

ธราธร ลีมีศิริ : การเตรียมไฮโดรชาร์และถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวและการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (PREPARATION OF HYDROCHAR AND ACTIVATED CARBON FROM COCONUT SHELL AND THE STUDY OF CARBON DIOXIDE ADSORPTION) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ. ดร.ชัยยศ ตั้งสฤตกุลชัย , 97 หน้า

คำสำคัญ : ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน ทฤษฎีออกแบบการทดลอง และวิธีการตอบสนองเชิงพื้นผิว

งานวิจัยในวิทยานิพนธ์นี้ แบ่งเป็นสามส่วนได้แก่ การเตรียมและวัดสมบัติของไฮโดรชาร์จากกะลามะพร้าวโดยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน(HTC) การเตรียมถ่านกัมมันต์จากไฮโดรชาร์ที่เตรียมได้โดยวิธีกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และการศึกษาสมดุลและจลนพลศาสตร์ของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ โดยถ่านกัมมันต์

ไฮโดรชาร์ถูกเตรียมภายใต้สภาวะต่างๆได้แก่ เวลาที่ใช้ในการคาร์บอน (90-270 นาที) อุณหภูมิคาร์บอน (150-250 องศาเซลเซียส) และเศษส่วนน้ำหนักของชีวมวลในของผสมน้ำและชีวมวล ในช่วง 0.25-0.50 และหาร้อยละผลผลิต ความหนาแน่น ร้อยละคาร์บอนคงที่ และค่าความร้อนของไฮโดรชาร์ที่เตรียมได้ สมการความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ทำนายสมบัติของไฮโดรชาร์ได้รับการพัฒนาโดยใช้ทฤษฎีออกแบบการทดลอง CCD และวิธีการตอบสนองเชิงพื้นผิว(RSM) จากผลการศึกษา ได้ค่าร้อยละสูงสุดของสมบัติไฮโดรชาร์ จากการวิเคราะห์ด้วย RSM ดังนี้ ร้อยละผลผลิตโดยน้ำหนัก 75.98% ร้อยละคาร์บอนคงที่ 35.46% และค่าความร้อน 36.67 MJ/kg จากนั้นไฮโดรชาร์ที่มีร้อยละคาร์บอนสูงสุดจากการทดลอง (34.45%) ได้ถูกกระตุ้นในคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ โดยใช้อุณหภูมิ กระตุ้นเท่ากับ 850,900 และ 950 องศาเซลเซียส และเวลากระตุ้นในช่วง 60-120 นาที จากการวัดไอโซเทิร์มการดูดซับไนโตรเจนของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ พบว่าถ่านกัมมันต์เตรียมที่อุณหภูมิกระตุ้นต่ำกว่า 900 องศาเซลเซียส แสดงไอโซเทิร์มแบบที่ 1 (Type I) แต่เปลี่ยนเป็นแบบที่ 2 (Type II) ที่อุณหภูมิกระตุ้นสูงกว่า 900 องศาเซลเซียส ซึ่งชี้ว่าเกิดการสร้างรูพรุนขนาดกลางเพิ่มมากขึ้น

สมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรชาร์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาของการกระตุ้น และได้ค่าสมบัติความพรุนสูงสุดดังนี้ พื้นผิว 707 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก 0.31 ลบ.ซม.ต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง 0.21 ลบ.ซม.ต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนรวม 0.53 ลบ.ซม.ต่อกรัม โดยเป็นถ่านกัมมันต์เตรียมที่อุณหภูมิและเวลากระตุ้นเท่ากับ 950 องศาเซลเซียส และ 120 นาที ตามลำดับ และพบว่า ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากคาร์บอนชาร์ในบรรยากาศของ N₂ ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และ 90 นาที โดยใช้อุณหภูมิกระตุ้น 950

องศาเซลเซียส และเวลากระตุ้น 90 นาที มีค่าสมบัติความพรุนสูงกว่าที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ โดยมีค่า พื้นที่ผิวเท่ากับ 866 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก เท่ากับ 0.40 ลบ.ซม. ต่อกรัม

ได้ศึกษาสมบัติความว่องไวของถ่านซาร์ต่อปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันในขั้นตอนการกระตุ้นโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การสลายทางความร้อนเชิงน้ำหนัก(TGA) พบว่า ค่าการแปลงสภาพของซาร์ (conversion) มีผลโดยตรงต่อความว่องไวของถ่านซาร์ แต่ไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจนของความว่องไวต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าแปลงสภาพของถ่านซาร์ ซึ่งต้องศึกษาพฤติกรรมนี้ในเชิงลึกต่อไป อย่างไรก็ตามพบว่า อุณหภูมิกระตุ้นที่เพิ่ม ทำให้ความว่องไวของถ่านซาร์มีค่าเพิ่มขึ้นซึ่งไปในทิศทางเดียวกับการเพิ่มขึ้นของสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์

ผลการศึกษามูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ ศูนย์ องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์จนถึงความดันหนึ่งบรรยากาศ พบว่าไฮโซเทิร์มที่วัดได้แสดงลักษณะช่วงต้นของไฮโซเทิร์มแบบที่ 2 ซึ่งชี้ว่าการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เกิดในรูพรุนขนาดเล็ก ด้วยกลไกการบรรจุรูพรุน และพบว่าสมการพุนด์ลิช สามารถอธิบายไฮโซเทิร์มการดูดซับได้ดีที่สุด

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์โดยถ่านกัมมันต์ จากไฮโดรซาร์ และวิเคราะห์ด้วยแบบจำลองสามแบบ ได้แก่ แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม แบบจำลองอันดับสองเทียม และ แบบจำลองการแพร่ในรูพรุน พบว่า แบบจำลองอันดับสองเทียม ทำนายผลของจลนพลศาสตร์การดูดซับ ได้แม่นยำที่สุด สำหรับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ในรูพรุนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยแบบจำลองการแพร่ในรูพรุน พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 4.68×10^{-4} ถึง 1.32×10^{-3} cm^2/g โดย มีค่าเพิ่มขึ้นตามสมบัติรูพรุนที่เพิ่มขึ้น

TARATHORN LIMSIRI : PREPARATION OF HYDROCHARS AND ACTIVATED
CARBON FROM COCONUT SHELL AND THE STUDY OF CARBON DIOXIDE
ADSORPTION THESIS ADVISOR : PROF. CHAIYOT TANGSATHIKULCHAI, Ph.D.,
97 PP

Keyword : Hydrothermal carbonization experimental design and response surface
methodology

This thesis work was concentrated on three different tasks involving the preparation and characterization of hydrochar from coconut shell by the process of hydrothermal carbonization (HTC), the production of activated carbon from the prepared hydrochar using the two-step activation by CO₂, and the study of equilibrium and kinetics of CO₂ by the prepared activated carbons.

Hydrochars were prepared under varying conditions of carbonization time (90–270 min), carbonization temperature (150–250 °C) and mass fraction of biomass in water (0.25–0.50) and were characterized for %yield, density, %fixed carbon and heating value of the produced hydrochars. The mathematical correlations between hydrochar properties and the carbonization conditions were achieved through the application of CCD experimental design and the response surface methodology (RSM). The maximum of %yield (75.98%), %fixed carbon (35.46%) and heating value (36.67 MJ/kg) were derived through the analysis by the RSM.

The hydrochar product with maximum fixed-carbon content of 34.45% was chosen for the preparation of activated carbon by physical activation with CO₂ using the activation temperatures of 850, 900 and 950 °C and activation time in the range from 60–120 min. The N₂ adsorption isotherms of activated carbons produced from the hydrochar products showed Type I isotherm at activation temperatures lower than 900 °C but changed to Type II isotherm at higher activation temperatures, signifying the increase of mesopore volume. Porous properties of activated carbon from hydrochars tended to increase with the increase of activation time and temperature, as expected. The highest porous properties of BET surface area (707 m²/g), micropore volume (0.31 cm³/g), mesopore volume (0.21 cm³/g), and total pore volume (0.53 cm³/g) were

achieved at activation temperature and time of 950 °C and 120 min, respectively. In comparison with to the activated carbon prepared from char carbonized in N₂ at 500 °C and 90 min, it was found that activated carbon from carbonized char prepared at 950 °C and 90 min had higher surface area of 866 m²/g and higher micropore volume of 0.40 cm³/g

The char reactivity toward CO₂ gasification reaction was studied in a thermogravimetric analyzer (TGA). The results showed that char conversion had a definite effect on the char reactivity but there was no consistent trend as to the effect of char conversion. However, the reactivity appeared to increase as the activation temperature increased, concomitant with the increase in the porous properties of the tested activated carbon.

The adsorption equilibrium of CO₂ at 0 °C for activated carbon produced from hydrochars, for a limited range of pressure up to 1 atm, showed an initial part of Type II isotherm, indicating that the adsorption mostly occurred in micropores by the pore-filling mechanism. The Freundlich equation was found to best describe the CO₂ adsorption isotherms of activated carbon from coconut-shell hydrochars. The kinetic data of CO₂ adsorption by activated carbons from hydrochars were collected and analyzed by the three kinetic models, namely the pseudo first-order model, the pseudo second-order model, and the pore diffusion model as characterized by the effective pore diffusivity (D_e). The pseudo 2nd order model could best predict the kinetics of CO₂ adsorption. The values of pore diffusivity (D_e) varied in the range from 4.68 × 10⁻⁴ to 1.32 × 10⁻³ cm²/g and increased with increasing porous properties of activated carbons.

School of Chemical Engineering

Academic Year 2021

Student's Signature

Tarathorn

Advisor's Signature

[Signature]