

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แนวคิดและทฤษฎี

การเกิดวิกฤตการณ์น้ำมันในปี ค.ศ. 1973 ทำให้หลายประเทศสนใจในการศึกษาแหล่งพลังงานทดแทน โดยเฉพาะที่สามารถผลิตขึ้นเองได้เพื่อเตรียมไว้ใช้สำหรับอนาคต ถ่านหินนับเป็นแหล่งพลังงานที่มีมากที่สุดในโลก แต่การใช้งานในปัจจุบันไม่สะดวกเหมือนกับการใช้น้ำมันหรือแก๊สธรรมชาติ น้ำมันมีความหนาแน่นต่ำกว่าถ่านหินแต่ให้พลังงานสูงกว่า (แคลอรีต่อน้ำหนัก) สามารถกำจัดมลพิษที่เกิดจากน้ำมันได้ง่ายกว่า และการขนส่งผ่านท่อหรือถังเก็บมีราคาถูกและมีประสิทธิภาพกว่า ดังนั้น จึงมีการศึกษาการแปรรูปถ่านหินให้เป็นน้ำมันและแก๊ส

2.1 วิธีการพัฒนาการใช้ถ่านหินและพลังงานทดแทนจากวัสดุเหลือทิ้ง

2.1.1 การพัฒนาเทคนิคการใช้ถ่านหินโดยตรง

การพัฒนาการใช้ถ่านหินโดยตรง คือการพยายามค้นหาเทคนิคใหม่ ๆ หรือปรับปรุงการใช้ถ่านหินที่มีอยู่เดิมให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น โดยสามารถใช้กับถ่านหินที่มีคุณภาพต่างกันได้ และสามารถลดมลภาวะที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินให้น้อยลงด้วย ซึ่งจะทำให้การนำถ่านหินมาใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงเป็นไปได้กว้างขวางยิ่งขึ้น ซึ่งจากการค้นคว้าของประเทศสหรัฐอเมริกา ทำให้มีการสร้างอุปกรณ์การเผาถ่านหินชนิดใหม่ที่เรียกว่า fluidised-bed combustion ที่มีการปรับปรุงระบบการเผาถ่านหิน

2.1.2 การพัฒนาเทคนิคการผลิตแก๊สและน้ำมันสังเคราะห์จากถ่านหิน

การพัฒนาเทคนิคการผลิตแก๊สและน้ำมันสังเคราะห์จากถ่านหิน เนื่องจากปริมาณไฮโดรเจนภายในถ่านหินค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับพลังงานเชื้อเพลิงธรรมชาติชนิดอื่น ดังนั้น การแปรสภาพถ่านหินไปเป็นแก๊ส หรือน้ำมันจะต้องอาศัยกระบวนการทางเคมีที่ซับซ้อน เพื่อให้มีการเพิ่มระดับไฮโดรเจนไปพร้อมกับการลดปริมาณออกซิเจน กำมะถัน และไนโตรเจนด้วย

สำหรับวิธีการผลิตน้ำมันสังเคราะห์จากถ่านหินที่ใช้กัน ได้แก่

- Pyrolysis คือการนำถ่านหินมาเผาในสุญญากาศด้วยอุณหภูมิสูงมากจะได้เชื้อเพลิงเหลว แก๊สและถ่านโค้ก
- Hydrogenation Process คือการเพิ่มไฮโดรเจนในขณะที่เผาถ่านหินด้วยอุณหภูมิสูงได้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำมากลั่นเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้

- Fisher-Tropsch Synthesis เป็นวิธีการผลิตน้ำมันสังเคราะห์ที่ดำเนินการผลิตโดยประเทศสาธารณรัฐแอฟริกาใต้ในปัจจุบัน ขณะนี้บริษัท Mobil Oil กำลังดำเนินการปรับปรุงวิธีการผลิตให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นน้ำมันเรียกว่า Coal liquefaction มีสองวิธีหลักๆ วิธีการแรกคือ Direct coal liquefaction โดยการเติมไฮโดรเจนให้กับถ่านหินที่กำลังแตกสลายด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 700-900 ° ฟ, ความดัน 2000-3000 ปอนด์ต่อตารางนิ้วเกจ และช่วงเวลาที่เกิดปฏิกิริยา (Resident Time) 30-60 นาที วิธีการที่สองคือ Indirect Coal Liquefaction กระบวนการแปรรูปนี้มีสองแนวทางโดยเริ่มจากการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากถ่านหิน (Coal Gasification) โดยตรงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกว่าการสังเคราะห์แบบฟิชเชอร์-โทรป (Fischer-Tropsch Synthesis)

ในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงเหลวจากถ่านหินลิกไนต์และยางรถยนต์ใช้แล้วโดยกระบวนการ LIQUEFACTION ภายใต้บรรยากาศของไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดคือ เหล็กบนถ่านกัมมันต์ นิกเกิลโมลิบดีนัมบนอะลูมินา และโคบอลต์โมลิบดีนัมบนอะลูมินา เนื่องจากปริมาณไฮโดรเจนภายในถ่านหินค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงธรรมชาติชนิดอื่น ดังนั้นการแปรสภาพถ่านหินไปเป็นแก๊ส หรือน้ำมันจะต้องอาศัยกระบวนการทางเคมีที่ซับซ้อน ถึงแม้ว่าจะได้มีการเร่งดำเนินการค้นคว้าหาวิธีการผลิตน้ำมันสังเคราะห์อย่างจริงจังก็ตามแต่การผลิตน้ำมันสังเคราะห์นั้นจะต้องใช้เงินลงทุนสูง และต้องใช้เวลาานกว่าจะดำเนินการผลิตเพื่อการค้าได้ ดังนั้นในปัจจุบันประเทศที่มีถ่านหินโดยส่วนใหญ่่มุ่งที่จะสนองการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง

การใช้ประโยชน์จากถ่านหินในยุคปัจจุบัน จำแนกได้ดังนี้

1. ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการสันดาปโดยตรง (direct combustion)
2. ใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตถ่านหินสังเคราะห์ (carbonisation)
3. ใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง (gasification)
4. ใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลว (liquefaction)
5. ใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตสารเคมี และผลิตภัณฑ์จากถ่านหิน (chemical and production from coal)

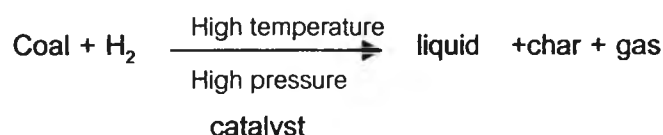
2.1.3 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลว

1. reactivity คือ การเปลี่ยนแปลงไปเป็นของเหลวเกิดได้ยากง่ายเพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับสมบัติของถ่านหิน เช่น ถ่านหินที่มีศักย์ต่ำ ๆ เช่น subbituminous หรือ ลิกไนต์ สามารถเปลี่ยนเป็นของเหลวได้ แต่ให้ผลิตภัณฑ์ต่ำ
2. rate of heating to liquefaction temperature คือ อัตราการให้ความร้อนต่ออุณหภูมิการแปรรูปไปเป็นของเหลว โดยอุณหภูมิที่เลือกใช้จะอยู่ที่ 400-500 องศาเซลเซียส โดยอัตราในการเพิ่มความร้อนจะต้องรวดเร็วเพื่อป้องกันการรวมตัวของพอลิเมอร์อีกครั้ง
3. catalyst ประกอบด้วยโลหะหลายชนิดถูกเลือกมาใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยา และจะต้องทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิที่เลือกใช้
4. pressure ความดันที่ต้องการสำหรับกระบวนการนี้ จะอยู่ในช่วง 500-4000 psia
5. contact time เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ต้องไม่มาก

กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากถ่านหินแบ่งได้เป็น 4 กระบวนการหลักๆ คือ

1. กระบวนการเผาถ่านหินในสุญญากาศด้วยอุณหภูมิที่สูง (pyrolysis)
2. กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายพร้อมกับปฏิกิริยาเติมไฮโดรเจน (solvent extraction)
3. กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic liquefaction)
4. กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยอ้อม (Indirect catalytic synthesis of liquid from gasified coal)

2.1.4 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสำหรับกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (24,25)



1. การเกิด Thermal cracking

เมื่อเริ่มต้นโดยให้ความร้อนโดยเร็วกับระบบประกอบกับการเติมแก๊สไฮโดรเจนลงไป ในขั้นตอนนี้จะเกิดปฏิกิริยา hydrogenation จะเป็นการลดความยาวโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนเริ่มต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนนี้ จะได้ Kerosene กับ Gas oil เป็นส่วนมาก ซึ่ง Kerosene กับ Gas oil ที่ได้นี้จะมีขนาดที่พอเหมาะที่จะเข้ากับขนาดรูพรุนของตัวพุงตัวเร่งปฏิกิริยา

2. การเกิด Catalytic reaction

ในขั้นตอนนี้ Kerosene กับ Gas oil จะถูกเปลี่ยนให้เป็นโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่เล็กลงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนใหญ่ (hydrocracking) ผลิตรภัณฑ์ที่ได้ต่อมาจะเป็นผลิตรภัณฑ์ของ Gasoline ซึ่งมีค่า C_5-C_{10} และได้ผลิตรภัณฑ์ที่เป็น Gas ซึ่งมีค่า C_1-C_4 ตามลำดับ

ข้อดีของกระบวนการนี้

1. มีการกระจายตัวของคะตะลิสต์ บนถ่านหิน
2. ทำงานที่ความดันต่ำ
3. เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาล้น
4. สามารถควบคุมคุณภาพของผลิตรภัณฑ์ได้

ข้อเสียของกระบวนการนี้

1. แยกส่วนที่ไม่ทำปฏิกิริยา และ ถ้ำออกจากน้ำหนัก (heavy oil) ได้ยาก
2. จะต้องมีการนำน้ำมันหนักกลับมาใช้ใหม่
3. เกิดการเสื่อมสภาพของสารเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว
4. ค่าใช้จ่ายสูงเนื่องจากการ generate ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าแยกรถยนต์ใช้แล้วเมื่อนำมาผ่านกระบวนการ Liquefaction จะให้ผลิตรภัณฑ์ประเภทน้ำมันสูง และเกิดผลิตรภัณฑ์ประเภท Asphaltene ในปริมาณต่ำ ดังนั้น การใช้วัตถุดิบร่วมกันระหว่างแยกรถยนต์ใช้แล้วกับถ่านหินลิกไนต์ในขณะที่เผาด้วยอุณหภูมิสูง ภายใต้อุณหภูมิดังกล่าวนั้นจะทำให้ได้ผลิตรภัณฑ์ที่เป็นของเหลวซึ่งสามารถนำมากลั่นเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้ในปริมาณที่สูงขึ้น (21) จึงเป็นจุดเริ่มต้นของงานวิจัยนี้ที่จะศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณน้ำมันที่จะได้ที่ภาวะต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ความดันของไฮโดรเจนบริสุทธิ์ที่เติม เวลาในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างแยกรถยนต์ใช้แล้วกับถ่านหินลิกไนต์ พร้อมกับแปรเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดว่ามีผลอย่างไรกับร้อยละของผลิตรภัณฑ์น้ำมันที่ได้และร้อยละองค์ประกอบต่างๆ เพื่อเป็นการใช้วัตถุดิบกับของเสียให้เป็นประโยชน์ในอนาคต

2.2 การเลือกใช้วัตถุดิบสำหรับการแปรรูปให้เป็นของเหลว(Liquefaction)

2.2.1 ถ่านหิน (22)

ถ่านหิน (Coal) เป็นเชื้อเพลิงธรรมชาติชนิดหนึ่ง ซึ่งเกิดจากการสะสมตัวของซากพืชที่ตายแล้ว หรือชิ้นส่วนของพืช (Vegetable Materials) ที่ถูกพัดมา หรือดินโคลนที่มีอินทรีย์วัตถุ (Solid Organic Materials) ทับถมลงในแอ่งเป็นเวลานานนับล้านปี แล้วเกิดปฏิกิริยาทางเคมีฟิสิกส์และชีววิทยา จนกระทั่งซากพืชเหล่านั้นถูกแรงกดดันบีบอัดเรียงตัวเป็นชั้นแปรสภาพเป็นถ่านหินปริมาณธาตุต่าง ๆ ที่เกิดจากการเกิดถ่านหิน (Coalification) ธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของถ่านหินคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน ส่วนธาตุอื่น ๆ ที่มีอยู่ด้วยในปริมาณน้อยคือ กำมะถัน ซิลิกอน ไนโตรเจน อะลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมงกานีส โบตัสเซียม โซเดียม และติตาเนียม คาร์บอนเป็นธาตุที่มีอยู่มากที่สุดสำหรับธาตุไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน มีปริมาณน้อยทั้งหมดนี้อาจเรียกอีกอย่างว่า maceral (organic coal matrix) ส่วนธาตุที่เป็นสารประกอบที่เป็นสารอนินทรีย์อื่นๆ แทรกในเนื้อถ่านจะเป็น mineral matter (Crystalline inorganic compounds)

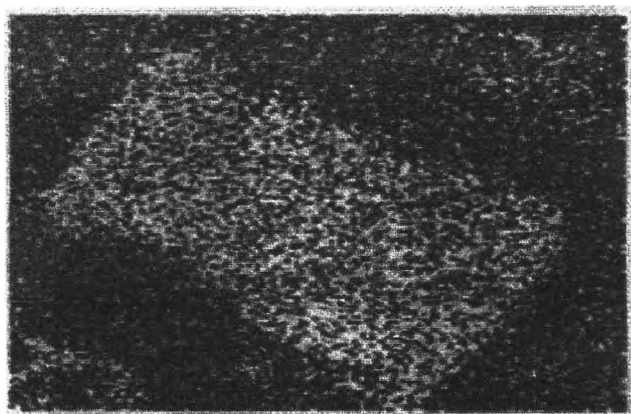
โครงสร้างและองค์ประกอบของถ่านหิน

สำหรับโครงสร้างของถ่านหินยังไม่ทราบแน่ชัดแต่พอคาดเดาจากการศึกษาโครงสร้างทางสเปกโทรสโกปีหรือวิธีทางเคมีอื่นว่าถ่านหินประกอบด้วยโมเลกุลของวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic) และไฮโดรอะโรมาติก(Hydroaromatic) ที่เชื่อมกันด้วยโมเลกุลอะลิฟาติก (Aliphatic) ภายในโมเลกุลมีองค์ประกอบของธาตุออกซิเจน ไนโตรเจน กำมะถัน และหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ต่างๆ รวมอยู่ซึ่งถ้าจะแบ่งโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินตามสมบัติทางเคมี แบ่งออกได้เป็น ส่วนโครงสร้างอินทรีย์ (Organic structure) และส่วนที่เป็นสารประกอบแร่ธาตุ

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติมีองค์ประกอบหลายอย่าง ซึ่งในการนำไปใช้ต้องระมัดระวังและควบคุมคุณภาพให้เหมาะสมเพื่อไม่ให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องจักรและสิ่งสำคัญคือไม่ให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และการเลือกใช้ชนิดของถ่านหินในแต่ละกระบวนการนั้นก็เป็นส่วนสำคัญที่จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ จากการศึกษาในกระบวนการแปรรูปให้เป็นของเหลว พบว่าปัจจัยสำคัญในการเลือกชนิดของถ่านหินมีอยู่สองปัจจัยด้วยกันคือ

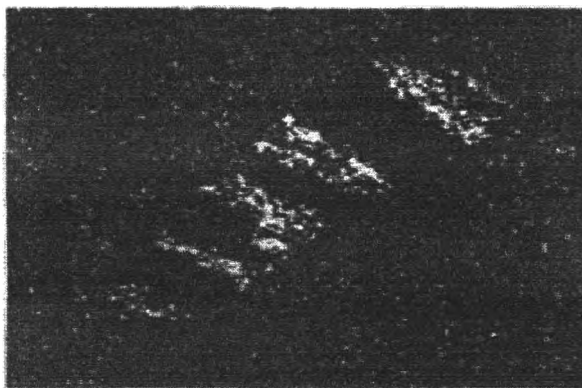
ลักษณะโครงสร้างและองค์ประกอบที่แตกต่างกันของถ่านหิน (1,2,3,4)

จากการศึกษาเปรียบเทียบกันระหว่างถ่านหิน Surat Basin และ Loy Yong จากรูปที่ 2.1 แสดงให้เห็นถึงความพรุนของถ่านหิน Loy Yong ทำให้การกระจายตัวของโลหะนิกเกิลในอนุภาคของถ่านหินมีการกระจายตัวได้สูง



รูปที่ 2.1 การกระจายตัวของโลหะหนักเกิดในอนุภาคของถ่านหิน Loy Yong
กำลังขยาย 5,000 เท่า

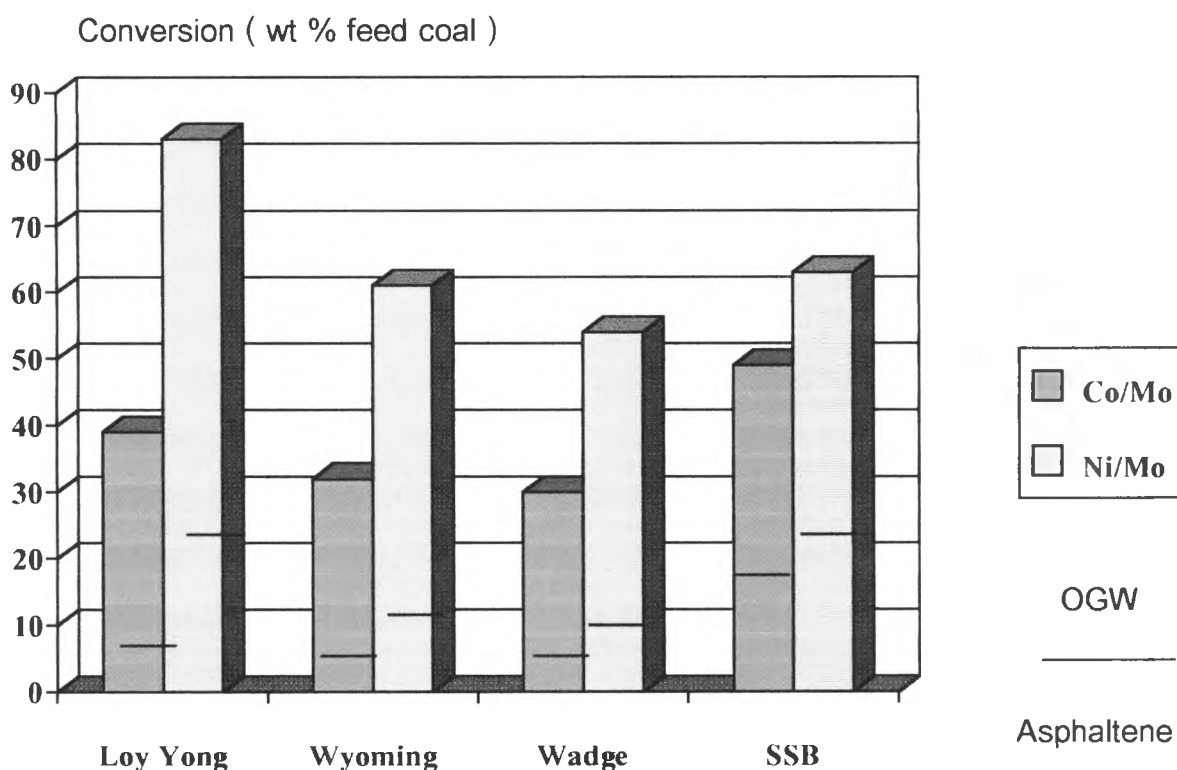
ในส่วน of ถ่านหิน Surat Basin นั้นจากข้อมูลองค์ประกอบของถ่านหินนั้นมีปริมาณที่สูงกว่าถ่านหิน Loy Yong และมี Mineral matter อยู่ในอนุภาคของถ่านหินปริมาณมากมีรูปแบบการจัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ ในอนุภาคของถ่านหินดังรูปที่ 2.2 ซึ่งนี้เกิดก็จะมีการรวมตัวกันอย่างหนาแน่นในบริเวณที่มีปริมาณแร่ธาตุอยู่มากทำให้การกระจายตัวของโลหะหนักเกิดในอนุภาคของถ่านหินนั้นต่ำลง ดังนั้นร้อยละการเปลี่ยนแปลงของถ่านหิน Surat Basin จึงต่ำกว่าถ่านหิน Loy Yong



รูปที่ 2.2 การกระจายตัวของโลหะหนักเกิดในอนุภาคของถ่านหิน Surat Basin
กำลังขยาย 5,000 เท่า

ผลของปริมาณออกซิเจนที่เป็นองค์ประกอบในถ่านหิน

ปริมาณออกซิเจนที่เป็นองค์ประกอบในถ่านหินจะเป็นตัวบ่งบอกถึงความสามารถที่จะทำ ให้ถ่านหินนั้นแปรเปลี่ยนไปเป็นของเหลว หรือแก๊ส โดยถ่านหินที่มีออกซิเจนปริมาณมากจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมาก เนื่องจากออกซิเจนเป็นตัวการทำให้เกิด Free radical เริ่มต้นได้มากโดยการให้อุณหภูมิสูงกับระบบ จากการทดลองผลดังรูปที่ 2.3 ถ้าเรียงลำดับปริมาณออกซิเจนในถ่านหินจากมากไปน้อยสามารถเรียงลำดับได้ตามนี้ Loy Yong, Wyoming, Wadge, และ Surat Basin จากผลการทดลองจะได้ผลตามทฤษฎี แต่ในส่วนของถ่านหิน Surat Basin นั้น ค่าร้อยละ การเปลี่ยนแปลงของถ่านหินจะสูงกว่า Wyoming และ Wadge จากข้อมูลของธาตุองค์ประกอบของถ่านหินในตารางที่ 2.1 ศักดิ์ของถ่านหินเรียงลำดับได้ดังนี้ Loy Yong (lignite), Wyoming (sub-bituminous), Wadge (sub-bituminous) และ Surat Basin (bituminous) พบว่าถ่านหิน Surat Basin มีสัดส่วนอะตอมของไฮโดรเจนต่อคาร์บอน(H/C atom) สูงที่สุดซึ่งในส่วนนี้เองสามารถอธิบายได้ว่าสัดส่วนของ H/C ที่สูงแสดงว่าปริมาณไฮโดรเจนในถ่านหินนั้นสามารถทำให้เกิดการแตกตัวของคาร์บอนในถ่านหินได้ก่อนที่จะมีการใช้ไฮโดรเจนจากภายนอกที่เติมเข้าไป



รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของถ่านหินชนิดต่างในปฏิกิริยา hydrogenation เวลา 30 นาที

* OGW = oil + gas + water (1,2)

ตารางที่ 2.1 ธาตุองค์ประกอบในถ่านหินที่มีศักดิ์แตกต่างกัน (1,2)

Name	Elemental analysis (wt% Coal)						Ash (wt%)
	C	H	N	S	O (diff)	H/C	
Loy Yong	70.7	4.93	0.7	0.6	23.1	0.070	2.4
Wyoming	75.0	5.10	1.0	0.5	18.4	0.068	6.5
Wadge	77.4	5.24	1.9	0.5	14.9	0.067	7.1
Surat Basin	81.5	6.17	2.0	0.7	9.7	0.075	11.6

ถ่านหินโดยทั่วไปจะมีการแบ่งถ่านหินเป็นลำดับชั้นดังนี้ (22)

1. พีต (Peat) เป็นถ่านหินที่มีอายุน้อยที่สุดมีคุณภาพต่ำที่สุด ประกอบด้วยซากพืชบางส่วน ซึ่งเกิดการสลายตัวขึ้นแล้วยังปรากฏร่องรอยเนื้อไม้ให้เห็นอยู่ลักษณะเป็นสีน้ำตาลปนคล้ำ ฟองน้ำมีปริมาณออกซิเจนและน้ำค่อนข้างสูง ให้ค่าความร้อนน้อยเมื่อติดไฟจะให้ควันมาก

2. ลิกไนต์ (Lignite หรือ Brown coal) เป็นถ่านหินที่วิวัฒนาการมาจากพีตและยังปรากฏร่องรอยอยู่บ้าง มีสีน้ำตาล มีปริมาณออกเจนนค่อนข้างสูงมีความชื้นสูงถึง 30 – 70 % ให้ค่าความร้อนต่ำสามารถเกิดการลุกไหม้ขึ้นเองได้ (Spontaneous combustion) ถ้าเก็บกองเอาไว้เป็นเวลานาน

3. ซับบิทูมินัส (Subbituminous) เป็นถ่านหินที่มีลักษณะเป็นสีดำคล้ายขี้ผึ้งให้ค่าความร้อนสูงกว่าลิกไนต์ มีปริมาณความชื้นประมาณ 10% เหมาะสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้า

4. บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินเนื้อแน่นแข็งมีสีดำ ลักษณะมันวาวมีปริมาณคาร์บอนประมาณ 69 – 86 % มีความชื้น 1.5 – 7% ไม่มีร่องรอยของเนื้อไม้ปรากฏอยู่ ให้ค่าความร้อนสูงควันน้อยแต่ต่ำ เป็นถ่านหินมีคุณภาพสูงเหมาะสำหรับใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมงานถลุงโลหะต่าง ๆ

5. แอนทราไซต์ (Anthracite) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพดีที่สุด มีสีดำสนิท มันวาวมีความแข็งมากมีปริมาณคาร์บอนสูงถึง 80% ขึ้นไป มีปริมาณความชื้นต่ำมากติดไฟยากแต่ให้ค่าความร้อนสูงและมีระยะเวลาในการเผาไหม้นาน

การจำแนกลักษณะถ่านหินลักษณะดังกล่าวเป็นการกำหนดชั้น ของถ่านหินโดยวิธีมาตรฐานของอเมริกา (American Society for Testing Materials : ASTM D 388) โดยพิจารณาค่าคาร์บอนคงที่ค่าความร้อนและลักษณะการรวมกลุ่มนอกจากนี้ยังมีการแบ่งถ่านหินตามระบบ

มาตรฐานระหว่างประเทศ (International System) โดยพิจารณาค่าสารระเหยและค่าความร้อนอีกด้วย

ถ่านหินที่นำมาใช้ในงานวิจัยเป็นถ่านหินลิกไนต์ ได้มาจากแหล่ง แม่เมาะ จังหวัดลำปาง จากการวิเคราะห์ทางองค์ประกอบของธาตุ พบว่ามีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนต่ำมาก และมีปริมาณแก๊สค่อนข้างสูง โดยธาตุองค์ประกอบหลักที่มีในถ่านหินประกอบด้วย 35.25%คาร์บอน, 3.54%ไฮโดรเจน, 1.47%ไนโตรเจน, 3.96%ซัลเฟอร์ และ 40.4%เถ้า

2.2.2 ยางและยางรถยนต์ใช้แล้ว

ยางและผลิตภัณฑ์จากยางเป็นสารกลุ่มหนึ่งของพอลิเมอร์ที่เรียกว่า อีลาสโตเมอร์ (elastomer) เป็นพวกที่สามารถยืดออกได้เมื่อได้รับความเค้น และสามารถกลับคืนสู่รูปร่างเดิมเมื่อหลุดพ้นจากความเค้น

ยาง (rubber) เป็นวัตถุดิบที่นำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์จากยาง แยกได้เป็นยางธรรมชาติ และยางสังเคราะห์

2.2.2.1 ยางธรรมชาติ (natural rubber หรือ NR) เป็นสิ่งที่ได้จากต้นยางพารา มีชื่อว่า *Hevea Brasiliensis* เมื่อกัดต้นยางจะได้น้ำยางลาเทกซ์ (latex) ที่มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่น มีความถ่วงจำเพาะประมาณ 0.98 มีค่าความเป็นกรดเบสประมาณ 6.8 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติที่สำคัญคือ

ตัวยางหรือไฮโดรคาร์บอน	ร้อยละ 35
ของแข็งที่ไม่ใช่ยาง (โปรตีน, ไขมันคาร์บอนไฮเดรต และเกลืออินทรีย์)	ร้อยละ 5
น้ำ	ร้อยละ 60

น้ำยางที่กรีดได้สามารถเก็บรักษาไว้ในรูปของเหลวแขวนลอย โดยการเติมสารละลายแอมโมเนียประมาณ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก น้ำยางนี้จะถูกนำไปผ่านกระบวนการต่อไป ได้ผลิตภัณฑ์จากน้ำยาง แบ่งเป็น 2 ลักษณะใหญ่ ๆ คือน้ำยางข้นและยางแห้ง

1. น้ำยางข้น (latex) น้ำยางข้นมีวิธีการผลิตได้หลายแบบ แต่โดยทั่วไปผลิตโดยใช้เครื่องปั่นแยก (centrifuge) ที่หมุนด้วยความเร็วประมาณ 700 – 800 รอบต่อนาที ได้น้ำยางข้นที่มีเนื้อของแข็งประมาณ ร้อยละ 61.5 (เป็นเนื้อยางแห้งประมาณร้อยละ 60) อีกส่วนหนึ่งที่ได้จากการปั่นเป็นของเหลวเจือจางเรียกว่า หางน้ำยาง (skim) เป็นส่วนที่มีเนื้อยางปนอยู่

น้อยมากแต่ถ้านำเอาของเหลวส่วนนี้ไปแยกเอาเนื้อยางและสารที่เป็นของแข็งออกมา จะได้ยางที่เรียกว่า ยางสกิม น้ำยางชั้นใช้เป็นวัตถุดิบในการทำผลิตภัณฑ์จากยาง เช่น ถุงมือยาง กาวยาง ถุงยางอนามัย ยางพองน้ำ เบาะนั่ง ที่นอน ตุ๊กตายาง เป็นต้น

2.ยางแห้ง (dry rubber) มีลักษณะเป็นของแข็ง แยกได้เป็นหลายรูปแบบขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิต ดังนี้

ก. ยางแผ่นรมควัน ผลิตได้โดยการแยกเอาเนื้อยางออกมาน้ำยางสด โดยวิธีการเติมกรด เช่น กรดฟอร์มิก (HCOOH) หรือกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) ลงไปในน้ำยาง ทำให้อายุยางแยกตัวเป็นแผ่น ยางที่ได้รีดเอาน้ำออก แล้วทำให้แห้งในห้องที่ปิดมิดชิด จุดควมรม ใช้เวลาประมาณ 4-7 วัน

ข. ยางแผ่นที่ผึ่งแห้ง ทำจากน้ำยางสด มีวิธีการเช่นเดียวกับยางแผ่นรมควัน แต่ทำให้แห้งโดยการผึ่งลมหรือให้ความร้อนโดยไม่มีควันและใช้สารฟอกสีพวกโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ (sodium metabisulphite) สีของยางพวกนี้จึงใสสะอาด ยางชนิดนี้อาจไปใช้ทำพื้นรองเท้า

ค. ยางเครพขาว ทำจากน้ำยางสด โดยใช้ยากัดสีให้ขาวมากที่สุดการแยกตัวออกจากน้ำ ใช้กรดฟอร์มิก รีดให้บาง ๆ สารฟอกสีใช้พวก ไซลิลเมอแคปแทน (xylyl mercaptan)

ง. ยางแท่งทำจากยางที่แยกตัวจากน้ำด้วยกรด มาใส่ในภาชนะที่มีลักษณะเป็นทรงสี่เหลี่ยมเข้าเครื่องอัด เพื่อรีดน้ำและให้เนื้อยางจับตัวเป็นก้อน แล้วนำภาชนะที่มียางนี้เข้าสู่ตู้อบไล่ความชื้น ยางที่ได้จะมีลักษณะเป็นก้อน ๆ รูปสี่เหลี่ยม มีการแบ่งเป็นชั้นหรือเกรดต่าง ๆ ตามคุณภาพของยางที่ได้

2.2.2.2 ยางสังเคราะห์ เป็นยางที่ได้จากกระบวนการต่าง ๆ มีการใช้วัตถุดิบที่แตกต่างกันไป สามารถได้ผลิตภัณฑ์ ที่มีสมบัติที่แตกต่างกันไปมากมาย และเป็นสมบัติที่อาจจะไม่มีในยางธรรมชาติ เช่น ทนทานต่ออุณหภูมิที่สูง ทนทานต่อน้ำมัน ฯลฯ ในโครงสร้างของยางสังเคราะห์อาจมีเฉพาะธาตุคาร์บอน และไฮโดรเจน เช่น ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (SBR) ยางบิวทิล (Butyl Rubber) หรืออาจมีธาตุอื่นอยู่ภายในโครงสร้างอีกเช่น คลอรีน ซิลิกอน ไนโตรเจน

ในส่วนของยางรถยนต์ประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ คือ ส่วนของยาง ส่วนของเส้นใยในลอน ส่วนของเส้นลวด อย่างไรก็ตามในยางรถยนต์จะมีส่วนของยางอยู่ประมาณ 85% ส่วนของยางนั้นเตรียมมาจากยางและสารเคมีต่าง ๆ อาทิเช่น สไตรคอกยางรถบรรทุกหนัก

phr ส่วนโดย นน. ของยางแห้ง

ยางทีทาร์ 20	80
ยางบิวทาไดอีน	20

เซมาดำ HAF	45
น้ำมันอะโรมาติก	5
ซิงค์ออกไซด์	5
กรดสเตียริก	2
6PPD	2
ซีผึ้งแอนติโอซิแนนท์	1
กำมะถัน	1.5
TBBS	1.5

สารเคมีต่าง ๆ ถูกนำมาผสมกันในเครื่องบดยาง เมื่อสารเข้ากันดีแล้วก็นำไปรีดเป็นแผ่น แล้วนำเอาแผ่นยางนี้ไปปะเคลือบกับโครงสร้าง ให้เป็นรูปของที่จะนำเข้าไปใส่ในแบบพิมพ์ นำไปอบให้ยางเกิดกระบวนการวัลคาไนเซชันได้เป็นเส้นยาง นำไปใช้งานต่อไป

ยางรถยนต์ที่ใช้แล้วเมื่อหมดสภาพที่จะใช้งานต่อไป เนื่องมาจากการสึกของดอกยาง หรือเนื่องจากระยะเวลาที่ใช้งาน โดยปกติเมื่อใช้งานไปประมาณ 4 ปี ยางจะเสื่อมสภาพทำให้สมบัติที่ต้องการเปลี่ยนไป จะต้องเปลี่ยนยางใหม่ ในสหรัฐอเมริกาจะมียางที่ใช้แล้วประมาณ 250 ล้านเส้นต่อปี แต่นำเอายางที่เสียนี้ไปแปรสภาพให้ใช้ประโยชน์ได้ประมาณ 25 ล้านเส้น จึงมียางที่เสียนี้เป็นจำนวนมาก เป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม และอาจมีการติดไฟได้ จึงควรรหาวิธีการนำยางที่เสียนี้ไปทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่ใช้งานได้ต่อไป ดังนั้นงานวิจัยนี้สนใจนำยางรถยนต์ที่ใช้แล้วเป็นวัตถุดิบร่วมในการผลิตเชื้อเพลิงเหลว ภายใต้บรรยากาศของไฮโดรเจนที่ความดันและอุณหภูมิสูง เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตและเป็นประโยชน์ในการนำข้อมูลไปพัฒนาเทคนิคและเครื่องมือที่ใช้ผลิตให้สูงขึ้น

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.1 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในอุตสาหกรรม (7)

อาจกล่าวได้ว่า การนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในอุตสาหกรรม มีครั้งแรกในปี พ.ศ. 2289 เมื่อมีการเติมกรดไนตริกออกไซด์ (NO) ลงในปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) เป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO₃) และที่สำคัญที่สุด การนำแพลตินัม (Pt) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์เป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ หลังจากนั้นก็มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างกว้างขวาง

2.3.2 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยานับว่ามีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอย่างมากซึ่งเห็นได้ชัดว่า หลังจากที่มีการนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ ได้มีอุตสาหกรรมเคมีเกิดขึ้นตามมาอย่างมากมาย ทั้งนี้เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้เกิดภาวะของการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมยิ่งขึ้น ช่วยลดภาวะการเสี่ยงอันตรายในกระบวนการผลิต ลดต้นทุนการผลิต ฯลฯ

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งได้เป็น 2 พวกใหญ่ ๆ คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous Catalyst)
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalyst)

ความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด สามารถแสดงได้ดังในตารางที่ 2.2 และจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ยังสามารถแบ่งออกตามสถานะของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นได้ดังแสดงในตารางที่ 2.3 และสำหรับกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งยังสามารถแบ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาตามชนิดหรือกลุ่มของสารที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยแสดงไว้ในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.2 ความแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์	ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์
1 ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน	1 ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นต่างสถานะและอยู่แยกกันโดยมีชั้นระหว่างสถานะแบ่ง
2 ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายสม่ำเสมอทั่วทั้งระบบ และสภาพการเคลื่อนที่จะเหมือนกับสารอื่น ๆ ในระบบ	2 ตัวเร่งปฏิกิริยามีการกระจายไม่สม่ำเสมอและสภาพการเคลื่อนที่จะต่างจากสารอื่น ๆ ในระบบ
3 ตัวเร่งปฏิกิริยากระทำการด้วยมวลสารของตัวเองและอัตราการเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา	3 ตัวเร่งปฏิกิริยากระทำการโดยอาศัยพื้นที่ผิวและอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับพื้นที่ผิวและความเข้มข้นของตัวเร่งที่ถูกดูดซับ

ตารางที่ 2.3 การแบ่งชนิดของปฏิกิริยาโดยสถานะของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารตั้งต้น	ตัวอย่าง
ของเหลว	แก๊ส	Polymerization of Alkenes Catalysed by Phosphoric Acid
ของเหลว	ของเหลว	Decomposition of Hydrogen Peroxide Catalysed by Gold
ของแข็ง	แก๊ส	Ammonia Synthesis Catalysed by Iron
ของแข็ง	ของเหลว + แก๊ส	Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline Catalysed by Palladium

ตารางที่ 2.4 การแบ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็งตามหน้าที่
จากความสำคัญมากไปน้อย

กลุ่มของสารเร่งปฏิกิริยา	หน้าที่	ตัวอย่าง
โลหะ	Hydrogenation	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
	Dehydrogenation	
	Hydrogenolysis (Oxidation)	
สารกึ่งตัวนำ, ออกไซด์และ ซัลไฟด์	Oxidation	NiO, ZnO, MnO ₂ ,
	Dehydrogenation	Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ – MoO ₃ ,
	Desulphurization	WS ₂
ฉนวนออกไซด์	Dehydration	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
กรด	Polymerization	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ ,
	Isomerization	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Zeolites

2.3.3 ลักษณะพื้นฐานของกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธุ์ (Basic feature of
Heterogeneous Catalytic Process) (8,9)

ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งวิวิพันธุ์มาเกี่ยวข้อง แบ่งออกเป็น 7 ขั้นตอนคือ

1. การถ่ายโอนมวลภายนอกของสารเข้าทำปฏิกิริยาจากก้อนของไหล(Bulk fluid)ไปยัง
พื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
 2. การถ่ายโอนมวลในของสารเข้าทำปฏิกิริยาไปยังตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาภายในตัวเร่ง
ปฏิกิริยา (กรณีที่เป็นของแข็งที่มีรูพรุน)
 3. การดูดซับของสารเข้าทำปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา
 4. ปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา(Surface Reaction)
 5. การคายตัวของผลิตภัณฑ์(Desorption of products)
 6. การถ่ายโอนมวลภายในของผลิตภัณฑ์ไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
 7. การถ่ายโอนมวลภายนอกของผลิตภัณฑ์สู่ลำก่อนของของไหล
- ลำดับที่ 1,7 และ 2,6 เป็นกระบวนการที่ย้อนกลับ

2.3.4 กระบวนการดูดซับ (Adsorption Process),(6,9,10,11)

การดูดซับคือการที่อะตอมหรือโมเลกุลของสารชนิดหนึ่งไปเกาะติดอยู่บนของแข็ง โดยเรียกอะตอมหรือโมเลกุลนั้นว่าตัวถูกดูดซับ(Adsorbate) และของแข็งว่าตัวดูดซับ(Adsorbent)

โดยทั่วไปกระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการคายร้อน ส่วนกระบวนการคายตัวเป็นกระบวนการดูดความร้อน

การดูดซับแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ

1. การดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) ตัวถูกดูดซับไม่เกิดปฏิกิริยาบนผิวตัวดูดซับเลย การเกาะติดเป็นไปโดยอาศัยแรงกายภาพเท่านั้น ที่สำคัญคือ แรงวานเดอร์วาล (Vander Waal Force) ซึ่งเป็นแรงชนิดเดียวกันกับแรงที่ทำให้เกิดการกลั่นตัวของเหลว (Liquefaction Force)

2. การดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ตัวถูกดูดซับเกิดปฏิกิริยาบนผิวตัวดูดซับโดยมีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน ซึ่งอัตราการดูดซับแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิ และมีส่วนเกี่ยวข้องกับพลังงานกระตุ้น (Activation Energy)และนี่เองที่เป็นสาเหตุที่การดูดซับทางเคมี มีชื่ออีกชนิดว่าการดูดซับแบบกระตุ้น (Activated Adsorption) ถึงแม้ว่ากระบวนการดูดซับทางเคมี มีส่วนคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาเคมี แต่ส่วนที่แตกต่างกันคือ ปฏิกิริยานั้นเกิดปฏิกิริยาภายในเนื้อสาร แต่การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นที่ผิวเท่านั้น

2.3.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพันธ์ (6,12,13,14,15,16,17)

เทคนิคในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอดีต มีลักษณะเป็นศิลปะและวิทยาศาสตร์ กล่าวคือในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละครั้ง ด้วยวิธีการเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน ผลที่ได้ อาจไม่เหมือนกัน ทั้งนี้เพราะไม่สามารถควบคุมภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมือนกันได้ทุกครั้ง แต่ในปัจจุบันวิทยาการเจริญขึ้นมากจึงสามารถควบคุมภาวะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ตลอดจนมีเครื่องมือสำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นนั้น ทำให้ลักษณะการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปในทางเป็นวิทยาศาสตร์มากขึ้น สมบัติสำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพันธ์คือ ต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา และสามารถบังคับไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นกับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสิ้น

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมมีหลายวิธี แต่ละวิธีมีความเหมาะสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด แต่ที่สำคัญ คือ

2.3.5.1. การซึบ (Impregnation)

การซึบเป็นวิธีการที่ง่ายและใช้กันมากที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะนิกเกิล ทำได้โดยการเติมตัวรองรับ (Support) เช่น อะลูมินาลงในสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรต เกลือโลหะ จะแพร่กระจายสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อนเพื่อให้เกลือโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้โลหะออกไซด์เกาะอยู่บนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการซึบแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

1 การซึบชนิดเปียก (Wet Impregnation)

วิธีการนี้จะเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะ ที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นจะทราบปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับได้ เมื่อทราบปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม คือปริมาณของเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับซึ่งไม่สะดวกสำหรับการเตรียมในห้องปฏิบัติการ

2 การซึบชนิดแห้ง (Dry Impregnation or Impregnation to Incipient Wetness เป็นวิธีที่สะดวกที่สุดในการเตรียมในห้องปฏิบัติการ เพราะต้องเตรียมตัวสารละลายของเกลือโลหะให้มีปริมาณพอดีที่จะเกาะบนตัวรองรับ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีซึบ มีขั้นตอนและหลักการดังนี้

1. การดูดซึบของสารละลายเกลือโลหะบนตัวรองรับโดยวิธีซึบ

ลักษณะของการดูดซึบของสารละลายเกลือโลหะ เข้าไปภายในรูพรุนของตัวรองรับ มีผลต่อปริมาณและการกระจายของเกลือโลหะพื้นผิวภายในตัวรองรับ ซึ่งทำให้สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นมีผลขึ้นกับลักษณะของการดูดซึบด้วยในขั้นตอนนี้ ได้ตั้งสมมติฐานว่า สารละลายเกลือโลหะจะมีอัตราการทะลุทะลวง (Rate of Penetration) และ อัตราการแพร่กระจายของตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนช้า เมื่อเทียบกับอัตราการดูดซึบ เกลือโลหะทั้งหมดในตัวทำละลายเข้าไปจะถูกดูดซึบที่ผนัง โดยทันทีที่เข้าไปในรูพรุน ตัวทำละลายยังคงผ่านเข้าไปในรูพรุนได้โดยไม่มีตัวถูกละลาย ซึ่งการดึงตัวทำละลายให้ออกจากรูพรุนทำได้โดยการอบแห้ง แต่ตัวถูกละลายยังคงอยู่เฉพาะบริเวณปลายรูพรุนของตัวรองรับเป็นส่วนใหญ่ ต่อมาเมื่ออัตราการคายตัวสูงกว่าอัตราการดูดซึบ ดังนั้นขณะที่ตัวถูกละลายถูกดูดซึบจะเกิดการคายตัวทันทีที่เกิดการเคลื่อนที่ของตัวทำละลายโดยวิธีการแพร่ ทำให้เกิดการกระจายของเกลือโลหะเป็นไปในลักษณะเดียวกัน ซึ่งเป็นการกระจายที่ดี

2. การดูดซับของตัวถูกละลาย

หลังจากที่ตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุน การกระจายของโลหะในชั้นแรกจะยังไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นเมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะอยู่บริเวณส่วนปลายทางเข้าของรูพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับ แล้วปล่อยให้แห้งในภาชนะปิดที่ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัวเป็นเวลา 1 ชั่วโมง การกระจายของเกลือโลหะเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ แต่การกระจายของเกลือโลหะยังมีขีดจำกัด เนื่องจากปริมาณของโลหะที่ถูกดูดซับบนตัวรองรับ โดยที่การดูดซับเริ่มแรก ปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย แต่เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัวความเข้มข้นของสารละลายก็ จะไม่มีผลต่อการดูดซับต่อไป

3. การอบแห้งตัวเร่งปฏิกิริยา

หลังจากที่ตัวถูกละลายถูกดูดซับบนผนังของรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อการดูดซับอิ่มตัวแล้ว ขั้นตอนต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลายซึ่งต้องมีการอบแห้งเป็นขั้นตอนที่สำคัญ เพราะอาจทำให้การ คัดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดไปได้ เนื่องจากรูพรุนของตัวรองรับมีขนาดต่างกัน เมื่อทำ การระเหยจะทำให้สารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่ขนาดใหญ่กว่าหายไป และความดันคาพิลลารีจะดัน สารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่ขนาดเล็กกว่า ดังนั้นในการอบแห้ง ปริมาณความร้อนที่ให้อาจเป็นไป อย่างช้า ๆ โดยอุณหภูมิค่อย ๆ เพิ่มขึ้นประมาณ 3 ถึง 5 องศาต่ออนาที การระเหยก็จะเป็นไป อย่างช้า ๆ

2.3.5.2 การตกตะกอน (Precipitation)

การตกตะกอนเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้อุตสาหกรรมรองลงมาจากวิธีการ ซับ แต่มีข้อได้เปรียบที่ว่าสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์ของโลหะสูงได้ ซึ่งวิธี การซับทำไม่ได้ การตกตะกอนมี 2 วิธี คือ

1. การตกตะกอนธรรมดา เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์อย่างเดียว กระทำได้ โดยเติมสารละลายที่เป็นเกลือโลหะลงในสารละลายพวกแอลคาไลไฮดรอกไซด์ (Alkaline Hydroxide) หรือ แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium Hydroxide) หรือ แอมโมเนีย คาร์บอเนต (Ammonium Carbonate) ได้โลหะไฮดรอกไซด์ หรือ โลหะคาร์บอเนต ซึ่งสามารถ เปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ โดยทำให้ร้อนขึ้น

2. การตกตะกอนร่วม เช่นเดียวกับการตกตะกอนธรรมดา แต่แทนที่จะใช้ เพียงโลหะเกลือชนิดเดียว ต้องให้มากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ซึ่งเรียกว่าตัว เร่งปฏิกิริยา 프리เคอร์เซอร์ (Catalyst Precursor) และถ้าต้องการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบน ตัวรองรับอะลูมินา ตัวเร่งฟรีเคอร์เซอร์ คือ $Me^{2+} Al_2^{3+} (OH)_{16} CH_3^{-} 4H_2O$ เมื่อ Me คือชนิดของ โลหะบนตัวรองรับ

ข้อดีและข้อเสียของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขับและตกตะกอน

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขับและแบบตกตะกอน มีข้อดีและข้อเสียต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับความต้องการและความเหมาะสมของการเตรียม และการนำตัวเร่งปฏิกิริยานั้นไปใช้งาน ซึ่งสามารถแสดงได้ดังในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ข้อดีและข้อเสียของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขับและแบบตกตะกอน

แบบขับ	แบบตกตะกอน
1. เตรียมง่าย สะดวก สามารถควบคุมภาวะการทดลองง่าย	1. เตรียมยากกว่า การควบคุมภาวะการทดลองก็ยากกว่า
2. เตรียมปริมาณโลหะบนตัวรองรับได้จำกัด ขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ	2. เตรียมปริมาณโลหะได้ตามต้องการ
3. สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมากถูกควบคุมด้วยสมบัติของตัวรองรับ เช่น พื้นที่ผิว ฯลฯ	3. สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้อยู่ที่ภาวะการควบคุมระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งวิธีการขับ และตกตะกอน นิยมมากในอุตสาหกรรม ส่วนมากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอื่น เช่นการหลอมตัวด้วยความร้อน (Thermal Fusion) การเตรียมจากปฏิกิริยาเคมี การระเหยของไอโลหะเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดเท่านั้น

2.3.6 กรรมวิธีหลังจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1.การล้าง

เพื่อกำจัดมลทินที่อาจติดมาได้ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ไม่จำเป็นสำหรับการเตรียมโดยวิธีการดูดซับ

2.การทำแห้ง

สามารถทำได้ทั้งในเตาอบ หรือทิ้งไว้ในอากาศ แต่โดยมากนิยมทำแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ประมาณ 24 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่า น้ำได้ออกจากโครงสร้างจนหมดแล้ว

3.การจัดรูป

ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์การใช้งานแต่ถ้าเป็นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขับ การจัดรูป อาจทำในช่วงการเตรียมตัวรองรับ รูปทรงที่นิยมใช้อาจเป็นเม็ดเล็ก ๆ (Granules) ทรงกลม เม็ดแบน (Tabletting) หรือทรงกระบอก

4.การเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcination)

เพื่อกำจัดมลทิน ที่ไม่ต้องการมีในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป เช่น ประจุบวกหรือลบที่ไม่เสถียรหรือระเหยง่าย แต่เหตุผลที่สำคัญที่สุดคือ ต้องการเปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ อุณหภูมิที่ใช้ควรสูงพอ เพื่อให้เกิดสภาพการเริ่มต้นของการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อน (Incipient Sintering) แต่ต้องไม่ให้เกิดการรวมตัวของเม็ดผลึกด้วยความร้อนมากเกินไป (Excessive Sintering) ถ้าเกิดสภาพนี้แล้วจะลดความว่องไวต่อปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาลดลง และยังเป็นสาเหตุในการจำกัดการแพร่กระจาย (Diffusion Limitation) อันเนื่องมาจากขนาดของรูพรุนเล็กลง โดยทั่วไปการเลือกอุณหภูมิเพื่อใช้ในการเผานั้นขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์เคมี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ในปฏิกิริยาในการทดลองนี้ใช้อุณหภูมิไม่เกิน 750 องศาเซลเซียส เป็นต้น

ปัญหาที่พบบ่อยระหว่างการเผาที่อุณหภูมิสูงคืออาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวรองรับกับโลหะออกไซด์ เช่น โลหะออกไซด์กับอะลูมินาได้โลหะอะลูมิเนต โลหะออกไซด์กับซิลิกาได้เป็นโลหะซิลิเกต อัตราส่วนระหว่างโลหะออกไซด์กับตัวอะลูมินามีความสำคัญต่อการเกิดโลหะอะลูมิเนต เพราะถ้าอัตราส่วนมีค่าต่ำ จะมีโอกาสเกิดอะลูมิเนตได้ง่ายกว่าอัตราส่วนที่มีค่าสูง

5.การรีดักชันเป็นโลหะ (Reduction to Metal)

เพื่อเปลี่ยนรูปโลหะออกไซด์เป็นโลหะ การรีดักชันสามารถทำได้ทั้งในเตาปฏิกรณ์เคมีหรือเครื่องเผาที่อุณหภูมิสูง (Calcinator) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับภาวะหลังการรีดักชันว่าโลหะนั้นว่องไวแค่ไหน ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการรีดักชันมีความว่องไวสูง สามารถลุกติดไฟได้เอง ควรทำการรีดักชันในเตาปฏิกรณ์เคมี แต่ถ้าทำไม่ได้ ต้องเพิ่มความระมัดระวังในการรีดักชันเป็นอย่างมาก

การรีดักชันโลหะออกไซด์ต้องทำที่อุณหภูมิสูงโดยการพ่นแก๊สไฮโดรเจนอย่างเดียว หรือพ่นแก๊สไนโตรเจนตามไปด้วย เพื่อเหตุผลในแง่ความปลอดภัย นอกจากนี้อาจพ่นสารอื่นลงไปอีกแล้วแต่ชนิดของโลหะออกไซด์ ความเร็วของแก๊สไฮโดรเจนที่ผ่านชั้นของโลหะออกไซด์ต้องสูงพอเพื่อสามารถพาไอน้ำที่เกิดขึ้นออกไปให้หมด เพราะไอน้ำเป็นตัวหน่วงอัตราเร็วของการรีดักชันโดยการเกิดไฮดรอกซิลเลตที่ผิว

ในกรณีที่เป็นอะลูมิเนียม การรีดักชันทำได้ยากกว่า ดังนั้นการรีดักชันต้องใช้สภาวะที่รุนแรงขึ้น ผลที่ตามมาเกิดการรวมตัวกันของผลึกโลหะด้วยความร้อนมากเกินไป ทำให้ความว่องไวเชิงปฏิกิริยาลดลง

อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันโลหะออกไซด์ในกลุ่ม 8 ของตารางพีริออดิก รวมทั้งทองแดง เงิน ทอง ไรเนียม โคโรเนียม วานาเดียม แทนทาลัม ติตาเนียม แมงกานีส ใช้ตั้งแต่ 300-600 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการรีดักชันต้องไม่มากกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์เคมี

2.3.7 ตัวรองรับ (6,18)

ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พื้นที่ผิว ความพรุน ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นที่ผิว ความสามารถในการต้านการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ฯลฯ ปัจจัยเหล่านี้ในปฏิกิริยาบางชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาะโลหะอย่างเดียว อาจไม่สามารถทำหน้าที่ได้ดี ถึงแม้ว่าจะทำได้แต่ก็ไม่คุ้มกับการลงทุน จึงมีการนำเอาสารชนิดหนึ่งมาใช้ เรียกว่าตัวรองรับซึ่งทำหน้าที่รองรับสารที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาและเพิ่มสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ การเพิ่มพื้นที่ผิวหรือทำให้ลักษณะของพื้นที่ผิวเหมาะสมต่อปฏิกิริยาที่ใช้ ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติที่ดีตามที่ต้องการได้

สำหรับการเลือกตัวรองรับเพื่อเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จำเป็นต้องพิจารณาถึงสมบัติต่าง ๆ ให้เหมาะสม ซึ่งมีดังนี้

1. ทางเศรษฐศาสตร์ - ราคาถูกแต่มีคุณภาพสูง
2. ทางกลศาสตร์ - มีความแข็งแรง ทนทาน
- ให้ความหนาแน่นสูง
3. ทางเรขาคณิต - เพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาก
- ให้ค่าความพรุนที่สูง
- ให้รูปร่าง ขนาดของผลึก ที่เหมาะสม
4. ทางเคมี - ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดผลึกเป็นธรรมชาติมากที่สุด
- ถ้าเกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาก็เพียงพอที่จะเพิ่มความสามารถในการกระตุ้นปฏิกิริยา
5. อื่น ๆ - เป็นพิษน้อยที่สุด
- มีเสถียรภาพ

ตัวรองรับแต่ละชนิดที่นำมาใช้งานต้องมีสมบัติดังได้แสดงไว้ในข้างต้น ซึ่งการเลือกตัวรองรับมาใช้งานจะขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของตัวรองรับแต่ละชนิดในปฏิกริยานั้นตัวรองรับที่นิยมใช้กันอยู่ในอุตสาหกรรมมี 3 ชนิด คือ อะลูมินา ซิลิกา และ ถ่านกัมมันต์ สำหรับการทดลองนี้เลือกอะลูมินา และถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับเนื่องจากมีสมบัติในการเป็นตัวรองรับที่เหมาะสมในการทดลองหลาย ๆ ด้าน เช่น มีพื้นที่ผิวที่มากเพียงพอ มีความแข็งแรงสูง ไม่เกิดปฏิกริยากับสารป้อนและผลิตผลในปฏิกริยา และมีราคาถูก

การทดลองนี้ เลือกที่จะศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ เหล็กบนถ่านกัมมันต์ (Fe/Active Carbon), นิกเกิลโมลิบดีนัมบนอะลูมินา(Ni/Mo/Al₂O₃) และโคบอลต์โมลิบดีนัมบนอะลูมินา(Co/Mo/Al₂O₃)

คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ในงานวิจัย

ตัวเร่งปฏิกริยา	พื้นที่ผิวรูพรุนทั้งหมด (S _{BET})
Fe / Active Carbon	570 ตารางเมตร / กรัม
Ni/Mo/Al ₂ O ₃	116 ตารางเมตร / กรัม
Co/Mo/Al ₂ O ₃	161 ตารางเมตร / กรัม

เปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของโลหะตัวเร่งปฏิกริยาบนตัวรองรับ

Fe / Active Carbon	5% Fe
Ni/Mo/Al ₂ O ₃	5%Ni / 13%Mo
Co/Mo/Al ₂ O ₃	5%Co / 13%Mo

2.3.8 ตัวเร่งปฏิกริยาแบบโลหะเกาะบนตัวรองรับ(Supported Metal Catalyst)

ลักษณะของตัวเร่งปฏิกริยาชนิดนี้คือ โลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกริยาเป็นผลึกขนาดเล็กกระจายตัวรองรับ สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกริยามีผลมาจากตัวรองรับ

2.3.8.1 การกระจายของโลหะ (Metal Dispersion)

คำว่า การกระจายของโลหะ หมายถึง อัตราส่วนของจำนวนอะตอมที่ผิวของผลึกโลหะต่อจำนวนอะตอมทั้งหมดในผลึกโลหะนั้น โดยมากบอกเป็น %

มีนิยามที่เกี่ยวข้องกับการกระจายของโลหะอยู่ 2 ชนิด คือ

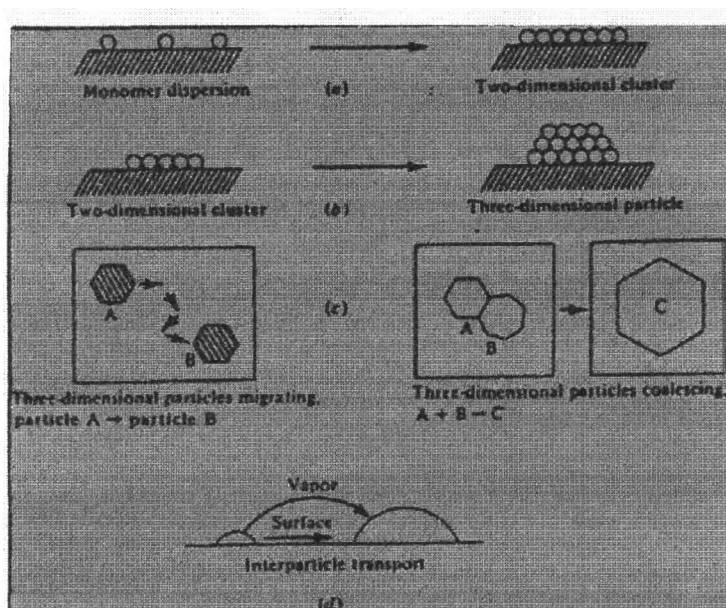
1. ดีมานดิง (Demanding) หมายถึงปฏิกริยาที่ความว่องไวเชิงปฏิกริยาเฉพาะจะแปรผันตาม % การกระจายของโลหะ
2. ปฏิกริยาแพซิด (Facile Reaction) หมายถึงปฏิกริยาที่ความว่องไวเชิงปฏิกริยาเฉพาะไม่ขึ้นกับ % การกระจายของโลหะ

เห็นได้ว่า วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีความสำคัญต่อดีมานด์มากกว่าปฏิกิริยาแพซิด

2.3.8.2 การรวมตัวของผลึกโลหะเนื่องจากความร้อน

การรวมตัวกันของผลึกโลหะด้วยความร้อนเป็นปัญหาสำคัญมากเกี่ยวกับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งาน

เหตุผลที่ทำให้เกิดการรวมตัวกันของผลึกหรืออะตอมของโลหะ เนื่องจากความร้อน เพราะว่าความร้อนทำให้ผลึกหรืออะตอมของโลหะมีพลังงานมากขึ้น ทำให้ไม่อยู่ตัวถ้ายังคงรักษารูปเดิมอยู่ จำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างมากขึ้น เพื่อลดพลังงานภายในลง การจัดตัวใหม่เพื่อเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้น เป็นวิธีการลดพลังงานภายในได้ดี ดังนั้นยิ่งให้ความร้อนมากเท่าไร การเกิดการรวมตัวเนื่องจากความร้อนยิ่งมากขึ้น



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะการเกิดการรวมตัวของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากความร้อน

จากรูปที่ 2.4 (a) แสดงว่าเริ่มแรกอะตอมของโลหะที่เกาะตัวรองรับอยู่แยกกัน นั่นคือ % การกระจายของโลหะเป็น 100 แต่เนื่องจากได้รับความร้อน อะตอมของโลหะจะวิ่งเข้าหากัน เป็นชั้นของอะตอม (2 มิติ) เช่นเดียวกัน (b) เมื่อเพิ่มความร้อนเข้าไปอีก อะตอมจะเข้ารวมกัน เป็นโครงสร้าง 3 มิติ และโครงสร้าง 3 มิติจะใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ ซึ่งลักษณะของโครงสร้าง 3 มิติ % การกระจายของโลหะต้องไม่เกิน 100% เมื่อ % การกระจายของโลหะลดลง ถ้าเป็นดีมานด์ ความว่องไวของปฏิกิริยาจะลดลง โดยแปรผันตาม % การกระจายของโลหะ

ปัจจัยที่มีผลต่อการรวมตัวเนื่องจากความร้อนคือ พลังงานพันธะระหว่างโลหะและโลหะ เมื่อเปรียบเทียบกับความแข็งแรงของพันธะระหว่างโลหะกับตัวรองรับ ถ้าความแข็งแรงของพันธะระหว่างโลหะกับตัวรองรับสูง การย้ายที่ของโลหะย่อมต่ำ (Migration of Metal) นั่นคือโอกาสการเกิดการรวมตัวจะลดลง แต่ถ้าพันธะระหว่างโลหะและตัวรองรับต่ำ การเกิดการรวมตัวจะเกิดขึ้น

การเคลื่อนย้ายหรือชนกันของผลึกมีขีดจำกัดอยู่ที่ขนาดของผลึกค่าหนึ่ง ถ้ามากกว่านี้จะไม่มีการเคลื่อนย้ายหรือการชนกันของผลึก เพียงแต่มีเฉพาะการเคลื่อนย้ายระหว่างอนุภาค (Inter particle Transport) ซึ่งหมายถึงเกิดการแพร่กระจายบนพื้นผิวของอะตอมหรือโมเลกุล

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chris K.J.Hulton ,Peter J. Redlich , W. Roy Jackson , Frank P. Larkins , M. Marshall. 1997.

งานวิจัยนี้ได้ใช้ถ่านหิน Loy Yang ทำปฏิกิริยา hydrogenation ที่ 400 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Mo กับ Co/Mo พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินเป็นของเหลวที่ใช้ Ni/Mo เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงกว่า Co/Mo ประมาณ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และผลของการเติมคาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) มีผลที่แตกต่างกันระหว่างระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Mo และ Co/Mo ซึ่งให้ผลที่ดีเยี่ยมสำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo มากกว่า แต่อย่างไรก็ตามทั้งสองระบบนี้ก็มีความว่องไวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Mo ที่มีการเติมซัลไฟด์ และผลของการเติม tetralin ในปฏิกิริยาที่ปราศจากคาร์บอนไดซัลไฟด์ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินเป็นของเหลวมีค่าลดลง ในกรณีที่ใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Mo และค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินเป็นของเหลวมีค่าเพิ่มขึ้นในกรณีที่ใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Co/Mo ลำดับความว่องไวของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวในกรณีที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายหรือเติมซัลเฟอร์ลงไปเรียงตามลำดับได้ดังนี้ $Ni > Mo \sim Co$ แต่เมื่อมีการเติมซัลเฟอร์ลงไปลำดับความว่องไวจะเปลี่ยนไปดังนี้ $Mo > Ni \gg Co$ ซึ่งพบว่าการเติมซัลเฟอร์ลงไปไม่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา Co

PeterJ. Redlich ,Chris K.J. Hulton , W.Roy Jackson , Frank P. Larkins , M. Marshall . 1999.

ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนกับถ่านหินซับบิทูมินัสและบิทูมินัสโดยมี Ni/Mo หรือ Co/Mo ละลายน้ำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับงานวิจัยนี้ พบว่าภายใต้ภาวะเดียวกันของการเกิดปฏิกิริยา เมื่อนำถ่านหินที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนที่สูงขึ้น (Wyoming , Wadge , Surat Basin) มาทำปฏิกิริยา hydrogenation ปรากฏว่าได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินมีแนวโน้มที่ลดลง สำหรับถ่านหินบิทูมินัส (Surat Basin) ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะ Ni, Co, Mo และการใช้งานร่วมกันของโลหะมีความแตกต่างไปจากถ่านหิน Loy Yang ในกรณีไม่มีตัวทำละลาย, ไม่มีการเติมซัลเฟอร์ลงไปในปฏิกิริยา hydrogenation ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของโลหะแต่ละตัวนั้นมีความสำคัญมากสำหรับถ่านหิน Surat Basin คือให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินมากกว่าเมื่อเทียบกับถ่านหิน Loy Yang และเมื่อมีการเติมซัลเฟอร์ (CS_2) ลงไปในปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มความว่องไวให้โลหะแต่ละตัว และมีความแตกต่างกันสำหรับถ่านหินทั้งสอง และเมื่อศึกษาการกระจายตัวของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาในอนุภาคของถ่านหินนั้นพบความ

แตกต่างที่เกิดขึ้นระหว่างถ่านหินทั้งสอง ซึ่งความแตกต่างที่กล่าวมานี้ก็เนื่องมาจากองค์ประกอบภายในถ่านหินทั้งสองชนิดนั้นแตกต่างกัน

Edward C. Orr, Jom A. Burghard, Wisanu Tuntawiroon, Larrg L. Anderson, Edward E. 1996.

ได้ทำการศึกษากการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากถ่านหินโดยกระบวนการ coprocess มาใช้ทำปฏิกิริยาระหว่าง ถ่านหิน(BC6) กับ เศษยางรถยนต์(WRTs) และน้ำมันที่ได้จากกระบวนการ pyrolysis ยางรถยนต์(PTO) ในอัตราส่วนผสมต่างๆกัน ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจน 1000 psig ที่อุณหภูมิระหว่าง 350 °C และ 450°C และเติมตัวเร่งปฏิกิริยา 1 wt% $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลของการศึกษาสรุปได้ว่า กระบวนการ coprocess ของปฏิกิริยาระหว่าง BC6 : WRTs ที่อุณหภูมิ 430°C ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลง สูงกว่าที่อุณหภูมิ 350 °C และยังคงปริมาณคาร์บอนแบล็ก ที่พบในผลิตภัณฑ์ของเหลวอีกด้วย สำหรับการ coprocess ระหว่าง BC6 กับ PTO ที่ 430°C และเติมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่ามีารรวมกันของปฏิกิริยามากขึ้น การส่งเสริมกันของปฏิกิริยาระหว่าง BC6 กับ PTO นั้นสัมพันธ์กับ polyaromatic hydrocarbon (PAHC) ใน PTO ซึ่งพบว่ากระบวนการ coprocess ระหว่าง BC6 กับ PTO ให้ผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงดีกว่ากระบวนการ coprocess ระหว่าง BC6 กับ WRTs

Taghiei MM, Feng Z, Huggins FE, and Huffman GP. 1994.

ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบการนำขยะพลาสติกและขยะพลาสติกผสมกับถ่านหินมาทำเป็นของเหลว ภายใต้อุณหภูมิ 420-450°C เป็นเวลา 60 นาที ที่ความดัน 800 psig โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด Iron-based catalyst กับ HZSM -5 catalyst โดยการทดลองนำพลาสติกชนิด PE, PP และ PET มาใช้กับ HZSM -5 catalyst ในช่วงอุณหภูมิ 420-450°C พบว่า ค่าของผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันสูงถึง 80-90 % ร้อยละการเปลี่ยนแปลง 90-100% ขณะที่ Iron-based catalyst ให้ผลใกล้เคียงกันแต่ต้องทำที่อุณหภูมิสูงกว่า สำหรับในกระบวนการทำถ่านหินผสมกับพลาสติกในอัตราส่วน 1:1 ให้เป็นของเหลวนั้นถ่านหินที่นำมาใช้คือ bituminous, subbituminous และ lignite โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Iron-based catalyst กับ HZSM-5 catalyst พบว่า ค่าของผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันสูงถึง 60-80% และได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินกับพลาสติกไปเป็นของเหลว 90%