

การไพโรไลซิสแบบเร็วของถ่านทอรรีไฟด์จากไม้กระถินยักษ์ ในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดซ์เบดแบบฟอง

Fast Pyrolysis of Torrefied *Leucaena leucocephala* Wood in a Bubbling Fluidised-Bed Reactor

นันท์ปรีชา สิงห์ทอง¹ นวรงค์ ชลลาคู² อติศักดิ์ ปัตติยะ^{3*}

¹นักศึกษาปริญญาโท ³รองศาสตราจารย์ หน่วยปฏิบัติการวิจัยพลังงานชีวภาพและทรัพยากรหมุนเวียน
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ตำบลขามเรียง อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150

²นักวิจัย ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ 114 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถนนพหลโยธิน
ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Nanthapreecha Singthong¹ Nuwong Chollacoop² Adisak Pattiya^{3*}

¹Student ³Associate Professor, Bio-Energy and Renewable Resources Research Unit, Faculty of
Engineering, Mahasarakham University, Khamriang, Kantharawichai, Maha Sarakham, 44150

²Researcher, National Metal and Materials Technology Center (MTEC),
114 Thailand Science Park, Paholyothin Rd., Klong 1, Klong Luang, Pathumthani, 12120

*Corresponding author: Email: adisak_pattiya@yahoo.com

(Received: January 17, 2020; Accepted: June 2, 2020)

บทคัดย่อ

บทความนี้นำเสนอการใช้กระบวนการทอรรีแฟกชันเพื่อเตรียมไม้กระถินยักษ์ก่อนนำเข้าสู่กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว โดยกระบวนการทอรรีแฟกชันทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลเพื่อผลิตถ่านทอรรีไฟด์ จากนั้นนำถ่านทอรรีไฟด์ที่ได้ไปใช้เป็นวัตถุดิบในเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบเร็วชนิดฟลูอิดซ์เบดแบบฟองเพื่อผลิตไบโอออยล์ ถ่านชาร์ และแก๊ส อุณหภูมิทอรรีแฟกชันที่ใช้มี 5 ระดับ ได้แก่ 240 260 280 300 และ 320 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่าช่วงอุณหภูมิดังกล่าวให้ปริมาณผลได้ของถ่านทอรรีไฟด์ร้อยละ 50-98 ซึ่งสอดคล้องกับระดับที่อุณหภูมิสูง ไบโอออยล์ที่ผลิตได้ในขั้นตอนไพโรไลซิสแบบเร็วแบ่งได้เป็น 2 ส่วน ได้แก่ ไบโอออยล์หนักและไบโอออยล์เบา ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวมลดลงจากร้อยละ 69 เมื่อใช้ชีวมวลที่ไม่ผ่านการทอรรีแฟกชัน เป็นร้อยละ 16-64 เมื่อใช้ถ่านทอรรีไฟด์ที่อุณหภูมิ 240-320 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามไบโอออยล์หนักกลับพบว่ามีปริมาณที่เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 30 เป็นสูงสุดร้อยละ 33 เมื่อใช้ถ่านทอรรีไฟด์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณผลได้ทางพลังงานของไบโอออยล์ส่วนนี้จากร้อยละ 34 เป็น 38 งานวิจัยนี้ได้ค้นพบประเด็นที่น่าสนใจเกี่ยวกับการนำไม้กระถินยักษ์มาผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ว่าสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพเชิงพลังงานของการไพโรไลซิสแบบเร็วให้ดีขึ้นได้ในแง่ของการแปลงพลังงานร้อยละ 65 ของชีวมวลเริ่มต้นให้อยู่ในรูปของเชื้อเพลิงเหลวและเชื้อเพลิงแข็งชีวภาพได้

คำสำคัญ: ชีวมวล ไพโรไลซิสแบบเร็ว ฟลูอิดซ์เบด ทอรรีแฟกชัน

ABSTRACT

In this work, torrefaction was proposed as a mean to pretreat *Leucaena leucocephala* wood prior to fast pyrolysis process. Torrefaction was carried out in a continuous tubular flow reactor to produce torrefied biomass which was subsequently fast pyrolysed in a bubbling fluidised bed reactor to produce bio-oil, char and gas. Five different torrefaction temperatures (240, 260, 280, 300 and 320°C) were applied. The results showed that the torrefied biomass yields were 50-98% depending on the torrefaction severity. After fast pyrolysis process, the bio-oils were separated into two fractions (heavy and light fractions). The total bio-oil yields were reduced from 69% for non-torrefied biomass to 16% for biomass torrefied at 320°C and 64% for biomass torrefied at 240°C. Nevertheless, the heavy bio-oil yield appeared to increase from 30% for non-torrefied biomass to a maximum of 33% for biomass torrefied at 280°C. This corresponds to the increase of energy yield from 34 to 38%. Intriguingly, torrefaction of *Leucaena leucocephala* at 280°C was also proved to ameliorate the energy efficiency of fast pyrolysis process as up to 65% of energy in biomass could be recovered in the form of liquid and solid biofuels.

Keyword: Biomass, Fast pyrolysis, Fluidised bed, Torrefaction.

1. บทนำ

ปัจจุบันนี้ความต้องการใช้พลังงานเชื้อเพลิงมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น สวนทางกับปริมาณของเชื้อเพลิงฟอสซิลที่มีแนวโน้มลดลงและไม่สามารถผลิตได้ทันตามความต้องการได้ การนำเชื้อเพลิงฟอสซิลมาใช้เป็นพลังงานส่งผลกระทบต่อธรรมชาติ ทำให้ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศโลกเพิ่มขึ้น และก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน ซึ่งเป็นภัยคุกคามต่อมวลมนุษยชาติเป็นอย่างยิ่ง เช่น ภัยพิบัติทางธรรมชาติที่รุนแรงขึ้นไม่ว่าจะเป็น ภัยแล้ง น้ำท่วม แผ่นดินไหว และการเปลี่ยนแปลงฤดูกาลไม่ตรงตามช่วงเวลา เป็นต้น จากปัญหาดังกล่าวจึงมีการค้นหาพลังงานทดแทนอื่น ๆ ที่เป็นพลังงานสะอาดและสามารถทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิลได้

ชีวมวล (biomass) เป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่สำคัญ เนื่องจากชีวมวลเป็นวัสดุที่หาได้ง่ายและสามารถแปลงสภาพเป็นพลังงานได้หลายรูปแบบ เช่น เชื้อเพลิงอัดแท่ง เชื้อเพลิงเหลว และเชื้อเพลิงแก๊ส เป็นต้น ในประเทศไทย ชีวมวลเป็นตัวเลือกที่เหมาะสมต่อการนำมาเป็น

พลังงานทดแทน เนื่องจากประเทศไทยมีการทำเกษตรกรรมเป็นจำนวนมาก ตัวอย่างชีวมวลที่สามารถมาใช้ได้ คือ เศษใบไม้ ชี้อ้อย ชานอ้อย ฟางข้าว กากปาล์ม กากมันสำปะหลัง ชังข้าวโพด หรือพืชพลังงานต่าง ๆ เป็นต้น ชีวมวลเหล่านี้สามารถนำมาแปลงสภาพให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวด้วยกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วได้

ไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis) คือการย่อยสลายชีวมวลโดยให้ความร้อนอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส ในสภาวะปราศจากออกซิเจนหรือควบคุมให้มีออกซิเจนน้อยที่สุด ทำให้ชีวมวลสลายตัวเป็นไอไพโรไลซิสอย่างรวดเร็ว มีระยะเวลาคงอยู่ของไอสั้นที่ 2-5 วินาที และถูกพาไปควบแน่นที่อุณหภูมิต่ำอย่างรวดเร็ว ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวที่เรียกว่าไบโอออยล์ (bio-oil) ประมาณร้อยละ 50-70 โดยน้ำหนัก หากระยะเวลาคงอยู่นานกว่าที่กำหนดนี้จะส่งผลให้ไอไพโรไลซิสส่วนหนึ่งแตกตัวขึ้นที่ห้อง (secondary cracking) กลายเป็นแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ ไบโอออยล์ที่ได้สามารถติดไฟได้และเหมาะต่อการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง

ในหม้อกำเนิดไอน้ำ เครื่องยนต์ หรือกังหันแก๊สเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าได้ อีกทั้งยังสามารถนำไปสกัดเป็นสารเคมีได้นอกจากนี้ยังได้ผลิตภัณฑ์รองซึ่งได้แก่ ถ่านชาร์ (char) ประมาณร้อยละ 10-15 ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งได้ และแก๊ส (gas) ประมาณร้อยละ 10-20 โดยน้ำหนัก [1-4] การไพโรไลซิสแบบเร็วสามารถทำได้ในเครื่องปฏิกรณ์หลายรูปแบบ หนึ่งในนั้นคือเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไรซ์เบดแบบฟอง (bubbling fluidised bed reactor: BFB) ซึ่งเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีหลักการทำงานไม่ซับซ้อนและสามารถขยายกำลังการผลิตได้ง่าย เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกแนวตั้งภายในบรรจุตัวกลางถ่ายเทความร้อน เช่น ทราย ซึ่งมีลักษณะการเคลื่อนที่คล้ายฟองสบู่ ทำหน้าที่สำหรับถ่ายเทความร้อนให้กับชีวมวล เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไรซ์เบดแบบฟองให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์สูงถึงร้อยละ 70-75 [1-3, 5] โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดและองค์ประกอบของชีวมวลที่ใช้ในกระบวนการด้วย

ชีวมวลที่มีปริมาณความชื้นสูง เช่น ร้อยละ 14-24 โดยน้ำหนัก [6-8] และมีสัดส่วนของออกซิเจนสูง เช่น ร้อยละ 41-53 โดยน้ำหนัก [5-13] เป็นอุปสรรคต่อการนำไปใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว เนื่องจากสมบัติดังกล่าวส่งผลให้ไบโอออยล์ที่ได้มีปริมาณน้ำสูงถึงร้อยละ 10-24 โดยน้ำหนัก และปริมาณออกซิเจนสูงถึงร้อยละ 28-53 โดยน้ำหนัก [5-8, 11] ปัญหาดังกล่าวสามารถแก้ไขได้โดยการนำชีวมวลมาผ่านกระบวนการเตรียม (pretreatment) ด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชัน (torrefaction) ก่อนนำไปเข้ากระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว

ทอรรีแฟกชันเป็นกระบวนการไพโรไลซิสแบบอ่อน (mild pyrolysis) ในสภาวะที่ปราศจากออกซิเจน โดยการให้ความร้อนกับชีวมวลที่อุณหภูมิ 200-320 องศาเซลเซียส เวลาคงอยู่ของของแข็งประมาณ 1-90 นาที [10-20] ความร้อนทำให้โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินถูกย่อยสลายไปบางส่วน ส่งผลให้ชีวมวลเปลี่ยนสภาพเป็นของแข็งที่เรียกว่า ถ่านทอรรีไฟด์ (torrefied biomass) ที่มีสมบัติทางกายภาพและเคมี

ดีกว่าชีวมวลตั้งต้น เช่น ปริมาณความชื้นลดลงจากร้อยละ 5-14 เป็น 0.01-2 โดยน้ำหนัก ออกซิเจนลดลงจากร้อยละ 20-46 เป็น 8-40 โดยน้ำหนักฐานเปียก และค่าความร้อนสูง (higher heating value: HHV) เพิ่มขึ้นจาก 12-20 เป็น 13-27 เมกะจูลต่อกิโลกรัม [7, 9, 14, 21-25] เป็นต้น นอกจากนี้ยังทำให้ง่ายต่อการเก็บรักษาเนื่องจากทนต่อการถูกย่อยสลายทางชีวภาพ (biologically stable) นอกจากนี้การนำถ่านทอรรีไฟด์ไปบดละเอียดทำได้ง่ายกว่าชีวมวลตั้งต้น โดยใช้พลังงานในการบดน้อยลง

งานวิจัยที่ผ่านมาได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติของชีวมวลด้วยกระบวนการทอรรีแฟกชัน จากนั้นใช้ถ่านทอรรีไฟด์ที่ได้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดแบบเบดนิ่ง พบว่าได้ไบโอออยล์เพียงร้อยละ 24-42 โดยน้ำหนัก [10, 11, 17, 19] ทั้งนี้เนื่องมาจากอัตราการถ่ายโอนความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งมีค่าต่ำ ทำให้กระบวนการมีแนวโน้มเป็นการไพโรไลซิสแบบช้า ต่อมามีการทดลองใช้ถ่านทอรรีไฟด์เป็นวัตถุดิบในเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสแบบเร็วชนิดฟลูอิดไรซ์เบดแบบฟองและแบบท่อไหลลง (entrained down flow reactor) ทำให้ได้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์สูงกว่าการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งประมาณเกือบ 2 เท่า อย่างไรก็ตามการไพโรไลซิสถ่านทอรรีไฟด์ทำให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ลดลงเมื่อเทียบกับการใช้ชีวมวลตั้งต้นที่ไม่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชัน โดยลดลงจากร้อยละ 44-71 เป็น 31-55 โดยน้ำหนัก ถึงกระนั้นก็ดีสมบัตียบางประการของไบโอออยล์ดีขึ้นกว่าการไม่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชัน เช่น ปริมาณน้ำลดลงจากร้อยละ 10-30 เป็น 4-21 โดยน้ำหนัก ปริมาณออกซิเจนในไบโอออยล์ลดลงจากร้อยละ 36-46 เป็น 30-40 โดยน้ำหนักฐานแห้ง ค่าความร้อนสูงเพิ่มขึ้นจาก 15-20 เป็น 17-23 เมกะจูลต่อกิโลกรัม [5, 6, 26, 27] ความเป็นกรดของไบโอออยล์ลดลง และยังส่งผลให้ไบโอออยล์มีเสถียรภาพ (stability) ดีขึ้น [5, 28] จากงานวิจัยที่ผ่านมาดังกล่าวแม้ว่าเป็นที่ทราบแล้วว่ากระบวนการทอรรีแฟกชันส่งผลดีต่อสมบัติบางประการของไบโอออยล์ แต่ก็พบข้อจำกัดด้านปริมาณผลได้ของไบโอออยล์ที่ลดลง แม้ว่าการลดลง

ของไบโอออยล์จะสามารถป้องกันได้ด้วยการเพิ่มขั้นตอนการล้างชีวมวล (biomass leaching) ร่วมกับการทำทอร์รีแฟกชัน [26] แต่ความรู้และความเข้าใจเกี่ยวกับความสัมพันธ์ของตัวแปรของกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่ส่งผลต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วยังมีอยู่อย่างจำกัด การศึกษาเพื่อเข้าใจความสัมพันธ์ดังกล่าวสามารถช่วยควบคุมกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นขั้นตอนการเตรียมชีวมวลก่อนเข้าสู่กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วได้

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาความสัมพันธ์ดังกล่าวโดยการนำไม้กระถินยักษ์ไปผ่านกระบวนการทอร์รีแฟกชันที่อุณหภูมิ 240 260 280 300 และ 320 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาคงอยู่ของของแข็งคงที่ 3 นาที จากนั้นนำถ่านทอร์รีไฟต์ที่ได้ไปไพโรไลซิสแบบเร็วในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดซ์เบดแบบพองที่มีการควบคุมอัตราการป้อนชีวมวลให้คงที่ที่ 130 กรัมต่อชั่วโมง และอุณหภูมิไพโรไลซิสคงที่ที่ 500 องศาเซลเซียส จากนั้นวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของไบโอออยล์ที่ผลิตได้ ซึ่งรวมถึง ค่าพีเอช ความหนาแน่น ปริมาณของแข็ง ปริมาณเถ้า ค่าความร้อน สัดส่วนของธาตุพื้นฐาน (C, H, N และ O) และปริมาณน้ำ

2. วิธีการดำเนินงานวิจัย

2.1 การเตรียมชีวมวล

ชีวมวลที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือไม้กระถินยักษ์ที่มีอายุประมาณ 1 ปี ได้จากพื้นที่ในแถบภาคตะวันออกเฉียงเหนือ โดยนำส่วนของลำต้น กิ่งก้านรวมทั้งเปลือกไปตากแดดเพื่อลดความชื้น จากนั้นนำไปบดด้วยเครื่องบดหยาบ ตามด้วยเครื่องบดบดละเอียด แล้วนำไปคัดแยกขนาดให้ได้ 0.212-0.600 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิประมาณ 105 ± 5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้มีความชื้นต่ำกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และเก็บบรรจุในภาชนะที่ปิดสนิท เพื่อป้องกันไม่ให้ความชื้นหรือฝุ่นเข้าสู่ชีวมวล

ชีวมวลที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณ การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ ค่า

ความร้อนสูงและต่ำ และค่าความหนาแน่นทั้งค่าความหนาแน่นรวม (bulk density) และความหนาแน่นอนุภาค (particle density) ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติของไม้กระถินยักษ์

การวิเคราะห์	งานวิจัย นี้	Huang Y.-F. [29]
แบบประมาณ (wt%, dry basis)		
ความชื้น ¹ (moisture)	3.7	10.5
สารระเหย (volatile matter)	85.1	78.8
คาร์บอนคงที่ ² (fixed carbon)	13.2	18.7
เถ้า (ash)	1.7	2.5
แบบแยกธาตุ (wt%, dry basis)		
คาร์บอน (C)	47.4	46.7
ไฮโดรเจน (H)	6.6	6.6
ไนโตรเจน (N)	0.3	7.2
ออกซิเจน ³ (O)	44.0	37.0
ค่าความร้อน (MJ/kg, dry basis)		
ค่าความร้อนสูง (HHV)	19.5	19.3
ค่าความร้อนต่ำ (LHV)	18.1	17.8
ความหนาแน่น (kg/m³)		
ความหนาแน่นรวม	193.7	-
ความหนาแน่นอนุภาค	682.0	-

¹ฐานเปียก

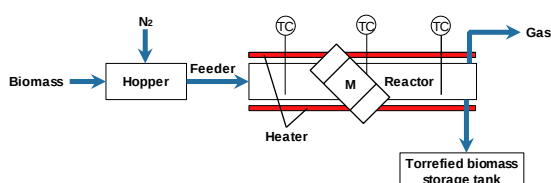
²คำนวณโดยความแตกต่าง fixed carbon = 100 - volatile matter - ash

³คำนวณโดยความแตกต่าง O = 100 - C - H - N - S - ash

2.2 การผลิตถ่านทอร์รีไฟต์

ไม้กระถินยักษ์ที่ผ่านการเตรียมในหัวข้อ 2.1 ถูกนำไปใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในกระบวนการทอร์รีแฟกชัน โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลต่อเนื่อง (continuous tubular flow reactor) ซึ่งรายละเอียดของเครื่องปฏิกรณ์นี้ได้กล่าวไว้โดยละเอียดแล้วในงานวิจัยก่อนหน้า [30]

โดยสามารถสรุปได้ว่าเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้คือเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่องในท่อวางแนวนอน ดังรูปที่ 1 ซึ่งประกอบด้วยถังป้อน (hopper) มีสกรูด้านล่างเพื่อป้อนเข้าสู่ชุดลำเลียง (feeder) เข้าไปยังท่อปฏิกรณ์ทอรรีแฟกชัน (torrefactor) วัตถุดิบในท่อปฏิกรณ์ถูกทำให้เคลื่อนที่โดยการสั่นของมอเตอร์สั่นและถูกผลักไปยังถังเก็บถ่านทอรรีไฟด์ (torrefied biomass storage tank) ชีวมวลรับความร้อนในท่อปฏิกรณ์เกิดการสลายตัวในสภาวะไร้ออกซิเจน เนื่องจากการใช้แก๊สไนโตรเจน (N_2) ปริมาณ 4 ลิตรต่อนาที่ เพื่อพาไอไฟโรไลซิสออกจากท่อปฏิกรณ์ อุณหภูมิทอรรีแฟกชันที่ใช้ในครั้งนี้คือ 240 260 280 300 และ 320 องศาเซลเซียส ความคลาดเคลื่อนของอุณหภูมิ ± 5 องศาเซลเซียส และเวลาคงอยู่ของของแข็งคงที่ที่ 3 นาที ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากชั้นทอรรีแฟกชันนี้ ได้แก่ ถ่านทอรรีไฟด์ (torrefied biomass) ของเหลวทอรรีไฟด์ (tor-liquid) และแก๊สทอรรีไฟด์ (tor-gas)



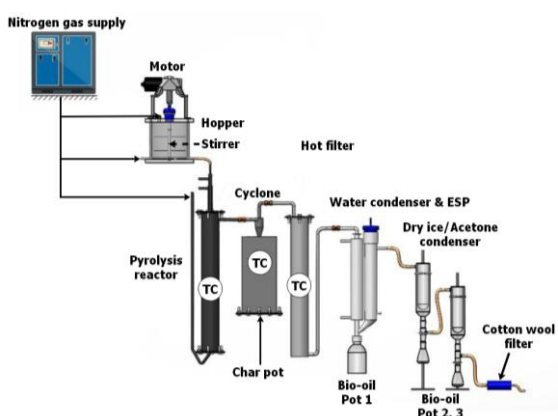
รูปที่ 1 แผนภาพเครื่องปฏิกรณ์ทอรรีแฟกชัน

2.3 การไฟโรไลซิสแบบเร็ว

การไฟโรไลซิสแบบเร็วของไม้กระถินยักษ์และถ่านทอรรีไฟด์ดำเนินการโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดเบดแบบพองดังรูปที่ 2 ซึ่งประกอบไปด้วยอุปกรณ์ดังต่อไปนี้ (1) ถังเก็บชีวมวลเตรียมป้อน (hopper) ใช้ในการเก็บอนุภาคของชีวมวลที่ผ่านการอบแห้งและคัดขนาดแล้ว โดยใช้แก๊สไนโตรเจนที่มีความดัน 1 บาร์ ควบคุมให้ชีวมวลเคลื่อนที่จากถังเก็บลงท่อป้อนชีวมวล สามารถควบคุมอัตราป้อนของชีวมวลได้โดยปรับความเร็วรอบของมอเตอร์ (motor) ที่ยึดติดกับใบกวน (stirrer) สำหรับกวาดอนุภาคของวัตถุดิบเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ไฟโรไลซิสทางด้านบน (2) เตาปฏิกรณ์ไฟโรไลซิส (pyrolysis reactor) เป็นส่วนสำคัญที่ทำให้ชีวมวลเกิดการสลายตัวกลายเป็นไอ

ไฟโรไลซิส เตาปฏิกรณ์ไฟโรไลซิสทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมเกรด 304 ที่มีความหนา 1.2 มิลลิเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 5 เซนติเมตร และมีความสูง 40 เซนติเมตร ภายในบรรจุทราย ที่มีขนาดอนุภาค 0.250-0.425 มิลลิเมตร ประมาณ 150 กรัม สำหรับถ่ายเทความร้อนให้ชีวมวลที่ป้อนเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ (3) ไชโคลน (cyclone) ทำหน้าที่แยกอนุภาคถ่านชาร์ออกจากไอไฟโรไลซิส และถ่านชาร์ที่ตกลงไปในถังเก็บถ่านชาร์ (char pot) (4) ชุดกรองไอร้อน (hot filter) มีขนาดเท่ากับเตาปฏิกรณ์ไฟโรไลซิส ภายในกรองไอร้อนบรรจุใยแก้วประมาณ 10 กรัม สำหรับกรองอนุภาคถ่านชาร์ขนาดเล็กที่หลุดมาจากไชโคลน ซึ่งการให้ความร้อนกับเตาปฏิกรณ์ไฟโรไลซิส ไชโคลน และชุดกรองไอร้อนใช้ขดลวดความร้อนที่ควบคุมอุณหภูมิด้วยชุดควบคุมอุณหภูมิ (temperature control) ที่เชื่อมต่อกับเทอร์โมคัปเปิลที่อยู่ภายในอุปกรณ์ดังกล่าว (5) ชุดควบแน่นด้วยน้ำ (water-cooled condenser) มีลักษณะเป็นท่อสองชั้น ทำหน้าที่ควบแน่นไอไฟโรไลซิสที่อุณหภูมิประมาณ 30 องศาเซลเซียส โดยชั้นแรกเป็นท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 2 เซนติเมตร ความยาว 40 เซนติเมตร สำหรับให้ไอไฟโรไลซิสไหลผ่าน ชั้นที่สองมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 5 เซนติเมตร ความยาว 30 เซนติเมตร สำหรับให้น้ำหล่อเย็นไหลผ่าน ทำให้ไอไฟโรไลซิสเกิดการควบแน่นกลายเป็นของเหลว (6) ชุดดักจับด้วยไฟฟ้าสถิต (electrostatic precipitator: ESP) อยู่ต่อกับชุดควบแน่นด้วยน้ำ ทำหน้าที่ดักจับไอไฟโรไลซิสที่ไม่สามารถควบแน่นด้วยน้ำได้ (7) ชุดควบแน่นด้วยน้ำแข็งแห้งผสมแอซีโตน (dry ice/acetone condenser) เป็นชุดควบแน่นที่มีอุณหภูมิต่ำประมาณ -70 องศาเซลเซียส ทำหน้าที่ควบแน่นไอไฟโรไลซิสที่ไม่สามารถควบแน่นด้วยน้ำและชุดดักจับด้วยไฟฟ้าสถิต ทำให้ได้ไบโอออยล์เฟสเบา ชุดควบแน่นนี้ทำจากแก้วที่มีลักษณะเป็นกระเปาะสองชั้น โดยชั้นแรกเป็นส่วนที่มีไว้สำหรับใส่น้ำแข็งแห้งกับแอซีโตน ส่วนชั้นที่สองเป็นช่องว่างสำหรับให้ไอไฟโรไลซิสไหลผ่านทำให้เกิดการควบแน่น และแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ถูกรองด้วยชุดกรองสำลิก่อนถูกปล่อยทิ้ง

การทดลองผลิตไบโอออยล์มีการควบคุมอุณหภูมิไฟโรไลซิสและกรองไอร้อนที่ 500 และ 420 องศาเซลเซียสตามลำดับ โดยมีความคลาดเคลื่อนของอุณหภูมิแต่ละจุด ± 5 องศาเซลเซียส ใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สพาที่อัตราการไหลส่วนฟลูอิด์เบด 6 ลิตรต่อนาที และส่วนป้อนชีวมวล 4 ลิตรต่อนาที ผลผลิตที่ได้แบ่งเป็น ไบโอออยล์หนัก (heavy bio-oil) ไบโอออยล์เบา (light bio-oil) ถ่านชาร์ (char) และแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ (non-condensable gas)



รูปที่ 2 แผนภาพเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิด์เบดแบบพอง

2.4 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์

ไบโอออยล์ที่ผลิตได้นำมาทดสอบหาค่าพีเอช ความหนาแน่น ปริมาณของแข็ง ปริมาณเถ้า ปริมาณน้ำ ปริมาณธาตุพื้นฐานคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และออกซิเจน ค่าความร้อน โดยมีวิธีการทดสอบดังนี้

ค่าพีเอชหาได้โดยการใช้อนุมาตรวัดค่าพีเอช (pH meter) ยี่ห้อ Hanna Instruments รุ่น HI 2211 ที่สามารถวัดค่าพีเอชได้ตั้งแต่ -2.0 ถึง 16.0

ค่าความหนาแน่นสามารถวัดได้โดยใช้อุปกรณ์อย่างง่ายเพื่อประมาณค่าสัดส่วนระหว่างมวลต่อปริมาตร

ปริมาณของแข็งในไบโอออยล์วิเคราะห์ด้วยวิธีการแบบสูญญากาศ โดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 3 เส้นผ่านศูนย์กลาง 90 มิลลิเมตร ที่สามารถกรองอนุภาคของแข็งได้เล็กสุดประมาณ 6 ไมโครเมตร และใช้เอทานอลในการทำละลายไบโอออยล์ ของแข็งที่ไม่สามารถละลายผ่าน

กระดาษกรองไปได้คือปริมาณของแข็งที่มีอยู่ในไบโอออยล์

ปริมาณเถ้าในไบโอออยล์วิเคราะห์โดยนำไบโอออยล์ใส่ถ้วยกระเบื้องแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 775 ± 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที โดยน้ำหนักที่เหลืออยู่หลังการเผาคือปริมาณเถ้าในไบโอออยล์

การวิเคราะห์ปริมาณน้ำในไบโอออยล์ใช้หลักการของคาลฟีชเชอร์ไทเทรต (Karl Fischer titration) โดยใช้เครื่องมือยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น V20 1 ที่ใช้หลักการตรวจวัดความเข้มข้นของตัวละลายด้วยสาร HYDRANAL-Composite 5 และเปรียบเทียบกับสาร HYDRANAL-Medium K

การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุพื้นฐาน ได้แก่ คาร์บอน (C) ไฮโดรเจน (H) ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O) ทำได้โดยใช้เครื่อง CHN Analyzer ยี่ห้อ Leco รุ่น 628 จากศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) โดยปริมาณธาตุออกซิเจนสามารถคำนวณได้จากความแตกต่าง

การวิเคราะห์ค่าความร้อนของไม้กระถินยักษ์ ถ่านทอร์รีไฟด์ ไบโอออยล์และถ่านชาร์ สามารถวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง (bomb calorimeter) หรือคำนวณได้จากปริมาณธาตุพื้นฐานของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการวิเคราะห์ โดยสามารถแบ่งค่าความร้อนออกเป็น 2 แบบ คือ ค่าความร้อนสูง (higher heating value, HHV) และค่าความร้อนต่ำ (lower heating value, LHV) สามารถคำนวณได้จากสมการ 1 [31] และ 2 [32]

$$\text{HHV}_{\text{dry}} (\text{MJ/kg}) = 0.3491\text{C} + 1.1783\text{H} + 0.1005\text{S} - 0.1034\text{O} - 0.0151\text{N} - 0.0211\text{ash} \quad (1)$$

$$\text{LHV}_{\text{dry}} (\text{MJ/kg}) = \text{HHV}_{\text{dry}} - 2.443 \times 8.936 \left(\frac{\text{H}}{100} \right) \quad (2)$$

2.5 ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์

ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของผลิตภัณฑ์ (energy yield: $EY_{product}$) คือ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนของไม้กระถินยักษ์ กับปริมาณผลได้เชิงมวลและค่าความร้อนผลิตภัณฑ์ที่ต้องการทราบ โดยคำนวณหาได้จากสมการ 3 [33]

$$EY_{product} (\%) = \frac{HHV_{product} \times \text{mass yield}}{HHV_{raw \text{ biomass}}} \quad (3)$$

เมื่อ $HHV_{product}$ = ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์
(เมกะจูลต่อกิโลกรัม)

$HHV_{raw \text{ biomass}}$ = ค่าความร้อนของชีวมวล
(เมกะจูลต่อกิโลกรัม)

mass yield = ปริมาณผลได้เชิงมวล
(ร้อยละโดยน้ำหนัก, ฐานแห้ง)

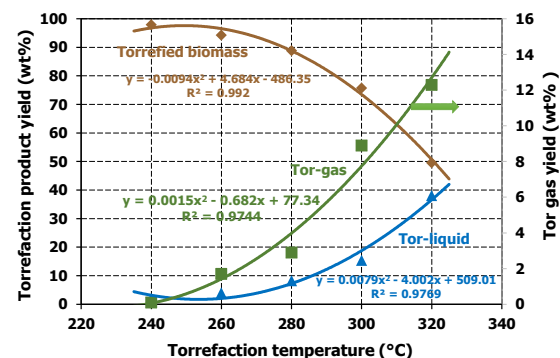
3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

3.1 ผลการผลิตถ่านทอร์รีไฟด์

ในการผลิตถ่านทอร์รีไฟด์ด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชัน นอกจากได้ถ่านแล้ว ยังได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว (tor-liquid) และแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ (tor-gas) โดยผลของอุณหภูมิทอร์รีแฟกชันต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์แสดงได้ดังรูปที่ 3 ซึ่งพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิทอร์รีแฟกชันจาก 240 เป็น 320 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงมวลของถ่านทอร์รีไฟด์ลดลงจากร้อยละ 97.9 เป็น 49.6 โดยน้ำหนักฐานแห้ง ส่วนปริมาณผลได้เชิงมวลของของเหลวทอร์รีไฟด์และแก๊สเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 2.0 เป็น 38.1 และ 0.1 เป็น 12.3 โดยน้ำหนักฐานแห้ง ตามลำดับ แนวโน้มความสัมพันธ์ของปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์กับอุณหภูมิแสดงได้ดังสมการพหุนามอันดับที่ 2 โดยมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) มากกว่า 0.97

ไม้กระถินยักษ์ที่ผ่านกระบวนการทอร์รีแฟกชันมีการสูญเสียมวลบางส่วนไป โดยสารระเหยสลายตัวไปตามความร้อนของกระบวนการ ผลชัดเจนที่สุดเมื่อใช้อุณหภูมิทอร์รีแฟกชันที่ 320 องศาเซลเซียส ส่วนที่เป็นเอมิเซลลูโลสและ

เซลลูโลสสลายตัวมากกว่าส่วนลิกนิน เนื่องจากลิกนินมีช่วงการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า [34]



รูปที่ 3 ผลของอุณหภูมิทอร์รีแฟกชันต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการทอร์รีแฟกชัน

ผลการวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของถ่านทอร์รีไฟด์ที่ผลิตได้เมื่อใช้อุณหภูมิทอร์รีแฟกชันต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2 ถ่านทอร์รีไฟด์ที่ได้มีค่าความชื้นลดลงจากชีวมวลตั้งต้นที่มีความชื้นร้อยละ 3.7 เป็น ร้อยละ 0.5-1.5 และมีสารระเหยลดลงจากร้อยละ 85.1 (ข้อมูลจากตารางที่ 1) เป็น 53.3-82.8 โดยอุณหภูมิทอร์รีแฟกชันที่สูงขึ้นส่งผลให้ถ่านทอร์รีไฟด์มีสารระเหยลดลง สารระเหยที่สลายตัวส่วนใหญ่นั้นเป็นเอมิเซลลูโลส เพราะสลายตัวได้ดีในช่วงอุณหภูมิ 150-350 องศาเซลเซียส ส่วนเซลลูโลสและลิกนินนั้นสลายตัวไปบางส่วนเนื่องจากสลายตัวได้ยากกว่าเอมิเซลลูโลส โดยเซลลูโลสและลิกนินสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 275-350 และ 250-500 องศาเซลเซียส [34-38] ตามลำดับ คาร์บอนคงที่และเถ้าในชีวมวลมีสัดส่วนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับไม้กระถินยักษ์จากร้อยละ 13.2 เป็น 43.1 และจากร้อยละ 1.7 เป็น 3.5 โดยน้ำหนักฐานแห้ง ตามลำดับ เนื่องจากคาร์บอนคงที่ไม่สลายตัวในสภาวะที่ปราศจากออกซิเจน และเถ้าเป็นองค์ประกอบประเภทโลหะ เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม และแคลเซียม เป็นต้น ซึ่งเป็นส่วนที่ไม่สลายตัวในกระบวนการทอร์รีแฟกชันและการเผาไหม้ [38] เหตุที่สองส่วนนี้มีสัดส่วนเพิ่มขึ้นเนื่องจากการลดลงของสารระเหยที่สลายตัวไป

ตารางที่ 2 สมบัติของถ่านทอร์รีไฟต์

สมบัติ	อุณหภูมิทอร์รีแฟกชัน (°C)				
	240	260	280	300	320
ความหนาแน่น (kg/m^3)					
ความหนาแน่นรวม	193.6	183.9	183.2	182.6	181.9
ความหนาแน่นอนุภาค	645.4	634.2	628.8	620.4	613.6
การวิเคราะห์แบบประมาณ (wt%, dry basis)					
ความชื้น (moisture)	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5
สารระเหย (volatile matter)	82.8	80.5	77.6	71.5	53.3
คาร์บอนคงที่ (fixed carbon)	15.4	17.6	20.0	25.7	43.2
เถ้า (ash)	1.8	1.9	2.4	2.8	3.5
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (wt%, dry basis)					
คาร์บอน (C)	48.6	49.5	50.5	53.6	61.3
ไฮโดรเจน (H)	6.3	6.3	6.1	5.9	5.2
ไนโตรเจน (N)	0.3	0.3	0.4	0.5	0.8
ออกซิเจน (O)	43.0	42.0	40.6	37.2	29.2
ค่าพลังงานความร้อน (MJ/kg, dry basis)					
ค่าพลังงานความร้อนสูง (HHV)	19.7	20.1	20.3	21.4	24.1
ค่าพลังงานความร้อนต่ำ (LHV)	18.29	18.7	19.0	20.2	23.0
ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน (%)	98.5	97.2	92.5	83.3	61.4

ตารางที่ 2 ยังแสดงองค์ประกอบธาตุพื้นฐานของถ่านทอร์รีไฟต์ที่ผลิตได้ โดยพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิทอร์รีแฟกชันจาก 240 เป็น 320 องศาเซลเซียส ทำให้สัดส่วนของธาตุคาร์บอนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 48.6 เป็น 61.3 โดยน้ำหนักฐานแห้ง และออกซิเจนลดลงจากร้อยละ 43.0 เป็น 29.2 โดยน้ำหนักฐานแห้ง เนื่องจากออกซิเจนในไม้กระถินยักษ์ถูกสลายตัวออกไปอยู่ในรูปของของเหลวและแก๊ส เช่น น้ำ กรด น้ำส้ม น้ำตาล แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น [5, 34, 37] ส่วนธาตุไฮโดรเจนมีสัดส่วนลดลงเล็กน้อยจากร้อยละ 6.3 เป็น 5.2 โดยน้ำหนักฐานแห้ง และธาตุไนโตรเจนมีสัดส่วนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจากร้อยละ 0.3 เป็น 0.8 โดยน้ำหนักฐานแห้ง

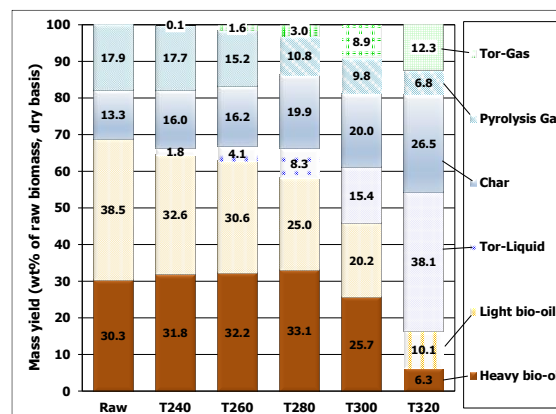
นอกจากนี้ตารางที่ 2 ยังแสดงค่าความร้อนสูงของถ่าน

ทอร์รีไฟต์ที่ผลิตได้ โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิทอร์รีแฟกชันสูงขึ้น ค่าความร้อนสูงของถ่านทอร์รีไฟต์เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับไม้กระถินยักษ์จาก 19.5 (จากตารางที่ 1) เป็น 24.1 เมกะจูลต่อกิโลกรัม เนื่องจากระบวนการทอร์รีแฟกชันทำให้วัตถุดิบสูญเสียธาตุออกซิเจนและไฮโดรเจนไปอยู่ในของเหลวและแก๊ส ส่วนธาตุคาร์บอนมีสัดส่วนเพิ่มขึ้นจึงทำให้ค่าความร้อนของถ่านทอร์รีไฟต์เพิ่มขึ้น [37] ขณะที่ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของถ่านทอร์รีไฟต์ลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิทอร์รีแฟกชันจาก 240 เป็น 320 องศาเซลเซียส โดยลดลงจากร้อยละ 98.4 เป็น 61.4 ส่วนความหนาแน่นรวมของถ่านทอร์รีไฟต์ลดลงเล็กน้อยจาก 193.7 (กรณีไม้กระถินยักษ์ดังตารางที่ 1) เป็น 181.9 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร

3.2 ผลการไพโรไลซิสแบบเร็วของถ่านทอรรีไฟต์

เมื่อนำไม้กระถินยักษ์ (Raw) และถ่านทอรรีไฟต์ที่ได้จากกระบวนการทอรรีแฟกชันของไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิทอรรีแฟกชัน 240-320 องศาเซลเซียส (T240, T260, T280, T300 และ T320) มาใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วเพื่อผลิตไบโอออยล์และได้ถ่านชาร์ และแก๊สเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์สุดท้ายทั้งหมดทั้งจากกระบวนการทอรรีแฟกชันและกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วเมื่อเทียบกับวัตถุดิบชีวมวลตั้งต้นแห้งแสดงได้ดังรูปที่ 4 โดยไบโอออยล์ที่ได้แบ่งเป็นไบโอออยล์หนัก (heavy bio-oil) และไบโอออยล์เบา (light bio-oil) การเพิ่มอุณหภูมิทอรรีแฟกชันจาก 240 เป็น 320 องศาเซลเซียส ทำให้ปริมาณของเหลวรวม (light bio-oil, heavy bio-oil และ tor-liquid) มีแนวโน้มลดลงจากร้อยละ 66.2 เป็น 54.5 โดยน้ำหนักของไม้กระถินยักษ์แห้ง ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วที่ลดลงจากร้อยละ 64.4 เป็น 16.4 โดยน้ำหนักของไม้กระถินยักษ์แห้ง ส่วนปริมาณของเหลวจากกระบวนการทอรรีแฟกชันเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1.8 เป็น 38.1 โดยน้ำหนักของไม้กระถินยักษ์แห้ง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wigley T และคณะ [6] ที่ศึกษาผลของการไพโรไลซิสแบบเร็วของถ่านทอรรีไฟต์ โดยใช้อุณหภูมิทอรรีแฟกชันที่ 230-280 องศาเซลเซียส พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิทอรรีแฟกชันส่งผลให้ของเหลวรวมจากกระบวนการทอรรีแฟกชันและไพโรไลซิสแบบเร็วมีแนวโน้มลดลงจากร้อยละ 45 เป็น 34 โดยน้ำหนัก การเพิ่มอุณหภูมิทอรรีแฟกชันทำให้โครงสร้างของสารระเหยของไม้กระถินยักษ์สลายตัวไปบางส่วนจึงทำให้ของเหลวจากกระบวนการทอรรีแฟกชันเพิ่มขึ้นและของเหลวจากกระบวนการไพโรไลซิสมีแนวโน้มลดลง

ผลดังรูปที่ 4 มีประเด็นที่น่าสนใจอยู่ที่การพิจารณาปริมาณผลได้ของไบโอออยล์แยกย่อยลงไปเป็นไบโอออยล์หนักและไบโอออยล์เบา ซึ่งพบว่า ไบโอออยล์เบา มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิทอรรีแฟกชัน และการลดลงนี้สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของของเหลวทอรรีไฟต์ ประเด็นนี้ไม่เป็นที่น่าแปลกใจ เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิ



รูปที่ 4 ปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการทอรรีแฟกชันตามด้วยกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว

ทอรรีแฟกชันย่อมทำให้ชีวมวลสลายตัวได้มากขึ้น แต่ประเด็นที่น่าสนใจอยู่ที่ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์หนัก ซึ่งเป็นส่วนไบโอออยล์ที่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวชีวภาพได้ แผนภูมิในรูปที่ 4 แสดงให้เห็นได้ชัดว่าการเพิ่มอุณหภูมิทอรรีแฟกชันจาก 240 ถึง 280 องศาเซลเซียส ทำให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์หนักเพิ่มขึ้นและมีค่ามากกว่าการใช้ชีวมวลตั้งต้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทอรรีแฟกชันอีกเป็น 300 และ 320 องศาเซลเซียส ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์หนักลดลงอย่างมาก ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า การใช้อุณหภูมิทอรรีแฟกชันที่ 280 องศาเซลเซียส ในการเตรียมชีวมวลไม้กระถินยักษ์มีส่วนช่วยทำให้ได้ไบโอออยล์หนักเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ร้อยละ 33.1 โดยน้ำหนักของไม้กระถินยักษ์แห้ง ซึ่งมากกว่าไบโอออยล์หนักที่ผลิตจากไม้กระถินยักษ์ถึงร้อยละ 2.8 โดยน้ำหนักของไม้กระถินยักษ์แห้ง แสดงให้เห็นประโยชน์ของกระบวนการทอรรีแฟกชันต่อกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว ซึ่งการค้นพบนี้แตกต่างจากงานวิจัยที่ผ่านมาเนื่องจาก งานวิจัยที่ผ่านมาพิจารณาเพียงของเหลวโดยรวม ไม่ได้แบ่งย่อยเป็นไบโอออยล์หนักและไบโอออยล์เบาเหมือนงานวิจัยนี้

การเปลี่ยนแปลงปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวในกระบวนการสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงปริมาณผลได้ของของแข็งหรือก็คือ ถ่านชาร์ ซึ่งเป็นของแข็งรูปสุดท้ายหลังการแปลงจากถ่านทอรรีไฟต์ รูปที่

4 แสดงให้เห็นชัดเจนว่าอุณหภูมิทอรรีแฟกซ์ที่เพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณถ่านชาร์เพิ่มขึ้น ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 13.3 กรณีใช้ชีวมวลตั้งต้นเป็นร้อยละ 26.5 กรณีใช้ถ่านทอรรีไฟต์ที่ผลิตจากอุณหภูมิทอรรีแฟกซ์ 320 องศาเซลเซียส เนื่องจากไม้กระถินยักษ์ที่ผ่านการเตรียมด้วยกระบวนการทอรรีแฟกซ์มีส่วนของปริมาณคาร์บอนคงที่และเถ้าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 12.7 เป็น 42.9 และ 1.7 เป็น 3.5 โดยน้ำหนักฐานแห้ง ซึ่งคาร์บอนคงที่และเถ้าเป็นส่วนที่ไม่สลายตัวในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วจึงทำให้มีปริมาณผลได้ของถ่านชาร์เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zheng A. และคณะ [27] และงานวิจัยของ Wigley T. และคณะ [6] ที่ศึกษาผลของอุณหภูมิทอรรีแฟกซ์ต่อปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของซังข้าวโพดและไม้สนที่เตรียมด้วยกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่อุณหภูมิ 250-300 และ 230-280 องศาเซลเซียส แล้วนำไปไพโรไลซิสแบบเร็วในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไคซ์เบดแบบฟองที่อุณหภูมิ 470 และ 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิทอรรีแฟกซ์ส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวมลดลงขณะที่ถ่านชาร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยอธิบายว่าการเพิ่มอุณหภูมิทอรรีแฟกซ์ส่งผลต่อปริมาณสารระเหยของวัตถุดิบทำให้มีปริมาณลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งส่งผลต่อโครงสร้างของเซลลูโลสทำให้โครงสร้างเกิดการเชื่อมต่อกัน (cross linking) กลายเป็นถ่านชาร์มากขึ้น

3.3 สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว

ไบโอออยล์หนักเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วและเป็นส่วนที่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวชีวภาพได้ ดังนั้นจึงนำไบโอออยล์ส่วนนี้ไปวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 3 เทียบกับสมบัติของน้ำมันไพโรไลซิส (pyrolysis oil) ตามมาตรฐาน ASTM D7544-12 ผลการทดสอบพบว่าไบโอออยล์หนักที่ผลิตได้ในงานวิจัยนี้มีสมบัติผ่านเกณฑ์มาตรฐานด้านค่าความหนาแน่น ปริมาณของแข็ง ปริมาณเถ้า ปริมาณน้ำ และค่าความร้อนสูง เมื่อพิจารณา

ผลของการทำทอรรีแฟกซ์ก่อนกระบวนการไพโรไลซิสพบว่า ค่าพีเอช ความหนาแน่น ปริมาณของแข็ง และปริมาณเถ้าของไบโอออยล์ที่ได้แทบไม่เปลี่ยนแปลงไปจากการใช้ชีวมวลตั้งต้น แต่ปริมาณน้ำและค่าความร้อนของไบโอออยล์เปลี่ยนไปในทางที่ดีขึ้น โดยปริมาณน้ำลดลงจากร้อยละ 23.4 เป็นร้อยละ 6.2-17.9 และค่าความร้อนสูงเพิ่มขึ้นเกือบทุกกรณีจาก 22.0 MJ/kg เป็นร้อยละ 22.3-22.9 MJ/kg ยกเว้นกรณีใช้อุณหภูมิทอรรีแฟกซ์เป็น 320 องศาเซลเซียส ค่าความร้อนสูงของไบโอออยล์หนักมีค่าลดลง

นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิทอรรีแฟกซ์ที่ส่งผลดีต่อสมบัติของไบโอออยล์นี้อยู่ในช่วง 260-280 องศาเซลเซียส โดยทำให้ได้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานเพิ่มขึ้นจากกรณีชีวมวลตั้งต้นที่มีคาร์บอนร้อยละ 34 เป็นประมาณร้อยละ 38 ซึ่งเป็นการสะท้อนให้เห็นผลดีของการนำชีวมวลไปผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ก่อนนำมาผลิตเป็นไบโอออยล์ ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ตามรูปที่ 4

Wigley T. และคณะ [6] ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิทอรรีแฟกซ์ต่อปริมาณผลได้และสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสแบบเร็วของไม้สน โดยนำไม้สนไปผ่านกระบวนการทอรรีแฟกซ์ที่อุณหภูมิ 230-280 องศาเซลเซียส แล้วนำไปไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไคซ์เบดแบบฟองที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส พบว่าไบโอออยล์ที่ได้มีความหนาแน่นและค่าความร้อนสูงไม่แตกต่างกันอยู่ในช่วง 1,210-1,290 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร และ 20.9-21.9 เมกะจูลต่อกิโลกรัม ตามลำดับ และปริมาณน้ำของไบโอออยล์มีแนวโน้มลดลงจากร้อยละ 24.0 เป็น 3.7 โดยน้ำหนัก ซึ่งผลการศึกษานี้สอดคล้องกับงานวิจัยดังตารางที่ 3 แต่ผลการศึกษาที่อุณหภูมิสูงกว่า 280 องศาเซลเซียส หรือก็คือที่ 300-320 องศาเซลเซียส ทำให้เห็นถึงข้อจำกัดและจุดสูงสุดของอุณหภูมิทอรรีแฟกซ์ที่ควรใช้ในการเตรียมวัตถุดิบชีวมวลซึ่งได้ค้นพบและนำเสนอในงานวิจัยนี้

ตารางที่ 3 สมบัติของไบโอออยล์หนักที่ได้จากการใช้ไม้กระถินยักษ์และถ่านทอรรีไฟต์

การวิเคราะห์	ไม้กระถินยักษ์	ถ่านทอรรีไฟต์ที่ได้จากกระบวนการทอรรีแฟกชันที่อุณหภูมิต่าง ๆ (องศาเซลเซียส)					มาตรฐาน ASTM D7544-12
		240	260	280	300	320	
ค่าพีเอช (pH)	3.6	3.2	3.3	3.2	3.3	3.4	-
ความหนาแน่น	1.14	1.24	1.16	1.13	1.14	1.13	1.1-1.3
ปริมาณของแข็ง	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	ไม่สูงกว่า
ปริมาณเถ้า (wt%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	ไม่สูงกว่า
ปริมาณน้ำ (wt%)	23.4	7.6	6.3	6.2	11.4	17.9	ไม่สูงกว่า 30
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (wt%)							
คาร์บอน (C)	53.4	53.7	54.2	52.9	52.1	47.4	-
ไฮโดรเจน (H)	6.4	6.8	6.8	6.9	7.1	7.3	
ไนโตรเจน (N)	0.6	0.5	0.5	0.5	0.6	1.1	
ออกซิเจน (O)	39.6	39.0	38.5	39.7	40.2	44.2	
ค่าความร้อน (MJ/kg)							
ค่าความร้อนสูง	22.0	22.7	22.9	22.5	22.3	20.6	ไม่ต่ำกว่า 15
ค่าความร้อนต่ำ	20.7	21.2	21.4	21.0	21.8	18.9	-
ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน (%)	34.3	37.0	37.9	38.1	29.4	6.6	-

นอกจากไบโอออยล์หนักที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วแล้ว ถ่านชาร์ก็เป็นผลิตภัณฑ์รองที่น่าสนใจ ผลการวิเคราะห์สมบัติของถ่านชาร์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วของชีวมวลและถ่านทอรรีไฟต์แสดงได้ดังตารางที่ 4 ร้อยละของเถ้าในถ่านชาร์ที่ได้จากการใช้ถ่านทอรรีไฟต์เป็นวัตถุดิบมีค่าต่ำกว่าการใช้ชีวมวลที่ไม่ผ่านกระบวนการทอรรีแฟกชัน และการเพิ่มอุณหภูมิทอรรีแฟกชันทำให้ถ่านชาร์ที่ได้มีสัดส่วนของปริมาณเถ้าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเถ้าที่อยู่ในชีวมวลเริ่มต้นแทบจะไม่มีการสลายไปแต่คงอยู่ในรูปของของแข็งเหตุที่สัดส่วนของเถ้าลดลงก็เนื่องมาจากสัดส่วนของถ่านชาร์เพิ่มขึ้นหรือก็คือเนื่องจากการทำทอรรีแฟกชันทำให้ได้ถ่านชาร์เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 4 นอกจากนี้ตารางที่ 4 ยังแสดงผลการวิเคราะห์ค่าคาร์บอนในถ่านชาร์ที่น่าสนใจมาก เนื่องจากการนำชีวมวลมาผ่านการทอรรีแฟกชันทำให้ถ่านชาร์ที่ได้มีร้อยละของคาร์บอนเพิ่มขึ้นอย่างมากจาก

ร้อยละ 45.9 เป็นประมาณร้อยละ 69 โดยน้ำหนักฐานแห้ง และมีสัดส่วนของออกซิเจนลดลงจากร้อยละ 39.0 เป็น 16.1-20.5 โดยน้ำหนักฐานแห้ง จากผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณเถ้าและปริมาณคาร์บอนและออกซิเจนในโครงสร้างของถ่านชาร์ดังกล่าวทำให้ค่าความร้อนของถ่านชาร์ที่ได้จากถ่านทอรรีไฟต์เพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่า ของถ่านชาร์ที่ได้จากไม้กระถินยักษ์ โดยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 13.5 เป็น 25-26 เมกะจูลต่อกิโลกรัม นอกจากนี้แล้วยังทำให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของถ่านชาร์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 9.2 เป็นร้อยละ 21-35 ถ่านชาร์ที่ได้การไพโรไลซิสถ่านทอรรีไฟต์มีคุณภาพสูงกว่าถ่านชาร์ที่ได้จากไม้กระถินยักษ์ ซึ่งถ่านชาร์นั้นสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับโรงไฟฟ้าถ่านหินก็ได้ หรือนำไปปรับปรุงสมบัติเพื่อนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง อาหาร ยา และการบำบัดน้ำเสีย เป็นต้น

ถึงแม้ว่าค่าความร้อนของถ่านชาร์ที่ได้จากถ่านทอรรีไฟต์ที่ผลิตจากการใช้ถ่านทอรรีไฟต์แพกชั้นต่าง ๆ มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ดังรูปที่ 4 แตกต่างกันอย่างมาตามถ่านทอรรีไฟต์แพกชั้นที่ใช้ ซึ่งผลนี้เป็นตัวแปรที่กำหนดให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานของถ่านชาร์เหล่านี้แตกต่างกัน หากพิจารณาเพียงปริมาณผลได้เชิงพลังงานของถ่านชาร์ที่ผลิตได้นี้พบว่าถ่านทอรรีไฟต์แพกชั้นที่เหมาะสมคือ 280-300 องศาเซลเซียส เนื่องจากให้สัดส่วนเชิงพลังงานในถ่านชาร์สูงที่สุดประมาณร้อยละ 27 และหากนำผลนี้ไปพิจารณาร่วมกับ

ค่าร้อยละของพลังงานในชีวมวลที่แปลงมาเป็นไบโอออยล์หนักดังตารางที่ 3 พบว่าถ่านทอรรีไฟต์แพกชั้นที่เหมาะสมคือ 260-280 องศาเซลเซียส เนื่องจากให้ผลได้เชิงพลังงานสูงถึงร้อยละ 38 จากผลดังกล่าวนี้สามารถสรุปได้ว่าถ่านทอรรีไฟต์แพกชั้นที่เหมาะสมต่อการเตรียมถ่านทอรรีไฟต์เพื่อนำมาผลิตเป็นไบโอออยล์หนักและถ่านชาร์คือ 260 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้ผลได้เชิงพลังงานรวมของผลิตภัณฑ์ทั้งสองส่วนนี้มีค่าเป็นร้อยละ 65

ตารางที่ 4 สมบัติของถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสไม้กระถินยักษ์และถ่านทอรรีไฟต์

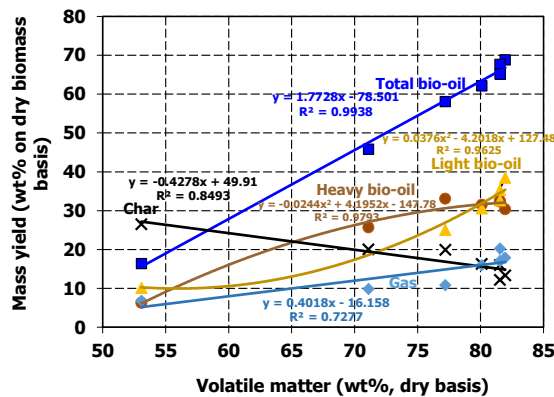
การวิเคราะห์	ไม้กระถินยักษ์	ถ่านทอรรีไฟต์ที่ได้จากกระบวนการทอรรีไฟต์แพกชั้นที่อุณหภูมิต่าง ๆ (องศาเซลเซียส)				
		240	260	280	300	320
ปริมาณเถ้า (wt%)	12.2	10.2	9.9	8.2	8.1	6.1
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (wt%, ฐานแห้ง)						
คาร์บอน (C)	45.9	69.3	69.4	69.5	69.0	68.6
ไฮโดรเจน (H)	2.2	3.5	3.5	3.5	3.6	3.7
ไนโตรเจน (N)	0.7	0.9	0.9	0.9	1.0	1.1
ออกซิเจน (O)	39.0	16.1	16.3	17.9	18.3	20.5
ค่าความร้อน (MJ/kg)						
ค่าความร้อนสูง (HHV)	13.5	26.0	24.9	26.0	25.9	25.6
ค่าความร้อนต่ำ (LHV)	13.1	25.3	24.1	25.2	25.1	24.8
ปริมาณผลได้เชิงพลังงาน (%)	9.2	21.3	20.7	26.5	26.6	34.7

3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติของถ่านทอรรีไฟต์กับปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว

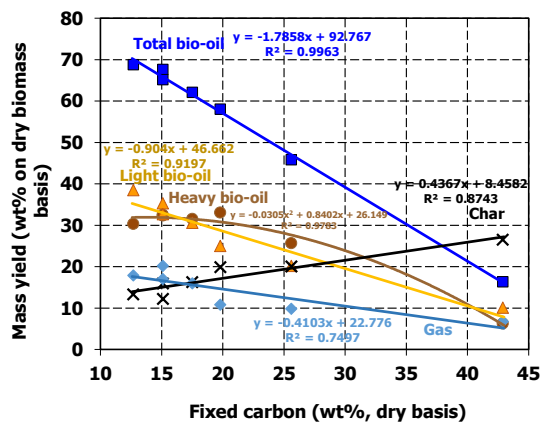
เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติของถ่านทอรรีไฟต์กับปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว พบว่าการเตรียมถ่านทอรรีไฟต์ด้วยกระบวนการทอรรีไฟต์แพกชั้นส่งผลให้ถ่านทอรรีไฟต์ที่ได้มีองค์ประกอบเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว จากรูปที่ 5 (ก) พบว่า

ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวม ไบโอออยล์เบาและไบโอออยล์หนักมีค่าสูงขึ้น เมื่อปริมาณสารระเหยของถ่านทอรรีไฟต์มีค่าสูง หรือก็คือถ่านทอรรีไฟต์มีสารระเหยมากก็ทำให้ได้ไบโอออยล์เพิ่มขึ้น

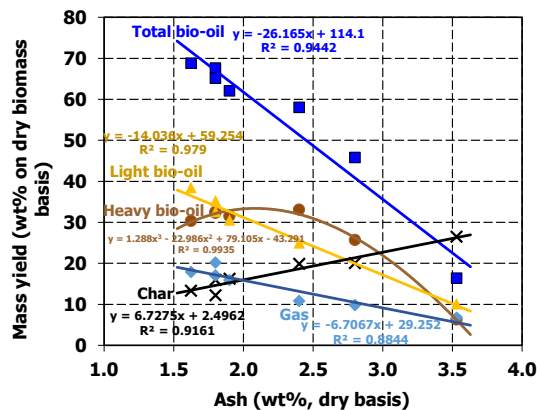
นอกจากนี้ยังพบว่ากระบวนการไพโรไลซิสถ่านทอรรีไฟต์ที่มีปริมาณสารระเหยอยู่ในช่วงร้อยละ 75 ถึง 85 โดยน้ำหนักฐานแห้ง ทำให้มีปริมาณผลได้ของไบโอออยล์พหุนี้นิดไม่แตกต่างกันมากนัก และยังช่วยลดปริมาณน้ำของไบโอออยล์อีกทั้งช่วยเพิ่มปริมาณผลได้เชิงพลังงานอีกด้วย



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสแบบเร็วกับ (ก) ปริมาณสารระเหย (ข) คาร์บอนคงที่ และ (ค) เถ้าของถ่านทอร์รีไฟต์

รูปที่ 5 (ข) และ (ค) แสดงให้เห็นว่าปริมาณผลได้ของถ่านชาร์ที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อไพโรไลซิสถ่านทอร์รีไฟต์ที่มีปริมาณคาร์บอนคงที่และเถ้าสูง เมื่อพิจารณาโดยรวม

พบว่าปริมาณผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสประเภทของเหลวและแก๊สมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อวัตถุดิบมีสารระเหยสูงและมีแนวโน้มลดลงเมื่อวัตถุดิบมีคาร์บอนคงที่และเถ้าสูงขึ้น ในทำนองกลับกัน ผลได้ของของแข็งหรือถ่านชาร์มีแนวโน้มตรงกันข้ามกับผลดังกล่าว โดยถ่านชาร์มีค่าลดลงเมื่อวัตถุดิบมีสารระเหยสูง และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อวัตถุดิบมีคาร์บอนคงที่และเถ้าสูง

4. สรุป

งานวิจัยนี้ใช้ไม้กระถินยักษ์เป็นวัตถุดิบในกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วเพื่อผลิตไบโอออยล์ ถ่านชาร์และแก๊ส โดยมีการศึกษาผลของการเตรียมวัตถุดิบด้วยกระบวนการทอร์รีแฟกชันเพื่อเปลี่ยนไม้กระถินยักษ์ให้เป็นถ่านทอร์รีไฟต์ก่อนนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการไพโรไลซิส อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการทอร์รีแฟกชันในช่วง 240-320 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ได้ถ่านทอร์รีไฟต์ที่มีสมบัติต่างกัน โดยปริมาณผลได้ของถ่านทอร์รีไฟต์อยู่ในช่วงร้อยละ 50-98 ของชีวมวลแห้งเริ่มต้น เมื่อนำถ่านทอร์รีไฟต์ไปผ่านกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วเพื่อแปลงสภาพเป็นไบโอออยล์และได้ถ่านชาร์เป็นผลิตภัณฑ์รอง ผลการศึกษาพบประเด็นที่น่าสนใจคือแม้ว่ากระบวนการทอร์รีแฟกชันส่งผลให้ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์รวมลดลง แต่ปริมาณผลได้ของไบโอออยล์หนักซึ่งเป็นส่วนที่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพได้กลับเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 30 เป็น 33 ของชีวมวลแห้ง ส่งผลให้ปริมาณผลได้เชิงพลังงานเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 34 เป็นร้อยละ 38 เมื่อใช้อุณหภูมิทอร์รีแฟกชันที่ 280 องศาเซลเซียสในการเตรียมชีวมวล นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้อุณหภูมิทอร์รีแฟกชันนี้ยังส่งผลดีต่อปริมาณผลได้เชิงพลังงานของถ่านชาร์ โดยทำให้มีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 9.2 กรณีใช้ชีวมวลที่ไม่ผ่านกระบวนการทอร์รีแฟกชันเป็นร้อยละ 27 จากผลเหล่านี้สามารถสรุปได้ว่าการทำทอร์รีไฟต์ไม้กระถินยักษ์ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 นาที สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็วได้

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช) โครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (Thailand Graduate Institute of Science and Technology, TGIST) เลขที่สัญญาทุน SCA-CO-255-2336-TH

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] A. Pattiya and S. Suttibak, "Fast pyrolysis of sugarcane residues in a fluidised bed reactor with a hot vapour filter," *Journal of the Energy Institute*, vol. 90, no. 1, pp. 110-119, 2017.
- [2] A. Pattiya and S. Suttibak, "Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidised-bed reactor with a hot vapour filtration unit," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 95, pp. 227-235, 2012.
- [3] S. A. Raja, Z. R. Kennedy, B. C. Pillai, and C. L. R. Lee, "Flash pyrolysis of jatropa oil cake in electrically heated fluidized bed reactor," *Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 2819-2823, 2010.
- [4] A. V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biomass and Bioenergy*, vol. 38, pp. 68-94, 2012.
- [5] A. A. Boateng and C. A. Mullen, "Fast pyrolysis of biomass thermally pretreated by torrefaction," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 100, pp. 95-102, 2013.
- [6] T. Wigley, A. C. K. Yip, and S. Pang, "Pretreating biomass via demineralisation and torrefaction to improve the quality of crude pyrolysis oil," *Energy*, vol. 109, pp. 481-494, 2016.
- [7] R. N. Hilten, R. A. Speir, J. R. Kastner, S. Mani, and K. C. Das, "Effect of Torrefaction on Bio-oil Upgrading over HZSM-5. Part 1: Product Yield, Product Quality, and Catalyst Effectiveness for Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene Production," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 2, pp. 830-843, 2013.
- [8] R. N. Hilten, R. A. Speir, J. R. Kastner, S. Mani, and K. C. Das, "Effect of Torrefaction on Bio-oil Upgrading over HZSM-5. Part 2: Byproduct Formation and Catalyst Properties and Function," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 2, pp. 844-856, 2013.
- [9] M. Atienza-Martínez, I. Fonts, L. Lázaro, J. Ceamanos, and G. Gea, "Fast pyrolysis of torrefied sewage sludge in a fluidized bed reactor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 259, pp. 467-480, 2015.
- [10] D. Chen, K. Cen, X. Jing, J. Gao, C. Li, and Z. Ma, "An approach for upgrading biomass and pyrolysis product quality using a combination of aqueous phase bio-oil washing and torrefaction pretreatment," *Bioresource Technology*, vol. 233, pp. 150-158, 2017.
- [11] D. Chen *et al.*, "Combined pretreatment with torrefaction and washing using torrefaction liquid products to yield upgraded biomass and pyrolysis products," *Bioresource Technology*, vol. 228, pp. 62-68, 2017.

- [12] R. Mahadevan *et al.*, "Effect of torrefaction temperature on lignin macromolecule and product distribution from HZSM-5 catalytic pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 122, pp. 95-105, 2016.
- [13] A. Zheng *et al.*, "Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Pretreated by Torrefaction with Varying Severity," *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 9, pp. 5804-5811, 2014.
- [14] B. Mi, Z. Liu, W. Hu, P. Wei, Z. Jiang, and B. Fei, "Investigating pyrolysis and combustion characteristics of torrefied bamboo, torrefied wood and their blends," *Bioresource Technology*, vol. 209, pp. 50-55, 2016.
- [15] W.-H. Chen, K.-M. Lu, S.-H. Liu, C.-M. Tsai, W.-J. Lee, and T.-C. Lin, "Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities," *Bioresource Technology*, vol. 146, pp. 152-160, 2013.
- [16] S.-W. Du, W.-H. Chen, and J. A. Lucas, "Pretreatment of biomass by torrefaction and carbonization for coal blend used in pulverized coal injection," *Bioresource Technology*, vol. 161, pp. 333-339, 2014.
- [17] S. Zhang, B. Hu, L. Zhang, and Y. Xiong, "Effects of torrefaction on yield and quality of pyrolysis char and its application on preparation of activated carbon," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 119, pp. 217-223, 2016.
- [18] S. Zhang, Q. Dong, T. Chen, and Y. Xiong, "Combination of Light Bio-oil Washing and Torrefaction Pretreatment of Rice Husk: Its Effects on Physicochemical Characteristics and Fast Pyrolysis Behavior," *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 4, pp. 3030-3037, 2016.
- [19] S. Zhang, T. Chen, Y. Xiong, and Q. Dong, "Effects of wet torrefaction on the physicochemical properties and pyrolysis product properties of rice husk," *Energy Conversion and Management*, 2016.
- [20] V. Srinivasan, S. Adhikari, S. A. Chattanathan, and S. Park, "Catalytic Pyrolysis of Torrefied Biomass for Hydrocarbons Production," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 12, pp. 7347-7353, 2012.
- [21] W. Cai, A. Fivga, O. Kaario, and R. Liu, "Effects of Torrefaction on the Physicochemical Characteristics of Sawdust and Rice Husk and Their Pyrolysis Behavior by Thermogravimetric Analysis and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry," *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 2, pp. 1544-1554, 2017.
- [22] Y. Chen, H. Yang, Q. Yang, H. Hao, B. Zhu, and H. Chen, "Torrefaction of agriculture straws and its application on biomass pyrolysis poly-generation," *Bioresource Technology*, vol. 156, pp. 70-77, 2014.
- [23] E. B. Hassan, I. Elsayed, and A. Eseyin, "Production high yields of aromatic hydrocarbons through catalytic fast

- pyrolysis of torrefied wood and polystyrene," *Fuel*, vol. 174, pp. 317-324, 2016.
- [24] J. Li, G. Bonvicini, L. Tognotti, W. Yang, and W. Blasiak, "High-temperature rapid devolatilization of biomasses with varying degrees of torrefaction," *Fuel*, vol. 122, pp. 261-269, 2014.
- [25] Z. Yang, M. Sarkar, A. Kumar, J. S. Tumuluru, and R. L. Huhnke, "Effects of torrefaction and densification on switchgrass pyrolysis products," *Bioresource Technology*, vol. 174, pp. 266-273, 2014.
- [26] T. Wigley, A. C. K. Yip, and S. Pang, "A detailed product analysis of bio-oil from fast pyrolysis of demineralised and torrefied biomass," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 123, pp. 194-203, 2017.
- [27] A. Zheng *et al.*, "Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncocks," *Bioresource Technology*, vol. 128, pp. 370-377, 2013.
- [28] J. Meng, A. Moore, D. C. Tilotta, S. S. Kelley, S. Adhikari, and S. Park, "Thermal and storage stability of bio-oil from pyrolysis of torrefied wood," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 8, pp. 5117-5126, 2015.
- [29] Y.-F. Huang, H.-T. Sung, P.-T. Chiueh, and S.-L. Lo, "Microwave torrefaction of sewage sludge and leucaena," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 70, pp. 236-243, 2017.
- [30] S. Sonsupap and A. Pattiya, "Improvement of sugarcane leaves property by torrefaction in a continuous tubular flow reactor," *Srinakharinwirot Engineering Journal*, vol. 14, no. 1, pp. 106-115, 2019.
- [31] S. A. Channiwala and P. P. Parikh, "A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels," *Fuel*, vol. 81, no. 8, pp. 1051-1063, 2002.
- [32] ECN.NTO (2020, June 1) Phyllis2, database for (treated) biomass, algae, feedstocks for biogas production and biochar [Online]. Available: <https://phyllis.nl/>
- [33] M. Ahiduzzaman and A. K. M. S. Islam, "Energy Yield of Torrefied Rice Husk at Atmospheric Condition," *Procedia Engineering*, vol. 105, pp. 719-724, 2015.
- [34] P. Basu, "Chapter 3 - Pyrolysis and Torrefaction," in *Biomass Gasification and Pyrolysis* Boston: Academic Press, 2010, pp. 65-96.
- [35] G. Almeida, J. O. Brito, and P. Perré, "Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator," *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 24, pp. 9778-9784, 2010.
- [36] F. Shafizadeh, "Pyrolytic Reactions and Products of Biomass," in *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge, Ed., Dordrecht: Springer Netherlands, 1985, pp. 183-217.

- [37] J. Shankar Tumuluru, S. Sokhansanj, J. R. Hess, C. T. Wright, and R. D. Boardman, "REVIEW: A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications," *Industrial Biotechnology*, vol. 7, no. 5, pp. 384-401, 2011.
- [38] P. Basu, " Biomass Cofiring and Torrefaction," in *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition)* P. Basu, Ed. Boston: Academic Press, 2013, pp. 353-373.