



การผลิตน้ำมันชีวภาพผ่านกระบวนการไพโรไลซิสที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม

ของสาหร่ายขนาดเล็ก *Chlorella vulgaris*

Bio-oil Production via Catalytic Pyrolysis Process of

Chlorella vulgaris Microalgae

ชาญชัย ตระพันธ์อำไพ¹ วรศักดิ์ เพชรวโรทัย² และ นิรันดร์ ภูสันติ^{*}

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

²ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

*E-mail: neeranuch.p@psu.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของสาหร่ายขนาดเล็ก *Chlorella vulgaris* โดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิ (400, 500 และ 600°C) และผลของอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ต่อชีวมวล (0, 5, 10 และ 20 wt.%) ที่มีต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส รวมทั้งศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 ต่อองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสด้วยเทคนิค Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) นอกจากนี้พฤติกรรมทางความร้อนและค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิสแบบใช้หรือไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการศึกษาโดยข้อมูลการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis) ผลการทดลองพบว่า กระบวนการไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500°C ให้ปริมาณของน้ำมันชีวภาพสูงสุด 15.81 wt.% แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 ร่วมในกระบวนการและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณน้ำมันชีวภาพลดลงประมาณ 5-6 wt.% ในทางกลับกันน้ำมันชีวภาพที่ได้มีคุณภาพสูงขึ้น เนื่องจากมีปริมาณสารประกอบในกลุ่มอะลิฟาติกและอะโรมาติก

Received: August 13, 2017

Revised: December 17, 2017

Accepted: December 17, 2017

ไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น แต่สารที่มีฤทธิ์เป็นกรดลดลงอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนั้นค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของกระบวนการไพโรไลซิสลดลงเหลือ 87.42 kJ/mol เมื่อใช้ Na_2CO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

คำสำคัญ: ไพโรไลซิส ตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันชีวภาพ *Chlorella vulgaris* Na_2CO_3

Abstract

In this research, pyrolysis process of *Chlorella vulgaris* microalgae was studied by a fixed bed reactor. The effect of temperature (400, 500 and 600°C) and Na_2CO_3 catalyst/biomass ratio (0, 5, 10 and 20 wt.%) on yields of liquid, solid and gaseous products were investigated. In addition, the influence of catalyst Na_2CO_3 on chemical compositions of bio-oil produced from pyrolysis was analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Thermogravimetric analysis (TGA) data were very useful to understand thermal behavior and kinetic parameter of pyrolysis process with and without catalyst. As a result, the pyrolysis temperature at 500°C showed the maximum bio-oil yield of 15.81 wt.% in the absence of Na_2CO_3 . In the presence of Na_2CO_3 and also the increase of Na_2CO_3 content, bio-oil yield decreased about 5-6 wt.%. However, the quality of bio-oil obtained from catalytic pyrolysis was enhanced because of the increased aliphatic and aromatic hydrocarbons significantly and decreased acid compounds. The activation energy of catalytic pyrolysis of *Chlorella vulgaris* was reduced 87.42 kJ/mol compared with the pyrolysis without Na_2CO_3 .

Keyword: Pyrolysis, Catalyst, Bio-oil, *Chlorella vulgaris*, Na_2CO_3

1. บทนำ

เชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักสำหรับกิจกรรมต่าง ๆ ของมนุษย์ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงเหล่านี้จะปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_x) และแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ซึ่งแก๊สเหล่านี้ก่อให้เกิดปัญหาภาวะโลกร้อน ฝนกรด และมลพิษ [1] ยิ่งไปกว่านั้นความต้องการทางด้านพลังงานยังคงสูงขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากจำนวนประชากรที่เพิ่มขึ้นซึ่งอาจประสบปัญหาการขาดแคลนพลังงานได้ในอนาคต ดังนั้นจึงต้องหาแหล่งเชื้อเพลิงทางเลือกอื่นที่จะช่วยแก้ไขหรือลดปัญหาเหล่านี้

ชีวมวลถือเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกประเภทหนึ่งที่มีความน่าสนใจ เนื่องจากเป็นแหล่งของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณมาก และสามารถสร้างใหม่ทดแทนได้ เช่น ไม้ เศษวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร และพืชพลังงาน เป็นต้น ยิ่งไปกว่านั้นการเจริญเติบโตของพืชจำเป็นต้องใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในการสังเคราะห์แสง ดังนั้นหากนำชีวมวลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตพลังงานจึงเปรียบเสมือนว่าไม่มีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [2] จากการศึกษางานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าสาหร่ายนั้นมีการเจริญเติบโตเร็ว มีปริมาณผลผลิตต่อพื้นที่สูง (สูงกว่าปาล์มน้ำมัน 15 เท่า) ใช้พื้นที่ สารอาหาร และน้ำค่อนข้างน้อย อีกทั้งยังสามารถเจริญเติบโตได้ในหลากหลายสภาพแวดล้อม [3, 4]

Chlorella vulgaris เป็นสาหร่ายสีเขียวชนิดหนึ่งที่มีความโดดเด่น เนื่องจากสามารถปรับตัวเพื่อการเจริญเติบโตในสภาพแวดล้อมที่หลากหลาย ทนทานต่อศัตรูพืช [5] สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ $18.3 \text{ mg CO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ day}^{-1}$ [6] และเป็นสาหร่ายพันธุ์หนึ่งที่มีปริมาณผลผลิตและน้ำมันสูง [7] ดังนั้น *Chlorella vulgaris* จึงเป็นชีวมวลที่มีความน่าสนใจสำหรับการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตพลังงาน

กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการหนึ่งในปัจจุบันนิยมนำมาใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงในรูปแบบต่าง ๆ ได้แก่ ถ่านชีวภาพ น้ำมันชีวภาพ และแก๊ส โดยเชื้อเพลิงแต่ละรูปแบบจะถูกนำไปใช้ประโยชน์ต่างกัน ซึ่งน้ำมันชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงที่มีความน่าสนใจ เนื่องจากมีความเป็นไปได้ที่จะนำไปใช้ทดแทนน้ำมันจากปิโตรเลียมได้อย่างไรก็ตามน้ำมันชีวภาพที่ผลิตจากสาหร่ายนั้นยังคงมีคุณภาพต่ำ เมื่อเทียบกับน้ำมันปิโตรเลียม ดังนั้นจึงต้องมีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ [8]

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในกระบวนการไพโรไลซิส เป็นวิธีหนึ่งที่นิยมนำมาใช้ในการเพิ่มคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทซีโอไลต์ (Zeolite) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงในการเพิ่มปริมาณสารประกอบอะโรมาติกในน้ำมันชีวภาพ [9] แต่ปัญหาด้านคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ ไม่ได้มีเพียงแค่ปริมาณสารประกอบอะโรมาติกที่น้อย แต่ยังประสบปัญหาเรื่องปริมาณสารที่มีฤทธิ์เป็นกรดซึ่งมีค่อนข้างมากอีกด้วย การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ร่วมในกระบวนการไพโรไลซิสพบว่า Na_2CO_3 มีคุณสมบัติในการช่วยเพิ่มปริมาณ

สารประกอบอะโรมาติก และช่วยลดปริมาณสารที่มีฤทธิ์เป็นกรด [4] อีกทั้ง Na_2CO_3 เป็นสารเคมีที่มีราคาถูก [10] โดยเมื่อ

การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน และจลนพลศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิสมีความสำคัญต่อการออกแบบและการควบคุมระบบการผลิต โดยค่าตัวแปรต่าง ๆ ทางด้านจลนพลศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของชีวมวลและสภาวะของกระบวนการ เช่น อัตราการให้ความร้อน ขนาดของอนุภาคชีวมวล อุณหภูมิ และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [11] ข้อมูลจากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA) สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์ค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์สำหรับชีวมวลหลากหลายประเภท [12]

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของสาหร่าย *Chlorella vulgaris* ด้วยเตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง เพื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิและร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 ต่อชีวมวล ในแง่ของปริมาณผลิตภัณฑ์ของแข็งของเหลว และแก๊ส รวมทั้งองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวภาพ นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน และตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิสที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 วัสดุตั้งต้น

สาหร่าย *Chlorella vulgaris* จากบริษัท Sunrise Nutrachem Group (Qingdao, China) มีข้อมูลองค์ประกอบพื้นฐานดังแสดงในตารางที่ 1 โดย ค่าความชื้น ปริมาณสารระเหย คาร์บอนคงตัว

และเข้าถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA (TGA7, Perkin Elmer, USA) ปริมาณโปรตีน ไขมัน และคาร์โบไฮเดรตถูกวิเคราะห์ด้วยวิธี Lowry [13], Phenol-sulfuric acid [14] และ Bligh and Dyer [15] ตามลำดับ ปริมาณธาตุถูกวิเคราะห์ด้วย CHNS-O analyzer (Flash 1112 EA Series EA, Thermoquest) ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3 Analytical reagent, anhydrous) จากบริษัท Ajax Finechem และค่าความร้อนสูง (Higher heating value) คำนวณได้จากสมการที่ (1) [16]

$$HHV \text{ (MJ/kg)} = (3.55C^2 - 232C - 2230H + 51.2C \times H + 131N + 20600) \times 10^{-3} \quad (1)$$

ตารางที่ 1 ข้อมูลองค์ประกอบของ *C. vulgaris*

องค์ประกอบทางเคมี (dry basis, wt.%)	
โปรตีน	31.17
ไขมัน	14.94
คาร์โบไฮเดรต	23.02
ความชื้น	5.47
สารระเหย	71.38
คาร์บอนคงตัว	16.07
เถ้า	7.08
ปริมาณธาตุ (dry basis, wt.%)	
คาร์บอน	45.66
ไฮโดรเจน	5.90
ไนโตรเจน	9.05
ออกซิเจน ^(a)	31.95
ซัลเฟอร์	0.36
ค่าความร้อนสูง (MJ/kg)	19.23

^(a) คำนวณจาก $O\% = 100 - (C + H + N + S + \text{Ash})$

2.2 พลังงานทางความร้อน

การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนโดยใช้เทคนิค TGA (TGA7, Perkin Elmer, USA) สำหรับ

หรือสารสำหรับผสมกับ Na_2CO_3 ที่อัตราส่วน 5, 10 หรือ 20 wt.% ปริมาณ 10-14 mg ถูกบรรจุใน Alumina oxide crucible และให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 900°C ภายใต้บรรยากาศเฉื่อยของไนโตรเจน ที่อัตราการให้ความร้อน 5°C/min

2.3 กระบวนการไพโรไลซิส

การศึกษากระบวนการไพโรไลซิสศึกษาโดยใช้เตาปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ใส่สำหรับหรือสำหรับผสมตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 ที่อัตราส่วน 5, 10 และ 20 wt.% ปริมาณ 10 g ลงในภาชนะใส่ตัวอย่าง กระจายตัวอย่างทั้งภาชนะอย่างสม่ำเสมอ ก่อนบรรจุเข้าในเตาปฏิกรณ์ ทำการกำจัดออกซิเจนในระบบด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 400 ml/min เป็นเวลา 10 นาที ก่อนกระบวนการไพโรไลซิส โดยตัวอย่างถูกให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องไปยังอุณหภูมิที่ทำการศึกษา (400, 500 หรือ 600°C) ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5°C/min และรักษาอุณหภูมิที่ต้องการไว้เป็นเวลา 60 นาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน สารระเหยที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของสำหรับจะถูกพาไปยังชุดควบแน่นที่อุณหภูมิ 0°C ด้วยแก๊สไนโตรเจน กลายเป็นของเหลวที่แยกเป็น 2 ชั้น ได้แก่ น้ำมันชีวภาพและสารละลาย ของแข็งที่เหลืออยู่ในภาชนะใส่ตัวอย่างนำไปชั่งน้ำหนักจะได้ น้ำหนักของถ่านชีวภาพ ส่วนแก๊สที่ไม่เกิดการควบแน่นสามารถคำนวณตามสมการที่ (2)

$$\text{แก๊ส (wt.\%)} = 100 - (\text{ถ่าน} + \text{น้ำมันชีวภาพ} + \text{สารละลาย}) \text{ (wt.\%)} \quad (2)$$

2.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวภาพ

น้ำมันชีวภาพที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสจะถูกนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบ

ทางเคมีโดยใช้เทคนิค Gas chromatography/mass spectrometry หรือ GC/MS (Trace GC Ultra/ISQ MS, Thermo Scientific Inc., USA) ด้วยคอลัมน์ AT-WaxMS, ความยาว 30 m, หน้า 0.25 μm และเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 mm โดยให้อุณหภูมิของเตา (Oven temperature) ที่ 50°C เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเพิ่มความร้อนถึง 260°C ที่อัตราการให้ความร้อน 3°C/min และรักษาอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 2 นาที อุณหภูมิที่หัวฉีด (Inlet temperature) 260°C สัดส่วนตัวทำละลายต่อตัวอย่าง 20:1 อัตราการไหลของแก๊สตัวพา 1 mL/min

2.5 การศึกษาจลนพลศาสตร์

ข้อมูลการสลายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 125-600°C ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 15 และ 20°C/min ถูกนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ด้วยวิธีการของ Friedman ดังแสดงในสมการที่ (3) โดยคำนวณจากความชันของเส้นตรงที่พล็อตระหว่าง $\ln(d\alpha/dt)$ กับ $1/T$ และจะเลือกค่าการเปลี่ยนแปลงของมวลสาร (α) ในช่วง 0.1-0.7 เนื่องจาก α ที่ต่ำหรือสูงกว่านี้อาจมีการเปลี่ยนแปลงของกลไกของปฏิกิริยา [17]

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln(Af(\alpha)) - E_a/RT \quad (3)$$

เมื่อ α คือ ค่าการเปลี่ยนแปลงของมวลสาร

t คือ เวลา (s)

A คือ Pre-exponential factor (s^{-1})

R คือ ค่าคงที่แก๊สมีค่าเท่ากับ $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T คือ อุณหภูมิ (K)

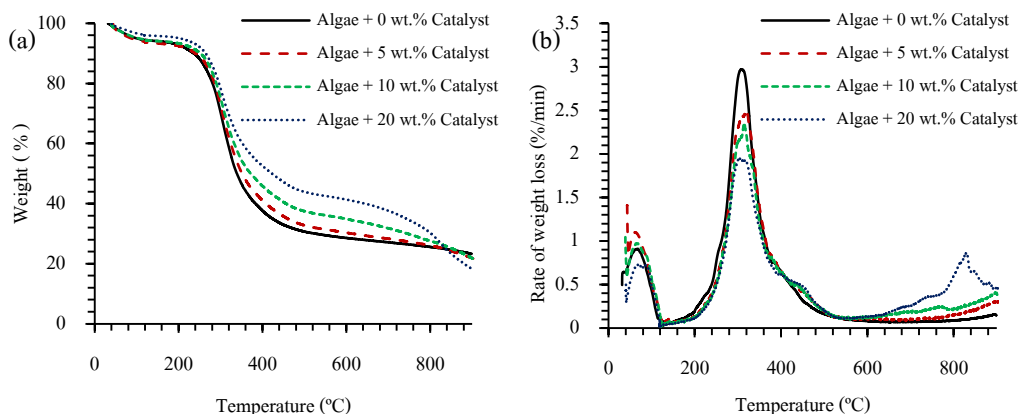
3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

3.1 พฤติกรรมทางความร้อน

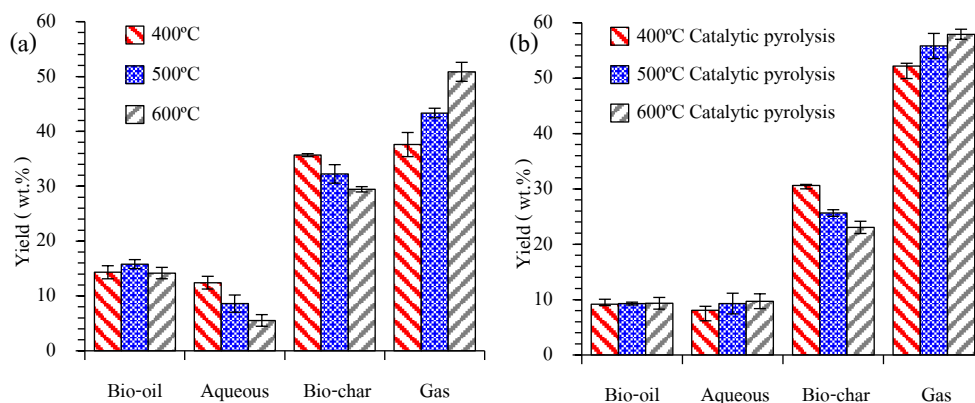
พฤติกรรมทางความร้อนของสาหร่ายและสาหร่ายผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 1

สำหรับพฤติกรรมทางความร้อนของสาหร่ายมีการสลายตัวแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ช่วงแรกให้อุณหภูมิต่ำกว่า 125°C เป็นการระเหยของความชื้นที่มีอยู่ในสาหร่าย ในช่วงที่ 2 เกิดการสลายตัวให้อุณหภูมิ 125-600°C เป็นการสลายตัวขององค์ประกอบหลัก (โปรตีน ไขมัน และคาร์โบไฮเดรต) กลายเป็นสารระเหย ซึ่งเป็นช่วงการสลายตัวที่มีการสลายตัวมากที่สุด และมีอัตราการสลายตัวทางความร้อนสูงที่สุดเช่นกัน ดังนั้นจึงเป็นช่วงการสลายตัวที่ถูกนำไปพิจารณาในการตั้งค่าอุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสต่อไป และช่วงการสลายตัวที่ 3 เกิดการสลายตัวให้อุณหภูมิสูงกว่า 600°C จึงเป็นการสลายอย่างช้า ๆ ของสารประกอบประเภทคาร์บอน

พฤติกรรมทางความร้อนของสาหร่ายเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าพฤติกรรมทางความร้อนของการสลายตัวในช่วงที่ 2 และ 3 เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด โดยอัตราการสลายตัวให้อุณหภูมิประมาณ 320°C มีค่าลดลง และปรากฏช่วงการสลายตัวใหม่ที่อุณหภูมิประมาณ 460°C เมื่ออัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการสลายตัวให้อุณหภูมิ 320°C ยิ่งลดต่ำลงสำหรับอุณหภูมิ 460°C เป็นการสลายตัวขององค์ประกอบ ไขมัน [18] ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าหลังจากใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 ส่งผลให้องค์ประกอบไขมันมีอุณหภูมิในการสลายตัวสูงขึ้นโดยพฤติกรรมการสลายตัวดังกล่าวคล้ายกับการสลายตัวทางความร้อนขององค์ประกอบลิกนินในฟางข้าวที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น Na^+ [19] สำหรับการสลายตัวช่วงที่ 3 ปรากฏการสลายตัวใหม่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 800-900°C ซึ่งเป็นการสลายตัวของ Na_2CO_3 [20]



รูปที่ 1 (a) TG และ (b) DTG สำหรับ *C. vulgaris* และ *C. vulgaris* ผสมกับ Na_2CO_3 ที่อัตราส่วนต่าง ๆ



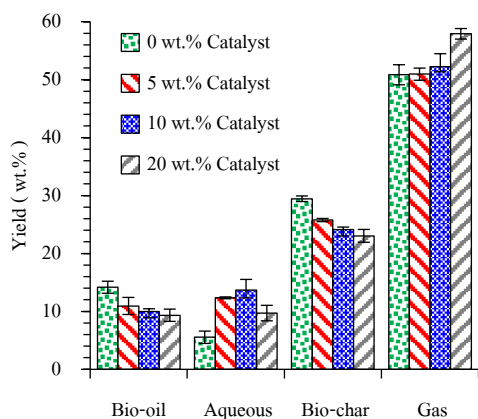
รูปที่ 2 ปริมาณผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิสของ (a) *C. vulgaris* และ (b) *C. vulgaris* ผสม 20 wt.% Na_2CO_3 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

3.2 ปัจจัยของอุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณผลิตภัณฑ์

ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ สำหรับการทดลองที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2a และ 2b ตามลำดับ จากรูปที่ 2a แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 400°C ไป 600°C ส่งผลให้ปริมาณสารละลายลดลงจาก 12.42 wt.% เหลือ 5.54 wt.% ถ่านชีวภาพลดลงจาก 35.66 wt.% เหลือ 29.44 wt.% และแก๊สเพิ่มขึ้นจาก 37.60 wt.% ถึง 50.85 wt.% ในขณะที่ปริมาณน้ำมันชีวภาพจะมีปริมาณมากที่สุด 15.81 wt.% ที่อุณหภูมิ 500°C

หากเพิ่มหรือลดอุณหภูมิจะทำให้ปริมาณน้ำมันชีวภาพลดลง เนื่องจากเมื่อลดอุณหภูมิอาจส่งผลให้มีพลังงานในการย่อยสลายลดลง จึงทำให้เกิดการสลายตัวของสาหร่ายได้ยาก ซึ่งจะสอดคล้องกับข้อมูลจากพฤติกรรมทางความร้อน ในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 500°C ยังเกิดการสลายตัวของสาหร่ายไม่สมบูรณ์ (รูปที่ 1) สำหรับที่อุณหภูมิสูงสารระเหยและถ่านสามารถเกิดปฏิกิริยาย่อยสลายทางความร้อนขั้นทุติยภูมิ (Secondary cracking reactions) ทำให้เกิดแก๊สมากยิ่งขึ้น แต่ปริมาณน้ำมันชีวภาพและถ่านลดลง [21]

จากรูป 2b แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณน้ำมันชีวภาพ สารละลายและถ่านชีวภาพลดลง ในทางกลับกันปริมาณแก๊สกลับเพิ่มขึ้น เป็นผลมาจากตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 ส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนในรูปแบบของแก๊ส (Deoxygenation) ซึ่งประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาหลักได้แก่ Decarboxylation และ Decarbonylation จะทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ ตามลำดับ [22] เมื่อเพิ่มอุณหภูมิผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแนวโน้มของปริมาณถ่านชีวภาพและแก๊ส มีแนวโน้มเหมือนกับกระบวนการไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ปริมาณของสารละลายเพิ่มขึ้นซึ่งให้ผลตรงข้ามกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณของน้ำมันชีวภาพไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง



รูปที่ 3 ปริมาณผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิสของ *C. vulgaris* ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของ Na_2CO_3 ที่อุณหภูมิ 600°C

ปริมาณผลิตภัณฑ์สำหรับการศึกษาที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 3 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 ที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้น้ำมันชีวภาพและถ่านชีวภาพมีปริมาณลดลง ในขณะที่ส่วนของสารละลายและแก๊สมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อใช้อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 20 wt.% พบว่าปริมาณสารละลายกลับลดลง และปริมาณแก๊สเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน

3.3 ปัจจัยของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันชีวภาพ

ชนิดและปริมาณสารประกอบที่พบในน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไพโรไลซิสที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วนต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2 โดยสามารถจัดกลุ่มสารประกอบที่พบในน้ำมันชีวภาพได้ 3 กลุ่ม ได้แก่ สารประกอบอะลิฟาติก ไฮโดรคาร์บอน อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน และกรด น้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไพโรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบสารประกอบหลัก ๆ เช่น Heptadecane ($\text{C}_{17}\text{H}_{36}$) 3.48%, Phenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) 4.36%, Hexadecanamide ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NO}$) 4.80%, Neophytadiene ($\text{C}_{20}\text{H}_{38}$) 5.03% และ Hexadecanoic acid ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$) ที่มีปริมาณมากที่สุด 8.09% เป็นต้น เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสเกิดความซับซ้อนมากขึ้น จึงมีสารประกอบหลากหลายชนิดมากขึ้นในน้ำมันชีวภาพ เช่น n-Pentadecanol ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}$), 1-Eicosene ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}$), 1H-Indole, 7-methyl- ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$), Phytol ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$), 2-Norbomanone, 3,3-dimethyl- ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$) และสารประกอบกลุ่ม Phenol ที่เพิ่มขึ้นมาอย่างเห็นได้ชัดคือ Phenol, 3, 4, 5-trimethyl- ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$),

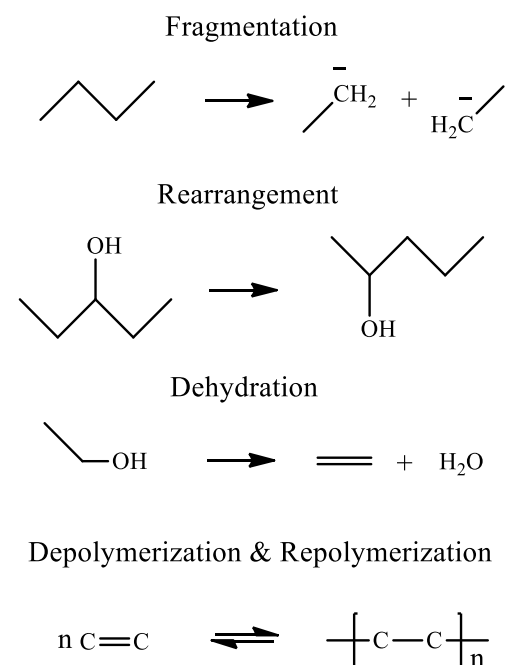
ตารางที่ 2 ปริมาณสารประกอบที่พบในน้ำมันชีวภาพ (Area %)

Formula	Compounds	Catalyst (wt. %)			
		0	5	10	20
C ₂ H ₄ O ₂	Acetic acid	1.26	0.12	0.14	0.09
C ₁₅ H ₃₂	pentadecane	0.64	1.09	1.58	1.55
C ₃ H ₆ O ₂	Propanoic acid	0.36			
C ₁₅ H ₃₂ O	n-Pentadecanol		0.42	0.67	0.63
C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane	0.32	0.49	0.68	0.81
C ₅ H ₁₀ O ₂	Pentanoic acid	1.07			
C ₁₇ H ₃₆	Heptadecane	3.48	4.52	5.16	4.96
C ₄ H ₆ O ₂	2-Butenoic acid	1.23	0.12	0.10	0.14
C ₂₀ H ₄₀	1-Eicosene		1.81	2.13	1.95
C ₂₀ H ₃₈	Neophytadiene	5.03	5.84	6.13	5.51
C ₂₀ H ₄₀ O	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	1.55	2.13	2.29	2.15
C ₆ H ₆ O	Phenol	4.36	4.21	4.49	4.19
C ₇ H ₈ O	Benzenemethanol	4.20	2.53	2.59	2.69
C ₉ H ₁₂ O	Phenol, 3,4,5-trimethyl-		0.36	0.48	0.66
C ₉ H ₁₂ O	Phenol, 4-ethyl-2-methyl-		0.33	0.39	0.44
C ₈ H ₁₀ O	Phenol, 4-ethyl-	1.00	0.74	0.87	0.91
C ₉ H ₁₂ O	Phenol, 4-propyl-		0.17	0.21	0.28
C ₁₆ H ₃₁ N	Hexadecanenitrile	3.65	5.83	6.02	6.28
C ₈ H ₇ N	1H-Indole	4.19	5.50	6.44	6.58
C ₄ H ₅ NO ₂	2,5-Pyrrolidinedione	1.07	0.13	0.18	0.15
C ₉ H ₉ N	1H-Indole, 3-methyl-	1.43	1.41	1.40	1.28
C ₉ H ₉ N	1H-Indole, 7-methyl-		0.58	0.58	0.62
C ₂₀ H ₄₀ O	Phytol		1.87	1.86	1.53
C ₉ H ₁₄ O	2-Norbornanone, 3,3-dimethyl-		1.47	0.58	1.42
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Hexadecanoic acid	8.09	5.20	2.66	1.67
C ₁₆ H ₂₈ O ₂	11,13-Tetradecadien-1-ol acetate		0.77	0.43	0.17
C ₁₆ H ₃₃ NO	Hexadecanamide	4.80	9.91	8.70	7.52
C ₁₈ H ₃₅ NO	N-(4',10'-Dimethyldodecanoyl)pyrrolidine		1.15	0.65	0.37
	Other trace compounds	5.73	19.57	22.27	20.32
	Sum	53.10	78.27	79.68	74.87

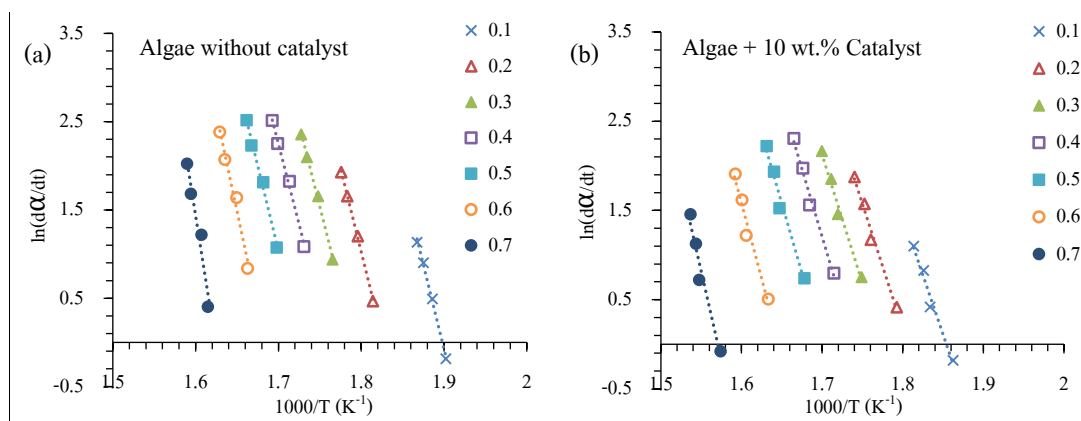
Phenol, 4-ethyl-2-methyl- ($C_9H_{12}O$) และ Phenol, 4-propyl- ($C_9H_{12}O$) เป็นต้น นอกจากสารประกอบที่ปรากฏขึ้นมาใหม่แล้ว สารประกอบเดิมก็มีปริมาณเพิ่มขึ้นเช่นกัน เช่น Heptadecane ($C_{17}H_{36}$), Neophytadiene ($C_{20}H_{38}$), Hexadecanenitrile ($C_{16}H_{31}N$), 1H-Indole (C_8H_7N) และ Hexadecanamide ($C_{16}H_{33}NO$) สารประกอบเหล่านี้เป็นสารประกอบประเภทอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน และอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน ดังนั้นหากสารประกอบเหล่านี้เพิ่มขึ้นจะส่งผลต่อคุณภาพน้ำมันชีวภาพ ทำให้น้ำมันชีวภาพมีความใกล้เคียงกับน้ำมันจากปิโตรเลียมมากขึ้น [8]

ในทางกลับกันก็มีสารบางตัวที่ไม่ปรากฏในน้ำมันชีวภาพเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ Propanoic acid ($C_3H_6O_2$) และ Pentanoic acid ($C_5H_{10}O_2$) เนื่องจาก Na_2CO_3 ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา Decarboxylation และ Decarbonylation ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่กำจัดหมู่ $-COOH$ และ $-C=O$ ตามลำดับ ดังนั้นสารประกอบดังกล่าวจึงถูกเปลี่ยนให้ไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ [22] เมื่ออัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น Hexadecanoic acid ($C_{16}H_{32}O_2$), Hexadecanamide ($C_{16}H_{33}NO$), 11,13-Tetradecadien-1-ol acetate ($C_{16}H_{28}O_2$) และ N-(4',10'-Dimethyldodecanoyl) pyrrolidine ($C_{18}H_{35}NO$) มีปริมาณลดลงอย่างเห็นได้ชัด อาจเนื่องมาจากสารประกอบเหล่านี้มีหมู่ $-COOH$ และ $-C=O$ เมื่ออัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจึงทำให้ปฏิกิริยา Decarboxylation และ Decarbonylation มีประสิทธิภาพมากขึ้น ในทางกลับกัน Heptadecane ($C_{17}H_{36}$), Hexadecanenitrile ($C_{16}H_{31}N$), 1H-Indole (C_8H_7N) และสารกลุ่ม Phenol ($C_9H_{12}O$) มีปริมาณ

เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ Na_2CO_3 ยังส่งผลต่อการลดลงของสารประกอบที่เป็นกรด เช่น Acetic acid ($C_2H_4O_2$), 2-Butenoic acid ($C_4H_6O_2$) และ Hexadecanoic acid ($C_{16}H_{32}O_2$) ซึ่งกรดเป็นเหตุของปัญหาการกัดกร่อน และความเสถียรของน้ำมันชีวภาพระหว่างกระบวนการขนส่งและการเก็บรักษา [4] แต่สำหรับสารประกอบชนิดอื่นการเพิ่มอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเห็นผลการเปลี่ยนแปลงไม่ชัดเจนแต่อย่างไรก็ตามอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 10 wt.% มีปริมาณสารประกอบที่ตรวจวัดได้ด้วยเทคนิค GC/MS มากที่สุด 79.68% ดังนั้นอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 10 wt.% จะถูกนำไปศึกษาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป



รูปที่ 4 ปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส



รูปที่ 5 การพล็อตกราฟเพื่อหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) จากกระบวนการไพโรไลซิสของ (a) Algae without catalyst และ (b) Algae + 10 wt.% Catalyst

ตารางที่ 3 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (kJ/mol) ที่ค่าการเปลี่ยนแปลงของมวลสาร (α) ต่าง ๆ

α	0 wt.% Na_2CO_3		10 wt.% Na_2CO_3	
	E_a	R^2	E_a	R^2
0.1	318.62	0.9957	221.41	0.9780
0.2	315.11	0.9990	232.58	0.9857
0.3	309.92	0.9970	238.97	0.9861
0.4	303.42	0.9944	252.15	0.9852
0.5	319.42	0.9907	259.82	0.9789
0.6	366.97	0.9791	281.11	0.9675
0.7	494.44	0.9494	329.90	0.9573
Average	346.84		259.42	

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสสำหรับชีวมวลมีความซับซ้อนสูงและยังคงไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจน เนื่องจากความหลากหลายของสถานะของกระบวนการไพโรไลซิสและความซับซ้อนขององค์ประกอบทางเคมีของชีวมวล แต่สามารถระบุปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสได้อย่างคร่าว ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4 [23]

3.4 ปัจจัยของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิส

การพล็อตกราฟเพื่อหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) จากกระบวนการไพโรไลซิสที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 10 wt.% แสดงดังรูปที่ 5 และเปรียบเทียบค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ α ในช่วง 0.1-0.7 สำหรับกระบวนการไพโรไลซิสที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 10 wt.% แสดงดังตารางที่ 3 ผลการ

ทดลองแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์เฉลี่ย และที่แต่ละค่าของ α ในกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงกว่า กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 51.27-164.53 kJ/mol ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการที่มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำปฏิกิริยาจะมีความต้องการพลังงานน้อยลง หรือระยะเวลาในการให้พลังงานน้อยลง [24] ทำให้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 ร่วมในกระบวนการไพโรไลซิสใช้พลังงานที่ต่ำกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3

4. สรุปผลการวิจัย

พฤติกรรมของการย่อยสลายทางความร้อนของสาหร่าย *Chlorella vulgaris* แบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ การระเหยของความชื้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 125°C การย่อยสลายทางความร้อนขององค์ประกอบหลัก (โปรตีน ไขมัน และคาร์โบไฮเดรต) ที่ 125-600°C และการย่อยสลายของสารประกอบประเภทคาร์บอนที่อุณหภูมิสูงกว่า 600°C อุณหภูมิและตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อกระบวนการไพโรไลซิส โดยที่อุณหภูมิ 500°C ให้ปริมาณน้ำมันชีวภาพสูงสุดที่ 15.81 wt.% ให้ปริมาณแก๊สเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตรงกันข้ามกับปริมาณของถ่านชีวภาพและสารละลาย และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 ทำให้ปริมาณน้ำมันชีวภาพลดลง ยิ่งปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ปริมาณน้ำมันชีวภาพก็ลดลงมากขึ้นเช่นกัน จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีในน้ำมันชีวภาพพบว่า ประกอบไปด้วยสารประกอบอะลิฟาติก ไฮโดรคาร์บอน อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน และกรด เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้สารประกอบในกลุ่มของกรดลดลง แต่สารประกอบอะลิฟาติก ไฮโดรคาร์บอนและอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเพิ่มอย่างชัดเจน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ส่งผลให้

สารประกอบในกลุ่มกรด และสารประกอบที่มีหมู่คาร์บอนิล (-C=O) ปริมาณลดลง ในทางกลับกัน สารประกอบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนยังคงมากขึ้น ซึ่งส่งผลดีต่อคุณภาพของน้ำมันชีวภาพ และค่าพลังงานก่อกัมมันต์เฉลี่ยของกระบวนการไพโรไลซิสที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 มีค่าน้อยกว่ากระบวนการไพโรไลซิสแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 87.42 kJ/mol ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Na_2CO_3 สามารถช่วยปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันชีวภาพจากกระบวนการไพโรไลซิสของสาหร่าย *Chlorella vulgaris* และยังลดพลังงานการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย

5. กิตติกรรมประกาศ

ผลงานนี้ได้รับการสนับสนุนจากกองทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ (สัญญาเลขที่ 1-2558-02-007) และทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ (สัญญาเลขที่ SCI581196S)

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Smets K., Roukaerts A., Czech J., Reggers G., Schreurs S., Carleer R., Yperman J. Slow catalytic pyrolysis of rapeseed cake: Product yield and characterization of the pyrolysis liquid. *Biomass Bioenerg.* 2013. 57 : 180-190.
- [2] McKendry P. Energy production from biomass (part 1) : overview of biomass. *Bioresource Technol.* 2002. 83 : 37-46.
- [3] Pan P., Hu C., Yang W., Li Y., Dong L., Zhu L., Tong D., Qing R., Fan Y. The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. residue for renewable

- bio-oils. *Bioresource Technol.* 2010. 101 : 4593-4599.
- [4] Babich I.V., van der Hulst M., Lefferts L., Moulijn J.A., O'Connor P., Seshan K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass Bioenerg.* 2011. 35 : 3199-3207.
- [5] Přibyl P., Cepák V., Zachleder V. Production of lipids and formation and mobilization of lipid bodies in *Chlorella vulgaris*. *J Appl Phycol.* 2013. 25 : 545-553.
- [6] Chinnasamy S., Ramakrishnan B., Bhatnagar A., Das K.C. Biomass production potential of a wastewater alga *Chlorella vulgaris* ARC 1 under elevated levels of CO₂ and temperature. *Int J Mol Sci.* 2009. 10 : 518-532.
- [7] Araujo G.S., Matos L.J.B.L., Gonçalves L.R.B., Fernandes F.A.N., Farias W.R.L. Bioprospecting for oil producing microalgal strains: Evaluation of oil and biomass production for ten microalgal strains. *Bioresource Technol.* 2011. 102 : 5248-5250.
- [8] Thangalazhy-Gopakumar S., Adhikari S., Chattanathan S.A., Gupta R.B. Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H+ZSM-5 catalyst. *Bioresource Technol.* 2012. 118 : 150-157.
- [9] Liu G., Wright M.M., Zhao Q., Brown R.C. Catalytic fast pyrolysis of duckweed: effects of pyrolysis parameters and optimization of aromatic production. *J Anal App Pyrol.* 2015. 112 : 29-36.
- [10] Popa T., Fan M., Argyle M.D., Slimane R.B., Bell D.A., Towler B.F. Catalytic gasification of a Powder River Basin coal. *Fuel.* 2013. 103 : 161-170.
- [11] Lu C., Song W., Lin W. Kinetics of biomass catalytic pyrolysis. *Biotechnol Adv.* 2009. 27 : 583-587.
- [12] Agrawal A., Chakraborty S. A kinetic study of pyrolysis and combustion of microalgae *Chlorella vulgaris* using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technol.* 2013. 128 : 72-80.
- [13] Moheimani N.R., Borowitzka M.A., Isdepsky A., Sing S.F. Standard Methods for Measuring Growth of Algae and Their Composition. In: Borowitzka M.A., Moheimani N.R., editors. *Algae for Biofuels and Energy*. Springer Netherlands, Dordrecht. 2013 : 265-284.
- [14] Mecozzi M. Estimation of total carbohydrate amount in environmental samples by the phenol-sulphuric acid method assisted by multivariate calibration. *Chemometr and Intell Lab.* 2005. 79 : 84-90.
- [15] Smedes F., Thomasen T.K. Evaluation of the Bligh & Dyer lipid determination method. *Mar Pollut Bull.* 1996. 32 : 681-688.
- [16] Friedl A., Padouvas E., Rotter H., Varmuza K. Prediction of heating values of biomass

- fuel from elemental composition. *Anal Chim Acta*. 2005. 544 : 191-198.
- [17] Liu X., Yu L., Xie F., Li M., Chen L., Li X. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios. *Starch – Stärke*. 2010. 62 : 139-146.
- [18] Bui H.-H., Tran K.-Q., Chen W.-H. Pyrolysis of microalgae residues – A kinetic study. *Bioresource Technol.* 2016. 199 : 362-366.
- [19] Song C., Pawlowski A., Ji J., Shan S., Cao Y. Catalytic pyrolysis of rice straw and product analysis. *Environ Prot Eng.* 2014. 40 : 35-43.
- [20] Heda P.K., Dollimore D., Alexander K.S., Chen D., Law E., Bicknell P. A method of assessing solid state reactivity illustrated by thermal decomposition experiments on sodium bicarbonate. *Thermochim Acta*. 1995. 255 : 255-272.
- [21] Aysu T., Sanna A. Nannochloropsis algae pyrolysis with ceria-based catalysts for production of high-quality bio-oils. *Bioresource Technol.* 2015. 194 : 108-116.
- [22] Aysu T., Durak H., Güner S., Bengü A.S., Esim N. Bio-oil production via catalytic pyrolysis of *Anchusa azurea*: Effects of operating conditions on product yields and chromatographic characterization, *Bioresource Technol.* 2016. 205 : 7-14.
- [23] Dickerson T., Soria J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. *Energies*, 2013. 6 : 514.
- [24] Chen C., Ma X., He Y. Co-pyrolysis characteristics of microalgae *Chlorella vulgaris* and coal through TGA. *Bioresource Technol.* 2012. 117 : 264-273.