รูปแบบรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ แบบที่ 2 **(สำหรับโครงการเดี่ยวหรือโครงการย่อย)**

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของสภาวะการเพาะเลี้ยงและการปรับสภาพต่อสาหร่าย *Chlorella* vulgaris และน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

Effect of cultivation conditions and pre-treatments on *Chlorella vulgaris* microalgae and its bio-oil obtained from the pyrolysis process

คณะนักวิจัย

ดร.นีรนุช ภู่สันติ

ผศ.ดร.สุรจิตร ทีฆสกุล

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้มหาวิทยาลัย ประเภททุนดรุณาจารย์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ประจำปีงบประมาณ 2557 รหัสโครงการ SCI570531S

1. ชื่อโครงการ ผลของสภาวะการเพาะเลี้ยงและการปรับสภาพต่อสาหร่าย *Chlorella vulgaris* และน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

Effect of cultivation conditions and pre-treatments on *Chlorella vulgaris* microalgae and its bio-oil obtained from the pyrolysis process

2. ชื่อคณะผู้วิจัย

2.1 ชื่อ นามสกุล ดร.นีรนุช ภู่สันติ

2.1.1 คุณวุฒิ ปริญญาเอก

2.1.2 สถานที่ทำงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.1.3 โทรศัพท์ 074-288457

2.1.4 หน้าที่หรือความรับผิดชอบในโครงการ หัวหน้าโครงการวิจัย

2.2 ชื่อ นามสกุล ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุรจิตร ทีฆสกุล

2.2.1 คุณวุฒิ ปริญญาเอก

2.2.2 สถานที่ทำงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.2.3 โทรศัพท์ 074-288434

2.2.4 หน้าที่หรือความรับผิดชอบในโครงการ ที่ปรึกษาโครงการวิจัย

3. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ใช้ในการทำการวิจัย ขอบคุณ Dr. Brian Hodgson และ Mr.Thormas Coyne สำหรับการช่วยตรวจทานภาษาอังกฤษสำหรับการตีพิมพ์ และขอขอบคุณ ดร.วรศักดิ์ เพชรวโรทัยที่ช่วยในการตรวจสอบข้อมูล ร่วมวิเคราะห์และวิจารณ์ผลการทดลองในส่วนของสมบัติของสารตัวอย่าง รวมทั้ง ผศ.ดร.สุรจิตร ทีฆสกุล ที่ให้คำปรึกษาโครงการวิจัยและตรวจทานการเขียนผลงานวิจัยสำหรับการตีพิมพ์

4. บทคัดย่อ

สาหร่ายขนาดเล็กเป็นแหล่งชีวมวลที่สำคัญสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพเนื่องจากอัตราการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ผลผลิตและปริมาณไขมันที่สูง และไม่กระทบต่อการผลิตพืชเพื่อบริโภค ชีวมวลสาหร่ายประกอบไปด้วยสามองค์ประกอบหลักคือ โปรตีน คาร์โบไฮเดรตและไขมัน ซึ่งปริมาณองค์ประกอบเหล่านี้และการเจริญเติบโตของสาหร่ายจะขึ้นอยู่กับสภาวะในการเพาะเลี้ยงเป็นสำคัญ นอกเหนือจากกระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชันแล้ว กระบวนการไพโรไลซิสสามารถแปรสภาพสาหร่ายเป็นผลิตภัณฑ์มูลค่าสูงรวมทั้งเชื้อเพลิงชีวภาพ ถึงแม้จะมีการศึกษาชีวมวลจากพืชต่างๆอย่างกว้างขวางแต่การศึกษาชีวมวลสาหร่ายยังมีอยู่จำกัด น้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้จากสาหร่ายมีปริมาณออกซิเจน ไนโตรเจนและน้ำอยู่ในปริมาณที่สูงส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีสภาพเป็นกรด มีค่าความร้อนที่ต่ำและไม่มีความเสถียรในการเก็บรักษา ทั้งนี้สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำมันขึ้นอยู่กับชีวมวลตั้งต้นและส่งผลต่อการนำน้ำมันเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์ ในการวิจัยนี้ สาหร่าย *Chlorella vulgaris* ได้ถูกนำมาผ่านกระบวนการไพโรไลซิสเพื่อผลิตน้ำมันชีวภาพ มีการศึกษาผลของสภาวะการเพาะเลี้ยงและการปรับสภาพชีวมวลก่อนการแปรสภาพต่อองค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางกายภาพและพฤติกรรมทางความร้อนของชีวมวลและน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้ โดยสภาวะการเพาะเลี้ยงที่ได้ทำการศึกษาคือ การเพาะเลี้ยงในสภาวะปกติ การเพาะเลี้ยงสภาวะไร้อากาศ การเพาะเลี้ยงแบบมิกโซโทรปิกและการเพาะเลี้ยงแบบควบคุมปริมาณไนโตรเจน ในส่วนของกระบวนการปรับสภาพที่ทำการศึกษาคือ กระบวนการไฮโดรเทอมอล การล้างด้วยกรดและกระบวนการเทอร์ริแฟคชัน ชีวมวลต่างๆจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค elemental analyzer, bomb calorimeter, thermogravimetric analyzer (TGA) และ scanning electron microscope (SEM) ในขณะที่น้ำมันชีวภาพจะถูกวิเคราะห์โดย gas chromatography/mass spectrometry technique, the elemental analysis, the heating value, และ the acid value จากผลการทดลองพบว่าการเพาะเลี้ยงในสภาวะปกติให้อัตราการเจริญเติบโตของสาหร่ายที่สูงสุด การเพาะเลี้ยงแบบมิกโซโทรปิกให้ความเข้มข้นของเซลล์สาหร่ายที่สูงที่สุด (266 มิลลิกรัมต่อลิตร) เมื่อให้กลูโคสที่ความเข้มข้น 2.00 %w/v การเพาะเลี้ยงแบบควบคุมปริมาณไนโตรเจนส่งผลให้ชีวมวลมีปริมาณไนโตรเจนน้อยที่สุดและให้ความเข้มข้นของเซลล์ต่ำ นอกจากนี้กระบวนการไฮโดรเทอมอลได้ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ (150-220°C) และเวลา (90-180 นาที) พบว่าเมื่ออุณหภูมิและเวลาเพิ่มขึ้น ปริมาณโปรตีนและคาร์โบไฮเดรตในชีวมวลสาหร่ายจะลดลงและน้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้จะมีปริมาณสารประกอบที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบน้อยลงแต่ปริมาณไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวจะมีเพิ่มขึ้น ในขณะที่กระบวนการเทอร์ริแฟคชันซึ่งทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 150-300°C และเวลา 15-60 นาที ส่งผลต่อการลดลงของออกซิเจน

และไฮโดรเจนของชีวมวลสาหร่ายและกระบวนการดังกล่าวยังส่งผลต่อพฤติกรรมทางความร้อนของชีวมวลอย่างชัดเจน น้ำมันชีวภาพที่ผลิตได้มีคุณภาพที่ดีขึ้น

Abstract

Microalgae have become an important resource for sustainable production of secondary generation biofuels because of high growth rate, high productivity, high lipid content and non-food feedstock. Three main biochemical compositions of microalgal biomass are proteins, carbohydrates, and lipids. The chemical compositions and the optimal growth of microalgae highly depend on the cultivation conditions. Apart from transesterification, pyrolysis has been applied to convert the microalgal biomass to high value products including biofuels. Although there has been extensive studied on terrestrial biomass, few studies have been conducted with microalgal biomass. Biofuel from microalgae has high oxygen, nitrogen, and water content which lead to high acidity, low heating value, and unstable to storage. The physical and chemical properties of pyrolysis oil are strongly dependent on the feedstock and these properties provide important indications about the quality of the product. In this research, green microalgae *Chlorella vulgaris* was selected to be the feedstock for bio-oil production through the pyrolysis process. The effect of cultivation conditions and pre-treatments on the chemical compositions, physical properties and thermal properties of *Chlorella vulgaris* biomass and its bio-oil obtained from pyrolysis process. Therefore, several cultivation conditions (autotrophic, heterotrophic, mixotrophic and nitrogen-limited cultivation) and the pre-treatment (hydrothermal, acid wash and torrefaction) were investigated by elemental analyzer, bomb calorimeter, thermogravimetric analyzer (TGA), scanning electron microscope (SEM). In addition, the properties of bio-oil were also determined by gas chromatography/mass spectrometry technique, the elemental analysis, the heating value, and the acid value which are related to the quality of the fuel. Autotrophic cultivation led to highest growth rate compared with other cultivations. For mixotrophic cultivation, the highest algal density (266 mg/L) was obtained at glucose concentration of 2.00 %w/v. Nitrogen-limited cultivation led to lowest nitrogen content of microalgal biomass and low algal density. For pre-treatment study, hydrothermal or subcritical water hydrolysis was investigated at different temperature (150-220°C) and time (90-180 min). When the temperature and time increased, the protein and carbohydrate fractions of biomass were reduced. The pyrolysis oil contained less amount of the N-

containing compounds, and higher amount of long-chain hydrocarbons. Torrefaction could reduce the oxygen and hydrogen content of microalgal biomass and affected the thermal behavior of microalgal biomass. Also, the quality of pyrolysis oil was improved.

5. บทสรุปผู้บริหาร

5.1 บทนำ

ความไม่มั่นคงทางพลังงานและปัญหาสิ่งแวดล้อมจากก๊าซเรือนกระจกที่ปลดปล่อยมาจากการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล ส่งผลให้นานาประเทศให้ความสำคัญในการพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทน เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานน้ำ พลังงานลมและพลังงานจากชีวมวล โดยสาหร่ายเป็นชีวมวลที่ได้รับความสนใจเนื่องจากประสิทธิภาพในการสังเคราะห์แสงและปริมาณเนื้อชีวมวลที่ผลิตได้สูงเมื่อเทียบต่อหน่วยเวลาและพื้นที่ มีการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว และไม่เป็นการแข่งขันกับตลาดการผลิตอาหาร (Wang *et al*., 2010; Pittman *et al*., 2011) โครงสร้างของชีวมวลสาหร่ายประกอบไปด้วย โปรตีน คาร์โบไฮเดรต ไขมันและสารอนินทรีย์เป็นหลัก ซึ่งแตกต่างจากชีวมวลจำพวกไม้หรือเศษวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรซึ่งประกอบไปด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ทำให้สมบัติและพฤติกรรมทางความร้อนของชีวมวลสาหร่ายแตกต่างจากชีวมวลจำพวกเซลลูโลซิกที่มีการศึกษาเป็นจำนวนมาก (Ingram *et al*., 2008; Mullen *et al*., 2010; Oasmaa *et al*., 2010) แต่งานวิจัยที่เกี่ยวกับชีวมวลสาหร่ายมีอยู่อย่างจำกัด (Pan *et al*., 2010) ยังมีองค์ความรู้อีกหลากหลายด้านที่จำเป็นต้องมีการศึกษาต่อไป

การแปรสภาพชีวมวลสาหร่ายเป็นเชื้อเพลิงเหลวที่ได้มีการพัฒนาและรู้จักอย่างกว้างขวางคือ กระบวนการทรานซ์เอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างองค์ประกอบไขมันจากสาหร่ายให้อยู่ในรูปของเอทิลเอสเตอร์ เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลว อย่างไรก็ตามกระบวนการทางเคมีความร้อนก็เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการแปรสภาพชีวมวลที่มีประสิทธิภาพสูง กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการทางเคมีความร้อนแบบหนึ่งที่มีการให้ความร้อนแก่ชีวมวลในสภาวะไร้ออกซิเจนเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย คือ ถ่านชาร์ (ของแข็ง) ก๊าซที่ไม่ควบแน่นและของเหลวหรือน้ำมันชีวภาพ ซึ่งมีศักยภาพสำหรับใช้ในการผลิตไฟฟ้า ความร้อนและยังสามารถปรับปรุงให้เป็นน้ำมันที่มีคุณภาพสูงขึ้นเพื่อนำไปใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องจักรและรถยนต์ อีกทั้งยังสามารถสกัดสารเคมีมูลค่าสูงเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมอื่นๆ ทั้งนี้สมบัติของน้ำมันชีวภาพขึ้นอยู่กับชนิดของชีวมวล สภาวะการเจริญเติบโตและกระบวนการแปรสภาพ เป็นต้น ในปัจจุบันน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของสาหร่ายนั้นมีคุณภาพที่ใกล้เคียงหรือดีกว่าน้ำมันชีวภาพที่ได้จากชีวมวลจำพวกไม้แต่สมบัติโดยรวมยังคงด้อยกว่าน้ำมันดีเซล เนื่องจากน้ำมันชีวภาพจากสาหร่ายมีองค์ประกบในส่วนของไนโตรเจนและออกซิเจนสูงกว่าน้ำมันดีเซลนั่นเอง (Ross *et al*., 2009) ส่งผลให้น้ำมันชีวภาพมีค่า