

การเตรียมไฮโดรซาร์และถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวและการศึกษาการดูดซับ  
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2564

PREPARATION OF HYDROCHAR AND ACTIVATED CARBON FROM  
COCONUT SHELL AND THE STUDY OF CARBON DIOXIDE  
ADSORPTION

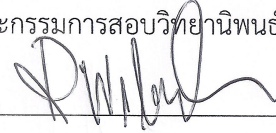


A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements for the  
Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering  
Suranaree University of Technology  
Academic year 2021

การเตรียมไฮโดรซาร์และถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวและการศึกษาการดูดซับ  
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



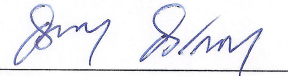
(ผศ. ดร.รัตนวรรณ เกียรติโกมล)

ประธานกรรมการ



(ศ. ดร.ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(รศ. ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ)

กรรมการ



(อ. ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด)

กรรมการ



(อ. ดร.สุพรรณณี จันทรภิรมณ์)

กรรมการ



(รศ. ดร.ฉัตรชัย โชติชูชูยางกูร)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

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 N<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส และ 90 นาที โดยใช้อุณหภูมิกระตุ้น 950



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

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

ผลการศึกษาสมมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ ศูนย์ องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์จนถึงความดันหนึ่งบรรยากาศ พบว่าไฮโซเทิร์มที่วัดได้แสดงลักษณะช่วงต้นของไฮโซเทิร์มแบบที่ 2 ซึ่งชี้ว่าการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เกิดในรูพรุนขนาดเล็ก ด้วยกลไกการบรรจุรูพรุน และพบว่าสมการพุนด์ลิช สามารถอธิบายไฮโซเทิร์มการดูดซับได้ดีที่สุด

การศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์โดยถ่านกัมมันต์ จากไฮโดรซาร์ และวิเคราะห์ด้วยแบบจำลองสามแบบ ได้แก่ แบบจำลองอันดับหนึ่งเทียม แบบจำลองอันดับสองเทียม และ แบบจำลองการแพร่ในรูพรุน พบว่า แบบจำลองอันดับสองเทียม ทำนายผลของจลนพลศาสตร์การดูดซับ ได้แม่นยำที่สุด สำหรับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ในรูพรุนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยแบบจำลองการแพร่ในรูพรุน พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง  $4.68 \times 10^{-4}$  ถึง  $1.32 \times 10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{g}$  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 CO<sub>2</sub>, and the study of equilibrium and kinetics of CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> using the activation temperatures of 850, 900 and 950 °C and activation time in the range from 60–120 min. The N<sub>2</sub> 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 m<sup>2</sup>/g), micropore volume (0.31 cm<sup>3</sup>/g), mesopore volume (0.21 cm<sup>3</sup>/g), and total pore volume (0.53 cm<sup>3</sup>/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 N<sub>2</sub> 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 m<sup>2</sup>/g and higher micropore volume of 0.40 cm<sup>3</sup>/g

The char reactivity toward CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> adsorption isotherms of activated carbon from coconut-shell hydrochars. The kinetic data of CO<sub>2</sub> 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<sub>e</sub>). The pseudo 2<sup>nd</sup> order model could best predict the kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption. The values of pore diffusivity (D<sub>e</sub>) varied in the range from 4.68 × 10<sup>-4</sup> to 1.32 × 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/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]

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี จากความช่วยเหลือ คำแนะนำ และ กรุณา จากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ดังนี้

ศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ ตั้งสฤติย์กุลชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ เมตตาให้การอบรมสั่งสอน ชี้แนะและให้การช่วยเหลือในการทำการวิจัย ตลอดจนให้คำแนะนำในการเขียน และตรวจแก้ไข วิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

อาจารย์ ดร.ธีรสุด สุขกำเนิด ประธานกรรมการ ที่กรุณาให้การแนะนำ คำปรึกษาและช่วยตรวจเนื้อหาวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์ รวมถึง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัตนวรรณ เกียรติโกมล, รองศาสตราจารย์ ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ และ อาจารย์ ดร.สุพรรณิ จันทร์ภริมณ กรรมการที่กรุณาให้คำแนะนำ และตรวจทานเนื้อหาวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ คณาจารย์ในสาขาวิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน ที่ให้ความรู้เกี่ยวกับศาสตร์ของวิศวกรรมเคมี อีกทั้งยังให้การช่วยเหลือและสนับสนุน จนสามารถสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญา มหาบัณฑิตได้

ขอบคุณเจ้าหน้าที่ด้านเทคนิคของวิศวกรรมเคมีที่ให้ความช่วยเหลือในการติดตั้งอุปกรณ์การทดลองในงานวิจัยรวมถึงการอำนวยความสะดวกในการเข้าถึงเครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ โดยเฉพาะ คุณศรัณย์ ดอกไม้กุล และเจ้าหน้าที่ด้านเทคนิคของศูนย์เครื่องมือ F1 F2 F6 และ F11 ทุกท่าน นอกจากนี้ขอขอบคุณ คุณอัมพร ลาดหนองซุ่น ซึ่งเป็นเลขานุการสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ที่ช่วยให้ความช่วยเหลือและให้คำปรึกษา เรื่องการดำเนินเอกสารต่างๆ ในช่วงที่ยังศึกษาอยู่

ขอขอบคุณทุกคนในกลุ่มวิจัยคาร์บอนและการดูดซับ (Carbon and Adsorption Research Group) สำหรับคำปรึกษา ช่วยเหลือ รวมไปถึงการมีส่วนร่วมในงานวิจัยนี้ของผม โดยมีสมาชิก ดังนี้ คุณกฤตเมธ โพธิ์ทอง, คุณสุรวิทย์ นาคสุสุข, คุณภาณุวัฒน์ ลอเท และ คุณประภัสสร บริสุทธิ์ ตลอดจน เพื่อนๆ พี่ๆ น้อง ๆ ทุกคนที่ให้มีมิตรภาพที่ดี (ที่เป็นกัลยาณมิตร) ในระหว่างที่ศึกษานี้

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ทุนการศึกษาและทุนสนับสนุนงานวิจัย และที่ขาดไม่ได้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณครอบครัว คุณพ่อ พงศธรณ์ ลิ่มศิริ คุณแม่วิภา ลิ่มศิริ ที่ให้อุปการะอบรมเลี้ยงดู ตลอดจนส่งเสริมการศึกษา รวมถึง น้องชาย คุณวรภากร ลิ่มศิริ ที่ให้กำลังเป็นอย่างดีเสมอมา จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วง

ธราธร ลิ่มศิริ

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย) .....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ) .....	ค
กิตติกรรมประกาศ .....	จ
สารบัญ .....	ฉ
สารบัญตาราง .....	ณ
สารบัญรูป .....	ญ
<b>บทที่</b>	
<b>1. บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
เอกสารอ้างอิง.....	5
<b>2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>6</b>
2.1 ชีวมวล .....	6
2.1.1 เซลลูโลส .....	7
2.1.2 เฮมิเซลลูโลส .....	8
2.1.3 ลิกนิน .....	8
2.2 Hydrothermal carbonization (HTC) .....	9
2.3 ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) .....	11
2.3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ .....	11
2.3.1.1 ขั้นตอนการกระตุ้นทางเคมี (Chemical activation) .....	12
2.3.1.2 ขั้นตอนการกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation) .....	13
2.4 กระบวนการดูดซับ .....	13
2.4.1 สมดุลการดูดซับ .....	14



## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.4.2	ไอโซเทิร์มการดูดซับ .....	14
2.4.3	สมการไอโซเทิร์ม .....	16
2.5	TGA(Thermogravimetric Analysis) .....	17
2.6	การออกแบบการทดลองและการวิเคราะห์เชิงสถิติ (Montgomery, 2017).....	19
2.6.1	CCD (Central Composite Design) (Montgomery, 2017).....	20
2.6.2	การวิเคราะห์การถดถอย (Regression analysis) (Montgomery, 2017).....	22
2.6.3	วิธีการวิเคราะห์ตัวแปรด้วยวิธีพหุคูณตอบสนอง .....	23
2.7	ปริทัศน์วรรณกรรม .....	27
2.7.1	สมบัติของไฮโดรซาร์.....	27
2.7.2	ถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์และการนำไปใช้.....	29
	เอกสารอ้างอิง.....	31
<b>3.</b>	<b>วิธีดำเนินการวิจัย.....</b>	<b>35</b>
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	35
3.1.1	เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมถ่านซาร์และถ่านกัมมันต์ .....	35
3.1.2	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ถ่านซาร์และถ่านกัมมันต์ .....	35
3.2	วิธีดำเนินการวิจัย .....	36
3.2.1	การเตรียมไฮโดรซาร์จากกะลามะพร้าว .....	36
3.2.2	การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์และคาร์บอนซาร์.....	40
3.2.3	การวิเคราะห์ค่าองค์ประกอบแบบประมาณ(Proximate analysis)ของ ไฮโดรซาร์และคาร์บอนซาร์ ในขั้นตอนการกระตุ้น ด้วย CO <sub>2</sub> โดยใช้ เครื่องวิเคราะห์TGA.....	40
3.2.4	การวัดค่าความว่องไวของถ่านซาร์ในขั้นตอนการกระตุ้นด้วย CO <sub>2</sub> โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ TGA.....	41
3.2.5	การศึกษาการดูดซับ N <sub>2</sub> ด้วยถ่านกัมมันต์.....	41
3.2.6	การศึกษาการดูดซับ CO <sub>2</sub> ด้วยถ่านกัมมันต์.....	42
3.2.7	การวิเคราะห์ค่าจลนพลศาสตร์การดูดซับ CO <sub>2</sub> .....	42

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

<b>4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล.....</b>	<b>43</b>
4.1 สมบัติทางกายภาพของกะลามะพร้าว.....	43
4.1.1 วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกะลามะพร้าว.....	43
4.1.2 การสลายตัวทางความร้อนของกะลามะพร้าว.....	45
4.2 สมบัติของไฮโดรซาร์ที่เตรียมจากกะลามะพร้าว.....	47
4.2.1 ร้อยละผลผลิตของไฮโดรซาร์.....	47
4.2.2 สมบัติความพรุนของไฮโดรซาร์.....	48
4.2.3 การวิเคราะห์สมบัติไฮโดรซาร์ โดยวิธี Response surface methodology(RSM).....	50
4.3 ถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าว.....	61
4.3.1 ไอโซเทอรั่มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของถ่านกัมมันต์.....	62
4.3.2 สมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์.....	65
4.4 ความว่องไวของไฮโดรซาร์ ต่อปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ด้วย CO <sub>2</sub> .....	67
4.5 สมดุลการดูดซับ CO <sub>2</sub> โดยถ่านกัมมันต์.....	72
4.6 จลนพลศาสตร์การดูดซับ CO <sub>2</sub> .....	75
เอกสารอ้างอิง.....	80
<b>5. บทสรุปและข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>82</b>
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	82
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	84
ภาคผนวก.....	85
ภาคผนวก ก ตัวอย่างตารางการคำนวณค่า P-value โดย ANOVA in EXCEL.....	86
ภาคผนวก ข บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา.....	89
ประวัติผู้เขียน.....	97

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	การแยกประเภทของชีวมวล (Basu, 2013).....6
2.2	การออกแบบการทดลอง CCD 3 factor.....21
2.3	ผลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการ HTC.....27
3.1	ตัวแปรและค่าตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาการเตรียมไฮโดรซาร์จากกะลามะพร้าว ในงานวิจัยนี้.....39
3.2	การออกแบบการทดลองในงานวิจัยนี้โดยใช้วิธี CCD.....39
4.1	สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของกะลามะพร้าวดิบ.....44
4.2	ตารางเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล ประเภทต่างๆ .....44
4.3	สมบัติความพรุนของไฮโดรซาร์ที่คำนวณโดยใช้ไอโซเทอร์มการดูดซับ CO <sub>2</sub> สำหรับ ตัวอย่างไฮโดรซาร์ HC150, HC200 และ HC250 °C และเวลา 90 นาที.....49
4.4	สถานะการทดลองและสมบัติของผลิตภัณฑ์ไฮโดรซาร์ที่ได้จากการ ศึกษากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันของกะลามะพร้าว.....51
4.5	ผลการหาสถานะที่ทำให้คาร์บอนผลิต คาร์บอนคงที่ และค่าความร้อน มีค่าสูงสุด.....59
4.6	สมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ที่สถานะกระตุ้น เวลาในการกระตุ้นที่ 60,90 และ 120 นาที อุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นที่ 850,900 และ 950 องศาเซลเซียส...66
4.7	สมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนซาร์ เวลากระตุ้นคงที่ 90 นาที และใช้เวลากระตุ้น 850,900 และ 950 องศาเซลเซียส.....66
4.9	ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันของไฮโดรซาร์และ คาร์บอนซาร์จากกะลามะพร้าวที่อุณหภูมิการกระตุ้น 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของ CO <sub>2</sub> .....71
4.10	พื้นที่ผิวจำเพาะของไฮโดรซาร์และคาร์บอนซาร์คำนวณจากข้อมูลไอโซเทอร์ม การดูดซับ CO <sub>2</sub> ที่ 0 °C และความดันสูงสุดหนึ่งบรรยากาศ.....72
4.11	ค่าคงที่ของสมการแลงมัวร์และสมการพุนด์ลิชสำหรับการทำนายสมมูล การดูดซับ CO <sub>2</sub> โดยถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์และคาร์บอนซาร์.....75
4.12	ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์ การดูดซับ CO <sub>2</sub> .....77

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.13 ผลของขนาดรูปทรงเฉลี่ยของถ่านกัมต์ (ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ และคาร์บอนไนซ์ซาร์) ต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผลของ CO <sub>2</sub> ในรูปทรงของถ่านกัมต์.....	79
1ก ผลจาก data analysis in excel ของตัวอย่างการคำนวณค่าร้อยละผลผลิต.....	87
1ข ผลจาก data analysis in excel ของตัวอย่างการคำนวณค่าคาร์บอนคงที่.....	88



## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1	ลักษณะโดยทั่วไปของผลมะพร้าว.....	2
2.1	องค์ประกอบของชีวมวลที่ได้จากไม้.....	7
2.2	สูตรโครงสร้างของเซลลูโลส (Kögel-Knabner, 2002) .....	7
2.3	สูตรโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส (Kögel-Knabner, 2002) .....	8
2.4	สูตรโครงสร้างของลิกนิน (Kögel-Knabner, 2002).....	9
2.5	กระบวนการเกิด Hydrothermal carbonization.....	9
2.6	รูปการณแยกกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจากเฟสของน้ำ (Kambo et al., 2015) .....	10
2.7	ลักษณะไอโซเทิร์มของการดูดซับตามการจำแนก IUPAC (Sing, 1985) .....	16
2.8	แบบจำลองทั่วไปของกระบวนการหรือระบบ.....	20
2.9	รูปแบบเรขาคณิตของแผนการทดลอง CCD (Montgomery, 2017) .....	22
2.10	ตัวอย่างพื้นที่ผิวตอบสนอง 2 ปัจจัย (Montgomery, 2017) .....	24
2.11	ลำดับการดำเนินงานของพื้นที่ผิวตอบสนอง (Montgomery, 2017) .....	25
2.12	ขั้นตอนวิธีพื้นที่ผิวตอบสนอง.....	26
3.1	เครื่องปฏิกรณ์ภายใต้แรงดัน ประกอบด้วย (a)ตัวปฏิกรณ์ภายใต้แรงดัน (b)แผงควบคุม(c)ระบบหล่อเย็น.....	37
4.1	พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของกะลามะพร้าว โดยเครื่อง TGA ในบรรยากาศ ของแก๊สไนโตรเจน แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก(TG) และอัตราการสูญเสียน้ำหนัก (DTG).....	46
4.2	ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันต่อร้อยละผลผลิตของไฮโดรชาร์ ที่อัตราส่วน น้ำหนักของชีวมวลต่อน้ำหนักรวม เท่ากับ 0.25 0.33 0.5 โดยใช้เวลาคาร์บอนไนซ์ 90 นาที.....	48
4.3	ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของไฮโดรชาร์ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส โดย ความดันอิ่มตัวของ CO <sub>2</sub> (P <sub>0</sub> ) มีค่าเท่ากับ 26,485 mmHg โดยเป็นตัวอย่าง ที่อัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวมเท่ากับ 0.5 และเวลาคาร์บอนไนซ์ที่ใช้ 90 นาที.....	49



## สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.4	ผลของอุณหภูมิคาร์บอนไอเซชัน ต่อร้อยละผลผลิต คาร์บอนคงที่ และค่าความร้อนทางไฮโดรคาร์โดยที่ (a) เวลา 90 นาที และ อัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนัก 0.5 (b) เวลา 90 นาที และ อัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนัก 0.25 (c) เวลา 270 นาที และ อัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนัก 0.25 (d) เวลา 180 นาที และ อัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนัก 0.33.....52
4.5	ผลของเวลาคาร์บอนไอเซชัน ต่อค่าผลผลิต คาร์บอนคงที่และค่าความร้อนของไฮโดรคาร์โดยที่ (a)อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และ อัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวม 0.25 (b)อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และ อัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวม 0.33 (c) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และ อัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวม 0.33.....54
4.6	ผลของอัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวมต่อค่าผลผลิต คาร์บอนคงที่และค่าความร้อนของไฮโดรคาร์ โดยที่ (a) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลา 270 นาที (b) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลา 90 นาที (c) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และเวลา 180 นาที (ตัวอย่างที่ 13 และ 14) และเวลา 90 นาที (ตัวอย่างที่ 12).....55
4.7	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความผิดพลาดของการทำนายสมบัติไฮโดรคาร์จากสมการสหสัมพันธ์และจำนวนการทดลอง.....59
4.8	ผลของ(a)อุณหภูมิและเวลาต่อร้อยละผลผลิต เมื่ออัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนักรวมคงที่ 0.33 (b)เวลาและอัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนักรวมต่อร้อยละผลผลิต เมื่ออุณหภูมิคาร์บอนไอเซชันคงที่ที่ 150 องศาเซลเซียส..... 60
4.9	ผลของ(a)เวลาและอุณหภูมิ ต่อร้อยละคาร์บอนคงที่ เมื่ออัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนักรวมคงที่ 0.33 (b)อัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวม ต่อร้อยละคาร์บอนคงที่ เมื่ออุณหภูมิคาร์บอนไอเซชันคงที่ที่ 250 องศาเซลเซียส..... 60
4.10	ผลของ (a) เวลาและอุณหภูมิ ต่อค่าความร้อนของไฮโดรคาร์ เมื่ออัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนักรวมคงที่เท่ากับ 0.33 (b) เวลาและน้ำหนักชีวมวลต่อน้ำหนักรวม ต่อค่าความร้อนของไฮโดรคาร์ เมื่ออุณหภูมิคาร์บอนไอเซชันคงที่ ที่ 250 องศาเซลเซียส.....61
4.11	ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ไฮโดรคาร์ (HA) ที่สภาวะ ต่างๆ (a) อุณหภูมิกระตุ้น 950 °C (b) อุณหภูมิกระตุ้น 900 °C (c) อุณหภูมิกระตุ้น 850 °C.....63

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.12	ผลของอุณหภูมิกระตุ้นต่อไอโซเทอร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ โดยใช้เวลกระตุ้น 120 นาที.....64
4.13	ผลของอุณหภูมิกระตุ้นต่อไอโซเทอร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากคาร์บอนซาร์ โดยใช้เวลกระตุ้น 90 นาที...64
4.14	ตัวอย่างข้อมูล TGA แสดงการลดลงของน้ำหนักไฮโดรซาร์ เมื่อทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันกับ CO <sub>2</sub> สำหรับไฮโดรซาร์ เตรียมที่ 250 °C เวลา 270 นาที อัตราส่วนชีวมวลเท่ากับ 0.5 และใช้อุณหภูมิแก๊สซิฟิเคชันที่ 950 °C..... 67
4.15	ผลของเศษส่วนการเปลี่ยนสภาพ(x)ที่มีต่อความว่องไวของปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันด้วย CO <sub>2</sub> (dx/dt) สำหรับ (a)ไฮโดรซาร์ และ(b)คาร์บอนซาร์ ที่อุณหภูมิต่างๆ.....68
4.16	การทดลองแบบจำลองแก๊สซิฟิเคชันด้วยข้อมูลการทดลอง.....70
4.17	กราฟเปรียบเทียบความว่องไวของไฮโดรซาร์(a)และคาร์บอนซาร์(b) ต่อปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันใน CO <sub>2</sub> ที่อุณหภูมิต่างๆ ระหว่างผลการทดลอง และที่ทำนายด้วยแบบจำลองรูพรุนสุ่ม (RPM).....71
4.18	ไอโซเทอร์มการดูดซับ CO <sub>2</sub> ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ และคาร์บอนซาร์ ที่อุณหภูมิ 0 °C ..... 73
4.19	ผลการเปรียบเทียบ ไอโซเทอร์มการดูดซับ CO <sub>2</sub> ระหว่างการทดลองและที่ทำนายจากสมการแลงมัวร์ (a) และสมการฟรุนด์ลิช (b) ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์และคาร์บอนซาร์.....74
4.20	ตัวอย่างข้อมูลการเพิ่มขึ้นของปริมาณการดูดซับ CO <sub>2</sub> เทียบกับเวลา (ข้อมูลจลนพลศาสตร์) ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ (สภาวะการสังเคราะห์กระตุ้นด้วย CO <sub>2</sub> ที่ 950 องศาเซลเซียส)..... 76
4.21	ผลของขนาดรูพรุนเฉลี่ยต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผลของ CO <sub>2</sub> ในรูพรุนของถ่านกัมมันต์ จากไฮโดรซาร์ ที่อุณหภูมิ 0 °C..... 79

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน (hydrothermal carbonization , HTC) เป็นกระบวนการทางเคมีความร้อน (thermo-chemical process) ของชีวมวลในวัฏภาคน้ำ ที่มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของชีวมวล (biomass) ให้กลายเป็นของแข็งที่มีปริมาณคาร์บอนสูงซึ่งเรียกผลิตภัณฑ์ที่ได้ว่า ไฮโดรชาร์ (hydrochar) โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (high-pressure reactor) ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 180 ถึง 260 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้จะขึ้นอยู่กับขนาดของวัตถุดิบเริ่มต้น (Nizamuddin et al., 2017) อีกทั้ง HTC ยังเป็นเทคโนโลยีที่สามารถประยุกต์ใช้ในการเปลี่ยนขยะให้กลายเป็นพลังงานที่อยู่ในรูปของแข็ง (solid-hydrochar) เพื่อเลี่ยงการเผาทำลายที่จะก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศได้อีกด้วย นอกจากนี้ ไฮโดรชาร์ยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ อาทิ เช่น การนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับหม้อไอน้ำเพื่อผลิตพลังงานไฟฟ้า ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพดิน (Fang et al., 2018) เป็นต้น อีกทั้งไฮโดรชาร์ยังสามารถนำไปเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับสารได้โดยการนำไปสังเคราะห์ให้เป็นถ่านกัมมันต์ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่า ถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุดูดซับที่มีความสามารถในการดูดซับสูงทั้งในระบบของเหลวและแก๊ส เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความพรุนและพื้นที่ผิวที่สูง (ประมาณ 1000 ตารางเมตรต่อกรัม) จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันจากวัตถุดิบตั้งต้นที่หลากหลาย เช่น กากตะกอนของเสีย (sewage sludge) (Wang et al., 2019), ชีวมวลอินทรีย์ (lignocellulose) (Mäkelä et al., 2015) และ ขยะมูลฝอยจากชุมชน (municipal solid waste) (Lu et al., 2012) เป็นต้น ซึ่งข้อดีของการเตรียมถ่านกัมมันต์จากกระบวนการ HTC นี้คือการใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าและมีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการเตรียมถ่านชาร์โดยวิธีการคาร์บอนเซชัน (carbonization) ในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย อีกทั้งกระบวนการHTCยังมีน้ำเป็นส่วนประกอบซึ่งสามารถช่วยลดมลพิษเนื่องจากการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ได้อีกด้วย (Kambo et al., 2018)

ในปัจจุบันมะพร้าวถือเป็นหนึ่งในพืชเศรษฐกิจของประเทศไทย ซึ่งมะพร้าวประกอบด้วย น้ำมะพร้าวประมาณ 60% โดยน้ำหนัก, เนื้อมะพร้าวประมาณ 20% และที่เหลือเป็นเปลือกด้านนอกเรียกว่ากะลามะพร้าวประมาณ 20% ดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งสามารถนำส่วนของน้ำและเนื้อมะพร้าว

มาบริโภคได้โดยตรงรวมถึงสามารถนำไปประกอบอาหารได้อีกด้วย มะพร้าวสามารถปลูกได้ทั่วไปในประเทศไทยและเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญในการส่งออกไปยังต่างประเทศ จากรายงานตัวเลขการผลิตในปี 2561 พบว่ามีกะลามะพร้าวเหลือทิ้งจากโรงงานเป็นจำนวนประมาณ 7 แสนตันต่อปี (Economics, 2018) เนื่องด้วยกะลามะพร้าวเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากโรงงานในปริมาณมาก และยังเป็นวัสดุชีวมวลที่มีศักยภาพสูงในการนำไปผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ เพราะประกอบด้วยปริมาณคาร์บอนคงที่ค่อนข้างสูง (Katesa et al., 2013) ด้วยเหตุนี้จึงเลือกใช้กะลามะพร้าวเป็นวัตถุดิบหลักในการศึกษาการสังเคราะห์ไฮโดรชาร์ตลดจนการผลิตถ่านกัมมันต์จากไฮโดรชาร์ตที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ การศึกษานี้จึงถือเป็นวิธีการหนึ่งในการแก้ไขปัญหาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในแง่ของการกำจัดทิ้งและยังช่วยเพิ่มมูลค่าของวัสดุเหลือทิ้งอีกทางหนึ่งด้วย



รูปที่ 1 ลักษณะโดยทั่วไปของผลมะพร้าว (POBPAD)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายที่ต้องการนำกะลามะพร้าวมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์โดยเริ่มจากการเตรียมถ่านชาร์ตด้วยกระบวนการHTCในช่วงอุณหภูมิ 150-250 องศาเซลเซียส ในปฏิกรณ์แบบปิด ภายใต้สภาวะตัวแปรต่างๆ และวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนอง (response surface methodology) สำหรับการออกแบบการทดลองจะใช้วิธีออกแบบด้วยวิธี CCD (Central Composite Design) นอกจากนี้ยังศึกษาการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์โดยการกระตุ้นถ่านไฮโดรชาร์ตที่เตรียมได้ในบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และวัดคุณสมบัติทางกายภาพและคุณสมบัติความพรุนของทั้งถ่านไฮโดรชาร์ตและ ถ่านกัมมันต์ นอกจากนี้ยังได้ทำการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากถ่านชาร์ตที่เตรียมได้ในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย (pyrolysis char) เพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล อีกทั้งยังศึกษาสมดุลการดูดซับและจลนพลศาสตร์การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้เพิ่มเติมอีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1.2.1. ศึกษาการเตรียมไฮโดรซาร์จากกะลามะพร้าวและอิทธิพลของตัวแปรที่เกี่ยวข้อง พร้อมทั้งวัดสมบัติทางกายภาพและทางเคมี

1.2.2 ศึกษาการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ที่เตรียมได้โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ เป็นสารกระตุ้น

1.2.3 ศึกษาความว่องไวของไฮโดรซาร์ในขั้นตอนการกระตุ้นเป็นถ่านกัมมันต์ โดยใช้เครื่องวัดการสลายตัวเชิงน้ำหนัก (Thermogravimetric analyzer, TGA)

1.2.4 เปรียบเทียบสมบัติความพรุนระหว่างถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์และคาร์บอนไนซ์ซาร์จากกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน

1.2.5 ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ และคาร์บอนไนซ์ซาร์

## 1.3 ขอบเขตการวิจัย

1.3.1 ศึกษาการสังเคราะห์ไฮโดรซาร์จากกะลามะพร้าวโดยมีตัวแปรหลักที่สนใจ ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และ อัตราส่วนระหว่างกะลามะพร้าวและของผสม(น้ำและกะลา) และนำถ่านซาร์ที่ได้มาวิเคราะห์ค่าร้อยละผลผลิต โครงสร้างรูพรุน ความหนาแน่นของซาร์ ค่าความร้อน และ องค์ประกอบทางเคมี

1.3.2 ศึกษาการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์โดยวิธีกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยมีตัวแปรหลัก ได้แก่ อุณหภูมิในการกระตุ้นและเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นและนำตัวอย่างถ่านกัมมันต์ไปวิเคราะห์โครงสร้างรูพรุน ได้แก่ พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนรวม และ ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กเป็นต้น

1.3.3 ติดตามความว่องไว(reactivity)ของไฮโดรซาร์ในขั้นตอนการกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ TGA

1.3.4 เตรียมถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวโดยวิธีทางกายภาพแบบ 2 ขั้นตอน (two-step activation) คือ การเตรียมถ่านซาร์ โดยกระบวนการคาร์บอนไนเซชัน และ ตามด้วยการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

1.3.5 เปรียบเทียบสมบัติความพรุนระหว่างถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์และคาร์บอนไนซ์ซาร์

1.3.6 ศึกษาสมดุลและจลนพลศาสตร์ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์



## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้องค์ความรู้เกี่ยวกับการสังเคราะห์ไฮโดรซาร์ และทราบสถานะที่เหมาะสมที่สุดจากการออกแบบการทดลองโดยใช้วิธี CCD และ RSM

1.4.2 ได้สมการสหสัมพันธ์ที่ใช้ทำนาย ร้อยละผลผลิตของถ่านไฮโดรซาร์(%yield) ค่าความร้อน (heating value) และค่าคาร์บอนคงตัว(fixed-carbon)

1.4.3 ได้ข้อมูลสมมูลและจลนพลศาสตร์การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ โดยถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์และคาร์บอนไนซซาร์ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการศึกษาการกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยถ่านกัมมันต์ทางเลือก



## เอกสารอ้างอิง

- Economics, O. o. A. (2018). coconut. Retrieved from <https://www.oae.go.th/>
- Fang, J., Zhan, L., Ok, Y. S., & Gao, B. (2018). Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *57*, 15-21.
- Kambo, H. S., Minaret, J., & Dutta, A. (2018). Process water from the hydrothermal carbonization of biomass: a waste or a valuable product? *Waste and Biomass Valorization*, *9*(7), 1181-1189.
- Katesa, J., Junpiromand, S., & Tangsathitkulchai, C. (2013). EFFECT OF CARBONIZATION TEMPERATURE ON PROPERTIES OF CHAR AND ACTIVATED CARBON FROM COCONUT SHELL. *Suranaree Journal of Science & Technology*, *20*(4).
- Lu, X., Jordan, B., & Berge, N. D. (2012). Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization: Comparison of carbonization products to products from current waste management techniques. *Waste Management*, *32*(7), 1353-1365.
- Mäkelä, M., Benavente, V., & Fullana, A. (2015). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties. *Applied Energy*, *155*, 576-584.
- Nizamuddin, S., Baloch, H. A., Griffin, G. J., Mubarak, N. M., Bhutto, A. W., Abro, R., . . . Ali, B. S. (2017). An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *73*, 1289-1299.
- POBPAD. properties of coconut. Retrieved from <https://www.pobpad.com/>
- Wang, L., Chang, Y., & Li, A. (2019). Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *108*, 423-440.

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

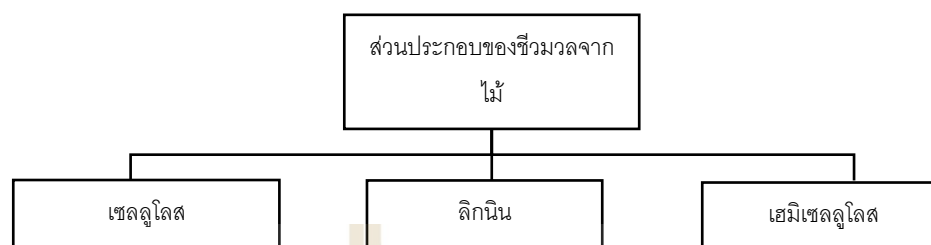
#### 2.1 ชีวมวล (Biomass)

ชีวมวลหมายถึงสารอินทรีย์ใด ๆ ที่ได้มาจากพืชหรือสัตว์ คำจำกัดความโดยทั่วไปนั้น จาก United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC, 2005) กล่าวว่า ชีวมวลเป็นสารอินทรีย์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้และย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่เกิดจากพืช/สัตว์ สิ่งมีชีวิตขนาดเล็ก รวมไปถึงผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้จากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรและอุตสาหกรรม ชีวมวลนั้นมาจากแหล่งที่หลากหลายซึ่งสามารถแบ่งได้ดังแสดงในตารางที่ 2.1 แหล่งที่มาเหล่านี้ รวมถึงพืชและวัสดุที่ได้จากพืชรวมถึงของเสียจากชุมชน (Administration, 2020)

ตารางที่ 2.1 การแยกประเภทของชีวมวล (Basu, 2013)

ชีวมวลบริสุทธิ์	ชีวมวลบนบก	ชีวมวลจากป่าไม้, วัชพืช, ผลผลิตทางการเกษตร
	ชีวมวลในน้ำ	สาหร่าย และ พืชน้ำ
ชีวมวลวัสดุเหลือทิ้ง	วัสดุเหลือทิ้งจากชุมชน	วัสดุเหลือทิ้งที่เป็นของแข็งจากชุมชน น้ำเสียจากชุมชน
	วัสดุเหลือทิ้งจากการเกษตร	ปศุสัตว์และปุ๋ยคอกและเศษพืชผลทางการเกษตร
	วัสดุเหลือทิ้งจากป่าไม้	เปลือก และใบไม้
	วัสดุเหลือทิ้งจากภาคอุตสาหกรรม	เศษไม้ ขี้เลื่อย น้ำมันจากไขมัน

ชีวมวลเป็นโครงสร้างที่ซับซ้อนของวัสดุอินทรีย์ เช่น คาร์โบไฮเดรต ไขมันและโปรตีนรวมไปถึงแร่ธาตุจำนวนเล็กน้อยเช่นโซเดียม ฟอสฟอรัส แคลเซียมและเหล็ก รูปที่ 2.1 แสดงตัวอย่างองค์ประกอบหลักของชีวมวลจากไม้ซึ่งสามารถแยกออกเป็นสามส่วนหลัก ๆ คือเซลลูโลส,ลิกนินและเฮมิเซลลูโลส ดังแสดงในรูปที่ 2.1

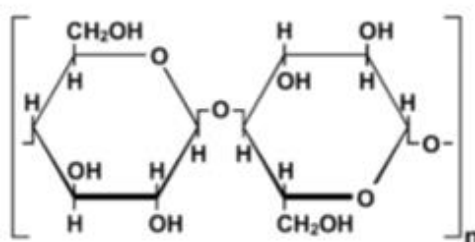


รูปที่ 2.1 องค์ประกอบของชีวมวลที่ได้จากไม้

โดยทั่วไปองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลสามารถวิเคราะห์ในรูปของ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน มีรายละเอียดที่แสดงในหัวข้อถัดไป

### 2.1.1 เซลลูโลส (cellulose)

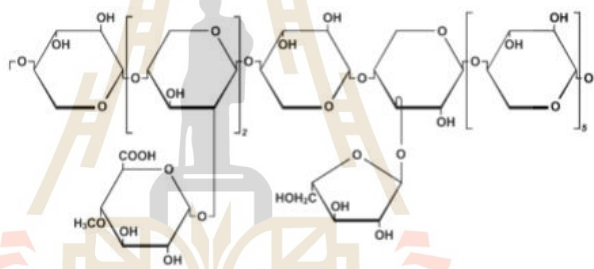
เซลลูโลสเป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรต (carbohydrate) ชนิดหนึ่ง ประเภทโฮโมพอลิแซ็กคาไรด์ (homopolysaccharide) ที่เป็นโครงสร้างแข็งและพบได้ในเซลล์พืช เซลลูโลสประกอบด้วยโมเลกุลของกลูโคสที่เชื่อมต่อกันเป็นสายยาวด้วยพันธะไกลโคไซด์ (glycosidic bond) โดยแต่ละสายจะเรียงตัวขนานกันไปและยึดเหนี่ยวกันด้วย แรงแผ่กระจาย (dispersion force) และพันธะไฮโดรเจน ทำให้มีลักษณะเป็นเส้นใย มีสูตรโมเลกุล คือ  $(C_6H_{10}O_5)_n$  และมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.2 โดยทั่วไปโมเลกุลของเซลลูโลสจะเกาะกันเป็นคู่ ตามยาวและเรียงขนานกันเป็นกลุ่ม 40 คู่ เรียกว่า ไมโครไฟบริล (microfibril) เพื่อให้ความแข็งแรง กับผนังเซลล์ของพืช เซลลูโลสเมื่อถูกย่อยจะแตกตัวออกให้น้ำตาลกลูโคส แต่ถ้าเกิด การย่อยสลายไม่สมบูรณ์จะได้เป็นน้ำตาลเซลโลไบโอส (cellobiose) เซลลูโลสไม่ละลายน้ำแต่จะละลายในกรดเข้มข้น เช่น กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟูริก เป็นต้น โดยจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสอย่างรวดเร็วในสารละลายกรดที่อุณหภูมิห้องและจะหยุดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ



รูปที่ 2.2 สูตรโครงสร้างของเซลลูโลส (Kögel-Knabner, 2002)

### 2.1.2 เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose)

เฮมิเซลลูโลสเป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทเฮเทอโรพอลิแซ็กคาไรด์ (heteropolysaccharide) มีโครงสร้างเป็นกิ่งและมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าเซลลูโลสมาก มีโครงสร้างดังรูปที่ 2.3 อีกทั้งในโมเลกุลของเฮมิเซลลูโลสประกอบด้วยน้ำตาลหลายชนิด โดยน้ำตาลกลุ่มใหญ่ที่สุดจะเป็นน้ำตาลที่มีคาร์บอน 5 อะตอม เช่น น้ำตาลไซโลส (xylose) ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคไซด์ ซึ่งอาจมีน้ำตาลแมนโนส (mannose) กาแล็กโทส (galactose) หรือกลูโคส ต่ออยู่กับโครงสร้างหลักด้วย โดยมีน้ำตาลชนิดอื่นมาต่อกันเป็นโซ่กิ่งหรือโซ่สาขา ได้แก่ น้ำตาล อะราบินโนส (arabinose) และกรดกลูคูโรนิก (glucuronic acid) เป็นต้น โครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส มีลักษณะโซ่โมเลกุลที่แตกต่างกันออกไปตามชนิดของน้ำตาลที่เป็น องค์ประกอบ เฮมิเซลลูโลสสามารถละลายได้ในสารละลายต่างเจือจาง โดยมีสมบัติทางกายภาพที่สำคัญคือ มีความสามารถในการอุ้มน้ำส่งผลต่อสมบัติของเฮมิเซลลูโลสในการช่วยในการพองตัวของ เส้นใยจากการอุ้มน้ำ อีกทั้งยังช่วยเชื่อมโครงสร้างของเซลลูโลสเพื่อประกอบกันเป็นเส้นใยอีกด้วย

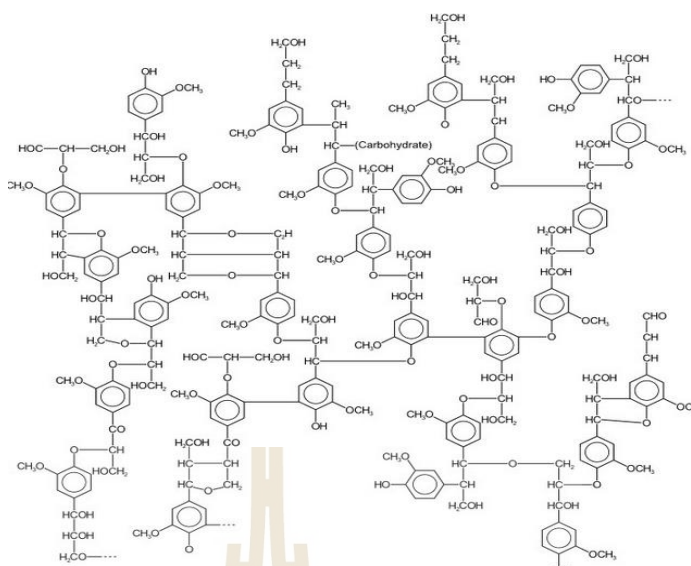


รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างของเฮมิเซลลูโลส (Kögel-Knabner, 2002)

### 2.1.3 ลิกนิน (lignin)

ลิกนินเป็นสารประกอบเชิงซ้อนไม่มีรูปผลึกประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่และมีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีโครงสร้างดังรูป 2.4 โครงสร้างพื้นฐานของลิกนินคือ phenylpropane ประกอบด้วยโซ่โมเลกุลของ oxygenated phenylpropane หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 9 อะตอม สังเคราะห์ได้จากอนุพันธ์ของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ที่มีรูปร่างเป็นวงแหวน ได้แก่ คูมาริล (coumaryl) โคนิเฟอริล (coniferyl) ซินนามิล (cinnamyl) ซิงริงจิล (syringyl) กัวไอซิล (guaicyl) และไซนาพิล (sinapyl) เป็นต้น ลิกนินไม่ละลายในน้ำและในตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ แต่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ง่ายเมื่ออยู่ในสารละลายเบสที่ร้อนหรือในตัวทำละลายประเภทสารออกซิไดซ์ (oxidizing agent) ด้วยสมบัติของลิกนินที่ไม่มีความยืดหยุ่น ดังนั้นจึงทำให้พืชที่มีลิกนินมากมีความแข็งแรงและทนต่อการย่อยสลายโดยแบคทีเรีย สำหรับพืชที่ตายแล้วนั้น ลิกนินจะถูกย่อยด้วยเอนไซม์ลิกเนส (Lignase) หรือลิกนินเนส (Ligninase) ซึ่งเป็นจุลินทรีย์ที่สำคัญในเชื้อรา

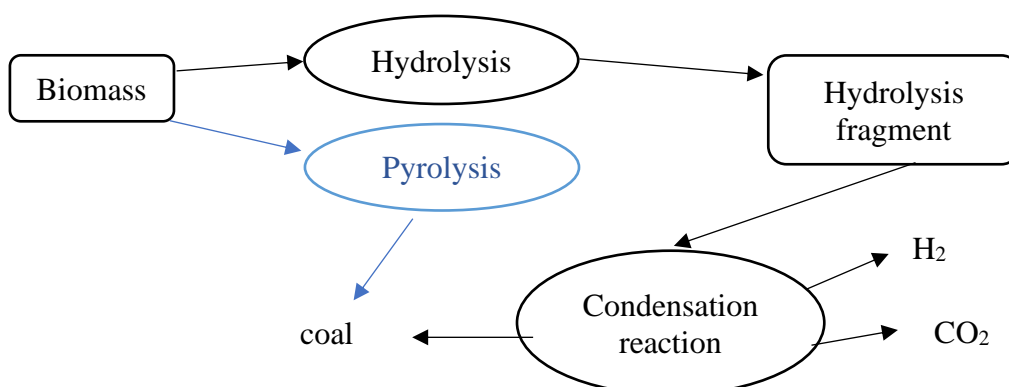




รูปที่ 2.4 สูตรโครงสร้างของลิกนิน (Kögel-Knabner, 2002)

## 2.2 Hydrothermal carbonization(HTC)

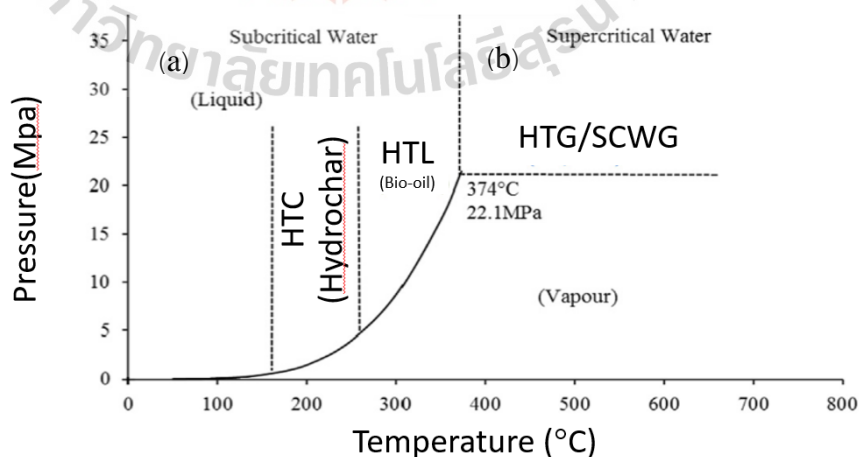
กระบวนการให้ความร้อนในตัวกลางน้ำ (HTC) หรือที่เรียกว่า torrefaction แบบเปียก (Shankar Tumuluru et al., 2011) เป็นกระบวนการทางเคมีความร้อนที่ใช้เปลี่ยนสารประกอบอินทรีย์ให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบคาร์บอนสูงขึ้น HTC ดำเนินการในช่วงอุณหภูมิ 180–260 องศาเซลเซียส โดยสารผสมชีวมวลและน้ำถูกให้ความร้อนภายใต้ความดัน (2-6 MPa) เป็นเวลานาน 5–240 นาที โดยปกติความดันของระบบปฏิบัติการจะเป็นความดันไออิ่มตัวของน้ำ (subcritical-water) แผนผังการเกิด HTC แสดง ดังรูป 2.5 ซึ่งชี้ว่ากระบวนการ HTC นั้นมีจุดร่วมกับกระบวนการคาร์บอนไนซ์ เส้นสีดำและสีน้ำเงินแสดงถึงการเกิด HTC และ Carbonization(C) ตามลำดับ



รูปที่ 2.5 กระบวนการเกิด Hydrothermal carbonization

กระบวนการ HTC ถูกเสนอโดย Friedrich Bergius เป็นครั้งแรก ในปี 1913 (Bergius, 1913) โดยใช้กลูโคสเป็นสารตั้งต้น ต่อมากระบวนการ HTC มุ่งเน้นที่การผลิต ไฮโดรซาร์ ที่มี ความสามารถเพิ่มมูลค่าหลายอย่างในอุตสาหกรรมและลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจาก กระบวนการ HTC ใช้อุณหภูมิค่อนข้างต่ำทำให้สารระเหยถูกปลดปล่อยออกมาจากกระบวนการอย่าง ช้าๆ

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจะแบ่งเป็นสองเทคนิคเพิ่มเติมได้แก่ (a) hydrothermal liquefaction (HTL) และ (b) hydrothermal vaporization (HTV) หรือ hydrothermal gasification หรือ super critical water gasification (SCWG) จากรูปที่ 2.6 แสดงช่วงค่าความดัน และช่วงอุณหภูมิของการจำแนกกระบวนการ พบว่าช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของ HTC อยู่ใน ช่วง 150-250 องศาเซลเซียส HTL จะอยู่ในช่วง 250-374 องศาเซลเซียส และ HTG/HTV/SCWG จะอยู่ในช่วงตั้งแต่อุณหภูมิ 374 องศาเซลเซียสขึ้นไป อีกทั้งค่าความดันยังส่งผลต่อกระบวนการ HTC อีกด้วย ยกตัวอย่างเช่นช่วงการเกิด HTC จะต้องใช้ความดันอย่างน้อยเท่ากับค่าความดันบรรยากาศ และค่อยเพิ่มจนถึงค่าความดันที่ 25 MPa เนื่องจากกระบวนการ HTC ทำปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แบบปิด เมื่อให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องทำให้ความดันในปฏิกรณ์สูงขึ้น เนื่องจากกระบวนการนี้เกิดขึ้นเมื่อมีน้ำ ดังนั้นจึงไม่ได้รับผลกระทบจากความชื้นสูงของวัตถุดิบ ข้อได้เปรียบของกระบวนการ HTC คือช่วยลด ความจำเป็นในการอบแห้งของสารชีวมวลเปียกซึ่งเป็นกระบวนการที่ต้องใช้พลังงานจำนวนมาก และภาระค่าใช้จ่ายในการปรับสภาพสารชีวมวลล่วงหน้า ผลิตภัณฑ์หลักของกระบวนการ HTC ประกอบด้วย ของแข็ง (ไฮโดรซาร์), ของเหลว (น้ำมันไบโอดีเซลกับน้ำ) และองค์ประกอบส่วนน้อยของ แก๊ส (ส่วนใหญ่เป็น  $\text{CO}_2$ ) คุณสมบัติและสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น นั้นขึ้นอยู่กับสถานะของ กระบวนการ HTC โดยไฮโดรซาร์เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการในกระบวนการของ HTC โดยมีน้ำหนัก สัดส่วนของมวลประมาณ 40-70%



รูปที่ 2.6 รูปการแยกกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจากเฟสของน้ำ  
(Kambo et al., 2015)

กระบวนการ HTC มีกระบวนการทางเคมีที่เกี่ยวข้องทั้งหมดมี 5 ปฏิกิริยา ได้แก่ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ดีไฮเดรชัน (Dehydration) ดีคาร์บอกซิเลชัน (Decarboxylation) อะโรมาติเซชัน (Aromatization) และ รีคอนเดนเซชัน (Re-condensation) คำอธิบายต่างๆ มีดังนี้

- Hydrolysis เป็นกระบวนการที่สลายโครงสร้างทางเคมีของชีวมวลผ่านการแตกตัวของพันธะเอสเทอร์และอีเทอร์ของโมเลกุลชีวมวลด้วยโมเลกุลของน้ำ (Fakkaew et al., 2015) (L. M. Wu et al., 2016)
- Dehydration เป็นกระบวนการที่น้ำถูกขับออกจากชีวมวลทำให้เกิดการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิล
- Decarboxylation เป็นกระบวนการที่กำจัด CO<sub>2</sub> ออกจากชีวมวล ทำให้เกิดการสลายตัวของหมู่คาร์บอกซิล (Gao et al., 2016)
- Aromatization เกิดขึ้นพร้อมกับ ดีไฮเดรชันและดีคาร์บอกซิเลชัน พันธะคู่ระหว่าง C กับ O และ C กับ C ทำปฏิกิริยาแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลและคาร์บอกซิลในชีวมวล ผลที่ได้จะเกิดการแตกตัวไปเป็นกรด แอลดีไฮด์ และ ฟีนอล (Stemann et al., 2013)
- Recondensation จะเกิดการสลายตัวของชีวมวลนำไปสู่การก่อตัวของไฮโดรคาร์บอน โดยกระบวนการนี้จะใช้เวลาเกิดอย่างช้าๆและคงที่ (Funke et al., 2010)

## 2.3 ถ่านกัมมันต์ (activated carbon)

ถ่านกัมมันต์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอินทรีย์วัตถุซึ่งมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก โดยถูกผลิตขึ้นจากกระบวนการก่อกัมมันต์ (activation) ทำให้ได้โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนเล็ก ๆ เกิดขึ้นบนพื้นผิวเป็นจำนวนมาก ส่งผลให้การเกาะติดหรือการดูดซับของอนุภาคของสารหรือโมเลกุลแก๊สบน พื้นผิวภายในของถ่านเกิดได้ในปริมาณมาก

ถ่านกัมมันต์สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ตัวอย่างเช่น

1. ใช้ในการทำให้ไขมันหรือน้ำมันปราศจากสีหรือทำให้มีค่าสีอ่อนลง
2. ใช้ในการฟอกสีในอุตสาหกรรมน้ำตาล
3. ใช้ในการการดูดซับกลิ่นและสีในระบบที่ทำน้ำประปาให้เป็นน้ำบริสุทธิ์
4. ใช้ในการกำจัดสีและกลิ่นในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางค์
5. ใช้ในการทำแก๊สให้บริสุทธิ์ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ

และยังสามารถนำไปปรับเปลี่ยนการใช้ประโยชน์ในรูปแบบอื่นๆ เช่น การทำเครื่องฟอกอากาศ เป็นตัวกรองในวัสดุป้องกันแก๊สพิษ เป็นต้น

### 2.3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์

ในกระบวนการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ มีขั้นตอนหลักๆ คือการนำวัตถุดิบ

ชีวมวลมาให้ความร้อน ซึ่งเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางอุณหเคมีภายใต้การควบคุมปริมาณหรือในสภาพไร้ออกซิเจน ( $O_2$ ) โดยจะแบ่งการสังเคราะห์ออกเป็น 2 วิธี ได้แก่เป็นการกระตุ้นทางกายภาพ และการกระตุ้นทางเคมี การกระตุ้นทางกายภาพสามารถทำได้ด้วยวิธีแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) โดยการใช้แก๊สออกซิไดซ์ เช่น  $H_2O$  (ไอน้ำ) หรือ  $CO_2$  (คาร์บอนไดออกไซด์) ในช่วงอุณหภูมิ 850 – 1000 °C ก่อนกระบวนการการกระตุ้นต้องทำการเตรียมถ่านในสภาวะไร้ออกซิเจนเรียกว่า กระบวนการคาร์บอนเซชันเป็นขั้นตอนการเปลี่ยนวัตถุดิบให้เป็นถ่านชาร์หรือ การแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) ซึ่งเป็นการให้ความร้อนแก่วัตถุดิบที่อุณหภูมิสูง ในบรรยากาศไร้ออกซิเจนเพื่อป้องกันไม่ให้ออกซิเจนเกิดการลุกไหม้และกลายเป็นถ่าน สำหรับกระบวนการคาร์บอนเซชันในน้ำ จะเรียกว่า ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน (Hydrothermal Carbonization) โดยในขั้นตอนนี้จะเกิดการกำจัดสารประกอบต่าง ๆ ได้แก่ ไฮโดรเจนและออกซิเจน ไปอยู่ในวัฏภาคของเหลวและแก๊ส จากกระบวนการนี้จะได้ ของเหลวคล้ายน้ำมัน กรดแอซิติค และของแข็งคาร์บอนหรือถ่านชาร์ เป็นต้น จากขั้นตอนนี้จะได้ถ่านชาร์ที่มีความสามารถในการดูดซับได้เพียงเล็กน้อย ดังนั้นเราจึงต้องเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านชาร์โดยกระบวนการกระตุ้น รายละเอียดของการกระตุ้น เพื่อผลิตถ่านกัมมันต์แสดงในหัวข้อถัดไป

### 2.3.1.1 ขั้นตอนการกระตุ้นทางเคมี (Chemical activation)

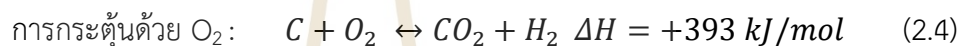
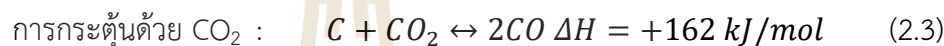
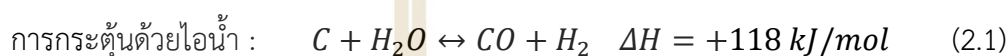
การกระตุ้นด้วยสารเคมี (Chemical activation) เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์ โดยการผสมสารเคมีที่ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นเข้ากับวัตถุดิบ จากนั้นจึงนำวัตถุดิบไปผ่าน กระบวนการคาร์บอนเซชันในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อยที่อุณหภูมิประมาณ 400 ถึง 700 องศาเซลเซียส โดยสารเคมีที่นิยมใช้กันมักจะมีคุณสมบัติดูดน้ำได้ (dehydration agent) ตัวอย่าง เช่น แคลเซียมคลอไรด์ ( $CaCl_2$ ), ซิงค์คลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ( $KOH$ ), โพแทสเซียมซัลไฟด์ ( $K_2S$ ), โพแทสเซียมไทโอไซยาเนต ( $KSCN$ ), กรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) และกรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) เป็นต้น ในการทำให้เกิดรูพรุนนั้น ทำได้โดย การให้ความร้อนแก่วัตถุดิบร่วมกับสารเคมี โดยสารเคมีมีหน้าที่ในการทำลายโครงสร้างเดิมของวัตถุดิบ เมื่อนำไปผ่านกระบวนการคาร์บอนเซชัน จะเกิดการสลายตัวขององค์ประกอบอินทรีย์บางชนิดบนผิวของวัตถุดิบ ทำให้โครงสร้างเกิดการเชื่อมไขว้กัน จนเกิดเป็นโครงข่ายรูพรุน ในการกระตุ้น ด้วยวิธีนี้จะยังคงมีสารประกอบอินทรีย์บางชนิดที่ไม่สามารถสลายตัวออกไปได้ ส่งผลให้ได้เนื้อถ่านเพิ่มขึ้น และขั้นตอนกระตุ้นนี้ทำให้เกิดน้ำมันทาร์หรือน้ำมันดินได้น้อยลง และจากการที่ใช้สารเคมีแทรกตัวอยู่ภายในโครงสร้างถ่านกัมมันต์ ทำให้มีรูพรุนเพิ่มขึ้น ซึ่งในการกระตุ้นด้วยวิธีนี้อาจมีปัญหาในเรื่องสารตกค้างในถ่านกัมมันต์ ทำให้ต้องนำถ่านกัมมันต์มาผ่านกระบวนการล้างสารเคมีตกค้างให้ได้มากที่สุด ก่อนนำถ่านกัมมันต์ไปใช้งาน

### 2.3.1.2 ขั้นตอนการกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation)

การกระตุ้นทางกายภาพเป็นกระบวนการที่เปลี่ยนวัสดุดิบไปเป็นถ่านกัมมันต์ในสภาพที่มีปริมาณออกซิเจนจำกัด ซึ่งเป็นขั้นตอนการเพิ่มคุณภาพและประสิทธิภาพการดูดซับให้กับถ่านกัมมันต์ การพัฒนารูพรุนเกิดจากการแทรกซึมของสารออกซิไดซ์เข้าไปในโครงสร้างภายในของถ่านและการกำจัดอะตอมของคาร์บอนโดยปฏิกิริยาซึ่งทำให้เกิดการเปิดรูพรุนที่มีอยู่เดิมให้ขยายเพิ่มขึ้นและการสร้างรูพรุนที่มีขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น

ปฏิกิริยาการกระตุ้นด้วยไอน้ำ, คาร์บอนไดออกไซด์ และออกซิเจน (Bansal et al. (1988)

เป็นดังนี้ ;



คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และไฮโดรเจน (H<sub>2</sub>) เป็นที่รู้จักกันว่าเป็นสารว่องไวกับการเกิดปฏิกิริยากับไอน้ำ จึงต้องใช้อากาศที่เพียงพอเพื่อเผาผลาญเหล่านี้ การกระตุ้นโดยใช้ไอน้ำขั้นแรกจะเปิดรูพรุนที่ถูกบล็อกในถ่านและพัฒนา micropores และตามด้วยการขยายขนาดรูพรุน รูพรุนที่พัฒนาแล้วจะส่งผลให้เกิดการพัฒนาขนาดใหญ่ของ mesopores และ macropores และการพัฒนา รูพรุนของ micropores ที่น้อยลง ในขณะที่การเปิดใช้งาน CO<sub>2</sub> นั้นจะพัฒนารูพรุนแค่ micropores เท่านั้น

## 2.4 กระบวนการดูดซับ (Tangsathitkulchai, 2011)

กระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการที่ใช้แยกของไหลมากกว่าสองชนิดขึ้นไป โดยของไหลจะไหลผ่านตัวถูกดูดซับที่เรียกว่า Adsorbate จากนั้นจะถูกสะสมไว้บนพื้นผิวของของแข็งตัวดูดซับที่เรียก Adsorbent โดยจะทำให้ค่าความเข้มข้นของสารถูกดูดซับบนผิวของแข็งมีค่าสูงกว่าในบริเวณที่ไกลออกไปในวัฏภาคของไหล การดูดซับนี้เกิดขึ้นจากแรงกระทำ (interaction forces) ระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับและสารดูดซับ โดยอาจจะเป็นแรงดูดอย่างอ่อนที่เรียกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals force) ซึ่งจัดเป็นการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) หรืออาจเกิดจากการสร้างพันธะเคมีที่มีความแข็งแรงกว่า ซึ่งจัดเป็นการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) เนื่องจากการดูดซับสารเป็นปรากฏการณ์พื้นผิว (surface phenomenon) ดังนั้นคุณลักษณะของสารดูดซับที่ดี หมายถึงสารที่มีความสามารถดูดซับสารต่อหน่วยน้ำหนัก หรือต่อหน่วยปริมาตรได้มาก จึงจำเป็นที่มีค่าพื้นผิวจำเพาะที่สูง กล่าวอีกได้ว่าเป็นวัสดุที่มีความพรุน และประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมากเพื่อให้มีพื้นผิวภายในสูง อย่างไรก็ตามลักษณะโครงสร้างรูพรุนที่เหมาะสม ได้แก่



สัดส่วนปริมาตรของรูพรุนต่างๆ ก็มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพการดูดซับเช่นกัน ตัวอย่างสารดูดซับที่นิยมใช้ได้แก่ สารดูดซับที่มีองค์ประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต เช่น ซีโอไลต์ แร่ดินและสารดูดซับที่มีองค์ประกอบของแกรไฟต์ เช่น ถ่านกัมมันต์ คาร์บอนโมเลกุลอาชีพ เป็นต้น

#### 2.4.1 สมดุลการดูดซับ (Tangsathitkulchai, 2011)

สมดุลการดูดซับเป็นข้อมูลเบื้องต้นที่บอกให้ทราบถึงความสามารถในการดูดซับสารของสารดูดซับที่สภาวะสมดุล จึงเป็นข้อมูลพื้นฐานที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในการศึกษาและทำความเข้าใจถึงปรากฏการณ์การดูดซับ และยังเป็นพื้นฐานที่มีความสำคัญต่อการศึกษากลศาสตร์ของการดูดซับสาร สำหรับตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ คู่หนึ่งๆ ปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุลจะขึ้นกับปัจจัยต่างๆ โดยจะเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\text{สำหรับระบบดูดซับแก๊ส} \quad q = f(P, T) \quad (2.6)$$

$$\text{สำหรับระบบการดูดซับของเหลว} \quad q = f(c, T) \quad (2.7)$$

เมื่อ  $q$  คือ ปริมาณของการดูดซับต่อน้ำหนัก

$P$  คือ ความดันของระบบ

$T$  คือ อุณหภูมิของการดูดซับ

$c$  คือ ความเข้มข้นของของเหลว

ถ้าการเกิดการดูดซับเกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่ ปริมาณการดูดซับจะขึ้นกับค่าความดันและค่าความเข้มข้นอย่างเดียว จะได้ความสัมพันธ์ใหม่ดังนี้

$$q = f(P)_T \quad (2.8)$$

$$q = f(c)_T \quad (2.9)$$

จากความสัมพันธ์ 2.8 และ 2.9 จะถูกเรียกว่า ไอโซเทิร์มการดูดซับ (adsorption isotherm) หรือเรียกสั้นๆว่าไอโซเทิร์ม

#### 2.4.2 ไอโซเทิร์มการดูดซับ (adsorption isotherm)

ลักษณะการดูดซับทางกายภาพสามารถแบ่งได้เป็น 6 แบบ ตามการจำแนกของ IUPAC แสดงดังรูปที่ 2.7 โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

##### แบบที่ 1 (Type I isotherm)

ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในการดูดซับที่ความดันสัมพันธ์ต่ำๆจากนั้นจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จนเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อความดันของการดูดซับมีค่าสูงขึ้น เส้นไอโซเทิร์มแบบนี้พบได้ในสารดูดซับที่มีคุณลักษณะสารดูดซับที่ไม่มีความพรุน เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption), สารดูดซับที่มีความพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก เช่น ถ่านกัมมันต์ เกิดกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นจะเรียกว่า การเติมรูพรุน (pore filling) เนื่องด้วยโมเลกุลของสารดูดซับมีขนาดที่ใกล้เคียงกับขนาดรูพรุน โดยการดูดซับแบบนี้จะเข้าสู่ค่าคงที่ไม่ขึ้นกับความดันสัมพันธ์ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ช่วงค่าความดันสัมพันธ์ก่อนถึงเส้นไอโซเทิร์มจะเข้าสู่ค่าคงที่ยังบ่งชี้ถึงช่วงการกระจาย



ขนาดของรูพรุนขนาดเล็กอีกด้วย และ สารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเดียวกัน เช่น ซีโอไลต์ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นผลึกและมีรูพรุนภายในเพียงขนาดเดียว และสม่ำเสมอ ดังนั้นการดูดซับจะเกิดขึ้นจากการที่โมเลกุลของสารถูกดูดซับที่มีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของรูพรุนแพร่ผ่านรูพรุนเข้าสู่ช่องว่างภายใน และถูกดูดซับไว้ กราฟไอโซเทิร์มจะเพิ่มตามการเพิ่มขึ้นของความดันและจะเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อสารถูกดูดซับบรรจุจนเต็มปริมาตรของช่องว่างภายใน

#### แบบที่ 2 (Type II isotherm)

ลักษณะของไอโซเทิร์มแบบนี้จะแบ่งได้เป็นสามช่วง ประกอบด้วย ช่วงแรกของไอโซเทิร์มจะมีการเพิ่มของปริมาณดูดซับในลักษณะโค้งเข้าหาแกนความดันสัมพันธ์ ต่อด้วยช่วงที่สอง ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ที่เพิ่มขึ้นในลักษณะเกือบจะเป็นเส้นตรง โดยจุดเปลี่ยนจากช่วงที่หนึ่งไปช่วงที่สองเกิดที่จุด B และช่วงสุดท้าย ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ไอโซเทิร์มแบบนี้จะมีลักษณะการดูดซับแบบหลายชั้น โดยจะเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวก่อนสิ้นสุดที่จุด B และต่อจากนั้นโมเลกุลของสารดูดซับจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตามความดันจนกระทั่งความดันสัมพันธ์มีค่าเข้าใกล้หนึ่ง ลักษณะของไอโซเทิร์มแบบนี้พบได้ในสารดูดซับที่ไม่มีความพรุน หรือสารดูดซับที่ประกอบด้วยรูพรุนขนาดกลาง และขนาดใหญ่ (mesoporous and microporous adsorbents) และมีการกระจายขนาดของรูพรุนซึ่งสามารถรองรับการดูดซับแบบหลายชั้นได้

#### แบบที่ 3 (Type III isotherm)

ไอโซเทิร์มแบบนี้มีลักษณะโค้งหงายเข้าหาแกนความดันสัมพันธ์ ซึ่งเป็นผลมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับ และสารดูดซับมีค่าน้อยกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับ ทำให้ที่ความดันต่ำๆ ปริมาณการดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับเกิดได้น้อย แต่เมื่อความดันสูงถึงค่าหนึ่ง แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับด้วยกันเองจะช่วยให้ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นได้ ไอโซเทิร์มแบบนี้พบได้ในสารดูดซับที่ไม่มีความพรุน หรือที่มีรูพรุนขนาดใหญ่

#### แบบที่ 4 (Type IV isotherm)

ไอโซเทิร์มแบบนี้จะมีลักษณะคล้ายกับแบบที่ 2 แต่เมื่อค่าความดันเพิ่มที่จุดหนึ่ง ไอโซเทิร์มจะเบี่ยงขึ้น จนกระทั่งความดันเพิ่มมากขึ้น ความชันของกราฟจะข้างๆ ลดลง ในช่วงค่าความดันสัมพันธ์เข้าใกล้หนึ่งค่าการดูดซับจะค่อนข้างคงที่ หรือมีค่าเพิ่มขึ้น ลักษณะเฉพาะของไอโซเทิร์มแบบที่ 4 คือการเกิดวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) นั่นคือ เส้นไอโซเทิร์มของช่วงลดความดันจะอยู่สูงกว่าเส้นไอโซเทิร์มของช่วงเพิ่มความดัน ขนาดและรูปร่างของวงฮีสเทอรีซิสจะขึ้นกับระบบของสารดูดซับ และสารถูกดูดซับเป็นส่วนใหญ่ ไอโซเทิร์มแบบนี้จะพบในสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลาง

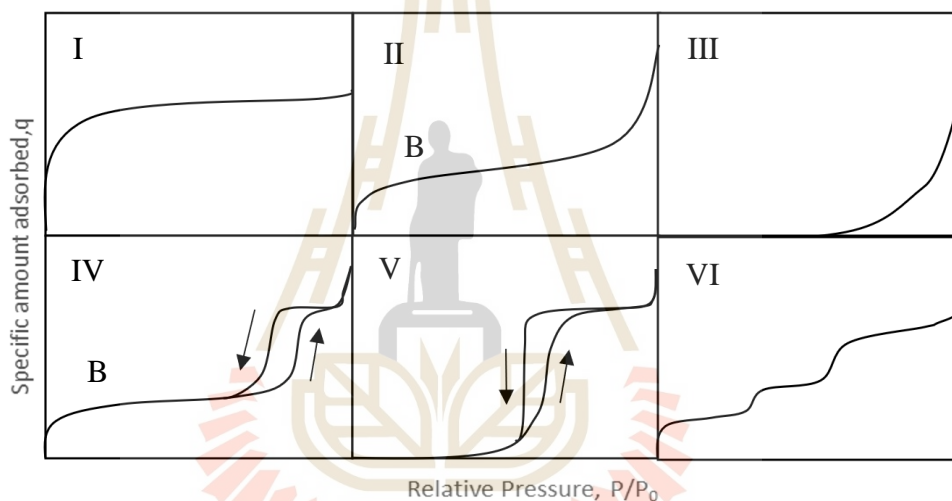
#### แบบที่ 5 (Type V isotherm)

ไอโซเทิร์มแบบนี้จะคล้ายกับไอโซเทิร์มแบบที่ 3 และมีวงฮีสเทอรีซิสเกิดขึ้นด้วยโดยเส้นไอโซเทิร์มที่มีความดันสัมพันธ์สูงอาจมีลักษณะคงที่ หรือเพิ่มขึ้นก็ได้ ไอโซเทิร์มแบบนี้พบได้ในสาร

ดูดซับที่ประกอบด้วยรูพรุนขนาดกลาง หรือรูพรุนขนาดเล็ก และเกิดขึ้นเมื่อแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับและสารถูกดูดซับมีค่าน้อย

#### แบบที่ 6 (Type VI isotherm)

ไอโซเทิร์มแบบที่ 6 หรือไอโซเทิร์มแบบขั้น (stepped isotherm) เป็นการดูดซับแบบขั้นต่อขั้นของสารถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับของแข็งที่มีความสม่ำเสมอของแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับ และสารถูกดูดซับ บันไดแต่ละขั้นแสดงลักษณะการดูดซับของแต่ละขั้น ซึ่งประกอบด้วย การเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของปริมาณการดูดซับจนเต็มขั้นนั้นด้วยช่วงเปลี่ยนผ่านซึ่งปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จากนั้นจะเกิดการดูดซับสำหรับขั้นถัดไปซ้อนทับชั้นดูดซับเดิมเป็นขั้นเป็นตอนไปเรื่อยๆ



รูปที่ 2.7 ลักษณะไอโซเทิร์มของการดูดซับตามการจำแนกของ IUPAC (Sing, 1985)

#### 2.4.3 สมการไอโซเทิร์ม

พัฒนาสมการไอโซเทิร์มการดูดซับ ซึ่งมีอยู่สองสมการหลัก ได้แก่ สมการแลงมัวร์และสมการฟรอนด์ลิชซึ่งใช้อธิบายการดูดซับของโมเลกุลเพียงชั้นเดียว (monolayer adsorption) และสมการ BET ซึ่งใช้กับการดูดซับโมเลกุลแบบหลายชั้น (multilayer adsorption) โดยพิจารณาว่ากระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการทางจลนพลศาสตร์ โดยที่อัตราการดูดซับเท่ากับอัตราการคายซับ (desorption)

- สมการแลงมัวร์ (Langmuir equation) (Patih et al., 2016)

เป็นสมการที่ได้รับความนิยมมากที่สุดเนื่องจากมีรูปแบบสมการที่ง่าย และสามารถอธิบายไอโซเทิร์มการดูดซับทางกายภาพ และทางเคมีตลอดจนระบบดูดซับแก๊สได้ดี ในการพัฒนาสมการแลงมัวร์ มีสมมุติฐานที่เกี่ยวข้องดังนี้

1. โมเลกุลของสารดูดซับในวัฏภาคของแก๊สมีพฤติกรรมของแก๊สอุดมคติ

2. โมเลกุลของสารดูดซับ จะถูกดูดซับไว้ ณ ตำแหน่งที่แน่นอน
3. ตำแหน่งดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับ สามารถรองรับได้เพียงหนึ่งโมเลกุลของสารดูดซับเท่านั้น
4. พลังงานการดูดซับมีค่าคงที่ตลอดทั้งพื้นผิว (homogeneous surface)

- สมการฟรุนด์ลิช (Freundlich equation)(Do, 1998)

โดยเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวบนพื้นผิววิวิธพันธ์ (heterogeneous surface) ที่มีความไม่สม่ำเสมอของพลังงานดูดซับ และ พื้นผิวดูดซับจะถูกจัดเป็นกลุ่ม (patchwise) ตามค่าของระดับพลังงานการดูดซับ

- สมการ BET (BET equation)

สมการเบท(BET) ได้รับการพัฒนาในปี ค.ศ. 1938 (Riccardo et al., 1992) โดย Brunauer, Emmett และ Teller สำหรับสารดูดซับแก๊สบนพื้นผิวราบ โดยไม่จำกัดจำนวนชั้นของการดูดซับที่เกิดขึ้น นับเป็นทฤษฎีแรกอย่างเป็นทางการสำหรับการดูดซับแบบหลายชั้นโดยใช้สมมติฐานเช่นเดียวกับสมการแลงมัวร์ สมการเบท ได้รับความนิมอย่างมาในการศึกษาระบบการดูดซับแก๊สจนถึงปัจจุบัน และถูกใช้เป็นสมการพื้นฐานในการคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะของสารดูดซับอีกด้วย การพัฒนาสมการเบท จะอาศัยสมมติฐานหลักสองข้อ คือ พลังงานการดูดซับในแต่ละชั้นมีค่าคงที่ ไม่ขึ้นกับปริมาณการดูดซับที่เพิ่มขึ้น หรือกล่าวได้ว่ามีความสม่ำเสมอของพื้นผิวดูดซับในแง่ของพลังงานของแรงกระทำ และไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับในแต่ละชั้นของการดูดซับ

## 2.5 TGA (Thermogravimetric Analysis)

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุเมื่อได้รับความร้อนโดยการติดตามน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงวัสดุ อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟส การแตกตัวของวัสดุ(decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์(stoichiometry) เป็นต้น

ในการวิเคราะห์ ตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักแน่นอนจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวสูง โดยทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน น้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

Temperature program desorption (TPD) เป็นหนึ่งในเทคนิคของ TGA ที่มีประโยชน์ในการตรวจสอบโครงสร้างและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลปฏิกิริยา และยังใช้เพื่อระบุกลุ่มฟังก์ชันพื้นผิวบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์โดยเฉพาะอย่างยิ่งกลุ่มที่มีออกซิเจน

โดยใช้ร่วมกับเครื่องสเปกโตรมิเตอร์มวลสารทางเคมี โดยปกติการสลายตัวของกลุ่มสารที่ประกอบด้วยออกซิเจนบนพื้นผิวบนถ่านกัมมันต์นั้นขึ้นอยู่กับความร้อนหลังจากกระบวนการสลายตัว โดย  $\text{CO}_2$  และ  $\text{CO}$  จะถูกปล่อยออกที่อุณหภูมิต่าง ๆ (Mahajan et al., 1980) ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้อย่างง่ายว่ากลุ่มที่ประกอบด้วยออกซิเจนบางส่วนสลายตัวที่อุณหภูมิเฉพาะ โดยทั่วไปอุณหภูมิการสลายตัวเฉพาะของกลุ่มฟังก์ชันพื้นผิวบางกลุ่มมีดังนี้:  $\text{CO}_2$  เกิดขึ้นที่อุณหภูมิตั้งแต่ 200-250 °C ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งการเกิดของ  $\text{CO}_2$  ที่ประมาณ 627-650 °C เกิดการสลายตัวของเลกโทต (Marchon et al., 1988)

ข้อมูลจากเครื่อง TGA ถูกนำมาวิเคราะห์เพื่อหาค่า fractional char conversion ( $X$ ) ตัวอย่างเช่นข้อมูลจากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน ด้วย คาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งสามารถคำนวณได้ตามสมการ

$$X = \frac{(W_0 - W)}{(W_0 - W_{ash})} \quad (2.10)$$

เมื่อ  $W_0$  คือ น้ำหนักเริ่มต้นก่อนจะเริ่มกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

$W$  คือ น้ำหนักของถ่านไฮโดรคาร์ หรือถ่านชาร์ ที่เวลา  $t$

$W_{ash}$  คือ น้ำหนักเถ้าของตัวอย่าง

หากไม่คิดค่าความต้านทานการถ่ายเทมวลภายนอก(ชั้นฟิล์มบาง)และภายในอนุภาคอัตรา โดยรวมของปฏิกิริยาระหว่างแก๊สและของแข็งจะถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาเคมีของของแข็งเท่านั้น

ดังนั้นอัตราการแปรสภาพ(gasification rate)เป็น ถ่านชาร์ หรือ ไฮโดรคาร์จากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันด้วย  $\text{CO}_2$  เขียนได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\frac{dX}{dt} = kf(X) \quad (2.11)$$

เมื่อ  $k$  คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยค่าคงที่ขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิของปฏิกิริยาและความดันของ  $\text{CO}_2$  มีหน่วยเป็น ( $\text{time}^{-1}$ )

$f(X)$  คือ เป็นฟังก์ชันที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของถ่านชาร์หรือไฮโดรคาร์ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการแปรสภาพเป็นแก๊ส (gasification reaction) โดยปฏิกิริยาการแปรสภาพเป็นแก๊ส มีสี่แบบจำลองที่มักใช้ในการอธิบายจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแก๊สและของแข็ง ได้แก่

1. Volume reaction-model(VRM) (Ishida et al., 1971)
2. Shrinking-core model(SCM) (Szekely et al., 1970)
3. Random-pore model(RPM) (Bhatia et al., 1980)
4. Modified volume-reaction model (MVRM)(Kasaoka et al., 1985)

แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทั้งสี่แบบในรูปแบบของสมการเชิงเส้น เขียนได้ดังนี้

$$\text{VRM:} \quad -\ln(1 - X) = k_p t \quad (2.12)$$

$$\text{SCM:} \quad 3[1 - (1 - X)^{1/3}] = k_S t \quad (2.13)$$

$$\text{RPM:} \quad (2/\psi)[\sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)} - 1] = k_R t \quad (2.14)$$

$$\text{MVRM:} \quad -\ln(1 - X) = k(X)t \quad (2.15)$$

## 2.6 การออกแบบการทดลองและการวิเคราะห์เชิงสถิติ (Montgomery, 2017)

การทดลองเป็นการดำเนินงานของผู้วิจัย โดยปกติแล้วจะพบว่ามีส่วนเกี่ยวข้องกับระบบหรือกระบวนการโดยเฉพาะ แท้จริงแล้วการทดลองคือการทดสอบนั่นเอง การทดลองที่ได้รับการออกแบบคือการทดสอบเป็นชุดการทดลอง โดยมีวัตถุประสงค์ที่ต้องการสร้างตัวแปรอิสระที่สามารถสังเกตและระบุถึงการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรต้นได้

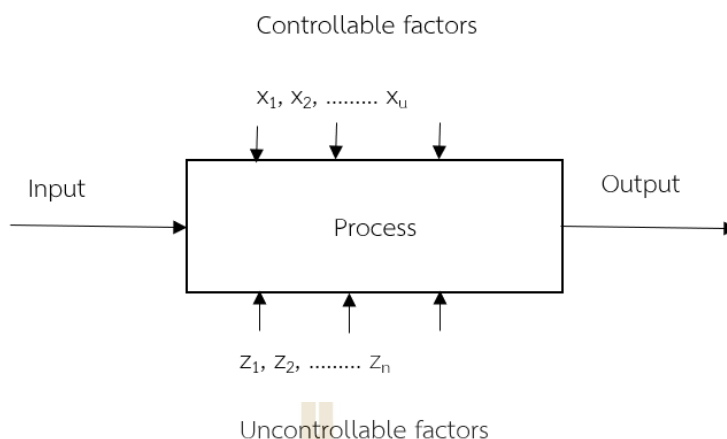
กระบวนการหรือระบบภายใต้สภาวะที่สนใจศึกษาแสดงดัง รูปที่ 2.8 ซึ่งกระบวนการดังรูปเรามักจะให้เป็นเครื่องจักร วิธีการ ผู้คน และแหล่งทรัพยากรอื่นๆ ที่เปลี่ยนเป็นการนำเข้ากระบวนการ เช่น วัตถุดิบต่างๆ ในบางครั้งตัวแปรของกระบวนการก็สามารถที่จะควบคุมได้ ( $x_1, x_2, \dots, x_u$ ) แต่ทว่าตัวแปรอื่นๆ ก็ควบคุมไม่ได้ ( $z_1, z_2, \dots, z_n$ ) โดยจุดประสงค์ของการทดลองมีดังต่อไปนี้

1. กำหนดตัวแปรที่มีอิทธิพลมากที่สุดต่อตัวแปรอิสระ  $y$
2. กำหนดตำแหน่งค่า  $x$  เพื่อให้ค่า  $y$  มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่เหมาะสมที่สุด
3. กำหนดตำแหน่งค่า  $x$  เพื่อให้ค่าความแปรปรวนของ  $y$  มีค่าน้อยที่สุด
4. กำหนดตำแหน่งค่า  $x$  เพื่อให้ค่าตัวแปรที่ควบคุมไม่ได้มีผลน้อยที่สุด

วิธีการออกแบบการทดลองเป็นสิ่งสำคัญในการพัฒนากระบวนการและการแก้ไขปัญหาเพื่อพัฒนา ประสิทธิภาพ ซึ่งกระบวนการทำต่างๆ ทั้งหมดที่กล่าวมาข้างต้นมีจุดประสงค์หลักคือการพัฒนา กระบวนการเพื่อให้มีความแปรปรวนหรือผลกระทบจากภายนอกให้น้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้

วิธีการออกแบบการทดลองพบว่ามีมีการนำไปประยุกต์ใช้ในหลายๆด้าน ในความเป็นจริงนั้นเราอาจจะมองว่าการทดลองเป็นส่วนหนึ่งของกระบวนการเชิงวิทยาศาสตร์และเป็นหนึ่งในการเรียนรู้เกี่ยวกับวิธีการทำงานของระบบหรือกระบวนการต่างๆ โดยทั่วไปแล้วเราเรียนรู้ผ่านชุดของกิจกรรมที่เราคาดเกี่ยวกับกระบวนการดำเนินการทดลองเพื่อกำหนดข้อสันนิษฐานใหม่ซึ่งจะเป็นการนำไปสู่การทดลองใหม่ๆและอื่นๆ





### รูปที่ 2.8 แบบจำลองทั่วไปของกระบวนการหรือระบบ

การออกแบบการทดลองเป็นเครื่องมือที่มีความสำคัญอย่างมากในการทำงานวิจัย สำหรับเพื่อ การลดระยะเวลาในการทำการทดลอง และการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการใช้งาน การใช้เทคนิค การออกแบบการทดลองในช่วงต้นของการทดลองจะส่งผลให้

1. ลดความแปรปรวนและสอดคล้องกับความต้องการของผู้ทำการทดลอง
2. ลดเวลาในการทดลอง

การใช้การออกแบบการทดลองนั้นส่งผลให้งานต่อการพัฒนางานวิจัย ทำให้งานวิจัยมีประสิทธิภาพ มากขึ้น และลดเวลาในการทดลองได้ด้วย

#### 2.6.1 CCD (Central Composite Design) (Montgomery, 2017)

ในการออกแบบการทดลอง (design of experiment) หรือที่มักเรียกกันว่า DOE เราอาจต้องการศึกษากระบวนการที่มีความสัมพันธ์เชิงเส้นโค้ง (quadratic relationship) เมื่อตัวแปรตัวใดตัวหนึ่งเพิ่มหรือลดค่าทำให้ Response เกิดการเปลี่ยนแปลงในลักษณะที่ไม่เป็นเส้นตรง (non-linear) แต่มีลักษณะเป็นเส้นโค้งแทน จากที่กล่าวมาข้างต้นว่ามีความสัมพันธ์เชิงเส้นโค้งจึง จะต้องทำชุดข้อมูลการทดลองมาออกแบบ โดยเราจะให้การออกแบบการทดลองแบบ Central Composite Design (CCD หรือ box-wilson design) เป็นการทดลองที่มีการแบ่งตัวแปรออกเป็น 3 ระดับ (นิยมแทนด้วยสัญลักษณ์ -1, 0, +1) กล่าวคือจะปรับตัวแปรที่ต้องการศึกษาไปตัวแปรละ 3 ค่า จากจำนวนการทดลองทั้งหมด คือทำการทดลองแบบ Full Factorial วิธี CCD จะเลือกบางตัวอย่าง หรือบางสภาวะการทดลองที่จำเป็นเพื่อให้ได้ข้อมูลเพียงพอต่อการสร้างแบบจำลองทางสถิติ โดยที่แบบจำลองที่ได้จะยังคงมีทั้ง Main Effect, Interaction และ Quadratic Terms โดยใช้ทรัพยากรไม่ มากจนเกินไป ตัวอย่างของ Central Composite Design สำหรับ การศึกษาตัวแปร 3 ตัว ตารางที่ 2.2 แสดงการออกแบบการทดลอง ซึ่งจะเห็นได้ว่า DOE ประกอบไปด้วย 3 ส่วน คือ 1. Factorial Points ซึ่งในที่นี้เป็นการนำ 2-Level Full Factorial มาเป็นส่วนหนึ่งของการทดลองนั่นเอง 2. Axial



Points เป็นการปรับค่าตัวแปรใดตัวแปรหนึ่งในขณะที่ตัวแปรอื่นเป็นค่าคงที่ อยู่ที่ค่ากลาง (หรือค่า 0) และ 3. Center Points เป็นการ ปรับค่าของตัวแปรทุกตัวแปรที่ค่ากลาง (หรือค่า 0) การหาค่าจำนวนตัวอย่างที่จำเป็นสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 2.16

$$N = 2^k + 2 \cdot k + C_p \quad (2.16)$$

เมื่อ  $N$  คือจำนวนการทดลอง

$k$  คือจำนวนของตัวแปรอิสระ

$C_p$  คือจำนวนการจำลองแบบของจุดศูนย์กลาง

### ตารางที่ 2.2 การออกแบบการทดลอง CCD 3 factor

A	B	C	Point Types
-1	-1	-1	Factorial Point
1	-1	-1	Factorial Point
-1	1	-1	Factorial Point
1	1	-1	Factorial Point
-1	-1	1	Factorial Point
1	-1	1	Factorial Point
-1	1	1	Factorial Point
1	1	1	Factorial Point
-1	0	0	Axial Point
1	0	0	Axial Point
0	-1	0	Axial Point
0	1	0	Axial Point
0	0	-1	Axial Point
0	0	1	Axial Point
0	0	0	Center Point
0	0	0	Center Point

ตัวแปรที่ใช้ในการออกแบบการทดลอง สำหรับงานวิจัยมีดังนี้

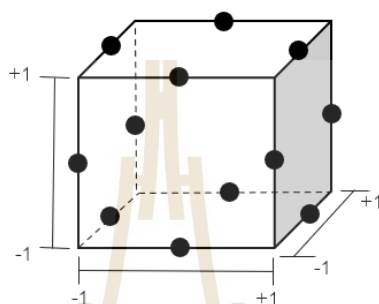
A : อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา HTC (150 200 และ 250 °C ตามลำดับ)

B : เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (90 180 และ 270 นาทีตามลำดับ)

C : อัตราส่วนเชิงมวลของชีวมวลกับน้ำหนักรวม (0.5, 0.33 และ 0.25 ตามลำดับ)

จะเห็นได้ว่าจากแผนการทดลอง CCD ไม่ได้พิจารณาจุดมุม (Corner points) ซึ่งอาจจะต้องนำมาใช้พิจารณาในบางกรณี อย่างไรก็ตามผู้ทดลองบางส่วนอาจจะมองว่าแผนการทดลองนี้ไม่มีการพิจารณาจุดมุมที่น่าสนใจ แต่บางกลุ่มอาจจะมองว่าวิธีการออกแบบนี้เป็นข้อดี (Montgomery, 2017) รูปแบบการทดลอง CCD นี้สามารถแสดงดัง รูปที่ 2.9

การออกแบบ CCD มีลักษณะเกือบจะเป็นมุมฉาก จำนวนการทดลองแต่ละองค์ประกอบทำในจำนวนครั้งที่ไม่เท่ากัน โดยเฉพาะจุดกลาง ข้อดีคือสามารถศึกษาผลกระทบเชิงเส้น (Linear Effects) ผลกระทบกำลังสอง (Quadratic Effects) และอัตรกิริยาหรือผลกระทบร่วม 2 ปัจจัย (2-Factor Interaction) แต่มีข้อเสียคือ จำนวนครั้งที่ทดลอง (Number of Runs) มีค่าไม่มากและไม่สามารถที่จะลดได้ไม่ว่าผู้ศึกษาจะสนใจผลกระทบเกินกว่าผลกระทบเชิงเส้นหรือไม่ (การออกแบบ CCD สามารถประมาณผลกระทบในรูปพหุนามเชิงกำลังสอง และ ผลกระทบร่วม 2 ปัจจัยเสมอ)



รูปที่ 2.9 รูปแบบเรขาคณิตของแผนการทดลอง CCD (Montgomery, 2017)

### 2.6.2 การวิเคราะห์การถดถอย (Regression analysis) (Montgomery, 2017)

การวิเคราะห์เชิงสถิติในงานวิศวกรรมนั้นจำแนกออกได้เป็น 3 ประเภท คือ การประมาณค่าและการพยากรณ์ (Estimation and Prediction) การเปรียบเทียบ (Comparison) และการหาค่าที่ดีที่สุด (Optimization) ซึ่งเริ่มจากการสร้างสมการความสัมพันธ์ (Model Building) จากนั้นจะใช้วิธีทางคณิตศาสตร์ประยุกต์เพื่อหาค่าที่ดีที่สุดของตัวแบบจากสมการ (Model Optimization) การวิเคราะห์การถดถอยเป็นเครื่องมือหนึ่งที่จะนำมาใช้ในประเภท 1 และ 3 ส่วนประเภทที่สองจะใช้เพื่อทดลองสมมติฐานหรือการวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of Variance)

การวิเคราะห์การถดถอยเป็นการศึกษาความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างปัจจัยหรือตัวแปรอิสระ (Factors or Independent variables;  $X$ 's) กับค่าตอบสนองหรือตัวแปรตาม (Response or Dependent variable;  $Y$ ) ว่ามีความสัมพันธ์กันในลักษณะใด เพื่อประโยชน์ในทางวิศวกรรมจะนำไปใช้เพื่อการวางแผนกระบวนการผลิต ปรับปรุงกระบวนการผลิต และกำหนดค่าตัวปัจจัย เพื่อให้ค่าตอบสนองที่ดีที่สุด ซึ่งงานส่วนใหญ่อยู่ในส่วนของการออกแบบพารามิเตอร์ (Parameter design)

ถ้าจะเปรียบเทียบการวิเคราะห์การถดถอย (Regression analysis) กับการออกแบบการทดลอง (Experimental design) ทั้งสองวิธีสามารถวิเคราะห์ปัจจัย (ตัวแปรอิสระ) ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของค่าตอบสนอง (ตัวแปรตาม) ได้เช่นเดียวกัน เพียงแต่รูปแบบของผลลัพธ์การวิเคราะห์การถดถอยจะออกมาในรูปสมการการพยากรณ์ ( $Y = f(x)$ ) เพื่อพยากรณ์ค่าในอนาคต ส่วน การออกแบบการทดลองผลลัพธ์ที่ได้จะทราบว่าปัจจัยหรือตัวแปรอิสระ ( $X$ 's) ใดที่มีผลต่อการ

เปลี่ยนแปลง(มีอิทธิพลต่อ)ค่าตอบสนองหรือลักษณะทางคุณภาพที่สนใจศึกษา จากนั้นผู้ศึกษาจะทำการกำหนดค่าที่เหมาะสมให้กับระบบ ข้อแตกต่างของวิธีการทั้งสองที่สำคัญ แบ่งได้เป็นลักษณะใหญ่ๆ 2 ประการ คือ

1. การเก็บรวบรวมข้อมูล (Data Collection) การวิเคราะห์การถดถอยนั้นสามารถใช้ข้อมูลจริง (ข้อมูลเดิม) ที่รวบรวมในระดับปฏิบัติการได้ (Plant Scale Data) โดยไม่ต้องแยก ส่วนตัวแปรควบคุมได้ (Controllable variables) กับตัวแปรที่ควบคุมไม่ได้ (Noise variables or Uncontrollable variables) แต่สำหรับการออกแบบแผนการทดลองนั้นข้อมูลจะเป็นข้อมูลจากการทดลอง (Experimental data) ซึ่งถ้าเป็นระบบหรือกระบวนการที่ดำเนินการแล้วจะมีความยุ่งยากในการที่จะหยุดกระบวนการเพื่อทำการทดลองและยังไม่สามารถทดลองตัวแปรกลุ่มที่สองคือ ตัวแปรที่ควบคุมไม่ได้ด้วย ซึ่งทำได้มากที่สุดคือ ตัดค่าของตัวแปรเหล่านั้นขณะทดลองจริง

2. ประเภทของข้อมูลจริง (Type of Data) ทั้งการวิเคราะห์การถดถอยและการออกแบบการทดลอง ตัวแปรตามหรือค่าตอบสนองเป็นข้อมูลต่อเนื่องหรือข้อมูลเชิงปริมาณ (Continuous variables หรือ Quantitative data) แต่สำหรับตัวแปรอิสระหรือตัวแปรปัจจัยนั้น ในการออกแบบการทดลองจะเป็นตัวแปรบ่งชี้ (Indicator variables) ส่วนการวิเคราะห์การถดถอยนั้นตัวแปรอิสระจะเป็นตัวแปรต่อเนื่อง หรือตัวแปรที่เป็นค่าวัดหรือตัวแปรบ่งชี้ก็ได้ แต่มีวิธีการแปลงจะเห็นว่าขอบเขตของการวิเคราะห์การถดถอยนั้นมักจะใช้ร่วมกับการออกแบบการทดลองเสมอ

### 2.6.3 วิธีการวิเคราะห์ตัวแปรด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนอง

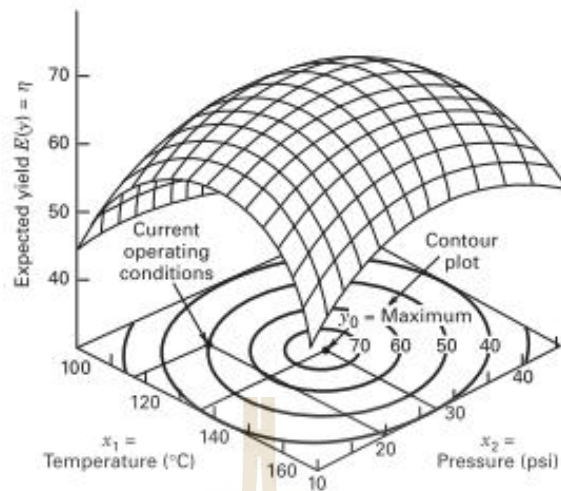
วิธีการวิเคราะห์พื้นผิวตอบสนองใช้สำหรับการสร้างแบบจำลองและการวิเคราะห์ปัญหาที่ผลตอบสนองเป็นฟังก์ชันของหลายปัจจัย โดยต้องการหาระดับของปัจจัยต่างๆ ที่ทำให้ผลตอบสนองมีค่าเหมาะสมที่สุด เช่น ผลการตอบสนอง  $y$  เป็นฟังก์ชันของปัจจัย  $x_1$  และ  $x_2$  จะสามารถเขียนสมการในรูปนี้

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (2.17)$$

$$f(x_1, x_2) = E(y) \text{ คือค่าคาดหวังของผลตอบสนอง} \quad (2.18)$$

เมื่อ  $\varepsilon$  คือ ความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นในกระบวนการและมีผลกระทบต่อผลตอบสนอง

ดังนั้นพื้นผิวตอบสนอง() สำหรับระบบที่มี 2 ปัจจัย สามารถแทนด้วย  $\eta = f(x_1, x_2)$  ที่แสดงดังรูป 2.10 ซึ่งแสดงตัวอย่างพื้นผิวตอบสนองของ 2 ปัจจัย คือ อุณหภูมิ และความดัน โดยพล็อตระหว่าง  $\eta$  กับแต่ละระดับของปัจจัย  $x_1$  และพล็อตเส้นระดับ(Contour)ของพื้นผิวตอบสนอง โดยเส้นระดับจะสอดคล้องกับระดับความสูงของพื้นผิวตอบสนอง



รูปที่ 2.10 ตัวอย่างพื้นผิวตอบสนอง 2 ปัจจัย (Montgomery, 2017)

เนื่องจากวิธีการนี้ที่ใช้จะไม่ทราบความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองกับปัจจัยต่างๆ ดังนั้นขั้นตอนแรกในการหาพื้นผิวที่ตอบสนองคือ การประมาณความสัมพันธ์โดยใช้สมการลำดับที่ 1 (First order model) ดังนี้

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (2.19)$$

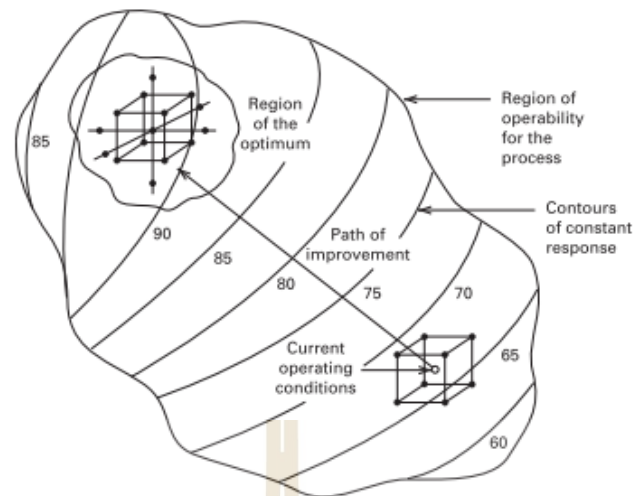
แต่ในกรณีที่พื้นผิวมีความโค้ง (Curvature) จะทำให้การประมาณโดยใช้รูปแบบของสมการลำดับที่ 2 (Second order model) ดังนี้

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.20)$$

เมื่อค่า  $\beta_0$  คือ ค่าจุดตัดแกน  $y$

$\beta_i$  คือ ค่าความชันซึ่งเป็นค่าที่ใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงของค่าเฉลี่ยของ  $y$  เมื่อ  $x$  เปลี่ยนไป  $i$

วิธีการหาพื้นผิวที่ตอบสนองเป็นลำดับขั้นตอน (Sequential procedure) หมายถึงเมื่อสภาวะการทำงานจริงอยู่ไกลจากจุดที่เหมาะสมที่สุดในพื้นที่ผิวการตอบสนอง ดังนั้นเพื่อความรวดเร็วในการเคลื่อนเข้าไปยังพื้นที่ที่เหมาะสมอย่างถูกต้องด้วยการใช้สมการที่มีลำดับที่สูงกว่าเข้ามาช่วยในการประมาณ และส่วนใหญ่จะใช้สมการลำดับที่สอง ในการช่วยเนื่องจากมีความไม่ยุ่งยากมากนัก แสดงดังรูป 2.11



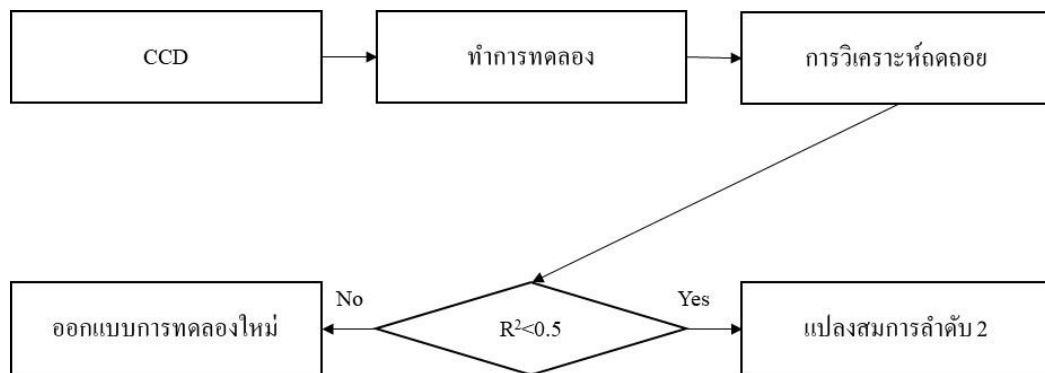
รูปที่ 2.11 ลำดับการดำเนินงานของพื้นที่ผิวตอบสนอง (Montgomery, 2017)

ผลการประมาณในบางปัจจัยไม่จำเป็นต้องใช้สมการลำดับที่ 2 เสมอไป จะใช้สมการลำดับที่ 2 ก็ต่อเมื่อสมการลำดับที่ 1 นั้นไม่สามารถหาผลตอบสนองได้ อย่างไรก็ตามวิธีการ วิเคราะห์ตัวแปรพื้นผิวตอบสนอง ดังกล่าวสามารถเรียกว่าการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง (Evolutionary operation) ซึ่งถูกนำเสนอครั้งแรกโดย Box (1969) โดยเป็นการพัฒนากระบวนการผลิตจริงอย่างต่อเนื่องเพื่อหาสถานะที่เหมาะสมในการทำงานจริง วิธีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องจะอาศัยการออกแบบการทดลองชนิด 2k แฟกทอเรียล แบบจุดกึ่งกลาง (2k Factorial design with center point) โดยจะมีการทำการทดลองปกติตามการออกแบบดังกล่าวโดยจะเปลี่ยนแปลงปัจจัยที่มีอันตรกิริยาระหว่างกัน

ผลกระทบของแต่ละปัจจัยและอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยเหล่านั้นจะถูกนำมาวิเคราะห์ในขั้นตอนสุดท้ายโดยจะทำการทดสอบค่าผลกระทบหลักของปัจจัยและอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยว่ามีนัยสำคัญหรือไม่ผ่านการประมาณค่าความผิดพลาดโดยคำนวณจากข้อมูลในแต่ละรอบด้วยวิธีกำหนดช่วงอย่างไรก็ตาม 2k แฟกทอเรียล แบบจุดกึ่งกลางนั้นจะพบว่าจุดกึ่งกลางนั้นจะให้ผลดีที่สุด โดยการนำเสนอผลการทดสอบแต่ละจุดมาเทียบกับจุดกึ่งกลาง

หลังจากการคำนวณหลายรอบแล้วจนกระทั่ง ผลกระทบจากปัจจัยหรืออันตรกิริยาระหว่างปัจจัยนั้นมีผลตอบสนองตามที่ต้องการซึ่งจุดนั้นจะเป็นการเปลี่ยนระดับของปัจจัยเพื่อพัฒนาหาจุดที่เหมาะสมต่อไปเรื่อยๆ โดยผลนั้นจะนำมาเทียบกับข้อจำกัดความผิดพลาดพื้นฐาน (Standard error limit) หาผลกระทบหรืออันตรกิริยาระหว่างปัจจัยมีค่ามากกว่าหมายถึงปัจจัยนั้นมีผลกระทบต่อการตอบสนองอย่างมากซึ่งมีขั้นตอนตามแผนภาพในรูปที่ 2.12 ซึ่งเป็นกระบวนการวิเคราะห์พื้นผิวตอบสนองทั้งหมด





รูปที่ 2.12 ขั้นตอนวิธีพื้นผิวตอบสนอง



## 2.7 ปรีทัศน์วรรณกรรม

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสังเคราะห์ไฮโดรซาร์ รวมถึงการนำไฮโดรซาร์ไปกระตุ้นเป็นถ่านกัมมันต์เพื่อที่จะนำไปใช้ประโยชน์ได้ต่อไป โดยในส่วนปรีทัศน์วรรณกรรมนี้จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลักๆคือ การศึกษาสมบัติของไฮโดรซาร์จากตัวแปรต้นที่ทำการศึกษา และการกระตุ้นถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์

### 2.7.1 การศึกษาสมบัติของไฮโดรซาร์

การเลือกวัตถุดิบในการทำไฮโดรซาร์ ต้องเลือกวัตถุดิบที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบ ซึ่งจะพบมากในชีวมวล โดยชีวมวลจะประกอบด้วย เซลลูโลส ลิกนิน และเฮมิเซลลูโลส เป็นองค์ประกอบหลัก จากตารางที่ 2.3 แสดงผลของตัวแปรต้นต่างๆที่จะศึกษา โดยใช้ชีวมวลที่ต่างชนิดกัน

ตารางที่ 2.3 ผลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการ HTC

ชีวมวล	ผลของตัวแปรที่ศึกษา			อ้างอิง
	อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (hr.)	อัตราส่วนชีวมวลกับน้ำ	
สาหร่าย	190-210	0.5-2	5g:100ml, 25g:100ml	(Heilmann et al., 2010)
เซลลูโลส	215-295	0.083-1	90g:720ml	(Hoekman et al., 2011)
ชานอ้อย, ไม้ไผ่ และไม้ฮังการี	200	5	-	(Sun et al., 2014)
ข้าวเปลือก, ข้าวเลื่อย, กากกะลามะพร้าว และ กะลามะพร้าว	200	0.33	10g:100ml	(Liu et al., 2014)
เศษไม้จากต้นสน	150-250	3-6	50g:300ml, 50g:400 ml	(Sermyagina et al., 2015)
ก้านยาสูบ	180-260	1-12	2g:20ml	(Cai et al., 2016)

ตารางที่ 2.3 ผลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการ HTC (ต่อ)

ชีวมวล	ผลของตัวแปรที่ศึกษา			อ้างอิง
	อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (hr.)	อัตราส่วนชีวมวลกับน้ำ	
ไม้ยูคาลิปตัส	220-300	2-10	5g:50ml	(Gao et al., 2016)
เศษไม้จากสน	180-240	2-6	8g:150ml	(Q. Wu et al., 2017)

จากตารางที่ 2.3 ทำให้พบว่าแต่ละงานวิจัยมีแนวคิดที่จะผลิตไฮโดรซาร์จากชีวมวลชนิดต่างๆ โดยมีค่าตัวแปรที่ใช้ต่างกันในการทำไฮโดรซาร์ โดยที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา จะอยู่ในช่วง 150 ถึง 295 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 20 นาที จนถึง 12 ชั่วโมง และอัตราส่วนชีวมวลอยู่ในช่วง 0.05-0.25 ดังนั้นจากงานวิจัยที่กล่าวมา จึงสามารถสรุปได้ว่าสภาวะที่ส่งผลต่อการผลิตไฮโดรซาร์มี 3 ตัวแปรหลักๆ คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนระหว่างชีวมวลกับน้ำ และเมื่อพิจารณาคุณคุณสมบัติของไฮโดรซาร์ จากงานวิจัยข้างต้น สามารถสรุปผลได้ดังนี้

ค.ศ. 2010 Heilmann และคณะ (Heilmann et al., 2010) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ถ่านไฮโดรซาร์จากสาหร่าย พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำหนักสาหร่าย ส่งผลให้ %คาร์บอนเพิ่มขึ้น จาก 65.3 เป็น 66.3 % และร้อยละผลผลิตลดลง จาก 39.5 เป็น 36%ตามลำดับ และในทำนองเดียวกันเมื่อเพิ่มเวลาการทำปฏิกิริยา %คาร์บอนเพิ่มขึ้นและร้อยละผลผลิตลดลงด้วยเช่นกัน

ค.ศ. 2011 Hoekman และคณะ (Hoekman et al., 2011) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ไฮโดรซาร์จากเซลลูโลส พบว่าสมบัติของไฮโดรซาร์เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา ทำให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้น ค่าคาร์บอนเพิ่มขึ้น แต่ค่าร้อยละผลผลิตลดลง และเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น พบว่าค่าความร้อนเพิ่มขึ้น ค่าคาร์บอนมีเพิ่มขึ้น แต่ค่าร้อยละผลผลิตลดลง โดยที่ช่วงค่าความร้อน 22.58-29.52 MJ/kg, และร้อยละผลผลิต 69.1-50.10% และค่าคาร์บอน 54.57-73.01%

ค.ศ. 2014 Liu และคณะ (Liu et al., 2014) ได้ศึกษาผลของสมบัติไฮโดรซาร์โดยการเปรียบเทียบวัสดุชีวมวลต่างๆ พบว่ากากกะลาและกะลามะพร้าวมีค่าคาร์บอนสูงสุดที่ 44.16% และ 43.83% ตามลำดับ ค่าความร้อนสูงสุดที่ 21.55MJ/kg และ 21.49 MJ/kg

ค.ศ. 2015 Sermyagina และคณะ (Sermyagina et al., 2015) ศึกษาผลของไฮโดรซาร์จากไม้สน พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาในการทดลอง รวมไปถึงการเพิ่มอัตราส่วนของไม้สนต่อน้ำ ส่งผลให้ค่าคาร์บอนคงที่มีค่าเพิ่มมากขึ้นโดยมีค่าอยู่ในช่วง 19.75-51.64% เนื่องจากค่าคาร์บอนคงที่ที่สูงขึ้นส่งผลให้ค่าความร้อนเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน (ค่าความร้อนอยู่ในช่วง 21.95-28.82 MJ/kg)

ค.ศ. 2016 Cai และคณะ (Cai et al., 2016) ศึกษาผลของไฮโดรซาร์จากก้านยาสูบ พบว่า อุณหภูมิเพิ่มขึ้น และ เวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าคาร์บอนคงที่เพิ่มมากขึ้น (ค่าคาร์บอนคงที่อยู่ในช่วง 15.60-48.75%) และค่าความร้อนเพิ่มขึ้นด้วย (ค่าความร้อนอยู่ในช่วง 18.72-27.18 MJ/kg) ต่อมา Gao และคณะ ศึกษาผลของสมบัติไฮโดรซาร์จากเปลือกยูคาลิปตัส พบว่า ผลของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง (220-300 °C) พบว่าร้อยละผลผลิตลดลง (อยู่ในช่วง 46.40-41.50%) ค่าคาร์บอนคงที่เพิ่มขึ้น (อยู่ในช่วง 49.50-72.72%) และค่าความร้อนเพิ่มขึ้น (อยู่ในช่วง 20.20-29.20 MJ/kg)

ค.ศ. 2017 Wu และคณะ (Q. Wu et al., 2017) ศึกษาผลของสมบัติไฮโดรซาร์จากไม้สน พบว่า ผลของอุณหภูมิเพิ่มขึ้น และเวลาเพิ่มขึ้น ได้ค่าคาร์บอนคงที่เพิ่มขึ้น (50.43-52.10%), ค่าร้อยละผลผลิตลดลง (อยู่ในช่วง 41.93-48.54%), และค่าความร้อนเพิ่มขึ้น (26.52-30.58 MJ/kg)

จากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นทั้งหมด สามารถสรุปผลได้ว่าปัจจัยในการผลิตที่ส่งผลต่อคุณสมบัติของไฮโดรซาร์ ในแง่ของร้อยละผลผลิต ค่าความร้อน และปริมาณค่าคาร์บอนคงที่ คือ อุณหภูมิ เวลา และ อัตราส่วนของวัตถุดิบต่อน้ำเป็นส่วนใหญ่

## 2.7.2 ถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์และการนำไปใช้ประโยชน์

การกระตุ้นไฮโดรซาร์ ด้วยแก๊สออกซิไดซ์ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์(CO<sub>2</sub>) และกระตุ้นด้วยสารเคมีต่างๆ ที่อุณหภูมิ 800–1,100 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการกระตุ้นเรียกว่าแก๊สซิฟิเคชัน(Gasification) ระหว่างคาร์บอนในไฮโดรซาร์กับแก๊สออกซิไดซ์ซึ่งผลจากปฏิกิริยานี้ก่อให้เกิดรูพรุนในไฮโดรซาร์ ผลต่างๆจากงานวิจัยผลต่างๆแสดงดังต่อไปนี้

Pari และคณะ (Pari et al., 2014) ศึกษาสภาวะของกระบวนการกระตุ้นโดยใช้ อุณหภูมิการกระตุ้นที่ 800 องศาเซลเซียส และ ใช้เวลาในการกระตุ้นที่ 1 ชั่วโมง พบว่า ผลการวิเคราะห์ถ่านกัมมันต์ พบว่าให้ค่าพื้นผิวจำเพาะ มีค่าเท่ากับ 986.2 m<sup>2</sup>/g ปริมาตรรูพรุนรวมมีค่าเท่ากับ 0.57 cm<sup>3</sup>/g และปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กมีค่า 0.46 cm<sup>3</sup>/g (0.81%)

Fang และคณะ (Fang et al., 2016) ศึกษาผลกระทบบของอุณหภูมิการกระตุ้น CO<sub>2</sub> อยู่ในช่วง 600–900 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นที่ 1-2 ชั่วโมง พบว่าการกระตุ้น CO<sub>2</sub>

ของไฮโดรคาร์บอนส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น(พื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 310-1,308 m<sup>2</sup>/g) จากนั้นนำถ่านกัมมันต์ไปดูดซับของสารละลายเมทิลีนบลูและตะกั่ว ผลพบว่าปริมาณการดูดซับนั้นขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์เป็นหลัก

Qian และคณะ (Qian et al., 2016) ในงานนี้การกระตุ้นถ่านไฮโดรคาร์บอนด้วย CO<sub>2</sub> กระตุ้นที่ 750 องศาเซลเซียส 120 นาที พบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 247-703 m<sup>2</sup>/g และเพิ่มประจุของเหล็กบนพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์โดยการแช่ไฮโดรคาร์บอนในสารละลายเกลือของเหล็ก เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อนำไป ดูดซับ PPCP (PolyPropylene CoPolymer) พบว่าสามารถดูดซับได้ดี จากศึกษาสมการดูดซับพบว่าไอโซเทอรัมของ Langmuir ของ PPCP มีค่าความเหมาะสมจากข้อมูลการทดลอง (R<sup>2</sup>)

Khoshbouy และคณะ (Khoshbouy et al., 2019) ได้ศึกษาถ่านกัมมันต์ด้วยการกระตุ้นทางกายภาพด้วย CO<sub>2</sub> และการกระตุ้นทางเคมีด้วย KOH หลังการกระตุ้นด้วย CO<sub>2</sub> ได้ผลว่ามีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 261 m<sup>2</sup>/g และการกระตุ้น KOH ได้ผลว่า พื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 1,613.9m<sup>2</sup>/g จากนั้นนำถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ไปดูดซับสารละลายเมทิลีนบลู (MB) ออกจากสารละลายในน้ำ การศึกษาสมการดูดซับและจลนพลศาสตร์พบว่าไอโซเทอรัมของ Langmuir และแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ได้ว่าแบบจำลอง pseudo-second-order มีความเหมาะสมที่สุดกับข้อมูลการทดลอง (R<sup>2</sup>>0.99)

Zhang และคณะ (Zhang et al., 2020) ได้ศึกษาการนำไฮโดรคาร์บอนมากระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) เพื่อดูดซับ VOCs ทั่วไปสองตัว ได้แก่ polar acetone และ nonpolar cyclohexane หลังจากการกระตุ้นด้วย CO<sub>2</sub> ของไฮโดรคาร์บอนทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าเท่ากับ 1,308 m<sup>2</sup>/g จากนั้นนำถ่านกัมมันต์มาดูดซับ VOCs และนำไปเปรียบเทียบแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับพบว่า แบบจำลองอันดับสองเทียมมีความเหมาะสมที่สุด โดยมีค่า R<sup>2</sup> อยู่ในช่วง 0.98-0.99

จากงานวิจัยที่กล่าวมาสถานะที่ส่งผลต่อการผลิตถ่านกัมมันต์มี ด้วยวิธีทางกายภาพมี 2 ตัวแปรหลักๆ คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำกระตุ้น เวลาที่ใช้ในการกระตุ้น ส่วนวิธีการกระตุ้นทางเคมีนั้นนอกจากอุณหภูมิและเวลาในการกระตุ้นแล้ว ยังขึ้นอยู่กับสารเคมีที่ใช้อีกด้วย เนื่องจากวิธีการเคมีมีความซับซ้อนมากกว่าทางกายภาพ และสารเคมีที่ใช้ส่วนใหญ่มักจะส่งผลต่อเครื่องมือในแง่ของการกัดกร่อน และไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะผลิตถ่านกัมมันต์จากไฮโดรคาร์บอนด้วยการกระตุ้นทางกายภาพเท่านั้น จากนั้นวัดสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ได้เปรียบเทียบกับก่อนและหลังการกระตุ้น นอกจากนี้ยังศึกษาสมการและจลนพลศาสตร์การดูดซับเพิ่มเติมด้วย



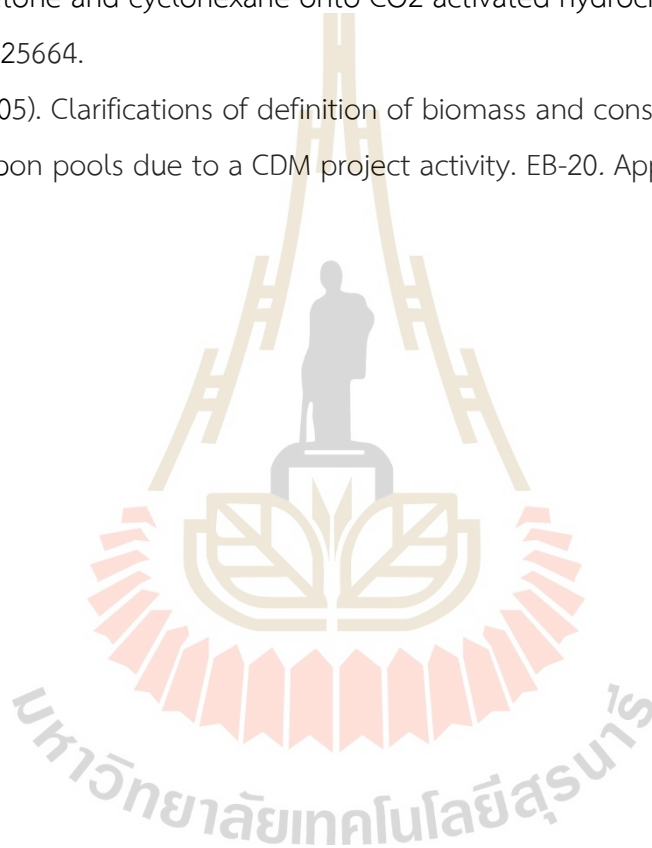
## เอกสารอ้างอิง

- Administration, U. S. E. I. (2020). Biomass explained. Retrieved from <https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/>
- Bansal, R. C., Donnet, J.-B., & Stoeckli, F. (1988). *Active carbon*.
- Basu, P. (2013). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory* (2nd ed.). San diego: Academic Press.
- Bergius, F. (1913). Production of hydrogen from water and coal from cellulose at high temperatures and pressures. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 32(9), 462-467.
- Bhatia, S. K., & Perlmutter, D. (1980). A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control. *AIChE Journal*, 26(3), 379-386.
- Cai, J., Li, B., Chen, C., Wang, J., Zhao, M., & Zhang, K. (2016). Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application. *Bioresource technology*, 220, 305-311.
- Do, D. D. (1998). *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics (with cd containing computer MATLAB programs)* (Vol. 2): World Scientific.
- Fakkaew, K., Koottatep, T., & Polprasert, C. (2015). Effects of hydrolysis and carbonization reactions on hydrochar production. *Bioresource technology*, 192, 328-334.
- Fang, J., Gao, B., Zimmerman, A. R., Ro, K. S., & Chen, J. (2016). Physically (CO<sub>2</sub>) activated hydrochars from hickory and peanut hull: preparation, characterization, and sorption of methylene blue, lead, copper, and cadmium. *Rsc Advances*, 6(30), 24906-24911.
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160-177.
- Gao, P., Zhou, Y., Meng, F., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, W., & Xue, G. (2016). Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. *Energy*, 97, 238-245.
- Heilmann, S. M., Davis, H. T., Jader, L. R., Lefebvre, P. A., Sadowsky, M. J., Schendel, F. J., . . . Valentas, K. J. (2010). Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass and Bioenergy*, 34(6), 875-882.

- Hoekman, S. K., Broch, A., & Robbins, C. (2011). Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy & Fuels*, 25(4), 1802-1810.
- Ishida, M., & Wen, C. (1971). Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrinking model in solid—gas reactions—I isothermal analysis. *Chemical Engineering Science*, 26(7), 1031-1041.
- Kambo, H. S., & Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378.
- Kasaoka, S., Sakata, Y., & Tong, C. (1985). Kinetic evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam. *Int. Chem. Eng.:(United States)*, 25(1).
- Khoshbouy, R., Takahashi, F., & Yoshikawa, K. (2019). Preparation of high surface area sludge-based activated hydrochar via hydrothermal carbonization and application in the removal of basic dye. *Environmental research*, 175, 457-467.
- Kögel-Knabner, I. (2002). The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry*, 34(2), 139-162.
- Liu, Z., Quek, A., & Balasubramanian, R. (2014). Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars. *Applied Energy*, 113, 1315-1322.
- Mahajan, O. P., Moreno-Castilla, C., & Walker Jr, P. (1980). Surface-treated activated carbon for removal of phenol from water. *Separation science and technology*, 15(10), 1733-1752.
- Marchon, B., Tysoe, W., Carrazza, J., Heinemann, H., & Somorjai, G. (1988). Reactive and kinetic properties of carbon monoxide and carbon dioxide on a graphite surface. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(20), 5744-5749.
- Montgomery, D. C. (2017). *Design and analysis of experiments*. John Wiley & sons.
- Pari, G., Darmawan, S., & Prihandoko, B. (2014). Porous carbon spheres from hydrothermal carbonization and KOH activation on cassava and tapioca flour raw material. *Procedia Environmental Sciences*, 20, 342-351.

- Patih, Herald, E., Hidayat, Y., & Firdaus, M. (2016). The langmuir isotherm adsorption equation: The monolayer approach. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 107, 012067.
- Qian, F., Zhu, X., Liu, Y., Hao, S., Ren, Z. J., Gao, B., . . . Chen, J. (2016). Synthesis, characterization and adsorption capacity of magnetic carbon composites activated by CO<sub>2</sub>: implication for the catalytic mechanisms of iron salts. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(48), 18942-18951.
- Riccardo, J., Chade, M., Pereyra, V., & Zgrablich, G. (1992). Adsorption and surface diffusion on generalized heterogeneous surfaces. *Langmuir*, 8(6), 1518-1531.
- Sermiyagina, E., Saari, J., Kaikko, J., & Vakkilainen, E. (2015). Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 551-556.
- Shankar Tumuluru, J., Sokhansanj, S., Hess, J. R., Wright, C. T., & Boardman, R. D. (2011). A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Industrial Biotechnology*, 7(5), 384-401.
- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- Stemann, J., Putschew, A., & Ziegler, F. (2013). Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresource technology*, 143, 139-146.
- Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., . . . Yang, L. (2014). Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical engineering journal*, 240, 574-578.
- Szekely, J., & Evans, J. (1970). A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary. *Chemical Engineering Science*, 25(6), 1091-1107.
- Tangsatitkulchai, C. (2011). *Adsorption Process*. Nakhon Ratchasima, Thailand: Suranaree University of Technology.
- UNFCCC. (2005). Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity., E-20.

- Wu, L. M., Tong, D. S., Li, C. S., Ji, S. F., Lin, C. X., Yang, H. M., . . . Zhou, C. H. (2016). Insight into formation of montmorillonite-hydrochar nanocomposite under hydrothermal conditions. *Applied Clay Science*, 119, 116-125.
- Wu, Q., Yu, S., Hao, N., Wells Jr, T., Meng, X., Li, M., . . . Ragauskas, A. J. (2017). Characterization of products from hydrothermal carbonization of pine. *Bioresource technology*, 244, 78-83.
- Zhang, X., Xiang, W., Wang, B., Fang, J., Zou, W., He, F., . . . Gao, B. (2020). Adsorption of acetone and cyclohexane onto CO<sub>2</sub> activated hydrochars. *Chemosphere*, 245, 125664.
- UNFCCC. (2005). Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity. EB-20. Appendix 8.



## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสถานะต่างๆที่มีอิทธิพลต่อสมบัติของถ่านชาร์ที่เตรียมโดยกระบวนการ HTC มีค่าตัวแปรที่ศึกษาได้แก่อัตราส่วนระหว่างชีวมวลกับน้ำ เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง จากนั้นนำถ่านชาร์ตัวอย่างมาเตรียมเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูง นอกจากนั้นจะทำการวัดความว่องไวของไฮโดรชาร์ตต่อปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันด้วย CO<sub>2</sub> โดยใช้ TGA รวมทั้งเพิ่มขั้นตอนกระตุ้นถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนีซาร์และเปรียบเทียบผลกับถ่านกัมมันต์จากไฮโดรชาร์ต สุดท้ายเป็นการศึกษาการดูดซับ CO<sub>2</sub> โดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากไฮโดรชาร์ตและคาร์บอนีซาร์โดยมีรายละเอียดวิธีการดำเนินการวิจัยดังนี้

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

##### 3.1.1 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมถ่านชาร์และถ่านกัมมันต์

- ชุดเครื่องบดย่อยละเอียด
- เครื่องเขย่าพร้อมชุดตะแกรงร่อน (Sieve shaker and screens)
- ตู้อบไล่ความชื้น (Oven)
- โถดูดความชื้น (Dessicator)
- ปฏิกรณ์ภายใต้แรงดัน (Autoclave)(Amar equipment SS-316)
- เตาเผาแบบท่อ (Tubular furnace) (CTF 12/75/700, Carbolite, Stafford, UK)
- เครื่องชั่งแบบละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Electrical balance)

##### 3.1.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ถ่านชาร์และถ่านกัมมันต์

- เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุน (Micromeritics ASAP 2020)
- เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนชนิด Thermogravimetric analyzer, TGA (TGA/DSC1, Mettler Toledo)
- เครื่องวัดค่าความร้อน (Bomb calorimeter) (AC600, LECO)



- เครื่องวัดความหนาแน่นของอนุภาคโดยเครื่อง Helium pycnometer (Multipycnometer, Quantachrome)

### 3.2 วิธีดำเนินการวิจัย

โครงการวิจัยนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 5 ส่วน ซึ่งมีแผนการดำเนินงานวิจัยดังนี้

1. ศึกษาการสังเคราะห์ไฮโดรซาร์โดยมีตัวแปรหลักที่สนใจ ได้แก่ อุณหภูมิคาร์บอนเซชัน เวลาคาร์บอนเซชัน และ อัตราส่วนระหว่างชีวมวลกับน้ำหนักรวม และนำถ่านชาร์ที่ได้มาวิเคราะห์ค่าร้อยละผลผลิต สมบัติรูพรุน ความหนาแน่นของชาร์ ค่าความร้อนและ องค์ประกอบทางเคมี
2. ศึกษาการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์โดยวิธีกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งมีตัวแปรหลักที่สนใจ ได้แก่ อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการกระตุ้น จากนั้นนำตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างรูพรุน ได้แก่ พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนรวม และ ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กเป็นต้น
3. ติดตามความว่องไวของไฮโดรซาร์ในขั้นตอนการกระตุ้นด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ TGA
4. เตรียมถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวโดยวิธีทางกายภาพแบบ 2 ขั้นตอน ได้แก่ การเตรียมถ่านชาร์ โดยกระบวนการคาร์บอนเซชัน และ การกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
5. ศึกษาสมดุล และจลนพลศาสตร์การดูดซับ  $\text{CO}_2$  ด้วยถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์และคาร์บอนชาร์

#### 3.2.1 การเตรียมไฮโดรซาร์จากกะลามะพร้าว

##### การเตรียมกะลามะพร้าว

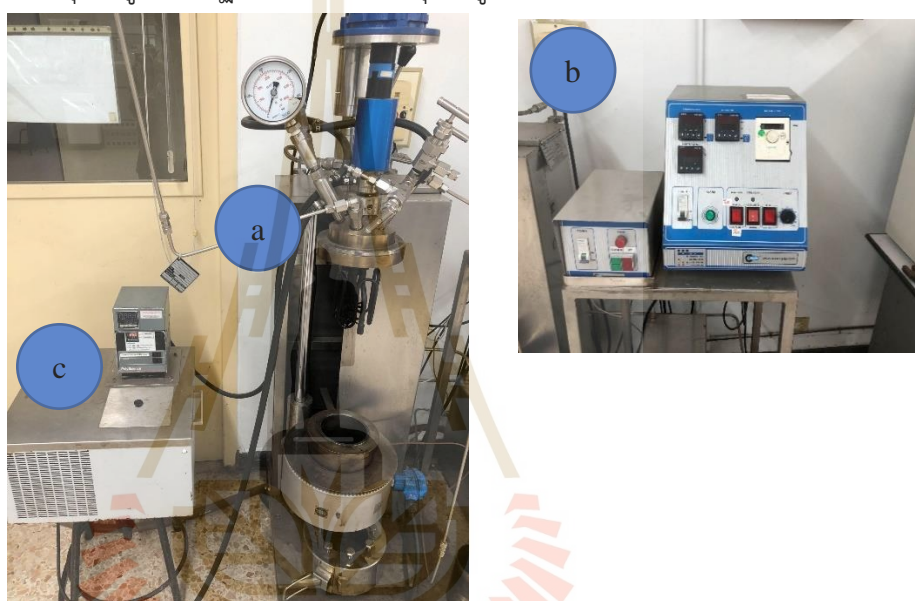
กะลามะพร้าวเป็นส่วนที่แข็งและเป็นวัสดุดิบที่เหมาะสมสำหรับนำมาเป็นวัสดุดิบในการเตรียมถ่านชาร์ โดยวิธีการเตรียมกะลามะพร้าวมีดังนี้

1. นำกะลามะพร้าวมาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำจากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อให้กะลามะพร้าวแห้งสนิท
2. บดกะลามะพร้าวในเครื่องบด แล้วนำมาร่อนเพื่อคัดขนาดโดยใช้ตะแกรงเบอร์ 8 และ 12 ( $2.36 \times 1.70$  มิลลิเมตร) จะได้กะลามะพร้าวขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 2.03 มิลลิเมตร
3. นำกะลามะพร้าวที่คัดขนาดแล้วไปอบเพื่อไล่ความชื้นอีกครั้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเก็บในโถดูดความชื้นเพื่อรอการวิเคราะห์และนำไปเตรียมถ่านไฮโดรซาร์หรือถ่านชาร์ต่อไป

##### การเตรียมถ่านไฮโดรซาร์

ในการเตรียมถ่านชาร์จากกะลามะพร้าวโดยวิธี HTC เป็นการทดลองแบบงวด โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. นำกะลามะพร้าวประมาณ 15 กรัม ผสมกับน้ำที่มีน้ำหนักแน่นอนในสัดส่วนที่ต้องการ ไปให้ความร้อนในปฏิกรณ์ภายใต้ความดัน (autoclave) ดังรูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ทำจากท่อสแตนเลสขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 10 ซม. และ สูง 15 ซม. โดยมีปริมาตรภายใน 1.2 ลิตร โดยมีสภาวะที่ทำการทดลองคือ อุณหภูมิคาร์บอนเท่ากับ 150 200 และ 250 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการ คาร์บอนเท่ากับ 90, 180 และ 270 นาที และ อัตราส่วนน้ำหนักกะลามะพร้าว ต่อ น้ำหนักรวม เท่ากับ 0.5 0.33 และ 0.25 เมื่อให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ ที่ต้องการจะเริ่มจับเวลาจนถึงเวลาที่กำหนด ปิดเตาและปล่อยให้เตาเย็นตัว จนกระทั่งอุณหภูมิของปฏิกรณ์ลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ภายใต้แรงดัน ประกอบด้วย (a) ตัวปฏิกรณ์ภายใต้แรงดัน (b) แผงควบคุม (c) ระบบหล่อเย็น

2. นำผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้มากรองโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ (เบอร์ 1 125mm pore 0.08 mm)
3. นำถ่านชาร์ที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง บันทึกน้ำหนักจากนั้นนำไปเก็บในโถดูดความชื้นเพื่อรอการวิเคราะห์และนำไป กระตุ้นเป็นถ่านกัมมันต์ต่อไป
4. คำนวณหาร้อยละผลผลิตของชาร์ที่ได้จากสมการ  

$$\text{ร้อยละผลผลิตของชาร์} = (\text{น้ำหนักถ่านชาร์} \times 100) / \text{น้ำหนักวัตถุดิบตั้งต้น} \quad (3.1)$$
5. นำถ่านชาร์ไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ดังนี้
  - พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุน ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว micromeritics, ASAP 2020

- พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer, TGA
- ค่าความร้อนด้วยเครื่อง Bomb calorimeter
- ความหนาแน่นของอนุภาคด้วยเครื่อง Helium pycnometer

### การวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของไฮโดรคาร์บอเนตที่เตรียมได้

ในการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นจริง (true density) ของไฮโดรคาร์บอเนต โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ ฮีเลียมพิกโนมิเตอร์ (helium pycnometer) มีวิธีการวิเคราะห์ดังนี้

1. นำไฮโดรคาร์บอเนตบรรจุลงใน sample cell ในปริมาณประมาณ 3/4 ของปริมาตร cell นำไปชั่งน้ำหนักและจดบันทึกค่า
2. นำ sample cell ที่ใส่ตัวอย่างแล้วใส่ลงในเครื่องปิดฝาให้แน่น
3. เปิดแก๊ส CO<sub>2</sub> ผ่านตัวอย่าง 10 -15 นาที (เพื่อทำให้ตัวอย่างสะอาด)
4. ปิดแก๊สขาเข้า รอ set zero จากนั้นเปิดแก๊สฮีเลียม รอความดันคงที่ปิดแก๊สขาเข้า อ่านค่าความดัน P1 จากเครื่อง
5. ปิดวาล์วเข้าไปที่ cell อ่านค่าความดัน P2 เปิดแก๊สขาออกเพื่อไล่แก๊สออกจากระบบ
6. เปิดฝานำตัวอย่างไปชั่งน้ำหนักเพื่อหาค่าน้ำหนักที่แท้จริงในการคำนวณ

$$v_p = v_c - [v_r \times \left[ \left( \frac{P_1}{P_2} \right) - 1 \right]] \quad (3.2)$$

โดย  $v_p$  = volume of powder (cm<sup>3</sup>) คือปริมาตรจริงของวัสดุ

$v_c$  = volume of sample cell (cm<sup>3</sup>) มีค่าคงที่ 11.9484 cm<sup>3</sup>

$v_r$  = reference volume (cm<sup>3</sup>) มีค่าคงที่ 6.3940 cm<sup>3</sup>

การคำนวณหาค่า Density ;  $\rho = \frac{M}{v_p} \quad (3.3)$

$\rho$  = Density (g/cc)

$M$  = น้ำหนักตัวอย่างหลังการวิเคราะห์

### การออกแบบการทดลองสำหรับการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอเนต

สำหรับการออกแบบจำนวนการทดลอง มีตัวแปรการทดลองทั้งหมด 3 ตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิ ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไซส์ เวลาที่ใช้ในการคาร์บอนไซส์ และ อัตราส่วนน้ำหนักกะลามะพร้าวต่อ น้ำหนักรวม สภาวะการทดลองที่ศึกษาแสดงดังตารางที่ 3.1 โดยเลือกจากการทำปฏิกิริยารวมกันในตารางที่ 2.3 โดยผลของช่วงตัวแปรที่เลือก แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรและค่าตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาเตรียมไฮโดรซาร์จากกะลามะพร้าว

ตัวแปรการทดลอง	ค่าของตัวแปร
อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนซ์ (°C)	150-250
เวลาที่ใช้ในการคาร์บอนไนซ์ (min)	90-270
อัตราส่วนกะลามะพร้าวต่อน้ำหนักรวม	0.25-0.5

โดยการออกแบบการทดลองใช้วิธี CCD เพื่อกำหนดค่าตัวแปรที่สภาวะเป็นสามระดับ ซึ่งแตกต่างจากการใช้วิธี full factorial ซึ่งเป็นการเลือกค่าแค่บางการทดลองหรือบางสภาวะที่จำเป็น รายละเอียดแสดงในตารางที่ 3.2 โดยมีจำนวนการทดลองทั้งหมด 16 การทดลอง

ตารางที่ 3.2 การออกแบบการทดลองในงานวิจัย โดยใช้วิธี CCD

การทดลอง	อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนซ์ (°C)	เวลาที่ใช้ในการคาร์บอนไนซ์ (min)	อัตราส่วนกะลามะพร้าวต่อน้ำหนักรวม
1	150	90	0.5
2	250	90	0.5
3	150	270	0.5
4	150	270	0.5
5	150	90	0.25
6	250	90	0.25
7	150	270	0.25
8	250	270	0.25
9	150	270	0.33
10	250	180	0.33
11	200	180	0.33
12	200	270	0.33
13	200	90	0.5
14	200	180	0.25
15	200	180	0.33
16	200	180	0.33

### 3.2.2 การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์และคาร์บอนซาร์

ในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์โดยการเลือกตัวอย่างไฮโดรซาร์ที่ให้ปริมาณคาร์บอนคงที่(Fixed carbon)สูงสุด การผลิตถ่านกัมมันต์ในขั้นตอนนี้ใช้วิธีกระตุ้นทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเตาเผาแบบท่อแนวนอน โดยใช้ถ่านซาร์ที่เตรียมจากขั้นตอนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนซาร์ โดยมีขั้นตอนการกระตุ้นดังนี้

1. นำถ่านไฮโดรซาร์ น้ำหนัก 10 กรัม ไปให้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อแนวนอน จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิกระตุ้นที่ 850 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศ การไหลผ่านของแก๊สไนโตรเจน ที่อัตราการไหลของแก๊ส 100 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที
2. เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิกระตุ้นที่ต้องการ เปลี่ยนการไหลผ่านของแก๊สไนโตรเจนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้เวลาในการ กระตุ้น 60 ,90 และ 120 นาที
3. เมื่อครบกำหนดแต่ละเวลาที่ต้องการแล้ว ทำการปิดเตาและเปลี่ยนการไหลผ่านของ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สไนโตรเจน จากนั้นปล่อยให้อุณหภูมิกายใน เตาเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำถ่านกัมมันต์ที่ได้ออกจากเตาเผา แล้วนำ มาพักไว้ในโถดูดความชื้น
4. นำถ่านกัมมันต์ที่ได้ไปชั่งน้ำหนักเพื่อคำนวณหาร้อยละผลผลิต(yield) และนำไปวิเคราะห์สมบัติความพรุน
5. ทำการทดลองซ้ำจากขั้นตอนที่ 1 ถึง 5 โดยใช้อุณหภูมิกระตุ้นที่ 900 และ 950 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

### 3.2.3 การวิเคราะห์ค่าองค์ประกอบแบบประมาณ(Proximate analysis)ของไฮโดรซาร์ในขั้นตอนการกระตุ้นด้วย CO<sub>2</sub> โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ TGA

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (TGA) ของกะลามะพร้าวและไฮโดรซาร์ เป็นการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ TGA/DSC1 ในระหว่างการวิเคราะห์ระบบจะทำการบันทึกค่าน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิและเวลา โดยมีขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้

1. บรรจุกะลามะพร้าวหรือถ่านไฮโดรซาร์ปริมาณ 20 มิลลิกรัม ลงในถ้วยอะลูมินาสำหรับใส่ตัวอย่างที่วางอยู่บนแขนของตาชั่งเครื่องวิเคราะห์ จากนั้นให้ความร้อนในอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที จากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส โดยคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 30 นาที
2. ปรับอัตราการให้ความร้อนเป็น 25 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส คงอุณหภูมินี้ไว้เป็นเวลา 7 นาที



3. ปรับการไหลของแก๊สไนโตรเจนเป็นอากาศที่อัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อ นาที พร้อมทั้งลดอุณหภูมิลงมาที่ 800 องศาเซลเซียส คงอุณหภูมินี้ไว้เป็นเวลา 60 นาที จนน้ำหนักของสารตัวอย่างไม่มีการเปลี่ยนแปลง ทำการปิดเตาปล่อยให้ระบบเย็นตัวจนถึงอุณหภูมิห้อง

4. นำผลการวิเคราะห์มาพิจารณาค่าการสูญเสียน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิ เพื่อนำไปคำนวณองค์ประกอบแบบประมาณของกะลามะพร้าวหรือไฮโดรซาร์ ได้แก่ ความชื้น สารระเหย คาร์บอนคงตัว และเถ้า

### 3.2.4 การวัดความว่องไวของถ่านซาร์ในขั้นตอนการกระตุ้นด้วย CO<sub>2</sub> โดยใช้ เครื่องวิเคราะห์ TGA

การวิเคราะห์ค่าความว่องไวของไฮโดรซาร์และคาร์บอนซาร์ด้วยเครื่องมือ TGA สามารถทำได้โดยนำค่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเนื่องจากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันมาคำนวณ โดยโปรแกรมจะบันทึกค่าน้ำหนักและเวลา ซึ่งมีขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้

1. บรรจุถ่านไฮโดรซาร์หรือคาร์บอนซาร์ปริมาณ 20 มิลลิกรัม ลงในถ้วยอะลูมินาสำหรับใส่ตัวอย่างที่วางอยู่บนแขนของตาชั่งเครื่องวิเคราะห์ จากนั้นให้ความร้อนที่อัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที จากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส

2. ปรับอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ที่อัตราการไหล 100 มิลลิลิตรต่อนาที คงความร้อนที่อุณหภูมินี้ 120 นาที

3. นำผลการวิเคราะห์มาพิจารณาค่าของการสูญเสียน้ำหนัก ซึ่งจะช่วยให้ทราบความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยา

4. ทำการทดลองซ้ำที่อุณหภูมิ 900 และ 950 องศาเซลเซียสตามลำดับ

### 3.2.5 การศึกษาการดูดซับ N<sub>2</sub> ด้วยถ่านกัมมันต์

การศึกษาการดูดซับ N<sub>2</sub> ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ ใช้เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุน BET (Micromeritics ASAP 2020) ในการวิเคราะห์ระบบ จะทำการบันทึกปริมาตรดูดซับ N<sub>2</sub> ที่สภาวะคงที่ (equilibrium) โดยมีขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้

1. บรรจุถ่านกัมมันต์ ลงใน Sample Tube บันทึกน้ำหนักก่อน จากนั้นทำการเตรียมตัวอย่างด้วยการให้ความร้อนที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาทีและต่อด้วยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส นาน 720 นาที เพื่อไล่สารมลทินต่างๆออกจากตัวอย่าง

2. ตั้งค่าโปรแกรมการดูดซับด้วย N<sub>2</sub> โดย ตั้งค่า P/P<sub>0</sub> อยู่ในช่วง 0.001 ถึง 0.995 โดยที่ P<sub>0</sub> คือค่าความดันอิ่มตัวของสาร โดยตั้งค่าโปรแกรมให้หาค่า P<sub>0</sub> ที่อุณหภูมิการดูดซับ -195.85 องศาเซลเซียส

3. หลังจากเตรียมตัวอย่างเสร็จแล้วนำตัวอย่างมาชั่งน้ำหนัก หลังจากนั้นนำตัวอย่างทำการไล่อากาศก่อนการดูดซับ ให้ความดันต่ำกว่า  $10 \mu\text{mHg}$  จากนั้นเริ่มโปรแกรมและรอจนโปรแกรมสิ้นสุด

4. นำผลไอโซเทิร์มการดูดซับมาคำนวณสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ต่อไป

### 3.2.6 การศึกษาการดูดซับ $\text{CO}_2$ ด้วยถ่านกัมมันต์

การศึกษาการดูดซับ  $\text{CO}_2$  ของถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดรูพรุน BET (Micromeritics ASAP 2020) ในการวิเคราะห์ระบบจะทำการบันทึกปริมาณ  $\text{CO}_2$  ที่สภาวะคงที่ (equilibrium) โดยมิขึ้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้

1. บรรจุถ่านกัมมันต์ ลงใน Sample Tube บันทึกน้ำหนักก่อนจากนั้นทำการเตรียมตัวอย่างด้วยความร้อนที่ช่วง 110 องศาเซลเซียส 30 นาทีและต่อด้วย 300 องศาเซลเซียส 720 นาที เพื่อทำการเตรียมตัวอย่างให้พร้อมต่อการวัดสมบัติถ่านกัมมันต์ต่อไป

2. ตั้งค่าโปรแกรมการดูดซับด้วย  $\text{CO}_2$  โดยที่ ตั้งค่า  $P/P_0$  อยู่ในช่วง 0.00001 ถึง 0.03 ,  $P_0$  คือค่าความดันอิ่มตัวของสารและมีค่าเท่ากับ 26,485 mmHg อุณหภูมิการดูดซับที่ 0 องศาเซลเซียส

3. หลังจากเตรียมตัวอย่างเสร็จแล้วนำตัวอย่างมาชั่งน้ำหนัก หลังจากนั้นนำตัวอย่างทำการไล่อากาศก่อนการดูดซับ ลงมาให้ต่ำกว่า  $10 \mu\text{mHg}$  จากนั้นทำการเริ่มโปรแกรมและรอจนโปรแกรมสิ้นสุด

4. นำผลการวิเคราะห์มาพิจารณาไอโซเทิร์มการดูดซับและสมดุลการดูดซับ

### 3.2.7 การวิเคราะห์ค่าจลนพลศาสตร์การดูดซับ $\text{CO}_2$

การศึกษาปริมาณการดูดซับ  $\text{CO}_2$  เมื่อเทียบกับเวลาของการดูดซับหาได้จากเครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดความพรุน BET (Micromeritics ASAP 2020) โดยก่อนการเริ่มการวิเคราะห์ต้องเปิดโปรแกรม ROA (Data of Adsorption) เพื่อช่วยบันทึกค่าการดูดซับเทียบกับเวลา จากนั้นดำเนินการวิเคราะห์จากขั้นตอนในหัวข้อ 3.2.6

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

#### 4.1 สมบัติทางกายภาพของกะลามะพร้าว

หัวข้อนี้รายงาน สมบัติกายภาพ(ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ความหนาแน่น และค่าความร้อน) และองค์ประกอบทางเคมีในรูปของวิธีวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) และวิธีวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ตลอดจน พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน (Thermal analysis) ของกะลามะพร้าว ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ถูกใช้ ในงานวิจัยนี้

##### 4.1.1 วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกะลามะพร้าว

ตารางที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของกะลามะพร้าวดิบที่วิเคราะห์โดยวิธีวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณ (Proximate analysis) และแบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) สำหรับวิธีวิเคราะห์แบบประมาณ ใช้ข้อมูลจากเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเชิงความร้อน (TGA/DSC1, Mettler Toledo) โดยใช้โปรแกรมการให้ความร้อนที่เสนอโดย Lua และ Guo (Guo et al., 2001) ที่แสดงในหัวข้อ 3.2.3 ส่วนการวิเคราะห์แบบแยกธาตุใช้อุปกรณ์วิเคราะห์ CHNS/O (Perkin Elmer PE2400 series II) ได้ผลการวิเคราะห์ที่แสดงในตารางที่ 4.1 จะเห็นว่ากะลามะพร้าวมีส่วนประกอบของสารระเหยค่อนข้างสูง (77.86wt%) และมีเถ้าในปริมาณต่ำ (1.68wt%) ซึ่งเป็นคุณลักษณะโดยทั่วไปของวัสดุชีวมวล สำหรับปริมาณคาร์บอนคงที่มีค่าร้อยละ 20.81 ซึ่งสูงพอที่จะนำไปกระตุ้นต่อเป็นถ่านกัมมันต์ได้ จากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุพบว่า คาร์บอนและออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลักในกะลามะพร้าวโดยออกซิเจนเป็นส่วนประกอบของสารระเหยที่ถูกปลดปล่อยในช่วงการสลายตัว และพบปริมาณไนโตรเจนและไฮโดรเจนในปริมาณไม่มากนัก ในส่วนคุณสมบัติทางกายภาพของกะลามะพร้าวมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 2.03 mm ค่าความร้อน 19.12 MJ/kg และ ความหนาแน่นจริง 1.36 g/cm<sup>3</sup> โดยค่าความร้อนของกะลามะพร้าวมีค่าใกล้เคียงกับค่าความร้อนของถ่านลิกไนต์ที่มีค่า 19.40 MJ/kg (Nyakuma, 2019)

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของกะลามะพร้าวดิบ

Proximate analysis (dry basic)	Wt%
Volatiles	77.86
Fixed carbon	20.81
Ash	1.68
Ultimate analysis	Wt%
Carbon (C)	49.75
Hydrogen (H)	5.60
Oxygen (O)	44.35
Nitrogen (N)	0.3
Physical properties	Coconut shell
Diameter particle (mm)	2.03
True density(g/cm <sup>3</sup> )	1.36
HHV (MJ/kg)	19.12

ตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของของชีวมวลประเภทต่างๆ พบว่า กะลามะพร้าวมีเปอร์เซ็นต์คาร์บอนคงที่ค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับชีวมวลประเภทอื่นโดยมีค่าอยู่ในช่วง 20.42 – 23.64 wt% ส่วนเปอร์เซ็นต์ของสารระเหยของชีวมวลทั้งหมดจะมีค่าอยู่ในช่วง 66.71-77.86 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งชี้ว่าชีวมวลมีสารระเหยเป็นองค์ประกอบหลัก ในส่วนของค่าความหนาแน่นและค่าความร้อนมีค่าที่แตกต่างกันไม่มากนัก

ตารางที่ 4.2 ตารางเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลประเภทต่างๆ

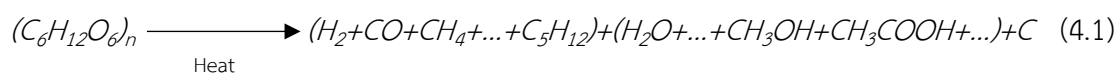
ชนิดของชีวมวล	% คาร์บอนคงที่	%สารระเหย	ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ค่าความร้อน (MJ/kg)	อ้างอิง
กะลามะพร้าว	20.81	77.86	1.36	19.12	งานนี้
กะลามะพร้าว	23.64	76.23	-	-	(Katesa, 2013)
กะลามะพร้าว	20.42	75.60	-	18.39	(Mozammel et al., 2002)
กะลามะพร้าว	20.93	74.98	-	-	(Iloabachie et al., 2018)

ตารางที่ 4.2 ตารางเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของชีวมวลต่างๆ(ต่อ)

ชนิดของชีวมวล	% คาร์บอนคงที่	%สารระเหย	ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	ค่าความร้อน (MJ/kg)	อ้างอิง
กอลมะพร้าว	82.38	16.33	1.416	21.28	(Weerachanchai, 2009)
เมล็ดลำไย	84.51	14.80	1.470	21.16	
กะลาปาล์ม	75.69	19.20	1.421	22.29	
กะลาปาล์ม	19.8	77.6	1.47	-	(Guo & Lua, 2001)
ข้าวเปลือก	13.5	66.71	-	-	(Hu et al., 2007)
ฟางฟ้าย	15.12	75.77	-	-	
เปลือกไม้สน	16.7	73.4	-	19.8	(Becidan et al., 2007)
กากกาแฟ	16.75	76.67	-	-	(Amutio et al., 2012)

#### 4.1.2 การสลายตัวทางความร้อนของกะลามะพร้าว

ชีวมวลมีสารอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบหลัก ได้แก่ เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และ ลิกนิน โดยชีวมวลต่างชนิดกันจะมีปริมาณองค์ประกอบเหล่านี้ที่ต่างกัน ทำให้แสดงพฤติกรรมในการสลายตัวทางความร้อนภายใต้สภาวะไร้อากาศที่แตกต่างกันด้วย โดยปกติองค์ประกอบลิกนินจะสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำ และเกิดการสลายตัวอย่างช้าๆ ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง ส่วนเฮมิเซลลูโลสและเซลลูโลสจะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น(Katesa, 2013) ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่เหลือจากขั้นตอนนี้เรียกว่าถ่านชาร์ เราสามารถเขียนสมการในรูปแบบปฏิกิริยาเคมีที่เข้าใจง่าย ดังสมการที่ 4.1



ชีวมวล

แก๊ส

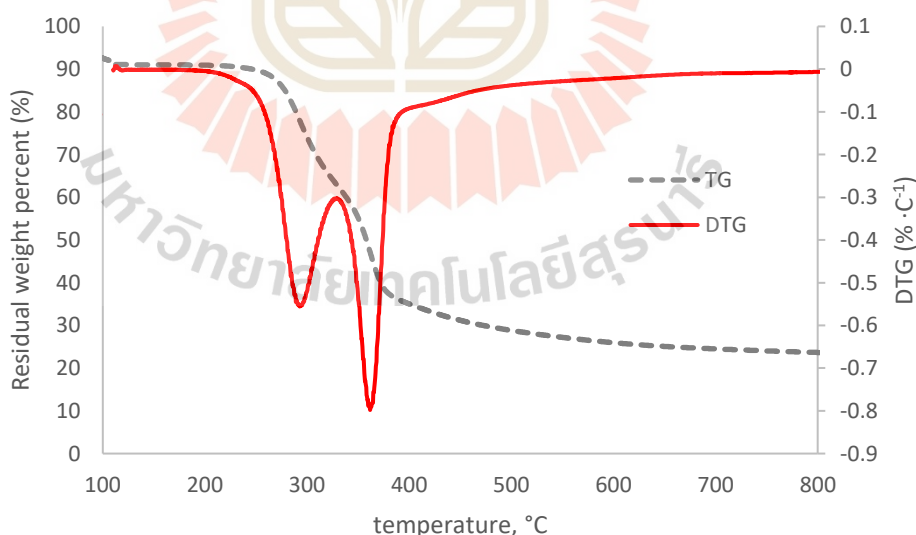
ของเหลว

ถ่าน

ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของกะลามะพร้าวด้วยเทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA) แสดงดังรูปที่ 4.1 ซึ่งแสดงทั้งผลการเปลี่ยนแปลงร้อยละของน้ำหนัก (TG curve) และอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเทียบกับอุณหภูมิ (DTG curve) พบว่าในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 100-120 องศาเซลเซียส เกิดการลดลงของน้ำหนักเพียงเล็กน้อย ซึ่งเป็นผลมาจากจากการระเหยของความชื้นคงเหลือ(residual moisture)



จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง 200-400 องศาเซลเซียส พบว่าน้ำหนักของชีวมวลลดลงช้าๆในช่วงอุณหภูมิ 200-250 องศาเซลเซียส และลดลงอย่างรวดเร็วในช่วง 250-400 องศาเซลเซียส และมีอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก(DTG) เกิดขึ้นเป็นสองช่วงจากการสลายตัวขององค์ประกอบลิกโนเซลลูโลส ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Antal (Antal, 1983) ที่รายงานว่า การสลายตัวของลิกโนเซลลูโลสเริ่มเกิดขึ้นในช่วง 200-400 องศาเซลเซียส การสลายตัวที่พบทั้งสองช่วงของกราฟ DTG นั้น ได้แก่ เส้น DTG ซึ่งแสดงพีคแรกในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 200-315 องศาเซลเซียส และ พีคที่สองในช่วง 315-385 องศาเซลเซียส ซึ่งจากการรายงานของ Phothong และคณะ (Phothong et al., 2021) เสนอว่าการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส และลิกนินเกิดในช่วงอุณหภูมิ 180-300 315-400 และ 150-900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยนี้สามารถอธิบายได้ว่า ช่วงอุณหภูมิแรก (200-315 องศาเซลเซียส)ของการสลายตัวนั้นเป็นการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลสซึ่งแสดงลักษณะของยอดแหลมแรกของกราฟ DTG ที่อุณหภูมิใกล้ 280 องศาเซลเซียสและช่วงที่สอง(315-385 องศาเซลเซียส) เป็นการสลายตัวของเซลลูโลสซึ่งแสดงยอดแหลมที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 370 องศาเซลเซียส และมีการสูญเสียน้ำหนักในแต่ละช่วงของการสลายตัวเท่ากับ 27.5 และ 25.8 wt% ตามลำดับ สำหรับการสลายตัวของลิกนินนั้นจากผลการทดลองของ Yang และคณะ (Yang et al., 2007) ชี้ว่าการสลายตัวของลิกนินเกิดได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำเริ่มที่ 100 องศาเซลเซียสจนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งในงานวิจัยนี้น้ำหนักของถ่านชาร์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสมีค่าคงเหลือประมาณร้อยละ 28



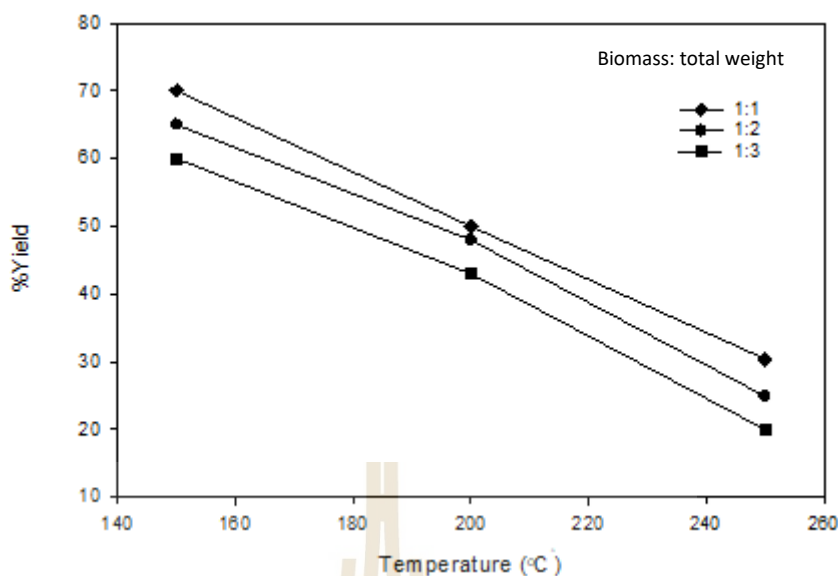
รูปที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของกลูโคสพริ้ว โดยเครื่อง TGA ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนแสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก(TG)และอัตราการสูญเสียน้ำหนัก (DTG)

## 4.2 สมบัติของไฮโดรซาร์ที่เตรียมจากกะลามะพร้าว

ไฮโดรซาร์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำกะลามะพร้าวมาผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนซ์ในวัฏภาคน้ำ เมื่อกะลามะพร้าวได้รับความร้อน สารระเหยต่างๆจะเกิดการสลายตัวตามอุณหภูมิ รวมถึงการเกิดปฏิกิริยาทุติยภูมิต่างๆระหว่างน้ำและองค์ประกอบชีวมวลจนสิ้นสุดกระบวนการ ซึ่งจะได้ของแข็งสุดท้ายที่เรียก ไฮโดรซาร์ โดยไฮโดรซาร์ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ภายใต้สภาวะต่างๆได้ถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ รวมถึงพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนด้วย

### 4.2.1 ร้อยละผลผลิตของไฮโดรซาร์

ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนซ์ในช่วง 150 – 250 °C ต่อร้อยละผลผลิตของไฮโดรซาร์ แสดงดังรูปที่ 4.2 สำหรับอัตราส่วนชีวมวลสามค่าและเวลาคาร์บอนไนซ์ที่ 90 นาที พบว่าเมื่ออุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนซ์เพิ่มขึ้น น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ไฮโดรซาร์ที่ได้มีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากองค์ประกอบต่างๆทางเคมี ของกะลามะพร้าวเกิดการสลายตัวโดยความร้อนและปฏิกิริยาเคมีออกไปในปริมาณมากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น โดยแนวโน้มการลดลงแบ่งได้เป็น 2 ช่วง ได้แก่ ช่วงอุณหภูมิ 150-200 °C และ 200-250 °C โดยแต่ละช่วงความสัมพันธ์มีลักษณะเป็นเส้นตรง และอัตราการลดลงของช่วงแรกน้อยกว่าช่วงที่สอง เมื่อทำการวิเคราะห์ผลที่ได้ร่วมกับการสลายตัวทางความร้อนของกะลามะพร้าว อธิบายได้ว่าในช่วงอุณหภูมิ 150- 200 °C เกิดการสลายตัวของเฮมิเซลลูโลส เนื่องจากอุณหภูมิสูงกว่า 180 องศาเซลเซียส ซึ่งจากงานวิจัยของ Yang และคณะ (Yang et al., 2007) พบว่าช่วงอุณหภูมิที่เฮมิเซลลูโลสเริ่มสลายตัวเกิดตั้งแต่ 180-400 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจจะมีการสลายตัวของลิกนิน อย่างช้าๆในช่วงอุณหภูมิที่กว้างจนถึงอุณหภูมิสุดท้ายตั้งแต่ช่วง 100-800 องศาเซลเซียสร่วมด้วย นอกจากนี้ผลการทดลองนี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sermyagina และคณะ (Sermyagina et al., 2015) ที่พบว่า ที่อุณหภูมิเดียวกันการเพิ่มน้ำหนักของน้ำจะทำให้ร้อยละผลผลิตลดลง รวมถึงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นร้อยละผลผลิตก็จะลดลงด้วย ซึ่งสรุปได้ว่าสัดส่วนปริมาณน้ำที่เพิ่มขึ้นจะไปเพิ่มอัตราการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสให้มากขึ้น ทำให้ค่าร้อยละผลผลิตของไฮโดรซาร์ลดลงนั่นเอง

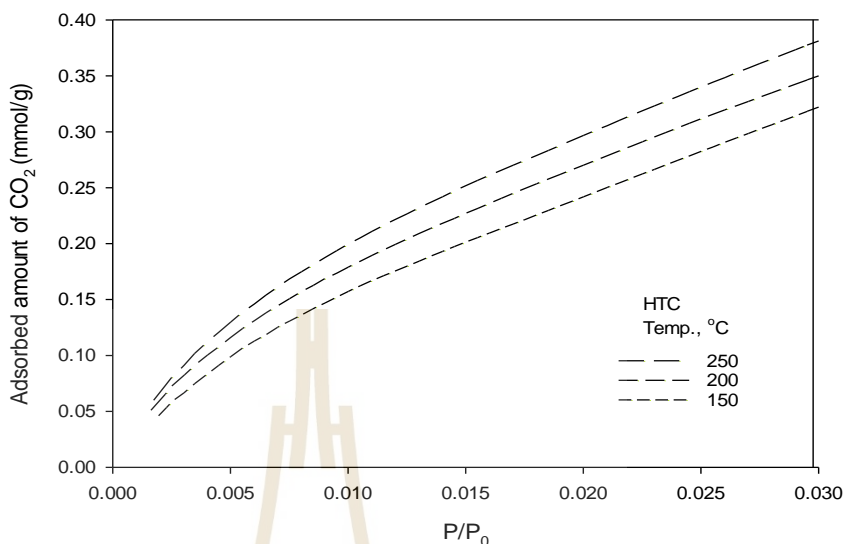


รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันต่อร้อยละผลผลิตของไฮโดรซาร์(อัตราส่วนน้ำหนักของชีวมวลต่อน้ำหนักรวมเท่ากับ 1:1 1:2 และ 1:3 โดยใช้เวลาคาร์บอนไนซ์ 90 นาที)

#### 4.2.2 สมบัติความพรุนของไฮโดรซาร์

โดยทั่วไปแล้วการวัดสมบัติความพรุนของวัสดุพรุนจะคำนวณจากไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊ส โดยแก๊สที่นิยมใช้ได้แก่แก๊สไนโตรเจนดูดซับที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส (77 K) แต่เนื่องจากไฮโดรซาร์มีขนาดรูพรุนที่เล็กมากรวมถึงมีปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวภายในค่อนข้างต่ำ และไม่มีเชื่อมโยงของรูพรุนขนาดต่างๆ ทำให้โมเลกุลของ  $N_2$  ไม่สามารถแพร่ไปที่ตำแหน่งดูดซับได้อย่างมีประสิทธิภาพเนื่องจากใช้อุณหภูมิการดูดซับที่ต่ำมาก ส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่ในรูพรุนมีค่าน้อยไปด้วย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้  $CO_2$  เป็นสารดูดซับที่อุณหภูมิสูงขึ้นที่ 0 องศาเซลเซียส (273 K) เพื่อให้  $CO_2$  สามารถแพร่ในรูพรุนของไฮโดรซาร์ได้เร็วขึ้น ทำให้ระบบดูดซับสามารถเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้นและมีความเสถียรมากกว่าการใช้แก๊ส  $N_2$  จากการทดลองได้ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของไฮโดรซาร์ แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไนซ์เซชันสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของตำแหน่งดูดซับ ตารางที่ 4.3 แสดงค่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของไฮโดรซาร์ซึ่งคำนวณจากข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับ  $CO_2$  พบว่าถ่านไฮโดรซาร์ที่เตรียมจาก HTC มีสมบัติความพรุนน้อย โดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 62.33-72.76  $m^2/g$  และปริมาตรรูพรุนรวมในช่วงประมาณ 0.03-0.04  $cm^3/g$  เนื่องจากข้อมูลไอโซเทิร์มครอบคลุมความดันสัมพัทธ์ (P/P<sub>0</sub>) ค่อนข้างต่ำมีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.030 เท่านั้น เนื่องจากเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวทำงานที่ความดันสูงสุดได้เพียงหนึ่งบรรยากาศ ทำให้สมบัติความพรุนมีค่าต่ำกว่าค่าที่แท้จริง อย่างไรก็ตามในเชิงเปรียบเทียบพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิคาร์บอนไนซ์เซชัน ทั้งพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แสดงว่ามีการสลายตัวของ

องค์ประกอบชีวมวลมากขึ้นนั่นเอง ในช่วงอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจาก 150 เป็น 250 องศาเซลเซียส พบการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนคิดเป็น 16.7 และ 32.6% ตามลำดับ



รูปที่ 4.3 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของไฮโดรซาร์ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส โดย ความดันอิ่มตัวของ  $\text{CO}_2$  ( $P_0$ ) มีค่าเท่ากับ 26,485 mmHg โดยเป็นตัวอย่างที่อัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวมเท่ากับ 0.5 และ เวลาคาร์บอนไนซ์ที่ใช้ 90 นาที

ตารางที่ 4.3 สมบัติความพรุนของไฮโดรซาร์ที่คำนวณโดยใช้ไอโซเทิร์มการดูดซับ  $\text{CO}_2$  สำหรับตัวอย่างไฮโดรซาร์ HC150, HC200 และ HC250 °C โดยใช้อัตราส่วนชีวมวล 0.5 และเวลา 90 นาที

Sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{mic}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
HC150	62.33	0.02952
HC200	66.11	0.03691
HC250	72.76	0.03916

#### 4.2.3 การวิเคราะห์สมบัติไฮโดรคาร์โดยวิธี Respond surface methodology(RSM)

การศึกษากการเตรียมไฮโดรคาร์และวิเคราะห์ข้อมูลสมบัติของไฮโดรคาร์ด้วยวิธี RSM เป็นการหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต้นและตัวแปรตามโดยจัดให้อยู่ในรูปแบบของสมการโพลีโนเมียล โดยวิธีนี้พิจารณาจากค่าตัวเลข R-squared และค่า adjusted R-squared เพื่อวัดความสามารถของสมการในการทำนายความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตามและตัวแปรต้น โดยเริ่มจากการใช้สมการเชิงเส้น(พหุนามอันดับหนึ่ง)แล้วพิจารณาค่า  $R^2$  ถ้าพบว่า  $R^2$  มีค่าต่ำ จะใช้สมการแบบไม่เชิงเส้น(พหุนามอันดับสอง) ถ้าพบว่าผลของ  $R^2$  มีค่าเพิ่มขึ้นแสดงว่าข้อมูลการทดลองมีความเหมาะสมกับสมการแบบไม่เชิงเส้นและค่า adjusted  $R^2$  ที่เพิ่มขึ้นอธิบายได้ว่าพจน์ของพหุนามค่าความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต้นที่เพิ่มขึ้นสามารถปรับปรุงสมการให้ดีขึ้นได้จริง ในทำนองเดียวกันถ้าค่า adjusted  $R^2$  ลดลงแสดงว่าพจน์ความสัมพันธ์ของตัวแปรต้นที่เพิ่มเข้าไปไม่สามารถปรับปรุงผลของสหสัมพันธ์ได้ ทั้งนี้สมการที่ใช้ในการทำนายค่าต่างๆจะถูกต้องเฉพาะในช่วงสภาวะการทดลองที่ศึกษา สำหรับงานนี้ใช้ Central Composite Design (CCD) เป็นเทคนิคในการสุ่มตัวอย่างเพื่อกำหนดจำนวนเงื่อนไขการทดลองสำหรับการศึกษาไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันของกะลามะพร้าว

ทฤษฎี Central-composite-design (CCD) ถูกใช้เพื่อกำหนดชุดของเงื่อนไขการทดลอง ได้จำนวนทั้งหมด 16 ตัวอย่าง ซึ่งแสดงสรุปไว้ในตารางที่ 4.4 ได้แก่ อุณหภูมิคาร์บอนเซชัน เวลาคาร์บอนเซชัน และอัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวม โดยมีค่าแปรผันในช่วง  $150-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $90-270$  นาที และ  $0.25-0.50$  ตามลำดับ จากตารางที่ 4.4 เมื่อพิจารณาผลของสภาวะของ HTC ต่อสมบัติของไฮโดรคาร์ที่ได้ พบว่าอัตราส่วนของชีวมวลต่อน้ำหนักรวม อุณหภูมิ และ เวลา มีผลต่อร้อยละผลผลิต ปริมาณคาร์บอนคงที่ และค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์ถ่านค่อนข้างชัดเจน อย่างไรก็ตามไม่มีผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญของตัวแปรต้นต่อความหนาแน่นของถ่านไฮโดรคาร์ โดยมีค่าผันแปรในช่วง  $1.36-1.51\text{ g/cm}^3$

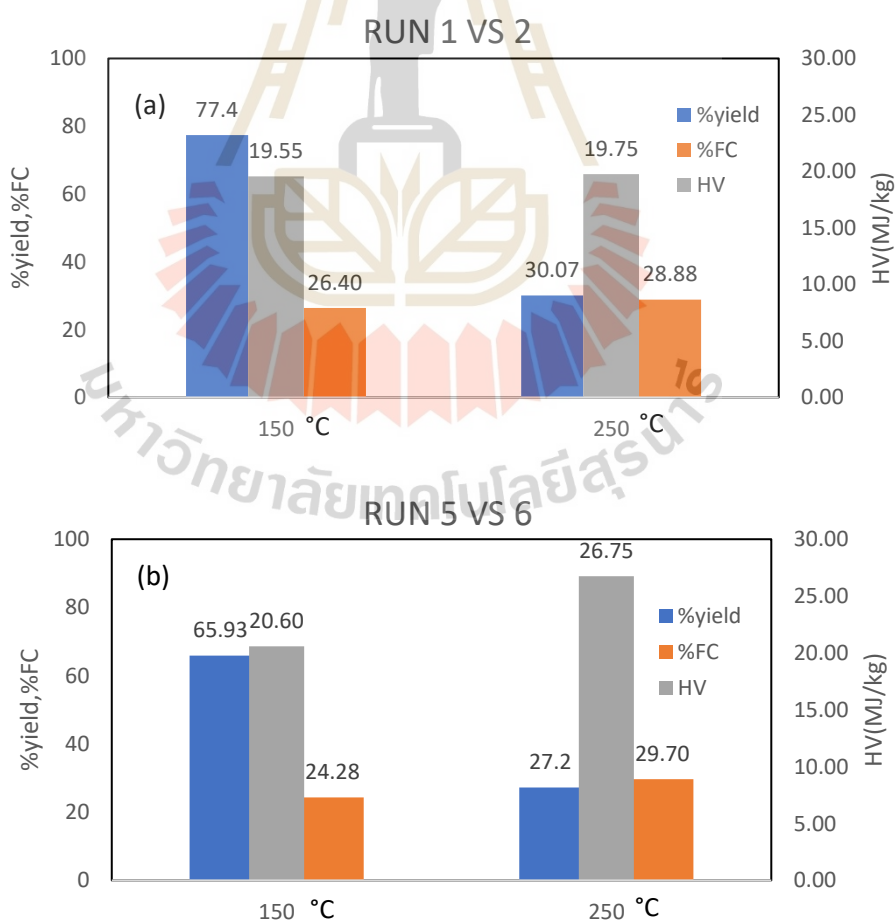


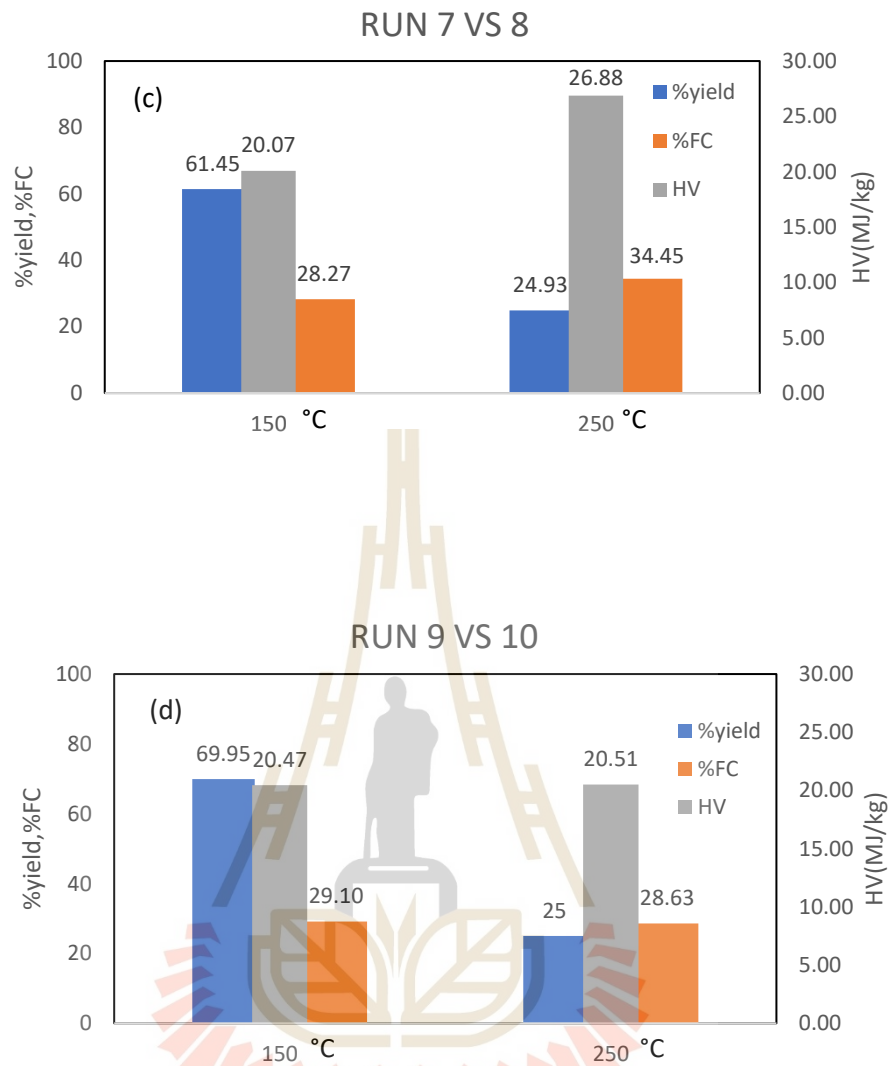
ตารางที่ 4.4 สภาวะการทดลองและสมบัติของผลิตภัณฑ์ไฮโดรชาร์ที่ได้จากการศึกษากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันของกะลามะพร้าว

Run	Temp.	Time	Biomass weight fraction	%yield	Volatile	Fix carbon	Ash	HV(MJ/kg)	true density (g/cm <sup>3</sup> )
1	150	90	0.50	77.40	71.84	26.40	1.77	19.55	1.49
2	250	90	0.50	30.07	70.96	28.88	0.16	19.75	1.47
3	150	270	0.50	64.58	71.34	28.44	0.23	21.19	1.41
4	150	270	0.33	62.58	73.23	26.13	0.64	21.22	1.42
5	150	90	0.25	65.93	75.42	24.28	0.30	20.60	1.42
6	250	90	0.25	27.20	69.88	29.70	0.42	26.75	1.47
7	150	270	0.25	61.45	71.53	28.27	0.20	20.07	1.42
8	250	270	0.25	24.93	64.99	34.45	0.56	26.88	1.51
9	150	180	0.33	69.95	70.75	29.10	0.14	20.47	1.42
10	250	180	0.33	25.00	71.30	28.63	0.07	20.51	1.41
11	200	270	0.33	24.93	72.95	26.20	0.85	20.49	1.45
12	200	90	0.33	50.27	71.95	26.77	1.28	20.47	1.44
13	200	180	0.50	50.40	76.41	22.47	1.12	21.42	1.45
14	200	180	0.25	49.23	71.43	26.58	2.00	21.44	1.43
15	200	180	0.33	46.27	72.18	26.32	1.49	21.64	1.50
16	200	180	0.33	44.93	72.29	25.99	1.72	21.68	1.47
17	Raw coconut shell				77.86	20.81	1.69	19.12	1.36

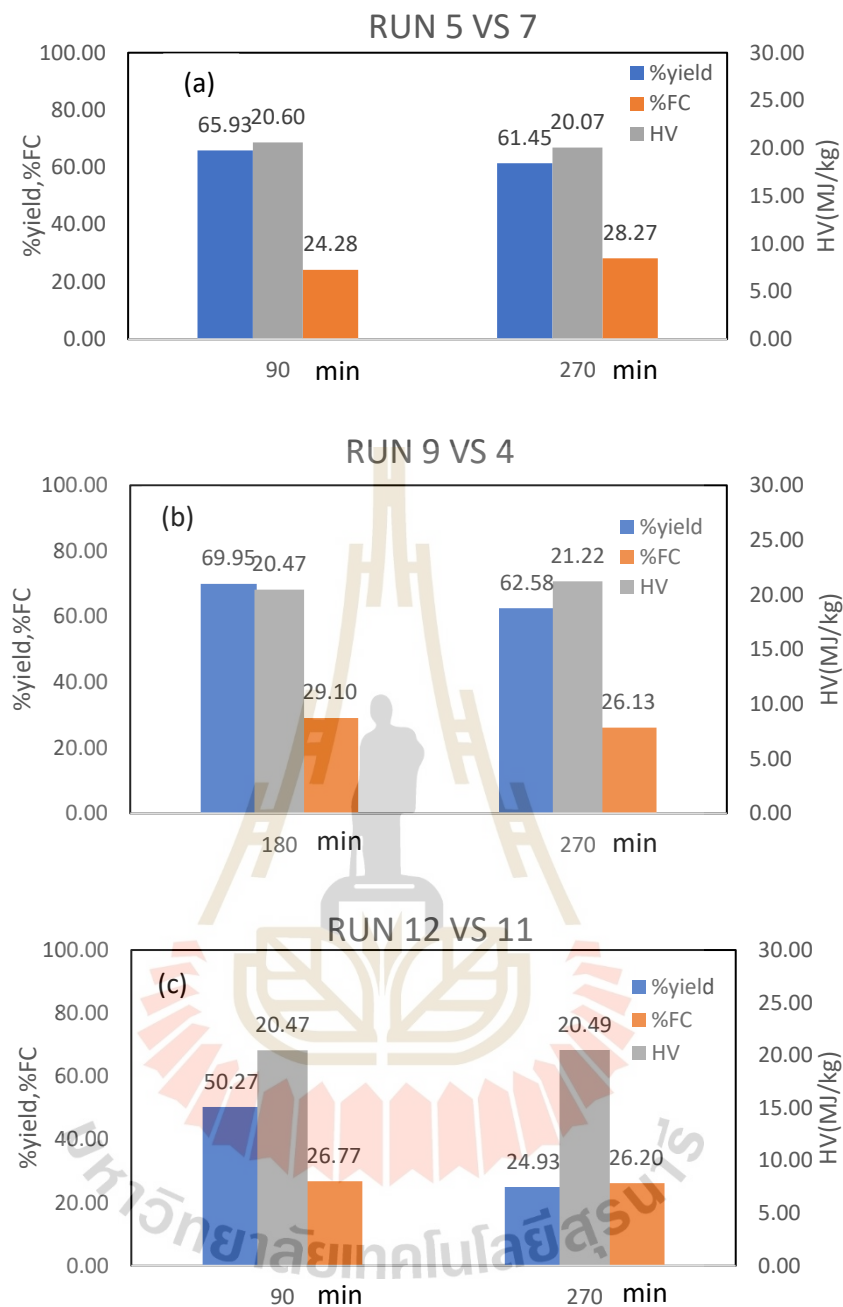
จากตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.4 พบว่าเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ร้อยละผลผลิตของไฮโดรชาร์(%yield)มีค่าลดลง ในขณะที่ทั้งค่าคาร์บอนคงที่(%FC)และค่าความร้อน(HV)มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น (ดูรูปที่ 4.4 เปรียบเทียบ Run1 vs Run 2, Run 5 vs Run 6, Run 7 vs Run 8 และ Run 9 vs Run 10) เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อการสลายตัวของโครงสร้างกะลามะพร้าว จึงทำให้ค่าร้อยละผลผลิตลดลงและค่าคาร์บอนคงที่เพิ่มขึ้น สำหรับผลกระทบของเวลาคาร์บอนเซชัน มีแนวโน้มทั่วไปที่ทั้งผลผลิตของไฮโดรชาร์และเปอร์เซ็นต์ของคาร์บอนคงที่ที่มีค่าลดลง เมื่อเพิ่มเวลาคาร์บอนเซชัน ในขณะที่ค่าความร้อนของถ่านชาร์มีค่าค่อนข้างคงที่ (รูปที่ 4.5 เปรียบเทียบ Run 5 vs Run 7, Run 9 vs Run 4 และ Run 12 vs Run 11) สำหรับผลกระทบของอัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนักรวม (รูปที่ 4.6 Run 4 vs Run 3, Run 5 vs Run 1 และ Run 12-Run14) พบว่าร้อยละผลผลิตของไฮโดรชาร์และคาร์บอนคงที่ที่มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ตามการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวม แต่ค่าความร้อนดูเหมือนจะไม่ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนน้ำหนักชีวมวล

มวลต่อน้ำหนักรวม โดยสรุปอุณหภูมิของปฏิกิริยามีผลมากที่สุดต่อสมบัติของไฮโดรคาร์ ภายใต้อุณหภูมิของ HTC ที่ศึกษา พบว่าร้อยละผลผลิต ปริมาณคาร์บอนคงที่ ค่าความร้อนของถ่านและความหนาแน่นของถ่านจะมีค่าอยู่ในช่วง 25.0 – 77.4 %, 24.28-34.45 %, 19.55-26.88 MJ/kg. และ 1.41-1.51 g/cm<sup>3</sup> ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา Huff และคณะ (Huff et al., 2014) ได้ทำการศึกษาสมบัติของไฮโดรคาร์จากไม้สน ที่ผ่านกระบวนการ HTC ที่ 300 °C สมบัติของไม้สนได้ค่าปริมาณคาร์บอนคงที่เท่ากับ 50.8% Fan และคณะ (Fan et al., 2017) ศึกษาสมบัติของไบโอชาร์จากเปลือกคามิเลียที่ผ่านกระบวนการ HTC ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ทำซ้ำ 5 ครั้งได้ค่าปริมาณคาร์บอนคงที่เท่ากับ 74.55 % และค่าความร้อน 23.89 MJ/kg Volpe และคณะ (Volpe et al., 2016) ศึกษาสมบัติไฮโดรคาร์ที่ผ่านกระบวนการ HTC ที่ช่วงอุณหภูมิ 200-250 องศาเซลเซียส ได้ค่าคาร์บอนคงที่และค่าความร้อนสูงสุดเท่ากับ 23.0% และ 26.22 MJ/kg ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จากงานวิจัยที่กล่าวมาทั้งหมด เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองพบว่าค่าคาร์บอนคงที่มีแนวโน้มจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิ HTC เพิ่มขึ้น ส่วนค่าความร้อนมีค่าใกล้เคียงกัน

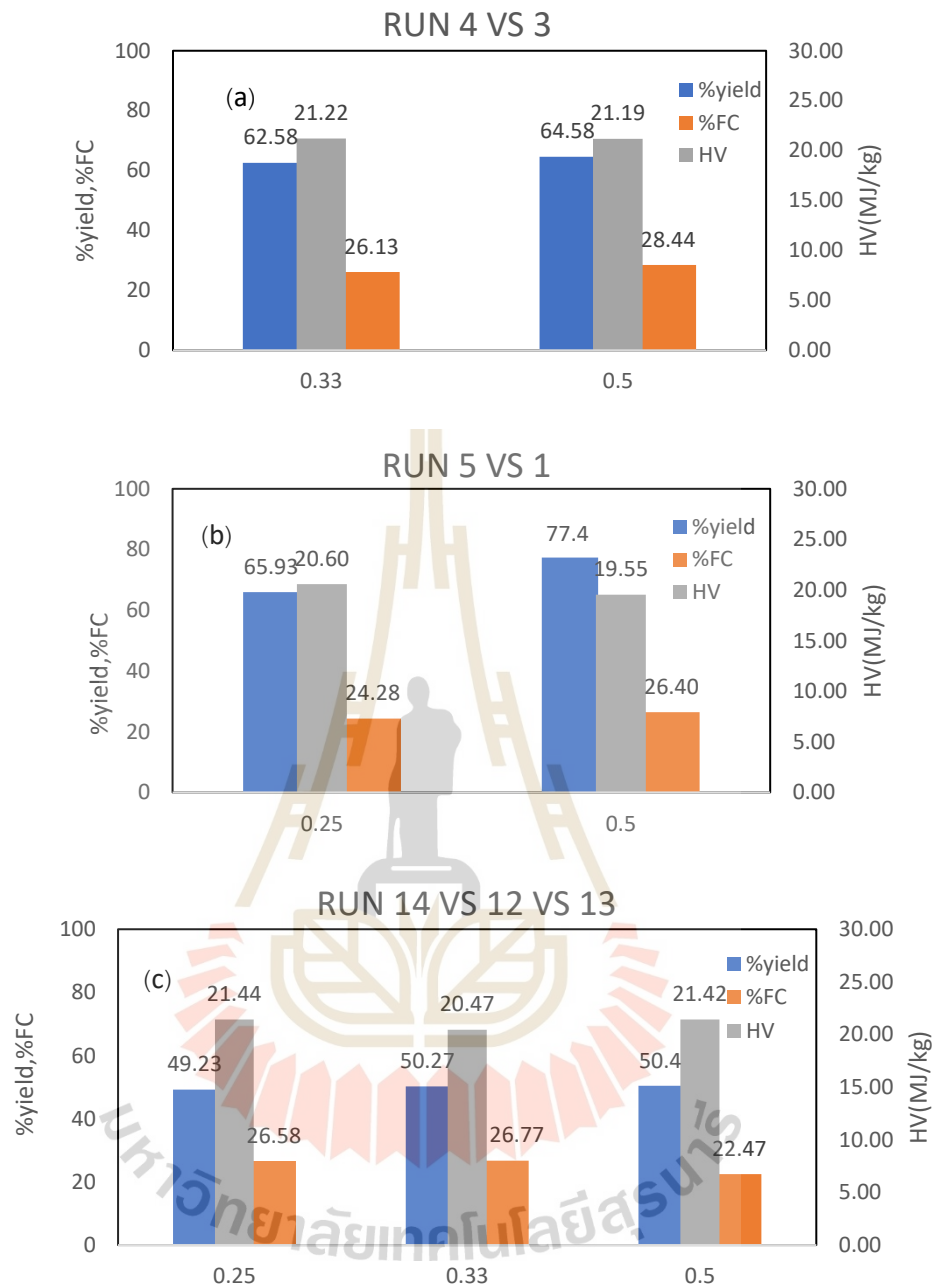




**รูปที่ 4.4** ผลของอุณหภูมิคาร์บอนเซชัน ต่อร้อยละผลผลิต คาร์บอนคงที่ และค่าความร้อนของไฮโดรซาร์ โดยที่ (a) เวลา 90 นาที และ อัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนัก 0.5 (b) เวลา 90 นาที และ อัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนัก 0.25 (c) เวลา 270 นาที และ อัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนัก 0.25 (d) เวลา 180 นาที และ อัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนัก 0.33



**รูปที่ 4.5** ผลของเวลาคาร์บอนไนเซชัน ต่อค่าผลผลิต คาร์บอนคงที่และค่าความร้อนของไฮโดรชาร์โดยที่ (a) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และ อัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวม 0.25 (b) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และ อัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวม 0.33 (c) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และ อัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวม 0.33



**รูปที่ 4.6** ผลของอัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวมต่อค่าผลผลิต คาร์บอนคงที่และค่าความร้อนของไฮโดรซาร์ โดยที่ (a) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลา 270 นาที (b) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และเวลา 90 นาที (c) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และเวลา 180 นาที (ตัวอย่างที่ 13 และ 14) และเวลา 90 นาที (ตัวอย่างที่ 12)

ความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตาม ซึ่งรวมถึง %ผลผลิต %คาร์บอนคงที่ และค่าความร้อนของไฮโดรซาร์ที่เตรียมได้ และตัวแปรอิสระ (เวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและ



อัตราส่วนของน้ำหนักของกะลามะพร้าวต่อน้ำหนักรวม) ได้รับการพัฒนาโดยใช้วิธีตอบสนองของพื้นผิว (RSM) จากการวิเคราะห์เชิงถดถอย (Regression analysis) ด้วยพหุนามอันดับที่ 1 ได้ผลการวิเคราะห์ดังนี้

ร้อยละผลผลิตไฮโดรซาร์ (wt%) :

$$Y = 132.6804 - 0.40805x_1 - 0.04915x_2 + 9.2351x_3 \quad (4.1)$$

$$R^2 = 0.9173, \text{ Adjusted } R^2 = 0.8966$$

คาร์บอนคงที่ (wt%) :

$$FC = 17.95549 + 0.03834x_1 + 0.013815x_2 - 4.08759x_3 \quad (4.2)$$

$$R^2 = 0.4023, \text{ Adjusted } R^2 = 0.2529$$

ค่าความร้อน (MJ/kg.) :

$$HHV = 17.90863 + 0.02796x_1 + 0.004701x_2 - 7.6656x_3 \quad (4.3)$$

$$R^2 = 0.4370, \text{ Adjusted } R^2 = 0.2963$$

โดยที่  $x_1$  = อุณหภูมิ HTC ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $x_2$  = เวลา HTC (min),

$x_3$  = น้ำหนักกะลาต่อน้ำหนักรวมของกะลาและน้ำ

จากการวิเคราะห์สมการพหุนามอันดับ 1 พบว่าร้อยละผลผลิตไฮโดรซาร์ เปอร์เซ็นต์คาร์บอนคงที่ และ ค่าความร้อน มีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9173 0.4023 และ 0.4370 ตามลำดับ ส่วนค่า adj  $R^2$  มีค่า 0.8966 0.2529 และ 0.2963 ตามลำดับ ค่าร้อยละผลผลิตไฮโดรซาร์สามารถใช้สมการพหุนามอันดับ 1 ในการอธิบายได้ค่อนข้างดี ส่วนร้อยละคาร์บอนคงที่และค่าความร้อนมีค่าค่อนข้างต่ำ เนื่องจากสมการพหุนามลำดับที่ 1 เป็นการวิเคราะห์เชิงเส้น จากผลการทดลองอธิบายได้ว่าผลการทดลองมีจุดโค้ง ดังนั้นจะต้องทำการวิเคราะห์เชิงถดถอยด้วยสมการพหุนามลำดับ 2 ซึ่งจะใช้กับทั้งสามตัวแปรตาม(ร้อยละผลผลิต ร้อยละคาร์บอนคงที่ และค่าความร้อน) ได้สมการดังนี้

ผลผลิตไฮโดรซาร์ (wt%) :

$$Y = 157.3667 - 0.73841x_1 + 0.361669x_2 - 122.521x_3 - 0.00033x_1x_2 - 0.25982x_1x_3 - 0.1138x_2x_3 + 0.00112x_1^2 - 0.00086x_2^2 + 260.2342x_3^2 \dots \quad (4.4)$$

$$R^2 = 0.9533, \text{ Adjusted } R^2 = 0.8834$$

คาร์บอนคงที่ (wt%) :

$$\begin{aligned}
 FC &= 29.19183 - 0.2775x_1 + 0.067123x_1x_2 + 82.12991x_3 - 0.001x_1x_2 - \\
 &0.23823x_1x_3 - \\
 &0.11228x_2x_3 + 0.001037x_1^2 + 0.000047x_2^2 - 30.4709x_3^2 \quad (4.5) \\
 R^2 &= 0.7807, \text{ Adjusted } R^2 = 0.4519
 \end{aligned}$$

ค่าความร้อน (MJ/kg.) :

$$\begin{aligned}
 HHV &= 18.62089 + 0.076773x_1 - 0.01282x_2 - 29.2361x_3 - 0.000024x_1x_2 - \\
 &0.2288x_1x_3 \\
 &+ 0.033798x_2x_3 + 0.0000878x_1^2 + 0.0000258x_2^2 + 78.21709x_3^2 \quad (4.6) \\
 R^2 &= 0.7716, \text{ Adjusted } R^2 = 0.4289
 \end{aligned}$$

โดยที่  $x_1$  = อุณหภูมิ HTC (°C),  $x_2$  = เวลา HTC (min),  $x_3$  = น้ำหนักกะลาต่อน้ำหนักรวมของกะลาและน้ำ

จากการวิเคราะห์สมการพหุนามลำดับสองพบว่าร้อยละผลผลิตไฮโดรซาร์ เปอร์เซนต์คาร์บอนคงที่ และ ค่าความร้อน ให้ค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9533 0.7807 และ 0.7716 ตามลำดับ ส่วนค่า  $adj R^2$  มีค่า 0.8834 0.4519 และ 0.4289 ตามลำดับ สำหรับค่าคาร์บอนคงที่และค่าความร้อนชี้ว่าค่า  $R^2$  และ  $adj R^2$  มีค่ามากกว่าเดิมค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับพหุนามลำดับที่ 1 ซึ่งอาจบ่งชี้ว่าสมการพหุนามอันดับ 2 สามารถอธิบายผลการทดลองได้ค่อนข้างดี แต่สมการที่มีค่าตัวแปรค่อนข้างมากอาจทำให้มีความยุ่งยากในการนำไปใช้งาน จึงอาจจะต้องนำค่า P-value จากการคำนวณจากโปรแกรม Anova แสดงในภาคผนวก ก ดังตารางที่ 1ก และ 1ข พบว่าไม่สามารถตัดค่าตัวแปรที่ไม่ส่งผลต่อสมการได้เนื่องจากค่า P-value มีค่ามากกว่า 0.05 สำหรับค่าร้อยละความผิดพลาดคำนวณตาม รูปที่ 4.7 พบว่าค่าความผิดพลาดส่วนใหญ่อยู่ในช่วงร้อยละ 0-10 คำนวณโดยใช้ สมการที่ 4.7 สำหรับการคำนวณหาค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยแสดงดังสมการที่ 4.8 ค่า  $adj R^2$  ใช้พิจารณาระดับของสหสัมพันธ์ระหว่างสมการและผลการทดลองหากค่าตัวแปรต้นที่เพิ่มเข้าไปส่งผลให้ค่า  $adj R^2$  เพิ่มขึ้น แสดงว่าการเพิ่มตัวแปรเข้าไปเป็นผลดีกับสมการ ในทางกลับกันถ้าพจน์ของสมการที่เพิ่มเข้าไป ทำให้ค่า  $adj R^2$  ลดลง แสดงว่าการเพิ่มตัวแปรไม่ส่งผลต่อการออกแบบการทดลองให้ดีขึ้น ทั้งนี้ค่า  $adj R^2$  สามารถคำนวณได้จาก สมการที่ 4.9

$$\%error = \frac{X_{exp} - X_{cal}}{X_{exp}} \times 100 \quad (4.7)$$

$$\%Avg. error = \frac{\sum_{i=1}^N \left( \frac{X_{exp} - X_{cal}}{X_{exp}} \right) \times 100}{N} \quad (4.8)$$

เมื่อ  $X_{exp}$  คือ ค่าจากการทดลอง

$X_{cal}$  คือ ค่าจากการคำนวณ

$N$  คือ จำนวนการทดลอง

$$Adj R^2 = 1 - \frac{(1-R^2)(N-1)}{N-p-1} \quad (4.9)$$

$N$  คือ จำนวนข้อมูลทั้งหมด

$p$  คือ จำนวนตัวแปรอิสระ

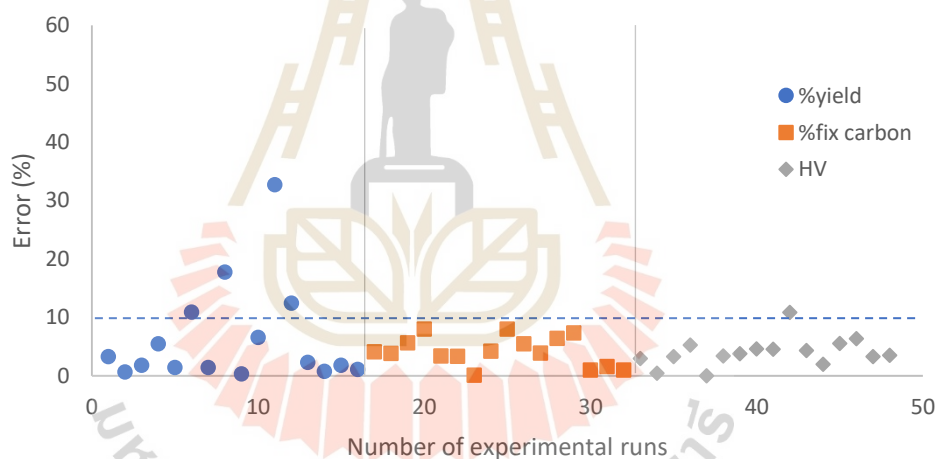
จากการคำนวณได้ค่าความคาดเคลื่อนเฉลี่ยสำหรับค่าร้อยละผลผลิต เปอร์เซ็นต์คาร์บอนคงที่และค่าความร้อนคำนวณจากสมการ 4.8 มีค่าเท่ากับร้อยละ 6.31 4.21 และ 4.01 ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้จากการใช้สมการพหุนามกำลัง 2 ดังนั้นสมการที่ 4.4, 4.5 และ 4.6 สามารถใช้อธิบายผลการทดลองภายใต้สภาวะการทดลองที่ศึกษาได้ค่อนข้างดี

การหาสภาวะที่ให้ค่าร้อยละผลผลิต ค่าคาร์บอนคงที่และค่าความร้อนสูงสุด สามารถหาได้จากสมการที่ 4.4 4.5 และ 4.6 โดยการหาค่าตัวแปรที่เหมาะสม ได้จากการใช้ Solver ใน Excel และแสดงค่าตัวแปรดังตารางที่ 4.5 พบว่าร้อยละผลผลิตสูงสุด ( $\%Y_{max}$ ) มีค่าเท่ากับ 75.98 % ค่าคาร์บอนคงที่สูงสุด ( $FC_{max}$ ) มีค่าเท่ากับ 27.96% และ ค่าความร้อนสูงสุด ( $HV_{max}$ ) มีค่าเท่ากับเท่ากับ 23.52 MJ/kg โดยมีค่าสภาวะของตัวแปรต้น ที่ให้ค่าตัวแปรตามสูงสุด สรุปไว้ในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลการหาสถานะที่ทำให้ค่าร้อยละผลผลิต คาร์บอนคงที่ และค่าความร้อน มีค่าสูงสุด

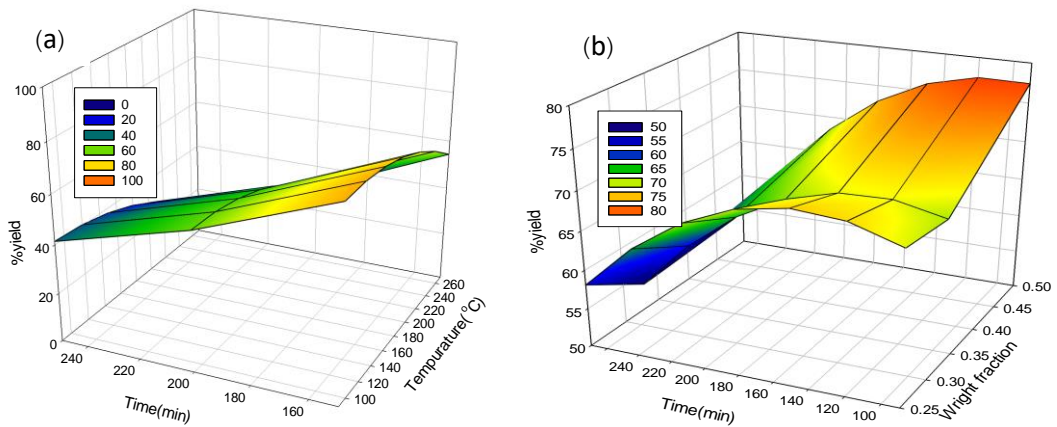
ค่าสูงสุด		ค่าตัวแปรคงที่		
		$x_1$	$x_2$	$x_3$
%Yield (%)	75.98	150	150	0.50
%FC (%)	35.46	250	270	0.33
HV(MJ/kg)	36.67	250	90	0.33

โดยที่  $x_1$  = อุณหภูมิ HTC ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $x_2$  = เวลา HTC (min),  
 $x_3$  = น้ำหนักกะลาต่อน้ำหนักรวมของกะลาและน้ำ

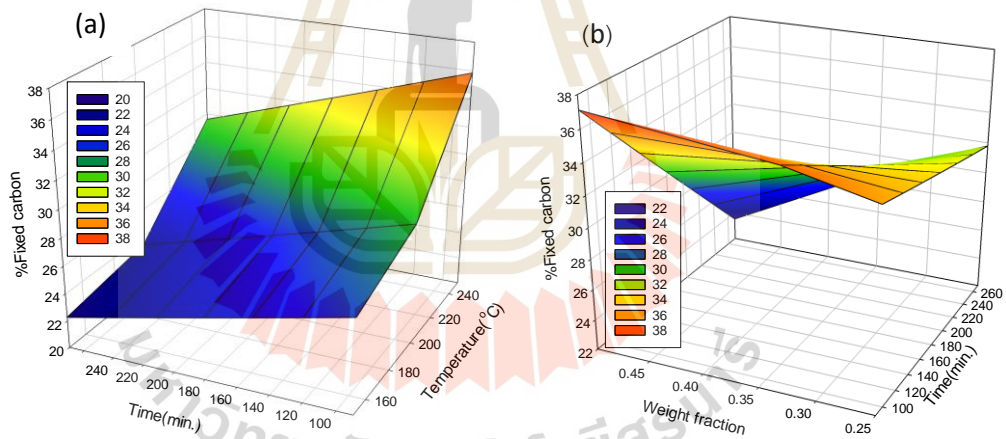


รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความผิดพลาดของการทำนายสมบัติไฮโดรคาร์บอนจากสมการ สหสัมพันธ์และจำนวนการทดลอง

รูปที่ 4.8 ถึง 4.10 เป็นการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง 2 ตัวแปรต้นที่มีผลต่อค่าคาร์บอนคงที่ ค่าร้อยละผลผลิต และค่าความร้อนของไฮโดรคาร์บอน เพื่อแสดงให้เห็นในรูปของกราฟสามแกน ทำให้เห็นพื้นผิวของกราฟและแสดงจุดสูงสุด ของร้อยละผลผลิต ร้อยละคาร์บอนคงที่ และค่าความร้อนของไฮโดรคาร์บอนจากกะลามาพร้าว ตามลำดับการกระจายของข้อมูลสูงสุดของกราฟจะมีสีแดง ตามมาด้วยสีเหลือง และสีเขียว และสีที่กระจายตัวต่ำสุดคือสีน้ำเงิน

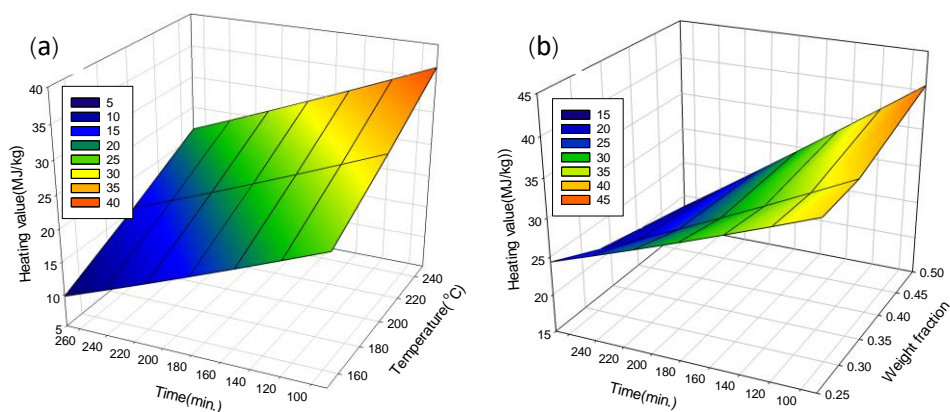


รูปที่ 4.8 ผลของ(a)อุณหภูมิและเวลาต่อร้อยละผลผลิต เมื่ออัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนักรวมคงที่ 0.33 (b)เวลาและอัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนักรวมต่อร้อยละผลผลิต เมื่ออุณหภูมิคาร์บอนในเซชันคงที่ที่ 150 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.9 ผลของ(a)เวลาและอุณหภูมิ ต่อร้อยละคาร์บอนคงที่ เมื่ออัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนักรวมคงที่ 0.33 (b)อัตราส่วนชีวมวลต่อน้ำหนักรวมต่อร้อยละคาร์บอนคงที่ เมื่ออุณหภูมิคาร์บอนในเซชันคงที่ ที่ 250 องศาเซลเซียส





รูปที่ 4.10 ผลของ (a) เวลาและอุณหภูมิ ต่อค่าความร้อนของไฮโดรซาร์ เมื่อ อัตราส่วนชีวมวลโดยน้ำหนักรวม คงที่เท่ากับ 0.33 (b) เวลาและ น้ำหนักชีวมวลต่อน้ำหนักรวม ต่อค่าความร้อนของไฮโดรซาร์ เมื่อ อุณหภูมิคาร์บอนไอเซชันคงที่ ที่ 250 องศาเซลเซียส

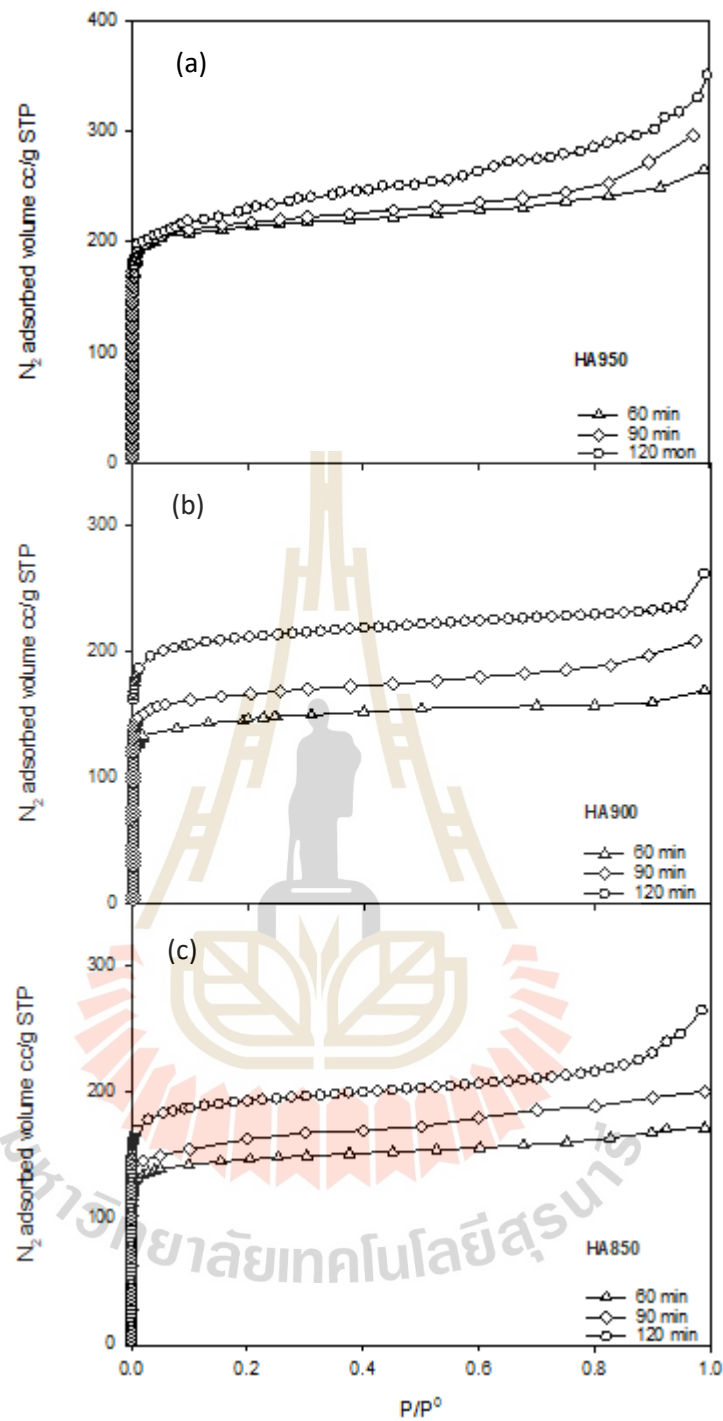
### 4.3 ถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าว

ถ่านกัมมันต์เป็นสารดูดซับที่ผลิตได้จากสารอินทรีย์ที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก โดย โครงสร้างจะมีลักษณะเป็นรูพรุน มีพื้นที่ผิวสูง ทำให้มีสมบัติเหมาะที่จะนำไปดูดซับสารต่างๆได้ดี โดยการทดลองนี้ได้ทำการผลิตถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวโดยการนำกะลามะพร้าวมาผ่านขั้นตอน ไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนไอเซชัน (HTC) และ คาร์บอนไอเซชัน(Carbonization) สำหรับการเลือกถ่าน ไฮโดรซาร์จากขั้นตอน HTC นั้นจะเลือกตัวอย่างไฮโดรซาร์จากการทดลองที่มีค่าคาร์บอนคงที่สูงสุด จากตารางที่ 4.4 พบว่าค่าคาร์บอนคงที่มีค่ามากที่สุดเท่ากับ 34.45 เปอร์เซ็นต์ที่สภาวะอุณหภูมิ 250 °C เวลา 270 นาที และน้ำหนักกะลาต่อน้ำหนักรวมของกะลาและน้ำเท่ากับ 0.25 ส่วนถ่านซาร์จาก กระบวนการคาร์บอนไอเซชันจะเตรียมโดยใช้สภาวะอุณหภูมิคาร์บอนไอเซชันเท่ากับ 350 °C นาน 90 นาที ในบรรยากาศของแก๊ส  $N_2$  ซึ่งเป็นสภาวะที่ให้พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ค่อนข้างสูงประมาณ  $551 \text{ m}^2/\text{g}$  จากการศึกษาโดย Katesa (Katesa, 2013) ในการเตรียมถ่านกัมมันต์ได้นำถ่านไฮโดรซาร์ซาร์และ คาร์บอนไอเซชันไปกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ภายใต้ สภาวะอุณหภูมิและเวลากระตุ้นค่าต่างๆ ได้ผลิตถ่านกัมมันต์ ซึ่งจะถูกนำไปหา สมบัติความพรุน ซึ่งคำนวณได้จากไอโซเทอรัมการดูดซับด้วยไนโตรเจน นำไปสู่การอธิบายผลของ อุณหภูมิและเวลาของการกระตุ้นต่อการพัฒนารูพรุน และสามารถเปรียบเทียบสมบัติของถ่านกัมมันต์ ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ และ ซาร์จากกระบวนการคาร์บอนไอเซชัน

#### 4.3.1 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของถ่านกัมมันต์

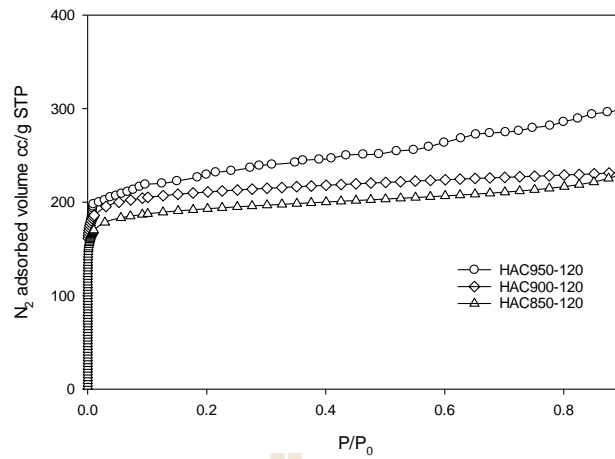
ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์และถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนไอซ์ซาร์ แสดงดังรูปที่ 4.11-4.13 ตามการจำแนกของ IUPAC (Thommes et al., 2015) จาก รูปที่ 4.11 พบว่าถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิกระตุ้นน้อย(850และ 900 °C)และเวลาการกระตุ้นน้อย(60 min) พบว่าถ่านกัมมันต์มีลักษณะไอโซเทิร์มแบบที่ 1 (Type I) ส่วนเมื่ออุณหภูมิการกระตุ้นสูงขึ้นและเวลาการกระตุ้นนานขึ้นจะแสดงลักษณะไอโซเทิร์มแบบที่ 2 (Type II) จากลักษณะไอโซเทิร์มดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าถ่านกัมมันต์ไฮโดรซาร์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการกระตุ้นขึ้นถ่านกัมมันต์มีการกระจายของขนาดรูพรุนมากขึ้น โดยโครงสร้างรูพรุนขนาดกลาง และปริมาตรรูพรุนรวมมีค่ามากขึ้น รูปที่ 4.12และ 4.13 แสดงผลของอุณหภูมิกระตุ้นต่อไอโซเทิร์มการดูดซับ N<sub>2</sub> สำหรับถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ และถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนไอซ์ซาร์ ตามลำดับ สรุปได้ว่า ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากซาร์ทั้ง 2 ชนิด เมื่อใช้อุณหภูมิกระตุ้นสูงขึ้นถ่านกัมมันต์มีแนวโน้มของไอโซเทิร์มที่เปลี่ยนจาก Type I เป็น Type II และมีปริมาณการดูดซับที่เพิ่มขึ้นด้วย แสดงว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิกระตุ้น จะเกิดการพัฒนารูพรุนทั้งขนาดเล็กและขนาดกลางที่มากขึ้น



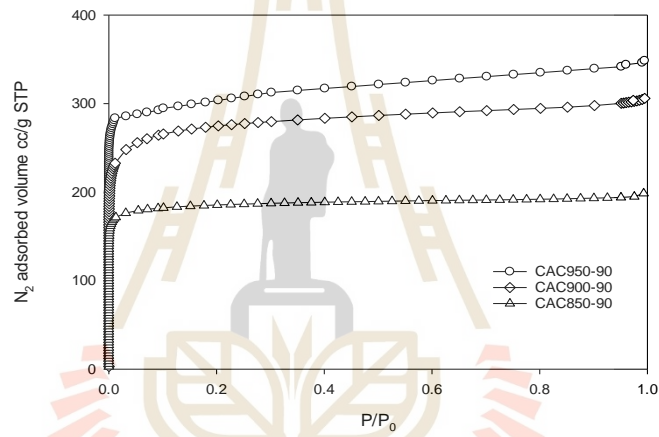


รูปที่ 4.11 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ไฮดรอกไซด์(HA)ที่สภาวะ ต่างๆ

- (a) อุณหภูมิกระตุ้น 950 °C เวลากระตุ้น 60,90 และ 120 min
- (b) อุณหภูมิกระตุ้น 900 °C เวลากระตุ้น 60,90 และ 120 min
- (c) อุณหภูมิกระตุ้น 850 °C เวลากระตุ้น 60,90 และ 120 min



รูปที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิกระตุ้นต่อไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ โดยใช้เวลกระตุ้น 120 นาที



รูปที่ 4.13 ผลของอุณหภูมิกระตุ้นต่อไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากคาร์บอนซาร์ โดยใช้เวลกระตุ้น 90 นาที

### 4.3.2 สมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์

สมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ที่คำนวณได้จากไอโซเทอรัมของการดูดซับไนโตรเจน แสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าสำหรับถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ ที่อุณหภูมิการกระตุ้นเดียวกัน เมื่อเวลากระตุ้นเพิ่มขึ้น ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง และ ปริมาตรรูพรุนรวม มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยโดยเฉพาะที่อุณหภูมิกระตุ้นที่สูง สำหรับผลของอุณหภูมิกระตุ้น พบว่า ถ้าใช้อุณหภูมิกระตุ้นต่ำจะได้ถ่านที่มีสัดส่วนปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ แต่เมื่ออุณหภูมิการกระตุ้นสูงขึ้นถ่านกัมมันต์จะมีสัดส่วนรูพรุนขนาดกลางและปริมาตรรูพรุนรวมเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานของ Demiral และคณะ (Demiral et al., 2011) ที่พบว่าสมบัติความพรุนมีค่าเพิ่มตามอุณหภูมิกระตุ้นทุกตัวอย่าง สำหรับผลของขนาดรูพรุนเฉลี่ย พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิ และเวลากระตุ้นส่งผลให้ ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องสัดส่วนของรูพรุนขนาดกลางที่เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ทั้ง 9 ตัวอย่าง พบว่า HA950-120 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนทุกขนาด และปริมาตรรูพรุนรวมมากที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 707 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก  $0.31 \text{ cm}^3/\text{g}$  ปริมาตรรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่เท่ากับ  $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$  และปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ  $0.53 \text{ cm}^3/\text{g}$  และเมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองที่แสดงในตารางที่ 4.7 สำหรับถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนีซซาร์ พบว่าอุณหภูมิการกระตุ้นส่งผลต่อถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนีซซาร์เช่นเดียวกัน โดยพบว่า CA950-90 มีพื้นที่ผิวจำเพาะปริมาตรรูพรุน และปริมาตรรูพรุนรวมมากที่สุด มีค่า 866 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก  $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$  รูพรุนขนาดกลางถึงขนาดใหญ่  $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$  และปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ  $0.46 \text{ cm}^3/\text{g}$  และเมื่อเปรียบเทียบทั้งพื้นที่ผิวจำเพาะและค่าปริมาตรรูพรุนขนาดต่างๆ พบว่า ถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์มีค่าน้อยกว่าถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนีซซาร์ ทั้งนี้เป็นผลมาจากขั้นตอนการเตรียมที่แตกต่างกัน โดยอุณหภูมิการเตรียมที่สูงของคาร์บอนีซซาร์ ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะเคมีที่มีมากกว่าส่งผลให้เกิด ตำแหน่งว่างไว้ สำหรับปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันได้มากกว่าทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาในขั้นตอนการกระตุ้นเพิ่มขึ้น เกิดการพัฒนารูพรุนขนาดต่างๆได้มากกว่า



ตารางที่ 4.6 สมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ที่สภาวะกระตุ้น เวลาในการกระตุ้นที่ 60 90 และ 120 นาที อุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นที่ 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส

Activation condition (Temp.-Time)	%Burn off %	%Yield %	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	$V_{mic}$ cm <sup>3</sup> /g	$V_{me+ma}$ cm <sup>3</sup> /g	$V_{tot}$ cm <sup>3</sup> /g	Average pore size nm
<b>850 C series</b>							
850-60	36.9	63.1	448	0.20(91%)	0.02(9%)	0.22	1.92
850-90	39.5	60.5	455	0.22(85%)	0.04(15%)	0.26	2.35
850-120	41.9	58.1	505	0.21(78%)	0.06(12%)	0.27	2.63
<b>900 C series</b>							
900-60	46.5	53.5	483	0.22(81%)	0.05(19%)	0.27	1.92
900-90	55.8	44.2	539	0.27(69%)	0.12(31%)	0.39	2.69
900-120	63.9	36.1	602	0.31 (78%)	0.09(12%)	0.40	2.45
<b>950 C series</b>							
950-60	52.2	41.5	526	0.26(81%)	0.06(19%)	0.32	2.14
950-90	72.1	27.9	652	0.28(66%)	0.14(34%)	0.42	2.50
950-120	79.7	20.3	707	0.31(60%)	0.21(40%)	0.53	2.85

เมื่อ  $S_{BET}$  คือ BET surface area ;  $V_{mic}$  คือ Micropore volume  $V_{me+ma}$  คือ Messopore and macropore volume ;  $V_{tot}$  คือ Total pore volume

ตารางที่ 4.7 สมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนซาร์ เวลากระตุ้นคงที่ 90 นาที และ ใช้ เวลากระตุ้น 850 900 950 องศาเซลเซียส

Activation condition (Temp.-Time)	%Total yield %	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	$V_{mic}$ cm <sup>3</sup> /g	$V_{me+ma}$ cm <sup>3</sup> /g	$V_{tot}$ cm <sup>3</sup> /g	Average pore size nm
850-90	57.4	732.541	0.30(97%)	0.01(3%)	0.3109	2.14
900-90	54.2	753.97	0.36(90%)	0.04(10%)	0.4027	2.28
950-90	48.7	866.439	0.40(87%)	0.06(13%)	0.4647	2.68

ในหัวข้อถัดไปจะตรวจสอบความว่องไวของไฮโดรซาร์และคาร์บอนซาร์ต่อปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ด้วย CO<sub>2</sub>

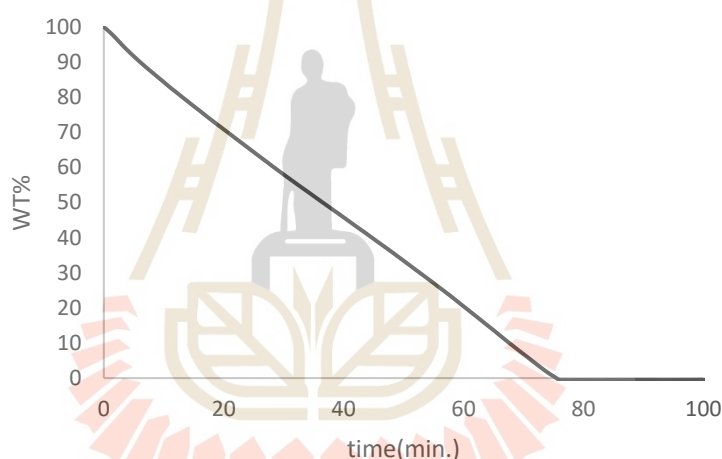
#### 4.4 ความว่องไวของไฮโดรคาร์บอน ต่อปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ด้วย CO<sub>2</sub>

จลนพลศาสตร์ของการพัฒนารูพรุนของถ่านหินในขั้นตอนการกระตุ้นด้วย CO<sub>2</sub> ขึ้นกับจำนวนของตำแหน่งว่องไวของปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันบนพื้นผิวของถ่านหิน เพื่อให้สามารถเปรียบเทียบอิทธิพลของสภาวะกระตุ้นที่มีต่อการพัฒนารูพรุน จะนิยามความว่องไวของปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ( $\alpha$ ) ว่าเป็นอัตราการเปลี่ยนแปลงสภาพเทียบกับเวลา (dx/dt) นั่นคือ

$$\alpha = dx/dt \quad (4.8)$$

$$\text{และ } x = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (4.9)$$

เมื่อ  $x$  คือเศษส่วนการเปลี่ยนแปลงสภาพ (fractional conversion)  $w_0$ ,  $w_t$  และ  $w_\infty$  คือน้ำหนักของคาร์บอนที่เวลาเริ่มต้น ( $t=0$ ) ที่เวลา  $t$  ใดๆ และ น้ำหนักสุดท้าย ( $t=\infty$ ) ซึ่งคือน้ำหนักของถ่านหินตามลำดับ โดยที่  $x$  คำนวณได้จากข้อมูล TGA ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.14

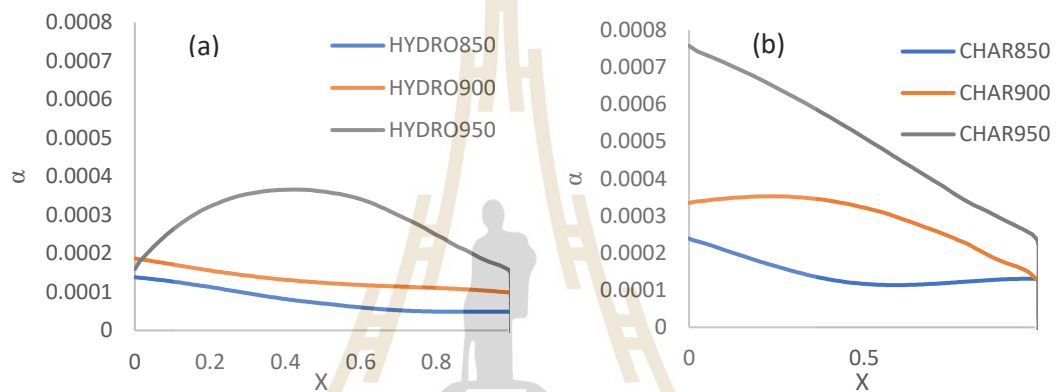


รูปที่ 4.14 ตัวอย่างข้อมูล TGA แสดงการลดลงของน้ำหนักไฮโดรคาร์บอน เมื่อทำปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันกับ CO<sub>2</sub> สำหรับไฮโดรคาร์บอนเตรียมที่ 250 °C เวลา 270 นาที อัตราส่วนชีวมวลเท่ากับ 0.5 และใช้อุณหภูมิแก๊สซิฟิเคชันที่ 950 °C

รูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความว่องไวของปฏิกิริยา ( $\alpha$ ) และการเปลี่ยนแปลงสภาพ ( $x$ ) ที่อุณหภูมิกระตุ้น 850, 900 และ 950 องศาเซลเซียส สำหรับไฮโดรคาร์บอน (รูปที่ 4.15(a)) และคาร์บอนไนซ์คาร์บอน (รูปที่ 4.15(b)) สำหรับไฮโดรคาร์บอน ที่อุณหภูมิ กระตุ้น 850 และ 900 องศาเซลเซียส ความว่องไวมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ อุณหภูมิกระตุ้น 950 °C การเปลี่ยนแปลงของ  $\alpha$  เทียบกับ  $x$  แสดงการเพิ่มขึ้นและลดลงโดยมีค่า  $\alpha$  สูงสุดที่ ค่า  $x$  ใกล้ 0.50 ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงของ  $\alpha$  สำหรับคาร์บอนไนซ์คาร์บอน แสดงการลดลงของค่า  $\alpha$  เทียบกับ  $x$  ที่เพิ่มขึ้น เมื่อคาร์บอนถูกกระตุ้นที่อุณหภูมิ

900 และ 950 องศาเซลเซียส แต่ที่อุณหภูมิกระตุ้นต่ำสุดที่ 850 องศาเซลเซียส ค่า  $\alpha$  ลดลงจนถึงค่า  $x$  เท่ากับ 0.5 และกลับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นที่  $x$  มากกว่า 0.5

จากผลของความว่องไวของถ่านชาร์ทั้ง 2 ชนิด ต่อปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ซึ่งนำไปสู่การพัฒนาารุพรุนของถ่านกัมมันต์ที่ได้พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าความว่องไว( $\alpha$ ) มีความซับซ้อน ซึ่งอนุมานว่าน่าจะเกี่ยวข้องกับบทบาทของตำแหน่งว่องไวต่อปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน บนพื้นผิวของถ่านชาร์ ซึ่งมีการกระจายตัวของตำแหน่งและระดับของพลังงานกระตุ้น ที่เปลี่ยนแปลงไปตามค่าของการเปลี่ยนสภาพที่เพิ่มขึ้น ในประเด็นนี้คงต้องมีการศึกษาเพิ่มเติม ต่อไป เพื่อให้สามารถเข้าใจปรากฏการณ์เหล่านี้ได้ชัดเจนยิ่งขึ้น



รูปที่ 4.15 ผลของเศษส่วนการเปลี่ยนสภาพ( $x$ )ที่มีต่อความว่องไวของปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันด้วย  $\text{CO}_2$  ( $dx/dt$ ) สำหรับ (a)ไฮโดรชาร์ และ(b)คาร์บอนชาร์ที่อุณหภูมิต่างๆ

ต่อไปจะทดสอบแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันด้วย  $\text{CO}_2$  ในขั้นตอนการกระตุ้นถ่านชาร์ โดยมีจุดมุ่งหมาย เพื่อหาแบบจำลองที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งนำไปสู่การทำนายจลนพลศาสตร์ของการปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันและความว่องไวของปฏิกิริยาเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

แบบจำลองที่นิยมใช้ในการอธิบายจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน มีอยู่สามแบบ ได้แก่

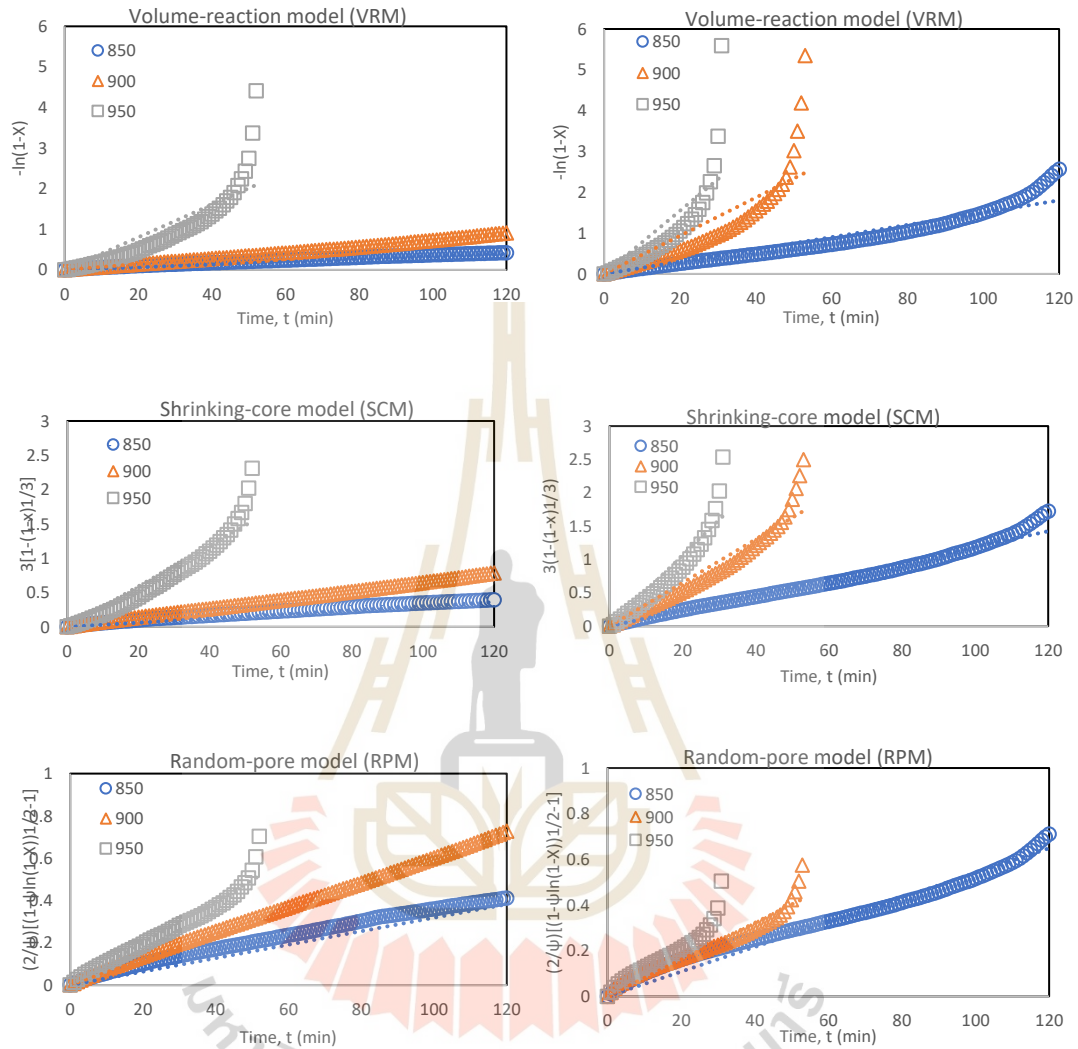
1. แบบจำลองเชิงปริมาตรของปฏิกิริยา (Volume-reaction model, VRM)
2. แบบจำลองการหดตัวแกนกลาง (Shrinking-core model, SCM)
3. แบบจำลองรูพรุนสุ่ม (Random-pore model, RPM)

รูปที่ 4.16 เป็นกราฟที่พล็อตในรูปแบบของสมการเชิงเส้นของแต่ละแบบจำลอง เทียบกับข้อมูลการทดลอง โดยรวมจะเห็นได้ว่าแบบจำลองทั้ง 3 แบบ อธิบายจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาสำหรับคาร์บอนชาร์ได้ดีกว่าไฮโดรชาร์

ตารางที่ 4.9 สรุปค่าคงที่ของแบบจำลอง เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย ( $R^2$ ) พบว่าแบบจำลอง RPM สามารถทำนายจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันได้ดีที่สุด ดังสมมติฐานของแบบจำลองว่ามีการเกิดและการซบเซาของพื้นผิวรูพรุนเมื่อเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ดังนั้นจะใช้ค่า  $\alpha$  ที่หาจากแบบจำลองนี้ไปเปรียบเทียบกับค่า  $\alpha$  ที่ได้จากการทดลองต่อไป จากผลในตารางที่ 4.9 ของทุกแบบจำลองและของชาร์ทั้ง 2 ชนิด พบว่าอุณหภูมิการกระตุ้นมีผลโดยตรงต่อค่าคงที่ของอัตราเร็ว เมื่ออุณหภูมิเพิ่ม ค่าคงที่ของแบบจำลองมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน การเพิ่มขึ้นของพลังงานโดยการเพิ่มอุณหภูมิ จะส่งผลให้ปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันเกิดได้เร็วขึ้นนั่นเอง

## CARBONIZED CHAR

## HYDROCHAR

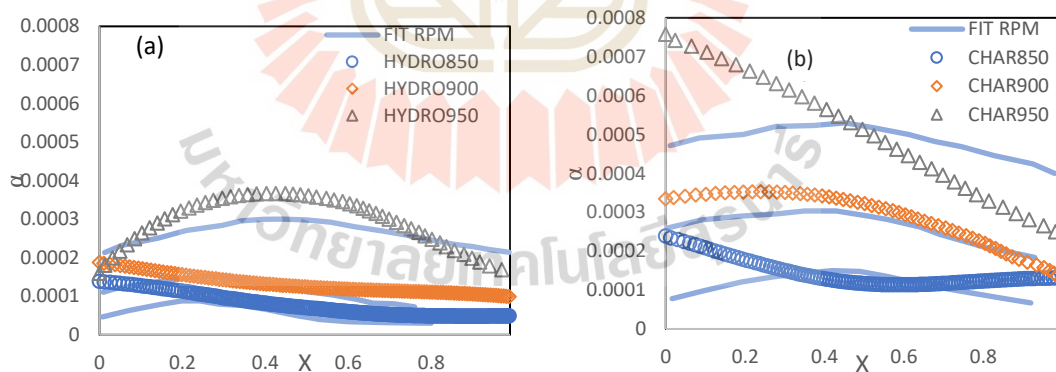


รูปที่ 4.16 การทดลองแบบจำลองแก๊สซิฟิเคชันด้วยข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ 4.9 ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันของไฮโดรคาร์และคาร์บอนไอซ์ซาร์จากกะลามะพร้าวที่อุณหภูมิการกระตุ้น 850 900 และ 950 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศของ CO<sub>2</sub>

	Temperature of Activation(°C)	VRM		SCM		RPM		
		k <sub>v</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>s</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>R</sub>	ψ	R <sup>2</sup>
Hydrochar	850	0.0033	0.9959	0.003	0.9925	0.0032	0.28	0.9947
	900	0.0073	0.9985	0.0065	0.9998	0.0061	1.4	0.9997
	950	0.0402	0.8749	0.0296	0.9625	0.0099	30	0.9874
Char	850	0.015	0.9686	0.0119	0.9919	0.0054	14.8	0.9932
	900	0.04567	0.8619	0.0326	0.969	0.008	58	0.9838
	950	0.0773	0.8051	0.0532	0.9514	0.0115	80	0.9762

รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบค่า  $\alpha$  ที่ได้จากการทดลองและที่คำนวณโดยใช้ แบบจำลองรูพรุนสุ่ม (RPM) สำหรับถ่านกัมมันต์จากไฮโดรคาร์และคาร์บอนไอซ์ซาร์ พบว่าแบบจำลอง RPM ยังมีข้อจำกัดในการทำนายความว่องไวของถ่านชาร์ทั้ง 2 ชนิด แต่มีแนวโน้มว่า แบบจำลองจะทำนายได้ดี ที่อุณหภูมิกระตุ้น 950 องศาเซลเซียส สำหรับไฮโดรคาร์ และที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส สำหรับคาร์บอนไอซ์ซาร์ การตกลงของ  $\alpha$  ที่ค่า  $x$  ประมาณ 0.50 สำหรับถ่านชาร์ทั้ง 2 ชนิด น่าจะเกิดจากการยุบรวมของรูพรุนขนาดเล็กทำให้พื้นที่ผิวมีค่าลดลง ส่งผลให้ความว่องไวของชาร์มีค่าลดลงตามไปด้วย



รูปที่ 4.17 กราฟเปรียบเทียบความว่องไวของไฮโดรชาร์(a)และคาร์บอนไอซ์ซาร์(b) ต่อปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันใน CO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิต่างๆ ระหว่างผลการทดลอง และที่ทำนายด้วยแบบจำลองรูพรุนสุ่ม (RPM)



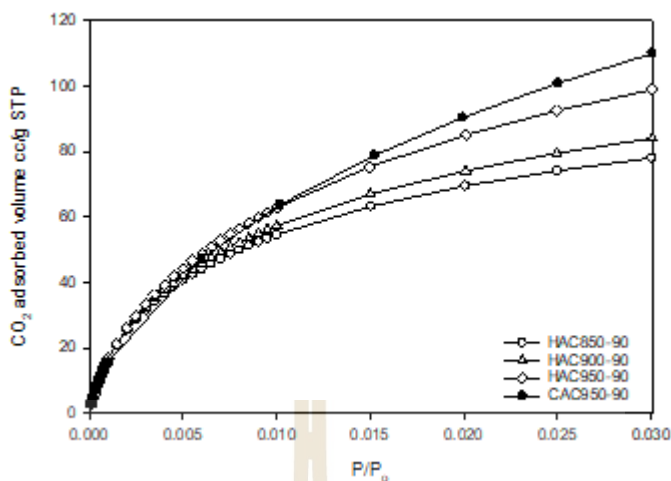
#### 4.5 สมดุลการดูดซับ CO<sub>2</sub> โดยถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ กระตุ้นที่อุณหภูมิ 850,900 และ 950 °C เวลากระตุ้น 90 นาที จำนวน 3 ตัวอย่าง ถูกนำไปทดสอบการดูดซับด้วย CO<sub>2</sub> ในช่วง 0-1 บรรยากาศ เพื่อศึกษา สมดุลการดูดซับ รูปที่ 4.18 แสดงผลของไอโซเทิร์ม CO<sub>2</sub> ที่วัดได้ที่อุณหภูมิ 0 °C โดยเปรียบเทียบกับ ถ่านกัมมันต์ ที่เตรียมจากคาร์บอนไอโซซาร์จำนวน 1 ตัวอย่าง กระตุ้นที่ 950 °C นาน 90 นาที ไอโซเทิร์มที่ได้มีลักษณะคล้ายกับไอโซเทิร์ม Type II ในช่วงต้น ซึ่งเป็นการดูดซับโมเลกุลของ CO<sub>2</sub> ในรูพรุนขนาดเล็ก จะเห็นว่าสำหรับถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์มีแนวโน้มว่าที่ความดันใดๆ ปริมาณการดูดซับ CO<sub>2</sub> จะเพิ่มตามอุณหภูมิกระตุ้น เนื่องจากถ่านกัมมันต์ที่ได้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น และที่สภาวะกระตุ้นเดียวกันปริมาณการดูดซับ CO<sub>2</sub> ของถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนไอโซซาร์มีค่ามากกว่าของถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ เพราะมีสมบัติความพรุนที่มากกว่า เนื่องจากคาร์บอนไอโซซาร์ถูกเตรียมที่อุณหภูมิสูงกว่าทำให้เกิดการแตกหักของพันธะเคมีมากกว่า ส่งผลให้มีจำนวนความว่างไว้สำหรับขั้นตอนการกระตุ้นที่มากกว่า ทำให้เกิดการพัฒนารูพรุน เช่น พื้นที่ผิว และปริมาตรรูพรุนที่มากกว่าตามไปด้วย

ตารางที่ 4.10 แสดงพื้นที่ผิวที่คำนวณจากไอโซเทิร์มของ CO<sub>2</sub> พบว่าได้ค่าพื้นที่ผิวในช่วง 369-525 m<sup>2</sup>/g สำหรับถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ และพื้นที่ผิวมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิ กระตุ้น สำหรับถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนไอโซซาร์ที่สภาวะกระตุ้น 950 °C และ 90 นาที พบว่าค่าพื้นที่ผิวที่สูงกว่า เท่ากับ 682 m<sup>2</sup>/g

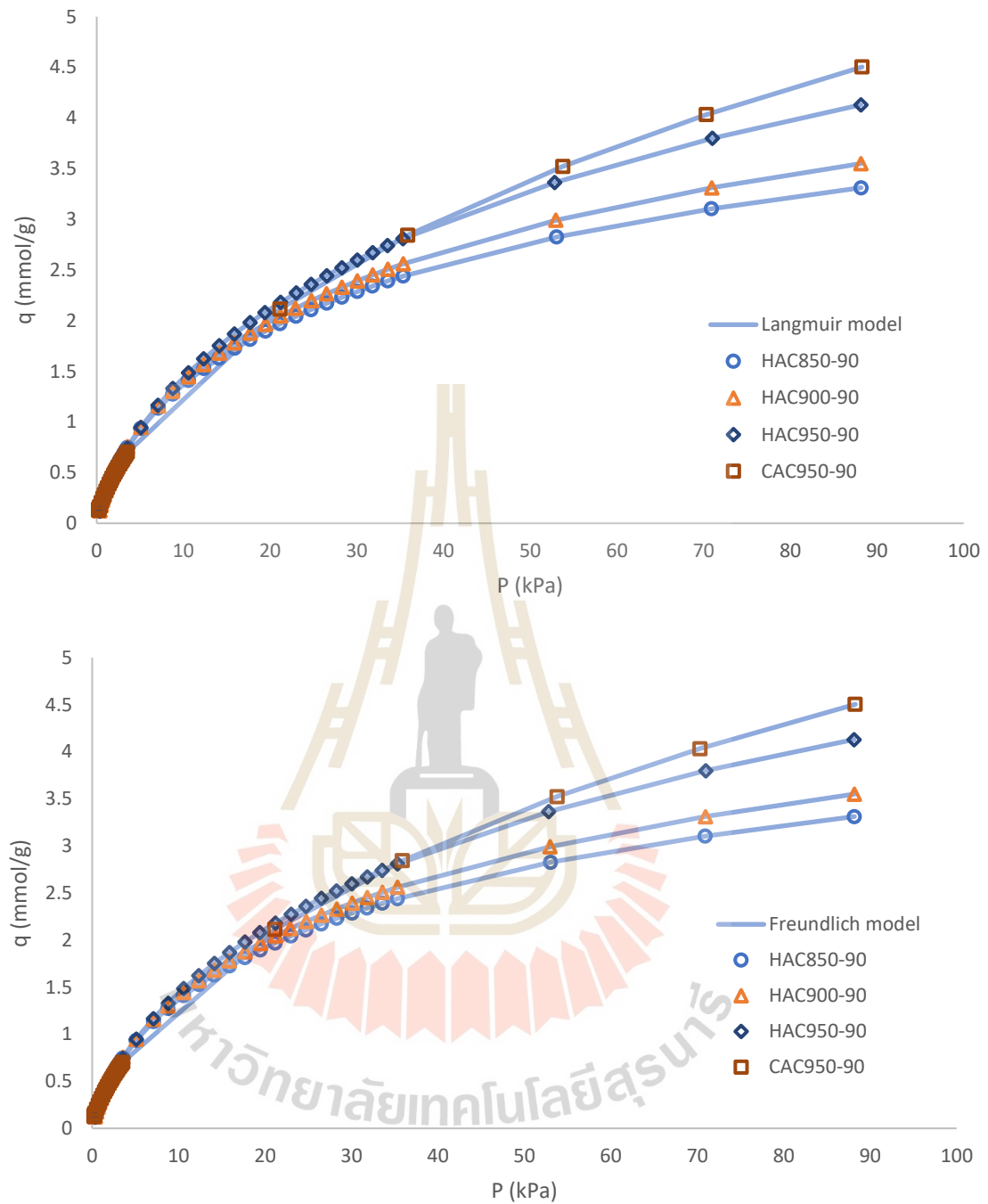
**ตารางที่ 4.10** พื้นที่ผิวจำเพาะของไฮโดรซาร์และคาร์บอนไอโซซาร์คำนวณจากข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับ CO<sub>2</sub> ที่ 0 °C และความดันสูงสุดหนึ่งบรรยากาศ

HYDROCHAR	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
850-90	369
900-90	402
950-90	525
CHAR	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
950-90	682



รูปที่ 4.18 ไอโซเทิร์มการดูดซับ CO<sub>2</sub> ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรชาร์และคาร์บอนไนซ์ชาร์ ที่อุณหภูมิ 0 °C

รูปที่ 4.19 เปรียบเทียบไอโซเทิร์มจากการทดลองและที่คำนวณจากแบบจำลองของแลงมัวร์ (Langmuir) และฟรอนด์ลิช (Freundlich) ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรชาร์และคาร์บอนไนซ์ชาร์ และตารางที่ 4.11 สรุปค่าคงที่ของสมการ เมื่อพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (Regression coefficient,  $R^2$ ) และจากรูป 4.19 พบว่าการดูดซับ CO<sub>2</sub> ในช่วงความดัน 0-100 kPa แบบจำลองทั้งสองแบบสามารถอธิบายข้อมูลของไอโซเทิร์มการดูดซับ CO<sub>2</sub> ได้ค่อนข้างดี โดยสมการฟรอนด์ลิชสามารถอธิบายสมดุลการดูดซับได้ดีกว่าสมการของแลงมัวร์ ค่าคงที่  $n_F$  ซึ่งบ่งชี้ถึงความไม่สม่ำเสมอของพื้นที่ผิวในแง่ของพลังงานการดูดซับ มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก เมื่อเทียบกับสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เพิ่มขึ้น (สมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์แสดงในตารางที่ 4.6 และ 4.7) ลำดับของค่า  $n_F$  จากน้อยไปมากเป็นดังนี้ HAC850-90 < HAC900-90 < HAC950-90 < CAC950-90 อย่างไรก็ตาม ค่าคงที่ของสมการการดูดซับ แลงมัวร์ ทั้ง  $q_m$  (ค่าการดูดซับขั้นเดียวสูงสุด) และ  $K_L$  (ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ) มีแนวโน้มเพิ่มตามสมบัติรูพรุนที่เพิ่มขึ้น อีกทั้งยังชี้ว่าการดูดซับบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์เป็นแบบชั้นเดียว และการดูดซับเกิดขึ้นบนพื้นผิวดูดซับที่ไม่คงที่ (heterogeneous surface) (ดูตารางที่ 4.6 และ 4.7 สำหรับพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของถ่านกัมมันต์ตัวอย่าง) ดังนั้นถ้าสามารถเตรียมถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูงก็จะช่วยเพิ่มความจุการดูดซับของ CO<sub>2</sub> ได้ อย่างไรก็ตามปริมาตรรูพรุนเฉลี่ยก็เป็นตัวแปรที่สำคัญเช่นเดียวกันที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ CO<sub>2</sub> ซึ่งทำได้โดยการเพิ่มปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (An et al., 2010)



รูปที่ 4.19 ผลการเปรียบเทียบ ไอโซเทิร์มการดูดซับ  $\text{CO}_2$  ระหว่างการทดลองและที่ทำนายจากสมการแลงมัวร์ (a) และสมการฟรุนด์ลิช (b) ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์และคาร์บอนไนซ์ซาร์

ตารางที่ 4.11 ค่าคงที่ของสมการแลงมัวร์และสมการฟรุนด์ลิชสำหรับการทำนายสมดุลการดูดซับ CO<sub>2</sub> โดยถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์และคาร์บอนโซซาร์

Sample	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	q <sub>m</sub> (mmol/g)	K <sub>L</sub> (mmol/g)	R <sup>2</sup>	n <sub>F</sub>	K <sub>F</sub> (mmol/g)	R <sup>2</sup>
HAC850-90	3.3119	3.6717	0.9901	1.70	0.3144	0.9903
HAC900-90	3.5504	3.7681	0.9877	1.66	0.3127	0.9916
HAC950-90	4.1302	4.4790	0.9821	1.59	0.3051	0.9945
CAC950-90	4.5038	4.8078	0.9707	1.65	0.3140	0.9997

#### 4.6 จลนพลศาสตร์การดูดซับ CO<sub>2</sub>

รูปที่ 4.20 แสดงตัวอย่างข้อมูลจลนพลศาสตร์ การดูดซับ CO<sub>2</sub> ที่ความดันค่าต่างๆ ซึ่งแสดงการเพิ่มขึ้นของปริมาณ การดูดซับ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น และเข้าสู่ค่าคงที่ ที่สภาวะสมดุลสุดท้าย และยังแสดงว่าความดันที่มากขึ้น ส่งผลให้ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นด้วย เพื่อให้สามารถอธิบายจลนพลศาสตร์การดูดซับ จึงได้นำแบบจำลอง จลนพลศาสตร์ที่นิยมใช้มาทดสอบกับข้อมูลการทดลองได้แก่

1. แบบจำลองอันดับที่หนึ่งเทียม (Pseudo-first order model) (Ho et al., 1998)

ใช้สมมติฐานว่าอัตราการดูดซับแปรผันตามปริมาณการดูดซับ ณ เวลาใดๆ จนเต็มพื้นผิวตัวดูดซับซึ่งมีรูปแบบของสมการดังนี้

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.10)$$

$$\text{และ } q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4.11)$$

2. แบบจำลองอันดับสองเทียม (Pseudo-second order model) (Ho et al., 1999)

มีพื้นฐานที่พัฒนามากจากแบบจำลองการดูดซับระหว่างอออนโลหะขั้วสอง (divalent metal ion) และหมู่ฟังก์ชันโพลาร์บนถ่านหินพีท เช่น หมู่อัลดีไฮด์ หมู่คีโตน และหมู่ฟีนอลิก เป็นต้น

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.12)$$

$$\text{และ } q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4.13)$$

3. แบบจำลองการแพร่ในรูพรุน (Pore-diffusion model) (Do, 1998)

แบบจำลองนี้พัฒนาจากการเขียนสมดุลมวลสำหรับการแพร่ของโมเลกุลตัวถูกดูดซับ โดยกลไกการแพร่ ประกอบด้วย การแพร่ในช่องว่าง และการแพร่บนพื้นผิว โดยใช้สัมประสิทธิ์การแพร่เชิงประสิทธิผล ซึ่งเป็นค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เฉลี่ยในการระบุจลนพลศาสตร์การแพร่ในรูพรุน

$$q_t = q_e \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_e t}{R_p^2}\right)\right) \quad (4.14)$$

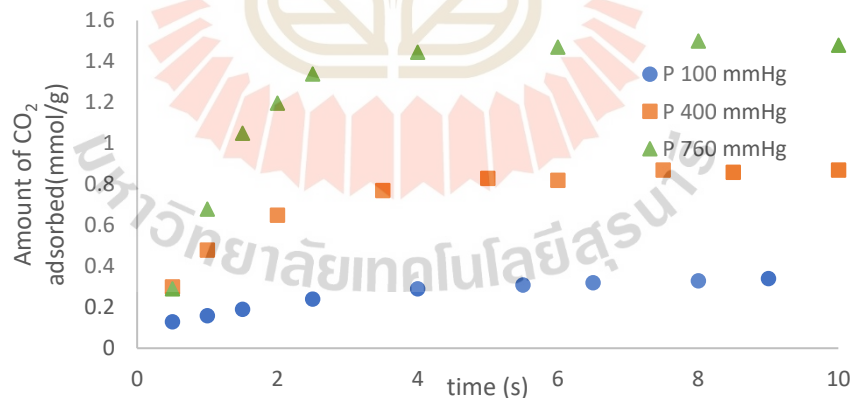
โดยที่  $q_e, q_t$  คือ ปริมาณการดูดซับ  $\text{CO}_2$  ที่สมดุล และที่  
เวลาใดๆ ตามลำดับ

$k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  ( $\text{g}/\text{mmol}\cdot\text{min}$ ) คือ ค่าคงที่ของสมการแบบจำลอง อันดับหนึ่ง  
เทียมและอันดับสองเทียม ตามลำดับ

$D_e$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) คือ สัมประสิทธิ์การแพร่เฉลี่ยในรูพรุน

$R_p$  คือ รัศมีของอนุภาคถ่านกัมมันต์

ตารางที่ 4.12 แสดงค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับ  $\text{CO}_2$  โดยถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ และคาร์บอนซาร์ จากการพิจารณาค่า  $R^2$  โดยรวมแบบจำลองอันดับสองเทียมสามารถอธิบาย จลนพลศาสตร์การดูดซับ  $\text{CO}_2$  ได้ดีที่สุด สำหรับถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ ค่า  $k_1$  และค่า  $k_2$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามสมบัติรูพรุนที่เพิ่มขึ้น นั่นคือ  $\text{HAC850-90} < \text{HAC900-90} < \text{HAC950-90}$  รวมถึงการเพิ่มความดันสำหรับการดูดซับ จะทำให้ค่า  $k_1$  และ  $k_2$  เพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากการที่เพิ่มของแรงดันสำหรับการแพร่ของ  $\text{CO}_2$  ภายในรูพรุน เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง ถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์ และคาร์บอนซาร์เตรียมที่สภาวะเดียวกัน (900 องศาเซลเซียส, 90 นาที) พบว่า  $k_1$  และ  $k_2$  ของถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนซาร์มีค่ามากกว่า ของถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์เท่ากับ 52% และ 84% ตามลำดับ ทั้งนี้เป็นผลมาจากถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนซาร์มีค่าสมบัติความพรุนที่สูงกว่าของถ่านกัมมันต์จากไฮโดรซาร์



รูปที่ 4.20 ตัวอย่างข้อมูลการเพิ่มขึ้นของปริมาณการดูดซับ  $\text{CO}_2$  เทียบกับเวลา (ข้อมูลจลนพลศาสตร์) ของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ (สภาวะการสังเคราะห์กระตุ้นด้วย  $\text{CO}_2$  ที่ 950 องศาเซลเซียส)

ตารางที่ 4.12 ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์ การดูดซับ CO<sub>2</sub>

P = 100 mmHg

Sample	Exp.	Pseudo-first order				Pseudo-second order			Pore diffusion		
	Q <sub>e,exp</sub>	Q <sub>e,cal</sub>	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e,cal</sub>	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e,cal</sub>	D <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>	
	(mmol/g)	(mmol/g)	(min <sup>-1</sup> )		(mmol/g)	(g/mmol.min)		(mmol/g)	(cm <sup>2</sup> /s)		
HAC850-90	0.1840	0.1527	4.18E-04	0.8595	0.1840	0.3710	0.9925	0.1679	4.68E-04	0.9008	
HAC900-90	0.2879	0.2084	4.63E-04	0.8858	0.3006	0.8426	0.9869	0.2678	5.48E-04	0.8420	
HAC950-90	0.3329	0.3309	6.27E-04	0.8509	0.3330	1.8642	0.9976	0.3280	5.64E-04	0.8130	
CAC900-90	0.3414	0.3359	7.02E-04	0.8354	0.3419	1.5429	0.9949	0.3416	5.23E-04	0.8632	

P = 400 mmHg

Sample	Exp.	Pseudo-first order				Pseudo-second order			Pore diffusion		
	Q <sub>e,exp</sub>	Q <sub>e,cal</sub>	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e,cal</sub>	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e,cal</sub>	D <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>	
	(mmol/g)	(mmol/g)	(min <sup>-1</sup> )		(mmol/g)	(g/mmol.min)		(mmol/g)	(cm <sup>2</sup> /s)		
HAC850-90	0.6272	0.6271	9.82E-04	0.9829	0.6272	0.6194	0.9935	0.6178	5.78E-04	0.8053	
HAC900-90	0.8490	0.8470	1.22E-03	0.9847	0.8491	0.9364	0.9956	0.8491	5.97E-04	0.8033	
HAC950-90	0.8765	0.8608	2.82E-03	0.8773	0.8778	2.4609	0.9987	0.8740	6.12E-04	0.8334	
CAC900-90	0.9550	0.9363	1.64E-03	0.8930	0.9565	2.2298	0.9958	0.9557	6.03E-04	0.8414	



ตารางที่ 4.12 ค่าคงที่ของแบบจำลองจลนพลศาสตร์ การดูดซับ CO<sub>2</sub> (ต่อ)

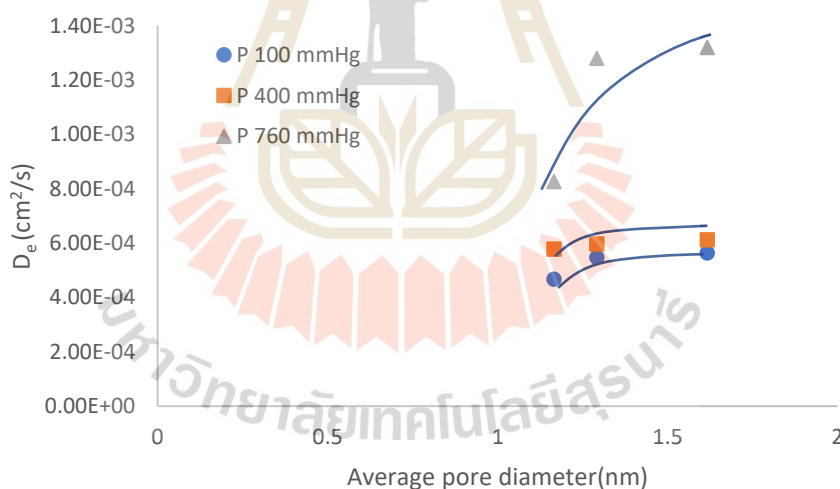
P = 760 mmHg

Sample	Exp.	Pseudo-first order			Pseudo-second order			Pore diffusion		
	Q <sub>e,exp</sub>	Q <sub>e,cal</sub>	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e,cal</sub>	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e,cal</sub>	D <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>
	(mmol/g)	(mmol/g)	(min <sup>-1</sup> )		(mmol/g)	(g/mmol.min)		(mmol/g)	(cm <sup>2</sup> /s)	
HAC850-90	1.2319	1.2290	1.65E-03	0.9983	1.2316	0.7849	0.9923	1.2305	8.27E-04	0.7737
HAC900-90	1.3676	1.3672	1.81E-03	0.9897	1.3676	1.2286	0.9948	1.3560	1.28E-03	0.7755
HAC950-90	1.4737	1.4689	3.28E-03	0.9512	1.4740	2.7793	0.9967	1.4726	1.32E-03	0.7982
CAC900-90	1.5803	1.5753	2.30E-03	0.9522	1.5806	2.3243	0.9932	1.5784	1.31E-03	0.7909

ตารางที่ 4.13 แสดงค่า สัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผลของ CO<sub>2</sub> (D<sub>e</sub>) ภายในรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ ซึ่งพบว่ามีค่าอยู่ในช่วง  $4.68 \times 10^{-4}$  -  $1.32 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/g ขึ้นกับ ชนิดของ ถ่านกัมมันต์และความดันของการดูดซับ โดย D<sub>e</sub> จะมีค่าเพิ่มตามสมบัติรูพรุนและความดันที่เพิ่มขึ้น รูปที่ 4.21 แสดงอิทธิพลของขนาดรูพรุนเฉลี่ยที่มีต่อค่า D<sub>e</sub> จะเห็นได้ว่า D<sub>e</sub> จะเพิ่มตามขนาดรูพรุนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก เมื่อรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น ความต้านทานในการแพร่ของ CO<sub>2</sub> ภายในรูพรุนที่มีความแคบจะลดลง ทำให้ อัตราการแพร่ของ CO<sub>2</sub> มากขึ้นนั่นเอง

**ตารางที่ 4.13** ผลของขนาดรูพรุนเฉลี่ยของถ่านกัมมันต์(ที่เตรียมจากไฮโดรซาร์ และคาร์บอนซาร์) ต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผลของ CO<sub>2</sub> ในรูพรุนของถ่านกัมมันต์

Sample	Average pore dia. (nm)	D <sub>e</sub> at 100 mmHg (cm <sup>2</sup> /s)	D <sub>e</sub> at 400 mmHg (cm <sup>2</sup> /s)	D <sub>e</sub> at 760 mmHg (cm <sup>2</sup> /s)
HAC850-90	1.1654	4.68E-04	5.78E-04	8.27E-04
HAC900-90	1.2922	5.48E-04	5.97E-04	1.28E-03
HAC950-90	1.6168	5.64E-04	6.12E-04	1.32E-03
CAC900-90	0.9983	5.23E-04	6.03E-04	1.31E-03



**รูปที่ 4.21** ผลของขนาดรูพรุนเฉลี่ยต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ประสิทธิผลของ CO<sub>2</sub> ในรูพรุนของถ่านกัมมันต์ จากไฮโดรซาร์ ที่อุณหภูมิ 0 °C

## เอกสารอ้างอิง

- Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., & Olazar, M. (2012). Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis. *Fuel*, *95*, 305-311.
- An, J., & Rosi, N. L. (2010). Tuning MOF CO<sub>2</sub> adsorption properties via cation exchange. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(16), 5578-5579.
- Antal, M. J. (1983). Biomass pyrolysis: a review of the literature part 1—carbohydrate pyrolysis. *Advances in solar energy*, 61-111.
- Becidan, M., Várhegyi, G., Hustad, J. E., & Skreiberg, Ø. (2007). Thermal decomposition of biomass wastes. A kinetic study. *Industrial & engineering chemistry research*, *46*(8), 2428-2437.
- Demiral, H., Demiral, İ., Karabacakoğlu, B., & Tümsük, F. (2011). Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. *Chemical Engineering Research and Design*, *89*(2), 206-213.
- Do, D. D. (1998). *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics (with cd containing computer MATLAB programs)* (Vol. 2): World Scientific.
- Fan, F., Zheng, Y., Huang, Y., Lu, Y., Wang, Z., Chen, B., & Zheng, Z. (2017). Preparation and characterization of biochars from waste *Camellia oleifera* shells by different thermochemical processes. *Energy & Fuels*, *31*(8), 8146-8151.
- Guo, J., & Lua, A. C. (2001). Kinetic study on pyrolytic process of oil-palm solid waste using two-step consecutive reaction model. *Biomass and Bioenergy*, *20*(3), 223-233.
- Ho, Y.-S., & McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, *76*(2), 183-191.
- Ho, Y.-S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, *34*(5), 451-465.
- Hu, S., Jess, A., & Xu, M. (2007). Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models. *Fuel*, *86*(17-18), 2778-2788.
- Huff, M. D., Kumar, S., & Lee, J. W. (2014). Comparative analysis of pinewood, peanut shell, and bamboo biomass derived biochars produced via hydrothermal conversion and pyrolysis. *Journal of Environmental Management*, *146*, 303-308.

- Iloabachie, I., Okpe, B., Nnamani, T., & Chime, A. (2018). The effect of carbonization temperatures on proximate analysis of coconut shell. *Chem Anal*, 78(16.21), 2-4.
- Katesa, J. (2013). *EFFECTS OF CARBONIZATION TEMPERATURE ON PROPERTIES OF CHAR AND ACTIVATED CARBON FROM COCONUT SHELL*. Suranaree University of Technology,
- Mozammel, H. M., Masahiro, O., & Bhattacharya, S. (2002). Activated charcoal from coconut shell using ZnCl<sub>2</sub> activation. *Biomass and Bioenergy*, 22(5), 397-400.
- Nyakuma, B. B. (2019). Physicochemical, Geomineralogical, and Evolved Gas Analyses of Newly Discovered Nigerian Lignite Coals. *Coke and Chemistry*, 62(9), 394-401.
- Phothong, K., Tangsathikulchai, C., & Lawtae, P. (2021). The Analysis of Pore Development and Formation of Surface Functional Groups in Bamboo-Based Activated Carbon during CO<sub>2</sub> Activation. *Molecules*, 26(18), 5641.
- Sermyagina, E., Saari, J., Kaikko, J., & Vakkilainen, E. (2015). Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 551-556.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- Volpe, R., Volpe, M., Fiori, L., & Messineo, A. (2016). Upgrading of olive tree trimmings residue as biofuel by hydrothermal carbonization and torrefaction: a comparative study. *Chemical Engineering Transactions*.
- Weerachanchai, P. (2009). *Studies of biomass pyrolysis and gasification for fuel production*. Suranaree University of Technology,
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.

## บทที่ 5

### บทสรุปและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการเตรียมและวัดสมบัติของถ่านชาร์จากกะลามะพร้าวโดยใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชัน (Hydrothermal Carbonization, HTC) ซึ่งเป็นกระบวนการสลายชีวมวลในวัฏภาคน้ำภายใต้ความดัน เพื่อเพิ่มมูลค่าและการใช้ประโยชน์ของไฮโดรชาร์ได้นำไฮโดรชาร์ที่เตรียมได้ไปเตรียมเป็นถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีกระตุ้นทางกายภาพในบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และนำถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ได้ไปศึกษา สมดุลและจลนพลศาสตร์การดูดซับ  $\text{CO}_2$  เพื่อประเมินศักยภาพในการนำถ่านกัมมันต์ไปใช้เป็นตัวดูดซับ  $\text{CO}_2$  เพื่อช่วยบรรเทาปัญหาโลกร้อนอีกทางหนึ่ง จากผลของการศึกษาในงานวิจัยนี้ สามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. จากการวัดสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกะลามะพร้าว พบว่าตัวอย่างกะลามะพร้าว มีเปอร์เซ็นต์คาร์บอนคงที่ค่อนข้างสูง มีค่า 20.81 เปอร์เซ็นต์ ที่เหลือส่วนใหญ่เป็นสารระเหย และมีองค์ประกอบเถ้าเป็นส่วนน้อย มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 2.03 nm ค่าความร้อน 19.12 MJ/kg และ ความหนาแน่น 1.36  $\text{g/cm}^3$  สำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบแบบแยกธาตุพบว่า มีคาร์บอน(49.75%)และออกซิเจน(44.35%)เป็นองค์ประกอบหลักในกะลามะพร้าว

2. สมบัติของไฮโดรชาร์ที่เตรียมจากคาร์บอนละลายผลผลิต พบว่า เมื่ออุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอลคาร์บอนเซชันเพิ่มขึ้น ร้อยละน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ไฮโดรชาร์ที่ได้มีค่าลดลง เนื่องจากเกิดการสลายตัวขององค์ประกอบชีวมวลโดยความร้อนและปฏิกิริยาเคมีในปริมาณมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น สำหรับค่าความพรุนของไฮโดรชาร์ คำนวณจากไอโซเทิร์มการดูดซับ  $\text{CO}_2$  พบว่าไฮโดรชาร์ที่เตรียมจาก HTC มีสมบัติความพรุนน้อย และเมื่อทำการเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิคาร์บอนเซชัน พบว่าทั้งพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในช่วงอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจาก 150 เป็น 250 องศาเซลเซียส พบการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนคิดเป็น 16.7 และ 32.6% ตามลำดับ

3. การวิเคราะห์สมบัติไฮโดรคาร์โดยใช้ เทคนิค RSM และออกแบบการทดลองด้วยวิธี CCD ได้ชุดข้อมูลมา 16 การทดลอง พบว่าการใช้สมการพหุนามลำดับสองแบบไม่เชิงเส้นในการทำ สหสัมพันธ์ข้อมูลของร้อยละผลผลิต ค่าความร้อน และร้อยละคาร์บอนคงที่ สำหรับไฮโดรคาร์ ได้ผล ค่อนข้างดี จากนั้นนำสมการที่ได้นำมาหาค่าที่เหมาะสมของสมการพหุนามลำดับสอง พบว่า ค่าที่ ร้อยละผลผลิต สูงสุด เท่ากับ 75.98 ร้อยละคาร์บอนคงที่สูงสุด เท่ากับ 35.46 และค่าความร้อน สูงสุด เท่ากับ 36.67 MJ/kg ซึ่งสังเกตได้จากการพล็อตกราฟ 3 แกน แสดงพื้นที่ผิวการเปลี่ยนแปลง ของสมบัติไฮโดรคาร์เทียบกับสถานะการทดลอง

4. เมื่อเปรียบเทียบผลของไอโซเทิร์มการดูดซับ  $N_2$  ของทั้งถ่านกัมมันต์ไฮโดรคาร์และคาร์ บอนแอคทีฟพบว่าที่อุณหภูมิคาร์บอนเซชันเดียวกัน ผลของเวลาคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้ ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้น และที่เวลาเดียวกันผลของอุณหภูมิคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณการ ดูดซับเพิ่มขึ้นด้วย

5. สำหรับสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิด พบว่าที่อุณหภูมิการกระตุ้น เท่ากัน เมื่อเวลากระตุ้นเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง และ ปริมาตร รูพรุนรวม มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเปรียบเทียบผลของถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิกระตุ้นและเวลา กระตุ้นเท่ากัน ถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนแอคทีฟ มีค่าสมบัติความพรุนสูงกว่าของถ่านกัมมันต์จาก ไฮโดรคาร์

6. สำหรับผลของความว่องไวของถ่านชาร์ตต่อปฏิกิริยาแก๊สซีพีเคชันใน  $CO_2$  พบว่า แบบจำลอง RPM สามารถทำนายจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแก๊สซีพีเคชันได้ดีที่สุด และเมื่อนำ ผลของRPMมาทำนายค่าความว่องไวของปฏิกิริยาแก๊สซีพีเคชัน พบว่า RPM ทำนายค่าความว่องไว ของปฏิกิริยาได้ดีที่ อุณหภูมิกระตุ้น 950 องศาเซลเซียส สำหรับถ่านกัมมันต์จากไฮโดรคาร์ และ ทำนายได้ดีที่อุณหภูมิกระตุ้น 900 องศาเซลเซียส สำหรับถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนแอคทีฟ

7. สำหรับสมการการดูดซับด้วย  $CO_2$  เมื่อเปรียบเทียบไอโซเทิร์มกับแบบจำลอง พบว่า สมการพหุนามสามารถอธิบายสมการการดูดซับได้ดีกว่าสมการของแลงมัวร์

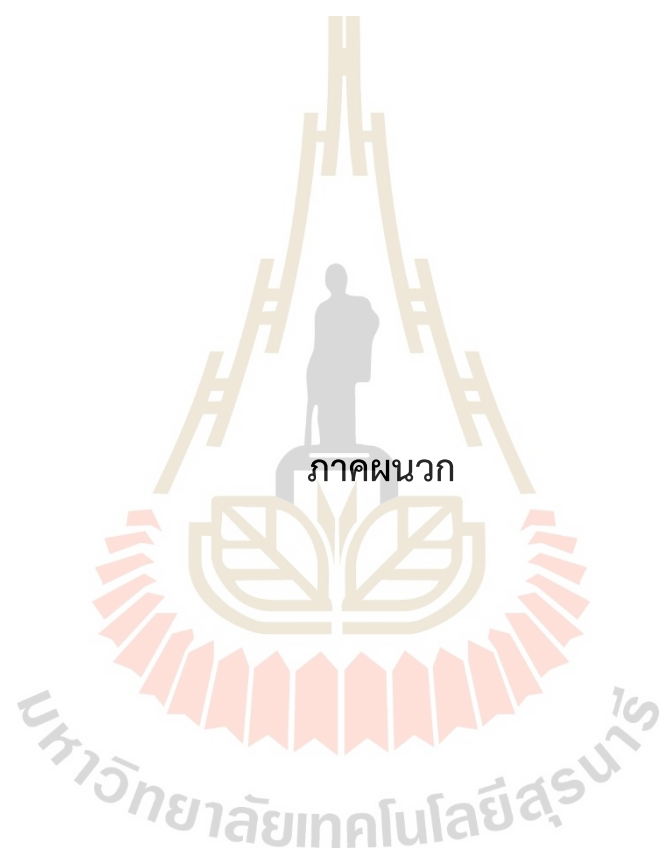
8. จลนพลศาสตร์การดูดซับ  $CO_2$  พบว่าแบบจำลองอันดับสองเทียมสามารถอธิบาย จลนพลศาสตร์การดูดซับ  $CO_2$  ได้ดีที่สุด เนื่องจากค่า  $R^2$  มีค่าเข้าใกล้ 1 สำหรับถ่านกัมมันต์จาก ไฮโดรคาร์ ค่า  $k_1$  ของแบบจำลองเทียมอันดับหนึ่งและค่า  $k_2$  ของแบบจำลองเทียมอันดับสองและค่า สัมประสิทธิ์การแพร่ในรูพรุน( $D_e$ ) ของแบบจำลองการแพร่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามสมบัติรูพรุนที่ เพิ่มขึ้น นั่นคือ  $HAC850-90 < HAC900-90 < HAC950-90$  เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง ถ่านกัมมันต์ จากไฮโดรคาร์ และคาร์บอนแอคทีฟที่สภาวะเดียวกัน (900 องศาเซลเซียส, 90 นาที) พบว่า  $k_1$



และ  $k_2$  ของถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนไอโซโทปคาร์บอน-13 มีค่ามากกว่า ของถ่านกัมมันต์จากไฮโดรคาร์คิดเป็น 52% และ 84% ตามลำดับ และ  $D_e$  มีค่าอยู่ในช่วง  $4.68 \times 10^{-4}$ - $5.64 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s สำหรับถ่านกัมมันต์จากไฮโดรคาร์

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการปรับปรุงการสังเคราะห์ถ่านไฮโดรคาร์จากกะลามะพร้าว เพื่อให้ได้ปริมาณและค่าคาร์บอนคงที่เพิ่มมากขึ้น
2. ควรศึกษาการการสังเคราะห์ไฮโดรคาร์ ในเตาปฏิกรณ์ที่ใหญ่ขึ้น เพื่ออาจจะเป็นทางเลือกในการผลิตในอุตสาหกรรม
3. จากงานวิจัยนี้ไปแบบจำลองของกระบวนการเกิดไฮโดรคาร์ ซึ่งอาจจะสามารถนำไปต่อยอดจากการออกแบบสมการโดยใช้วิธีการวิเคราะห์เชิงพื้นที่ผิว(RSM)โดยการเพื่อตัวแปรทดลองรวมไปถึงจำนวนตัวอย่างที่เพิ่มขึ้น จะเกิดการพัฒนากลยุทธ์ของทั้งร้อยละผลผลิต ค่าความร้อน และค่าคาร์บอนคงที่ให้แม่นยำมากยิ่งขึ้น
4. เพิ่มการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ของระบบดูดซับ CO<sub>2</sub> เช่น ผลของสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์และผลของอุณหภูมิการดูดซับ เป็นต้น





ภาคผนวก ก.

ตัวอย่างตารางการคำนวณค่า P-value โดย ANOVA in EXCEL

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

การวิเคราะห์ค่าเชิงถดถอยด้วยพหุนามลำดับ 2 โดยใช้โปรแกรม ANOVA

$$\text{จากสมการ : } Y = 157.3667 - 0.73841x_1 + 0.361669x_2 - 122.521x_3 - 0.00033x_1x_2 - 0.25982x_1x_3 - 0.1138x_2x_3 + 0.00112x_1^2 - 0.00086x_2^2 + 260.2342x_3^2$$

**ตารางที่ 1ก** ผลจาก data analysis in excel ของตัวอย่างการคำนวณ  
ค่าร้อยละผลผลิตไฮโดรซาร์

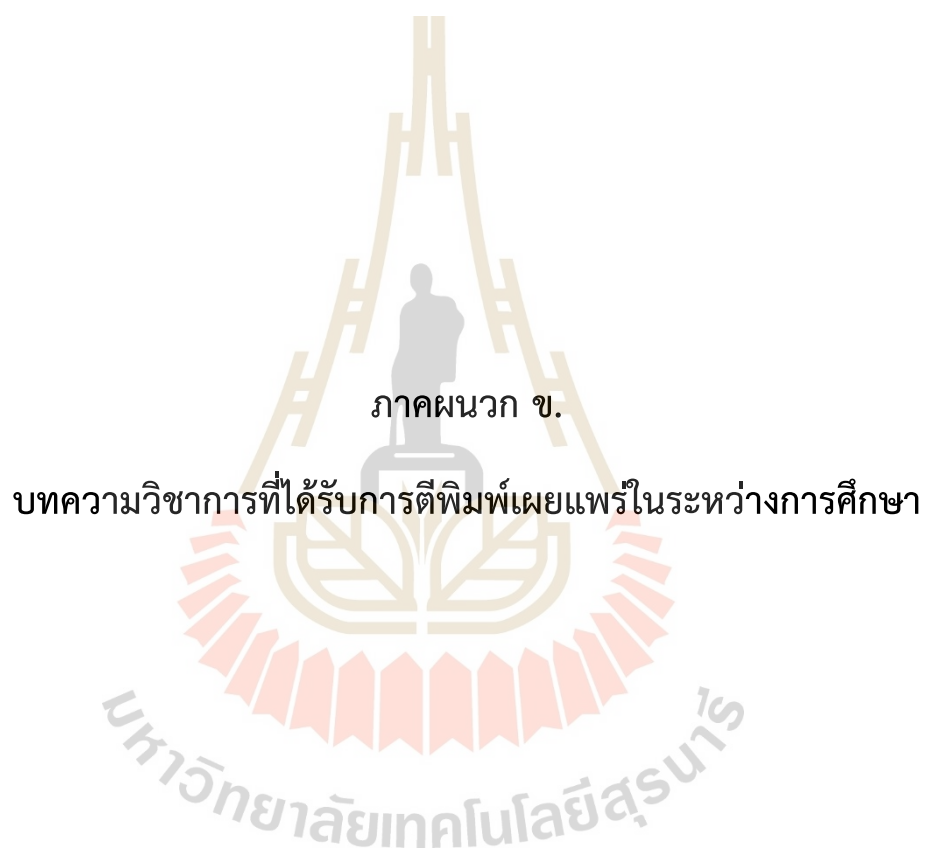
	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>
Intercept	157.3667	77.9032	2.020029	0.089897
X Variable 1	-0.73841	0.640257	-1.1533	0.292651
X Variable 2	0.361669	0.247678	1.46024	0.194521
X Variable 3	-122.521	217.0783	-0.56441	0.592933
X Variable 4	-0.00033	0.000575	-0.57378	0.586966
X Variable 5	-0.25982	0.435029	-0.59726	0.57217
X Variable 6	-0.1138	0.239833	-0.47449	0.65193
X Variable 7	0.001162	0.001432	0.81116	0.448247
X Variable 8	-0.00086	0.000442	-1.94734	0.099425
X Variable 9	260.2342	245.3162	1.060811	0.329598

จากสมการ :  $FC = 29.19183 - 0.2775x_1 + 0.067123x_1x_2 + 82.12991x_3 - 0.001x_1x_2 - 0.23823x_1x_3 - 0.11228x_2x_3 + 0.001037x_1^2 + 0.000047x_2^2 - 30.4709x_3^2$

ตารางที่ 1ข ผลจาก data analysis in excel ของตัวอย่างการคำนวณค่าคาร์บอนคงที่

	Standard			
	Coefficients	Error	t Stat	P-value
Intercept	29.1918316	28.039255	1.041106	0.337948
X Variable 1	-0.27749721	0.230443943	-1.20419	0.273862
X Variable 2	0.06712298	0.089145309	0.752961	0.479963
X Variable 3	82.1299128	78.13176122	1.051172	0.333662
X Variable 4	-0.00010079	0.000207045	-0.48679	0.643679
X Variable 5	-0.23822696	0.156577356	-1.52146	0.178964
X Variable 6	-0.11227698	0.08632176	-1.30068	0.241087
X Variable 7	0.00103654	0.000515389	2.011186	0.091005
X Variable 8	4.6986E-06	0.000159071	0.029538	0.977394
X Variable 9	-30.4708523	88.29527224	-0.3451	0.741794

จากตาราง 1ก และ 1ข พบว่าเราสามารถพิจารณาค่า P-value เพื่อตัดค่าตัวแปรที่ไม่ส่งผลต่อสมการ โดยการพิจารณาค่า P-value 0.05 สมการที่ใช้ค่าของพจน์ความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่างๆมีค่ามากกว่า 0.05



ภาคผนวก ข.

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



## บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

Tarathorn Limsiri, Chaiyot Tangsathitkulchai (2020). *Effects of hydrothermal carbonization conditions on the yields and properties of produced hydrochars using surface response methodology as the analysis tool*. Paper presented at the 2020 Pure And Applied Chemistry International Conference, IMPACT Forum, Muangthong Thani, Bangkok, Thailand.





## Effects of hydrothermal carbonization conditions on the yields and properties of produced hydrochars using surface response methodology as the analysis tool

Tarathorn Limsiri, Chaoyot Tangsathitkulchai\*  
 School of Chemical Engineering, Institute of Engineering,  
 Suranaree University of Technology, Muang District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand  
 \*E-mail: chaoyot@sut.ac.th

### Abstract:

Hydrothermal carbonization (HTC) of biomass is a process whereby cellulosic materials are heated over the temperature range of 180-300°C in the presence of water, giving hydrochar products of improved fuel properties. This work was concerned with the preparation and characterization of hydrochars produced from coconut shell in a batch autoclave reactor. The variables studied included treatment time (90-270 min) and temperature (150-250°C) and the weight fraction of coconut shell in the mixture (0.25-0.50). Hydrochar yields and various properties of the char products, including proximate analysis, heating value and solid density, were determined. The central-composite-design (CCD) was used to design the number of experimental conditions and the response surface methodology (RSM) was employed for developing the empirical correlations relating hydrochar properties with HTC conditions.

### 1. Introduction

The upgrading of biomass fuel properties (heating value, carbon content, hydrophobicity, bulk density, etc.) by hydrothermal carbonization (HTC) to produce hydrochars has gained increasing attention in recent years<sup>1-3</sup>. For the HTC process, biomass is submerged in water under a subcritical condition and subjected to heat treatment in the temperature range of 180-300°C at the corresponding autogenous pressure<sup>4-6</sup>. One advantage of HTC is that it can be applied to wet precursors, thus eliminating the need to remove moisture prior to thermal conversion processes. With milder carbonization condition, HTC consumes less energy as compared to the pyrolysis carbonization. In addition, less hazardous gas products are produced during the HTC process. The hydrolysis of biomass in the liquid phase produces a small amount of gases (mainly CO<sub>2</sub> and CO) and a number of dissolved organic products derived from a variety of chemical reactions including dehydration, decarboxylation, condensation

and polymerization<sup>7</sup>. Due to the potential importance of HTC in biomass conversion processes, the present work is thus concentrated on the preparation of hydrochars from coconut shell, an abundant discarded product from coconut palm which is one of the important crops in Thailand, by the application of the HTC process. Effects of such process variables as reaction time and temperature and the biomass-to-water ratio on the hydrochar yields and fuel properties were determined. Empirical equations correlating hydrochar yield, heating value and fixed-carbon content were proposed based on the application of response surface methodology (RSM) to the experimental data.

### 2. Response Surface Methodology (RSM)

Response surface methodology (RSM)<sup>8</sup> is a statistical technique used to correlate the relationship between independent variables and dependent variable(s) in the form of a polynomial model. For this method, a sampling technique is chosen and used to select a combination set of independent



variables. The independent variables are related with the dependent variable(s) through the polynomial model. The R-squared and the adjusted R-squared values are then used to determine the goodness of fit of the model. The nonlinear solver is then employed to optimize the dependent variable(s) using the polynomial model as the objective function for the optimization problem.

In this work, we used the Central Composite Design (CCD) as the sampling technique to determine the number of experimental conditions for the hydrothermal carbonization study.

The CCD consists of three parts: a two – level full factorial design, additional design of axial points, distance  $\alpha$  from its center point, and a center point. The  $\alpha$ -values depend on the number of variables and can be calculated by  $\alpha = (2^k)^{1/4}$ , where  $k$  is the number of independent variables. The required number of sample points can be calculated by  $N = 2^k + 2 \cdot k + C_p$ , where  $C_p$  is the number of replications of a center point (2 in the present study).

### 3. Materials and Methods

#### 3.1 Materials

In this work, coconut shell was used as a raw material for the production of hydrochar by hydrothermal carbonization process. The as-received coconut shell was thoroughly cleaned by rinsing with water and dried in an oven at 110°C for 24 h. Next, it was crushed in a jaw crusher and sieved to obtain an average particle size of 1.53 mm (8x12 US mesh). The sized coconut shell particles were kept for the subsequent hydrothermal carbonization experiments. Table 1 shows chemical compositions of raw coconut shell analyzed based on proximate and ultimate analyses.

Proximate analysis was determined using a thermogravimetric analyzer (TGA/DSC1, Mettler Toledo) based on the heating

procedure proposed by Lua and Guo<sup>9</sup> and the ultimate analysis was analyzed using the equipment CHNS/O analyzer (Perkin Elmer PE2400 series II). The results are displayed in Table 1. It is observed that coconut shell contains a high proportion of volatile components with low ash content, typical of biomass waste residues. The fixed carbon content is a bit low for general biomass materials. Carbon and oxygen are the major constituents in coconut shell with trace amount of nitrogen.

**Table 1.** Chemical compositions of raw coconut shell.

Proximate analysis (dry basis), wt%	
Volatiles	88.14
Fixed carbon	10.21
Ash	1.65
Ultimate analysis, wt%	
Carbon (C)	49.75
Hydrogen (H)	5.60
Oxygen (O)	44.35
Nitrogen (N)	0.3

#### 3.2 Experimental Methods

Experiments on hydrothermal carbonization of coconut shell was performed in an autoclave reactor. The reactor was made of stainless steel pipe of 10 cm inside diameter and 15 cm in height with an internal volume of 1.2 L. It is equipped with an external heater, a variable speed stirrer, a cooling coil for temperature control of liquid content and temperature and pressure measuring devices. The experimental procedure was commenced by mixing 150 g of coconut shell and a known weight of water in the reactor to obtain the required weight fraction of biomass in the mixture. The stirrer was then started and set at 250 rpm. The heating program was set to heat the reactor from room temperature to the desired final temperature at the heating rate of 10°C/min and held at this temperature for the required period of time. After that the reactor was turned off and allowed it to cool down to room temperature. Next, the reactor content was removed and filtered to collect the solid



hydrochar. The moist hydrochar was further dried in an oven at 110°C for 24 h and then weighed and kept in a desiccator for further analysis. The percentage yield of hydrochar product was calculated according to the equation,

$$\% \text{ hydrochar yield} = \frac{\text{weight of hydrochar}}{\text{weight of initial coconut shell}} \times 100 \quad (1)$$

The derived hydrochars from the hydrothermal carbonization experiments were analyzed for the proximate analysis to determine the fixed carbon content, (based on dry basis), high heating value (HHV) using a bomb calorimeter (AC600, LECO), and char true density using a helium pycnometer (Multipycnometer, Quantachrome). The central-composite-design (CCD) theory was used to determine the set of experimental conditions (a total of 16 runs) which are listed in Table 2. Reaction temperature, reaction time and weight fraction of biomass in the mixture were varied in the range of 150-250°C, 90-270 min and 0.25-0.50, respectively.

#### 4. Results and Discussion

Table 2 shows the effect of HTC conditions on the properties of the derived hydrochars. It is observed that temperature, time and weight fraction of coconut shell have a definite effect on the yield, fixed carbon content and heating value of the char products. However, there is no clear effect of HTC conditions on the char density. As the reaction temperature is increased the product yield decreases, while both the fixed carbon and heating value tend to increase (see Run 1 vs Run 2, Run 5 vs Run 6, Run 7 vs Run 8 and Run 9 vs Run 10). For the effect of reaction time, there is a general tendency for both the char yield and percentage fixed carbon to decrease. However, the char heating value remains almost constant irrespective of the reaction time (compare Run 5 vs Run 7, Run 4 vs Run 9 and Run 11 vs Run 12). As to the effect of biomass

weight fraction (see Run 3 vs Run 4, Run 1 vs Run 5 and Run 12-Run 14), it is clear that the char yield increases with the increase of biomass weight fraction but the fixed carbon and heating value appears to be insensitive to the change in the biomass weight fraction. In conclusion, the reaction temperature shows the strongest effect on the hydrochar properties.

Over the range of HTC conditions studied, the product yield, the fixed carbon content, the char heating value and the char density vary in the range from 25.0 – 77.4 wt%, 9.48-30.38 wt%, 19.54-26.86 MJ/kg and 1,411-1,510 kg/m<sup>3</sup>, respectively. From these numbers, the variation of yield, fixed carbon, heating value and char density was found to be 210, 220, 37 and 7 %, respectively. For the sake of comparison, the heating value of hydrochar produced from the present study can be compared with those reported for various biomasses by previous investigation as follows, 26.2-29.8 MJ/kg from grape seed<sup>10</sup>, 26.2-29.8 MJ/kg from bamboo<sup>11</sup>, 18.8-27.6 MJ/kg from Chinese fan palm<sup>12</sup> and 16.4-34.5 MJ/kg from algal biomass<sup>13</sup>.

The correlations between dependent variables, including %yield, % fixed carbon and heating value of the prepared hydrochars and the independent variables (reaction time and temperature and the weight fraction of coconut shell in water) were developed based on the application of surface response methodology (RSM). The following results were obtained.

Hydrochar yield (wt%) :

$$Y = 138.288 - 0.68800x_1 + 0.38968x_2 - 39.41977x_3 - 0.00028x_1x_2 - 0.53375x_1x_3 - 0.26631x_2x_3 + 0.00120x_1^2 - 0.00085x_2^2 + 260.87401x_3^2 \quad (2)$$

$$R^2 = 0.9659, \text{ average error} = 6.31\%$$





Fixed carbon (wt%) :

$$FC = 80.95048 - 0.78613x_1 - 0.09451x_2 + 17.39352x_3 + 0.000735x_1x_2 + 0.643054x_1x_3 + 0.054515x_2x_3 + 0.001367x_1^2 - 0.00005x_2^2 - 170.186x_3^2 \quad (3)$$

$$R^2 = 0.7607, \text{ average error} = 13.94\%$$

High heating value (MJ/kg) :

$$HHV = 18.60810 + 0.07672x_1 - 0.01282x_2 - 29.21608x_3 - 0.00002x_1x_2 - 0.22872x_1x_3 + 0.03377x_2x_3 + 0.00009x_1^2 + 0.0003x_2^2 + 78.16339x_3^2 \quad (4)$$

$$R^2 = 0.7716, \text{ average error} = 4.01\%$$

where  $x_1$  = HTC temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $x_2$  = HTC time (min),  $x_3$  = weight fraction of coconut shell in water. It is noted that the fitting of model equations to experimental results is reasonably satisfactory.

Figure 1 illustrates typical surface response curves showing the effect of HTC conditions on the hydrochar properties. A set of independent variables ( $x_1$ ,  $x_2$  and  $x_3$ ) that give the minimum and maximum values of dependent variables (Y, FC and HHV) were

obtained by the optimization of each developed equation (Eq 2, 3 and 4) using Solver of EXCEL program and the results obtained are as follows.

For hydrochar yield:

$$Y_{\max} = 79.93 \text{ wt\%}$$

at  $x_1 = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $x_2 = 139 \text{ min}$ ,  $x_3 = 0.49$

$$Y_{\min} = 20.05 \text{ wt\%}$$

at  $x_1 = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $x_2 = 210 \text{ min}$ ,  $x_3 = 0.44$

For fixed carbon content:

$$FC_{\max} = 27.55 \text{ wt\%}$$

at  $x_1 = 202^{\circ}\text{C}$ ,  $x_2 = 270 \text{ min}$ ,  $x_3 = 0.47$

$$FC_{\min} = 11.64 \text{ wt\%}$$

at  $x_1 = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $x_2 = 90 \text{ min}$ ,  $x_3 = 0.50$

For high heating value:

$$HHV_{\max} = 25.63 \text{ MJ/kg}$$

at  $x_1 = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $x_2 = 133.5 \text{ min}$ ,  $x_3 = 0.25$

$$HHV_{\min} = 19.25 \text{ MJ/kg}$$

at  $x_1 = 150^{\circ}\text{C}$ ,  $x_2 = 147 \text{ min}$ ,  $x_3 = 0.32$

where the range of  $x_1 = 150\text{-}250^{\circ}\text{C}$ ,  $x_2 = 90\text{-}270 \text{ min}$  and  $x_3 = 0.25\text{-}0.5$ .

It is suggested that HTC experiments be performed at these optimum conditions to check the validity of the RSM approach.

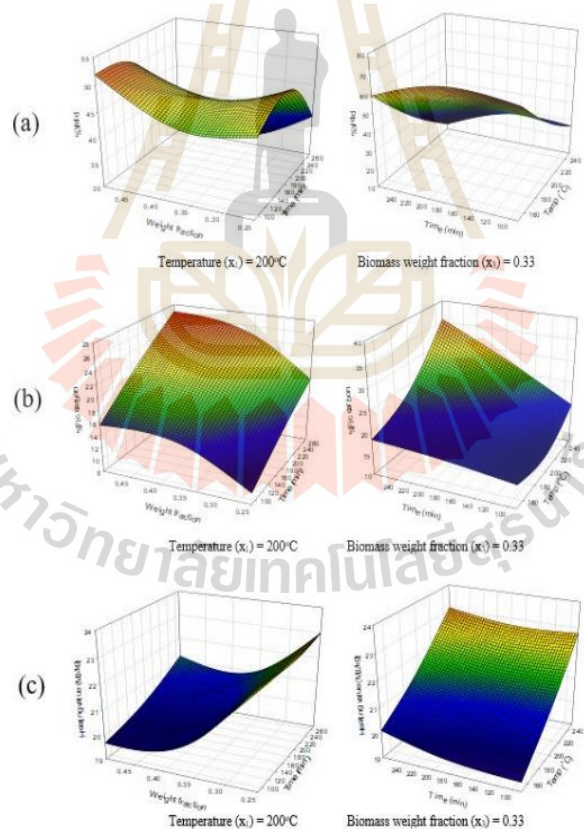
**Table 2.** Experimental conditions and properties of hydrochar products derived from hydrothermal carbonization of coconut shell.

Run	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Time (min)	Biomass weight fraction	Hydrochar yield (wt%)	Volatiles (wt%)	Fix carbon (wt%)	Ash (wt%)	HHV (MJ/kg)	True density (kg/m <sup>3</sup> )
1	150	90	0.5	77.4	88.78	9.48	1.75	19.54	1491
2	250	90	0.5	30.07	73.78	26.06	0.16	19.74	1473
3	150	270	0.5	64.58	81.78	18	0.23	21.18	1412
4	150	270	0.33	62.58	83.58	15.78	0.64	21.21	1418
5	150	90	0.25	65.93	88.07	11.64	0.29	20.58	1418
6	250	90	0.25	27.2	89.67	9.91	0.42	26.73	1473
7	150	270	0.25	61.45	81.84	17.96	0.2	20.05	1422
8	250	270	0.25	24.93	69.06	30.38	0.56	26.86	1510
9	150	180	0.33	69.95	79.3	20.56	0.14	20.45	1420
10	250	180	0.33	25	71.3	28.63	0.07	20.5	1411
11	200	270	0.33	24.93	79.18	19.97	0.85	20.48	1447
12	200	90	0.33	50.27	77.13	21.59	1.28	20.45	1440
13	200	180	0.5	50.4	76.41	22.47	1.12	21.41	1446



Table 2. (continued)

Run	Temp. (°C)	Time (min)	Biomass weight fraction	Hydrochar yield (wt%)	Volatiles (wt%)	Fix carbon (wt%)	Ash (wt%)	HHV (MJ/kg)	True density (kg/m <sup>3</sup> )
14	200	180	0.25	49.23	82.81	15.19	2	21.42	1432
15	200	180	0.33	46.27	81.54	16.97	1.5	21.62	1504
16	200	180	0.33	44.93	82.34	15.92	1.74	21.66	1466
			Raw coconut shell		88.14	10.21	1.65	19.11	1362



**Figure 1.** Response curves showing the effects of process variables on properties of hydrochar (a) product yield, (b) fixed carbon content, and (c) heating value.





## 5. Conclusion

Hydrothermal carbonization of coconut shell was performed to study the effects of treatment time and temperature and biomass weight fraction in water on mass yield, fixed carbon content, heating value, and density of the hydrochar products. All three process variables had a definite effect on the hydrochar properties except the char density which varied in a rather narrow range. The response surface methodology (RSM) was applied to correlate the process variables and hydrochar properties through the second-order polynomial model. The maximum predicted values of yield, fixed carbon content and heating value of the product hydrochars were found to be 79.93 wt% (at 150°C, 139 min and 0.49 biomass wt. fraction), 27.55 wt% (at 202°C, 270 min and 0.47 biomass wt. fraction), and 25.63 MJ/kg (at 250°C, 133.5 min and 0.25 biomass wt. fraction), respectively.

## Acknowledgements

The financial support from Suranaree University of Technology in form of graduate scholarship to TL is gratefully appreciated.

## References

- Zhang, Y.; Jiang, Q. J.; Xie, W.; Wang, Y.; Kang, J. Effects of temperature, time and acidity of hydrothermal carbonization on the hydrochar properties and nitrogen recovery from corn stover. *Biomass and Bioenergy*. **2019**, *122*, 175-182.
- Seyedsadr, S.; Afif, R. A.; Pfeifer, C. Hydrothermal carbonization of agricultural residues: A case study of the farm residues-based biogas plants. *Carbon Resources Conversion*. **2018**, *1*, 81-85.
- Khan, T. A.; Saud, A. S.; Jamari, S. S.; Ab Rahim, M. H.; Park, J. W.; Kim, H. J. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy*. **2019**, *130*, 105384.
- Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy&Fuels*. **2011**, *25*, 1802-1810.
- Liu, Z.; Quek, A.; Koekman, S. K.; Balasubramanian, R. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*. **2013**, *103*, 943-949.
- Sevilla, M.; Fuertes, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*. **2009**, *47*, 2281-2289.
- Funke, A.; Ziegler, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2010**, *4*, 160-177.
- Montgomery, D. C. *Design and Analysis of Experiments*, 5<sup>th</sup> ed.; John Wiley&Sons: New York, 2001.
- Lua, A. C.; Guo, J. Preparation and characterization of chars from oil palm waste. *Carbon*. **1998**, *36*, 1663-1670.
- Fiori, L.; Basso, D.; Castello, D.; Baratier, M. Hydrothermal carbonization of biomass: Design of a batch reactor and preliminary experimental results. *Chem. Eng. Transactions*. **2014**, *37*, 55-60.
- Yang, Z.; Wang, H.; Zhang, M.; Zhy, J.; Zhou, J.; Wu, S. Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo. *Bioresource Technology*. **2016**, *205*, 199-204.
- Yao, Z.; Ma, X. Hydrothermal carbonization of Chinese fan palm. *Bioresource Technology*. **2019**, *282*, 28-36.
- Park, K. Y.; Lee, K.; Kim, D. Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*. **2018**, *258*, 119-124.

## ประวัติผู้เขียน

นายธรรธร ลี้มศิริ เกิดเมื่อวันที่ 9 มกราคม พ.ศ. 2537 ณ จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษา ระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนราชสีมาวิทยาลัย อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา และสำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรีจาก สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย เทคโนโลยีสุรนารี เมื่อปี พ.ศ. 2560 โดยหลังจากสำเร็จการศึกษาได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี หลักสูตรวิศวกรรมเครื่องกลและระบบกระบวนการ โดยได้รับทุนการศึกษา สำหรับผู้มีศักยภาพเข้าศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา จากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี สุรนารี ซึ่งเห็นว่าเป็นโอกาสในการพัฒนาตนเอง ในระหว่างกำลังศึกษามีโอกาสได้ร่วมกลุ่มวิจัย Carbon and adsorption (CAR) เพื่อเป็นการเพิ่มพูนความรู้ใหม่ ทักษะการวิจัย รู้จักการแก้ปัญหา และการ ทำงานเป็นกลุ่มเพื่อบรรลุเป้าหมายที่วางไว้ และมีโอกาสเข้าร่วมในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ พร้อมส่งผลงานในวารสารระดับนานาชาติ 1 ฉบับ

