือของอนินทรีย์ ได้แก่ FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, และ CuO จากการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิสูงจะได้ผลผลิตรวมของแก๊สและไฮโดรเจนปริมาณสูง เมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ผลผลิตรวมของแก๊สและไฮโดรเจนมีปริมาณเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลทำให้ปริมาณแก๊สเพิ่มขึ้นมากที่สุดคือ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดออกไซด์ของโลหะ และ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเกลือของอนินทรีย์

Shiguang Li และคณะ (2004) ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวล 2 ชนิด คือ ฟาง และเมล็ดแอปเปิ้ลคอกทในเครื่องปฏิกรณ์แบบ free-fall เพื่อผลิตแก๊สไฮโดรเจน จากการทดลองแสดงได้ว่า กระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลที่อัตราการให้ความร้อนสูงจะได้ปริมาณสารระเหยสูงกว่าที่อัตราการให้ความร้อนต่ำ ผลผลิตและส่วนประกอบผลิตภัณฑ์แก๊สจากกระบวนการไพโรไลซิสจะสัมพันธ์กับส่วนประกอบของชีวมวล โดยเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลสจะผลิตไฮโดรเจนได้มากกว่าลิกนิน การทดลองโดยใช้อนุภาคขนาดเล็กและศึกษาที่อุณหภูมิสูงจะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สที่มีไฮโดรเจนปริมาณสูง เมื่อลดขนาดของอนุภาคและเพิ่มอุณหภูมิ จะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สและของเหลวเพิ่มมากขึ้น ส่วนชาร์จะมีปริมาณลดลง