

Thesis Title	Parametric Analyses of Fast - Pyrolyzed Oil Production from Algae in Porous Bed Reactor	
Author	Ms. Kanyaporn Chaiwong	
Degree	Doctor of Engineering (Energy Engineering)	
Thesis Advisory Committee	Prof. Dr.Tanongkiat Kiatsiriroat	Advisor
	Assoc. Prof. Dr.Nakorn Tippayawong	Co-advisor
	Dr. Viboon Changrue	Co-advisor

ABSTRACT

This research work is carried out to design the fast pyrolysis reactor and select the suitable controlling parameters to the production. Three types of dry freshwater algae, *Spirulina Spp*, *Spirogyra Spp*. and *Cladophora Spp*. were used in this study. Before pyrolysis, each sample was characterized by the ultimate and proximate analyses to investigate the chemical and physical properties. It could be seen that the main compositions of *Spirulina Spp*. were similar to those of *Spirogyra Spp*. while those of *Cladophora Spp*. were different. The thermo-decomposition property of algae by thermogravimetric analysis (TGA) showed that *Spirulina Spp*. had a higher mass loss rate at the volatilization than those of *Spyrogra Spp*. and *Cladophora Spp*. When compared the algae decompositions with other biomass, it could be seen that the pyrolysis reaction of the algae could occur easier with lower energy input. The maximum yield of decomposition was lower than other biomass which indicated that the amount of volatile matter from the algae or the yield of bio-oil is lower. Slow pyrolysis of algae in this present study was carried out with a fixed bed reactor. The effect of pyrolysis temperature was investigated by pyrolysing *Spirulina Spp*. at the temperatures of 450 - 600°C. It was found that the maximum yield of the bio-oil

occurred at around 550°C. Liquid products yielded from *Spirulina Spp* and *Spirogyra Spp* were higher than that from *Cladophora Spp*. The main compounds of the bio-oil from algae were similar to those of others biomass. But high in oxygen content and low in heating value were considered. The main components from *Spirogyra Spp*. bio-char were similar to those from other kinds of algae.

Production of bio-energy products by fast pyrolysis process from algae in a porous bed reactor was performed at various controlled parameters such as heating temperature (400 - 600°C), algae particle size (less than 1 and 3 mm.), N₂ gas flow rate (0.5 – 2 l.min⁻¹) and type of algae. It was found that maximum yield of bio-oil and bio-char were obtained at the pyrolysis temperature of 500°C, N₂ gas flow rate of 1 l.min⁻¹ and the algae parameter size of 1 – 2 mm. The chemical composition and the functional group composition of bio-oil from *Spirulina Spp*. and *Spirogyra Spp*. were closely similar to those of algae bio-oil reported from the literature. The bio-oil properties, higher carbon content, higher heating value and lower content of oxygen from fast pyrolysis were compared with those from slow pyrolysis. The bio-char from slow pyrolysis had higher carbon content than that from fast pyrolysis thus the previous one had higher heating value. The result of Scanning Electron Microscopy (SEM) showed that the bio-char obtained from slow pyrolysis had thicker wall particles while the fast pyrolyzed bio-char particles had fragile thin wall.

Kinetic reactions on the decomposition of algae under slow and fast pyrolyses in this present study were carried out. Results were compared with those from the literatures. The kinetic parameter such as activation energy (E_a) and the frequency factor (A) were found to be close to those from fast-pyrolyzed lignin but lower than those from other biomass. The kinetic equation for *Spirulina Spp*. could be $dx/dt = 92.48 (x_{\infty}-x)e^{(-2446/T)}$. The energy recovery in pyrolysis production was calculated as the ratio of the energy carried by bio-oil and bio-char product to the energy contained in the algae placed into the reactor. The average value of the energy recovery for the fast pyrolysis of *Spirulina Spp*. at each temperature was higher than those for the slow pyrolysis.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การวิเคราะห์พารามิเตอร์ในการผลิตน้ำมันไฟโรไลซ์
อย่างรวดเร็วจากสาหร่ายด้วยปฏิกรณ์ แบบเบดพูน

ผู้เขียน

นางสาวกัญญาพร ไชยวงศ์

ปริญญา

วิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วิศวกรรมพลังงาน)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ศ. ดร. ทนงเกียรติ เกียรติศิริโรจน์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
รศ.ดร. นคร ทิพย์วงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
อ.ดร. วิบูลย์ ช่างเรือ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตน้ำมันไฟโรไลซิส จากสาหร่าย ด้วยกระบวนการไฟโรไลซิสแบบรวดเร็ว เพื่อให้ทราบถึงพารามิเตอร์ที่เหมาะสมในกระบวนการผลิต ซึ่งสาหร่ายที่ถูกนำมาใช้ในการศึกษานี้เป็นสาหร่ายน้ำจืดชนิดแห้ง 3 ชนิด ได้แก่ สาหร่ายสไปรูลินา (*Spirulina Spp.*) สาหร่ายเตา (*Spirugyra Spp.*) และ สาหร่ายไถ (*Cladophora Spp.*) ก่อนเข้าสู่กระบวนการไฟโรไลซิส ตัวอย่างสาหร่ายแต่ละชนิดถึงวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมี และทางกายภาพ ผลการทดสอบพบว่า องค์ประกอบหลักของสาหร่ายสไปรูลินา มีความใกล้เคียงกับสาหร่ายเตา ในขณะที่สาหร่ายไถมีองค์ประกอบที่แตกต่างออกไป ผลการศึกษาคุณสมบัติด้านการสลายตัวทางความร้อนของสาหร่ายโดยอาศัยการวิเคราะห์ แบบเทอร์โมกราวิเมตริก พบว่าสารระเหยที่ตรวจพบจากการสลายตัวของสาหร่ายสไปรูลินามีค่าสูงกว่า สาหร่ายเตา และสาหร่ายไถ เมื่อเปรียบเทียบกับชีวมวลในกลุ่มอื่นๆ พบว่าการเกิดการสลายตัวเชิงความร้อนของสาหร่ายทำได้ง่ายกว่า และใช้พลังงานในการป้อนให้ระบบต่ำ ขณะที่ค่าการสลายตัวสูงสุดของสาหร่ายจะมีค่าต่ำกว่า ทำให้ได้ปริมาณสารระเหย และน้ำมันชีวภาพต่ำกว่า ปฏิกรณ์แบบเบดถูกนำมาใช้ศึกษาในกระบวนการไฟโรไลซิสแบบช้า ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิของปฏิกรณ์ตั้งแต่ 450 – 600 องศาเซลเซียส พบว่าช่วงอุณหภูมิที่ทำให้ได้ปริมาณไบโอออยด์มากที่สุด 550 องศาเซลเซียส และผลิตภัณฑ์ในรูปแบบ

ของเหลวที่ผลิตได้จากสาหร่ายสไปรูลิनाให้ปริมาณมากกว่า สาหร่ายเตา และสาหร่ายไก่อองค์ประกอบหลักของน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้จากสาหร่ายมีความใกล้เคียงกับองค์ประกอบในไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากชีวมวลชนิดอื่น แต่พบว่าปริมาณออกซิเจนที่เป็นองค์ประกอบมีค่าค่อนข้างสูง ส่งผลให้ค่าความร้อนของไบโอดีเซลที่ได้มีค่าต่ำ ในส่วนขององค์ประกอบของไบโอชาร์มีค่าใกล้เคียงกับไบโอชาร์ที่ผลิตได้จากสาหร่ายกลุ่มอื่นๆ ซึ่งได้มีการรายงานผลไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้

กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยไฟโรไลซิสแบบรวดเร็วจากสาหร่ายในการศึกษานี้ อาศัยปฏิกรณ์แบบเบดพูน ซึ่งหากทำการศึกษาพารามิเตอร์ที่มีผลต่อกระบวนการผลิตเช่น อุณหภูมิของปฏิกรณ์ (400-600 องศาเซลเซียส) ขนาดของสาหร่าย(ต่ำกว่า 1 - 3 มิลลิเมตร) อัตราการป้อนแก๊สในโตรเจน (0.5 – 2 ลิตรต่อนาที) และชนิดของสาหร่าย จะพบว่าไบโอดีเซลและไบโอชาร์จะมีปริมาณสูงที่สุดเมื่อมีการควบคุมอุณหภูมิของปฏิกรณ์ที่ 500 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนแก๊สในโตรเจนที่ 1 ลิตรต่อนาทีและขนาดของสาหร่ายในช่วง 1 – 2 มิลลิเมตร องค์ประกอบและสารประกอบทางเคมีที่พบในไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากสไปรูลินา และสาหร่ายเตา มีลักษณะใกล้เคียงกับไบโอดีเซลที่ได้จากสาหร่ายในกลุ่มอื่นๆ ที่ได้ศึกษาจากงานวิจัยอื่น สมบัติของไบโอดีเซลที่พบอันได้แก่ ปริมาณคาร์บอน และค่าความร้อนของน้ำมันที่ผลิตได้จากไฟโรไลซิสแบบรวดเร็วให้ค่าสูงกว่า น้ำมันจากไฟโรไลซิสแบบช้าขณะที่ ปริมาณออกซิเจนที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันมีค่าต่ำ ในขณะที่ไบโอชาร์ที่ผลิตได้จากไฟโรไลซิสแบบรวดเร็วมีปริมาณคาร์บอนเป็นองค์ประกอบน้อย ส่งผลให้มีค่าความร้อนต่ำกว่าไบโอชาร์ที่ได้จากไฟโรไลซิสแบบช้า ลักษณะทางกายภาพทั่วไปจากภาพถ่ายภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนพบว่าไบโอชาร์จากไฟโรไลซิสแบบช้ามีลักษณะของอนุภาคที่มีผนังหนา ขณะที่ไฟโรไลซิสแบบรวดเร็วให้อนุภาคของไบโอชาร์ที่มีผนังค่อนข้างบาง และมีความพรุนค่อนข้างสูง

การศึกษาด้านจลศาสตร์เคมีของการสลายตัวของสาหร่ายสไปรูลินาพบว่า ในกระบวนการไฟโรไลซิสแบบรวดเร็วให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และค่าแฟกเตอร์ของการเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกับชีวมวลในกลุ่มลิกนิน แต่จะมีค่าต่ำกว่าค่าที่พบในชีวมวลชนิดอื่น ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของการสลายตัวในรูปอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีในรูป $dx/dt = 92.48 (x_{\infty}-x)e^{(-2446/T)}$ การแปรรูปของสาหร่ายเพื่อเปลี่ยนเป็นพลังงานโดยกระบวนการไฟโรไลซิส สามารถคำนวณได้จากสัดส่วนของพลังงานที่ได้จากไบโอดีเซล และไบโอชาร์ ต่อสัดส่วนของสาหร่ายที่ป้อนเข้าสู่ปฏิกรณ์ ซึ่งพบว่าการแปรรูปพลังงานในกระบวนการไฟโรไลซิสแบบรวดเร็วจะให้ค่ามากกว่าในกระบวนการไฟโรไลซิสแบบช้า