

การผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่ความดันสูงจากแก๊สพีเคชั้นของถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก



นางสาวสุรัตน์ พุทธา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HIGH PRESSURE SYNGAS PRODUCTION FROM COAL GASIFICATION USING Fe CATALYSTS



Miss Surath Phuttha

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่ความดันสูงจากแก๊สพีเคชันของถ่านหิน
โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก

โดย

นางสาวสุรัตน์ พุทธา

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธारा

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

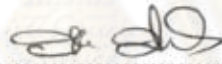
วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์

รองคณบดีฝ่ายบริหารรักษาการแทน

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

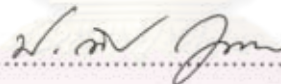
(รองศาสตราจารย์ ดร.วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์




..... ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)



..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชลธारा)



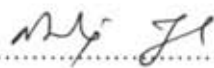
..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)



..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิจิตตานนท์)



..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

สุรัตน์ พุทธา : การผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่ความดันสูงจากแก๊สฟิเคชันของถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก. (HIGH PRESSURE SYNGAS PRODUCTION FROM COAL GASIFICATION USING Fe CATALYSTS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.ประพันธ์ คูชลธารา, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ, 118 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่ความดันสูงในกระบวนการแก๊สฟิเคชันของถ่านหินด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ช่วยในการแตกตัวทาร์เพื่อเพิ่มผลิตภัณฑ์แก๊ส โดย ถ่านหินที่นำมาศึกษาคือ ถ่านหินลิกไนต์จากอำเภอแม่ทะ จังหวัดลำปาง โดยมีตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาได้แก่ ความดัน ความเข้มข้นของไอน้ำ และชนิดของแก๊สตัวพา ทำการศึกษาโดยเพิ่มความดันควบคู่ไปกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ ภาวะที่ใช้ในการทดลองคือ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร อัตราการไหลของแก๊สตัวพา (แก๊สไนโตรเจน อากาศ) 80 มิลลิลิตรต่อนาที วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ จากผลการทดลองพบว่า การเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มความดันจาก 1 บาร์ เป็น 3 บาร์ แต่จะมีแนวโน้มลดลงเมื่อความดันสูงกว่า 3 บาร์ จากผลการทดลองในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ พบว่าสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เมื่อใส่อากาศเข้าร่วมทำปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้จากผลการวิเคราะห์น้ำมันทาร์ด้วยเครื่อง GC-MS พบว่า สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่เกิดการแตกตัวไปเป็นสารประกอบแอมโรแมติกที่มีขนาดเล็กลง ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์สามารถเร่งปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟิเคชันและเร่งการแตกตัวของทาร์ไปเป็นผลิตภัณฑ์เบาหรือแก๊สมากขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา:.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต:.....สุรัตน์ พุทธา.....
สาขาวิชา:.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก:.....
ปีการศึกษา:.....2551.....ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม:.....

4872611123 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

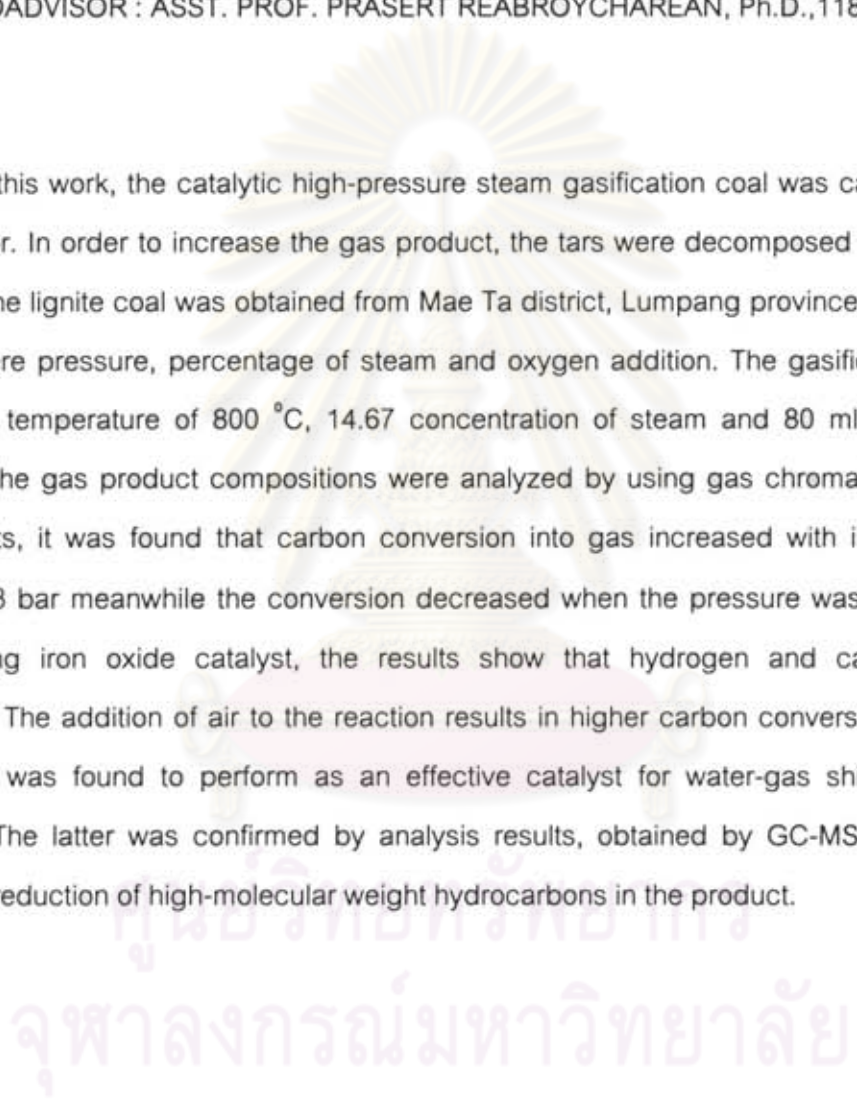
KEY WORD : GASIFICATION/ HIGH PRESSURE/ FIXED BED/ IRON OXIDE CATALYST

SURATH PHUTTHA : HIGH PRESSURE SYNGAS PRODUCTION FROM COAL GASIFICATION USING Fe CATALYSTS.

THESIS PRINCIPLE ADVISOR : ASST.PROF. PRAPAN KUCHONTHARA ,Ph.D.,

COADVISOR : ASST. PROF. PRASERT REABROYCHAREAN, Ph.D.,118 pp.

In this work, the catalytic high-pressure steam gasification coal was carried out in a fixed bed reactor. In order to increase the gas product, the tars were decomposed by using iron oxide catalyst. The lignite coal was obtained from Mae Ta district, Lumpang province. The parameters of interest were pressure, percentage of steam and oxygen addition. The gasification process was studied at temperature of 800 °C, 14.67 concentration of steam and 80 ml/min of carrier gas (N₂, Air). The gas product compositions were analyzed by using gas chromatography. From the experiments, it was found that carbon conversion into gas increased with increasing pressure from 1 to 3 bar meanwhile the conversion decreased when the pressure was higher than 3 bar. When using iron oxide catalyst, the results show that hydrogen and carbon dioxide was increased. The addition of air to the reaction results in higher carbon conversion. In addition, the iron oxide was found to perform as an effective catalyst for water-gas shift reaction and tar cracking. The latter was confirmed by analysis results, obtained by GC-MS, of liquid product, indicating reduction of high-molecular weight hydrocarbons in the product.



Department :.....Chemical Technology... Student's signature :.....*Surath Phuttha*.....
 Field of study :....Chemical Technology...Principle advisor's signature :.....*Prapan Kuchonthara*.....
 Academic year :..2008.....Coadvisor's signature :.....*Prasert Reabroycharean*.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประพันธ์ คูชดธारा อาจารย์ที่ปรึกษาและผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้กรุณาสละเวลาให้คำปรึกษา คำแนะนำ ข้อคิดเห็นต่าง ๆ รวมทั้งให้กำลังใจในการทำวิจัยมาโดยตลอด จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ ในการวิจัย รวมทั้งให้การอบรมสั่งสอนด้านวิชาการตลอดมา

ขอขอบคุณศูนย์วิจัยเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advance Materials) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์และรองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ พี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจและให้คำสั่งสอน คำแนะนำ และการสนับสนุนด้านต่างๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ถ่านหิน.....	5
2.2 หลักการแปรธูถ่านหิน.....	12
2.3 องค์ประกอบของถ่านหิน.....	14
2.4 กระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	15
2.5 ระบบการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง.....	22
2.6 ประเภทของเตาผลิตเชื้อเพลิง.....	23
2.7 การทำแก๊สให้สะอาด.....	26
2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
2.9 การคำนวณสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแกซีฟิเคชัน.....	36
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	39
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	44
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	44
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	49
3.3 วิธีการทดลอง.....	50

บทที่	หน้า
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	55
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของถ่านหิน.....	55
4.2 แก๊สพีเคชันของถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	56
4.3 แก๊สพีเคชันของถ่านหินโดยการเพิ่มความดันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	65
4.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวด้วย GC-MS.....	80
5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	86
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	86
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	86
รายการอ้างอิง.....	88
ภาคผนวก.....	92
ภาคผนวก ก.....	93
ภาคผนวก ข.....	96
ภาคผนวก ค.....	99
ภาคผนวก ง.....	104
ภาคผนวก จ.....	108
ภาคผนวก ฉ.....	113
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	118



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา ASTM D388,1992.....	7
2.2 แสดงปริมาณสำรองถ่านหินในประเทศไทย (ปี 2536)	10
2.3 แสดงปริมาณสำรองถ่านหินในประเทศไทย (หน่วย: ล้านตัน).....	10
2.4 แสดงปริมาณสำรองถ่านหินที่ยังไม่ได้พัฒนา (หน่วย: ล้านตัน).....	11
2.5 สรุปคุณสมบัติแหล่งถ่านหินที่สำคัญในประเทศไทย.....	11
2.6 แสดงสมบัติของเชื้อเพลิงปิโตรเลียมและเชื้อเพลิงแข็ง.....	12
2.7 สิ่งเจือปนในแก๊สและกระบวนการทำแก๊สให้สะอาด.....	27
2.8 ความแตกต่างของการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ.....	35
2.9 ปฏิริยาหลักของกระบวนการแกซิฟิเคชัน.....	37
3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	47
4.1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ของถ่านหิน.....	55
4.2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของถ่านหิน.....	56
4.3 แสดงองค์ประกอบของน้ำมันทาร์ก่อนใช้ตัวเร่งปฏิริยา.....	85
4.4 แสดงองค์ประกอบของน้ำมันทาร์หลังใช้ตัวเร่งปฏิริยา.....	85
ง1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน.....	102
จ1 ข้อมูลการทดลองผลของความดันกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิริยาในกระบวนการแกซิฟิเคชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส.....	106
จ2 ข้อมูลการทดลองผลของความดันกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิริยา Fe_2O_3 ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส.....	107
จ3 ข้อมูลการทดลองผลของความดันกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิริยาในกระบวนการแกซิฟิเคชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส.....	108
จ4 ข้อมูลการทดลองผลของความดันกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิริยา Fe_2O_3 ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส.....	109

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 เปรียบเทียบปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ มีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อย ออกมาจากเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์.....	5
2.2 โมเลกุลของถ่านหินลิกไนต์.....	6
2.3 โมเลกุลของถ่านหินบิทูมินัส.....	6
2.4 ถ่านหินลิกไนต์ จากอำเภอแม่ทะ จังหวัดลำปาง.....	9
2.5 แสดงโซ่การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับช่วงของอุณหภูมิ ในฟลูอิโดซ์เบด.....	18
2.6 แก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการแกซีฟิเคชันนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็น เชื้อเพลิง.....	20
2.7 เครื่องแกซีฟายแบบต่างๆ.....	26
2.8 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก.....	33
2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาริธพันธุ์.....	34
2.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่างๆ.....	39
3.1 อุปกรณ์อัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา	44
3.2 แบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	46
3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง.....	46
3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph).....	47
3.5 เครื่อง Thermal Gravimetric Analyzer/Differential Thermal Analyzer (TG/DTA).....	48
3.6 เครื่อง CHN Analyzer.....	48
3.7 เครื่องเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีกับแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatograph with Mass Spectrometer).....	49
4.1 ผลของความเข้มข้นของไอน้ำต่อผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดโดย (ก)ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 0.5 กรัมในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตร ต่อนาที ที่ความดันบรรยากาศ.....	57

ภาพประกอบ

4.2	ผลของความเข้มข้นของไอน้ำต่อผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดโดย (ก)ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 0.5 กรัมในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตร ต่อนาที ที่ความดันบรรยากาศ.....	58
4.3	ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที.....	60
4.4	ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที.....	60
4.5	ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 2 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที.....	61
4.6	ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 2 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที.....	61
4.7	ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 3 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที.....	62
4.8	ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 3 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที.....	62

ภาพประกอบ

4.9	ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 4 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที.....	63
4.10	ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 4 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที.....	64
4.11	ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 5 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที.....	64
4.12	ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 5 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที.....	65
4.13	ผลความดันต่อของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที	68
4.14	ผลความดันต่อของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที	68
4.15	กลไกแบบจำลอง FLASHCHAIN ของสารอนุพันธ์ในถ่านหิน (a) กลไกการเกิดปฏิกิริยา (b) Devolatilization of the coal-N.....	69
4.16	ผลของความดันต่อผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที	71

ภาพประกอบ

4.17	ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที	71
4.18	ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 1 บาร์ และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3	73
4.19	ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 2 บาร์ และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3	73
4.20	ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 3 บาร์ และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3	74
4.21	ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 4 บาร์ และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3	74
4.22	ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 5 บาร์ และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3	75
4.23	ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 1 บาร์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3	76
4.24	ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 2 บาร์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3	76
4.25	ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 3 บาร์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3	77
4.26	ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 4 บาร์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3	77
4.27	ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 5 บาร์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3	78
4.28	ผลของความดันต่ออัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 5 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที	79

ภาพประกอบ

4.29	ผลของความดันต่ออัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 5 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที.....	79
4.30	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันหอมระเหยด้วยเครื่อง GC-MS (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ ที่ ความดัน 1 บาร์.....	80
4.31	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันหอมระเหยด้วยเครื่อง GC-MS (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ ที่ ความดัน 2 บาร์.....	81
4.32	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันหอมระเหยด้วยเครื่อง GC-MS (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ ที่ ความดัน 3 บาร์.....	82
4.33	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันหอมระเหยด้วยเครื่อง GC-MS (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ ที่ ความดัน 4 บาร์.....	83
4.34	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันหอมระเหยด้วยเครื่อง GC-MS (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ ที่ ความดัน 5 บาร์.....	84
ฉ1	โครงสร้างขององค์ประกอบในน้ำมันหอมระเหย (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ ที่ ความดัน 1 บาร์.....	113
ฉ2	โครงสร้างขององค์ประกอบในน้ำมันหอมระเหย (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ ที่ ความดัน 2 บาร์.....	114
ฉ3	โครงสร้างขององค์ประกอบในน้ำมันหอมระเหย (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ ที่ ความดัน 3 บาร์.....	115
ฉ4	โครงสร้างขององค์ประกอบในน้ำมันหอมระเหย (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ ที่ ความดัน 4 บาร์.....	116
ฉ5	โครงสร้างขององค์ประกอบในน้ำมันหอมระเหย (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe ₂ O ₃ ที่ ความดัน 5 บาร์.....	117

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พลังงานเป็นสิ่งสำคัญในการตอบสนองความต้องการของประชากรโลกและเป็นปัจจัยพื้นฐานการผลิต ในภาคธุรกิจและอุตสาหกรรมดังนั้นจึงต้องมีการจัดหาพลังงาน ให้มีปริมาณที่เพียงพอ ราคาที่เหมาะสมสามารถตอบสนองความต้องการขั้นพื้นฐานและความต้องการใช้ในกิจกรรมการผลิตต่าง ๆ ได้อย่างเพียงพอ แหล่งพลังงานที่ใช้ในปัจจุบันแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ พลังงานหมุนเวียน ได้แก่ ชีวมวล น้ำ แสงอาทิตย์ ลม คลื่น และพลังงานสันปเลียงหรือพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป ได้แก่ ปิโตรเลียม แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน (สำนักงานนโยบายคณะกรรมการพลังงานแห่งชาติ, 2543) พบว่าแหล่งพลังงานของโลกส่วนใหญ่ใช้เชื้อเพลิงปิโตรเลียมมากถึง ร้อยละ 41 รองลงมาถ่านหินร้อยละ 25 แก๊สธรรมชาติร้อยละ 20 นิวเคลียร์ร้อยละ 9 น้ำร้อยละ 4 และชีวมวลร้อยละ 1 เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณสำรองของโลกพบว่าเชื้อเพลิงปิโตรเลียม แก๊สธรรมชาติมีปริมาณสำรองเหลือเพียง 40 และ 60 ปี ส่วนถ่านหินพบว่ามีปริมาณสำรองมากถึง 220 ปี สํารวจในปี 1999 มีปริมาณเหลือถึง 1,093,182 ล้านตัน ในส่วนของประเทศไทยเมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณสำรองของเหมืองที่เปิดใช้แล้วและกำลังเปิดพัฒนาในปัจจุบันตั้งแต่ปี 1993 กับปริมาณการใช้ถ่านหินตั้งแต่อดีตจนถึงปี 2006 พบว่ายังมีปริมาณสำรองเหลืออยู่มาก และถ่านหินจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่จะนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันและแก๊สธรรมชาติ เนื่องจากที่มีปริมาณสำรองมากกว่าเชื้อเพลิงอื่นและกระจายอยู่ตามภูมิภาคต่างๆ ทั่วโลก จึงทำให้ราคาค่อนข้างต่ำและมีเสถียรภาพและมีความมั่นคงในการจัดหา แต่ยังมีข้อเสียคือทำให้เกิดมลพิษต่อภาวะแวดล้อมสูงกว่าการใช้เชื้อเพลิงอื่นๆ ดังนั้นการนำเทคโนโลยีถ่านหินสะอาดมาใช้ จึงมีความสำคัญและจำเป็นและยังสามารถเปลี่ยนทัศนคติที่ไม่ดีต่อการนำถ่านหินมาใช้ประโยชน์ได้ โดยทั่วไปเทคโนโลยีถ่านหินสะอาดสามารถนำมาใช้ได้หลายลักษณะ ได้แก่ เทคโนโลยีถ่านหินสะอาดก่อนการเผาไหม้ (Pre-combustion) เทคโนโลยีถ่านหินสะอาดขณะเผาไหม้ (Combustion) เทคโนโลยีถ่านหินสะอาดหลังการเผาไหม้ (Post-combustion) และเทคโนโลยีเข้ามาช่วยแปรรูปถ่านหินให้มีประสิทธิภาพและสามารถลดมลพิษที่เกิดจากการใช้ถ่านหินในการเผาไหม้โดยตรงส่วนใหญ่ คือ กระบวนการแกซีฟิเคชัน (Speight, 1994)

กระบวนการแกซีฟิเคชัน เป็นกระบวนการเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งให้เป็นเชื้อเพลิงแก๊สโดยอาศัยความร้อนและการสันดาปบางส่วนในการทำปฏิกิริยาในภาวะจำกัดออกซิเจนภายใต้การควบคุมอุณหภูมิและความดัน เชื้อเพลิงที่ใช้ ได้แก่ ถ่านหิน ถ่านไม้ ไม้ และชีวมวลอื่นๆ แก๊สที่ได้

จากกระบวนการนี้ เรียกว่า แก๊สสังเคราะห์ (Syngas or producer gas) ซึ่งประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และ ไฮโดรเจน (H_2) นอกจากนี้ยังประกอบไปด้วย ทาร์ (Tar) ชาร์ (Char) และผลิตภัณฑ์แก๊สอื่นได้แก่ มีเทน (CH_4) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นต้น กระบวนการแกซิฟิเคชันประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) ในขั้นตอนนี้ ถ่านหินจะมีการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยของน้ำ สารระเหยรวมทั้งแก๊สต่างๆ ที่เกิดขึ้น จากนั้นจะเกิดขั้นตอนที่ 2 คือกระบวนการแกซิฟิเคชันในขั้นตอนนี้ทาร์และชาร์จะเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นและสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงและเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ อัตราส่วนไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการต่างๆ เช่น กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงไฮโดรเจน เมทานอล ไดมethylอีเทอร์และกระบวนการฟิชเชอร์โทรป (Sharma et al., 2008)

ซึ่งกระบวนการฟิชเชอร์โทรปเป็นกระบวนการที่ผลิตเชื้อเพลิงเหลวประเภทไฮโดรคาร์บอนและไซ โดยอาศัยสารตั้งต้นไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์จากกระบวนการแกซิฟิเคชันส่วนใหญ่มีภาวะดำเนินการที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิ 800 – 1200 องศาเซลเซียส แก๊สที่สังเคราะห์ได้จะผ่านกระบวนการอัดเพื่อทำปฏิกิริยาต่อในกระบวนการฟิชเชอร์โทรปที่ภาวะดำเนินการความดันที่ 15 – 40 บาร์และอุณหภูมิ 200 – 350 องศาเซลเซียส ซึ่งข้อมูลจากโรงงานอุตสาหกรรมที่ใช้กระบวนการดังกล่าวได้ใช้พลังงานในการอัดแก๊สถึงร้อยละ 24 จากพลังงานทั้งหมดที่ใช้ในกระบวนการ ถ้าสามารถลดความแตกต่างของความดันระหว่างกระบวนการทั้งสอง จะเป็นการลดพลังงานในการอัดซึ่งจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพโดยรวมของกระบวนการได้ (Yang et al., 2005)

ปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในกระบวนการแกซิฟิเคชันของถ่านหิน คือตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเซียมและตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียมที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและสามารถแตกตัวทาร์ได้ดี (Kimura et al., 2006) แต่มีราคาแพง และไม่สามารถทนความดันสูงได้ ในการวิจัยนี้จึงเลือกใช้ออกไซด์ของเหล็กที่เป็นการนำของเสียจากโรงงานมาใช้ให้เกิดมูลค่า รวมทั้งมีความเสถียรภาพ ที่ความดันและอุณหภูมิสูงและราคาถูกกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะตัวอื่น ๆ

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่ภาวะความดันสูงกว่าความดันบรรยากาศคือ 1-10 บาร์จากแกซิฟิเคชัน โดยใช้ถ่านหินเป็นตัวช่วยในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ ป้อนไอน้ำและแก๊สไฮโดรเจนซึ่งทำปฏิกิริยาควบคู่เพิ่มความดัน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในการลดปริมาณการเกิดทาร์ในผลิตภัณฑ์แก๊ส และศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ให้ได้ อัตราส่วนแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหมาะสมต่อการนำไปสู่กระบวนการฟิชเชอร์โทรปแบบขั้นตอนเดียวในอนาคต ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา คือ ความดัน ปริมาณไอน้ำต่อถ่านหิน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่ความดันสูงจากแก๊ซฟิเคชันของถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก
- 1.2.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตแก๊สสังเคราะห์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งสำหรับภาวะดำเนินการ ความดันสูง
- 1.3.2 ทดลองหาภาวะที่เหมาะสมทางอุทกพลศาสตร์
- 1.3.3 บดถ่านหิน วัดขนาดของถ่านหิน และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก
- 1.3.4 ศึกษาแก๊ซฟิเคชันของถ่านหินในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง
- 1.3.5 วิเคราะห์ สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.4.1 ค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจากตำรา ห้องสมุด อินเทอร์เน็ต ฯลฯ
 - พลังงาน พลังงานฟอสซิล พลังงานหมุนเวียน แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน
 - วิธีใช้เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง
 - งานวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการแก๊ซฟิเคชันของเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ในหลายๆรูปแบบ
 - วิธีการใช้เครื่องมือต่างๆ เช่น เครื่องมือวิเคราะห์ฟลูแก๊ส เครื่อง TG/DTA (Thermogravimetric Differential Thermal Analyzer) เครื่อง GC (Gas Chromatography) เครื่อง CHN Analyzer เป็นต้น
- 1.4.2 วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของถ่านหิน
 - วิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis): ASTM D3172 ได้แก่ ปริมาณความชื้น: ASTM D3173, ปริมาณสารระเหย: ASTM D3175, ปริมาณคาร์บอนคงตัวและปริมาณเถ้า: ASTM D3174
 - วิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis): ASTM D5291-96
- 1.4.3 ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง
- 1.4.4 ประกอบอุปกรณ์วัดค่าอุณหภูมิ ความดัน และ ปริมาณแก๊ส ในตำแหน่งต่างๆ
- 1.4.5 ทดลองหาภาวะที่เหมาะสมทางอุทกพลศาสตร์
- 1.4.6 เตรียมถ่านหิน (เช่น ลิกไนต์) และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์
 - บดถ่านหิน ขนาด 100 ถึง 300 ไมครอน

- วัดขนาดของถ่านหิน ด้วยเครื่องคัดแยกขนาด
- 1.4.7 ศึกษาแก๊สพีเคชั่นของถ่านหิน โดยมีตัวแปรต่างๆ ดังนี้
 - ความดัน
 - ร้อยละของไอน้ำ
 - ชนิดของแก๊สตัวพา
- 1.4.8 วิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สที่ได้ด้วยเครื่อง GC
- 1.4.9 วิเคราะห์ สรุปลผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 เป็นแนวทางการผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่ภาวะความดันสูงจากแก๊สพีเคชั่นของถ่านหินในเบดนิ่ง ให้ได้อัตราส่วนแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหมาะสมต่อการนำไปสู่กระบวนการฟิชเชอร์โทรปแบบขั้นตอนเดียวในอนาคต
- 1.5.2 เพิ่มคุณค่าของถ่านหินเป็นแก๊สสังเคราะห์ซึ่งจะเป็นแหล่งพลังงานที่ใช้ทดแทนต่อไป



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

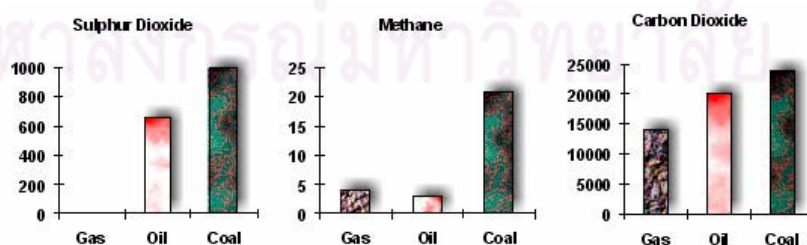
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ถ่านหิน

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงธรรมชาติมีสถานะเป็นของแข็งไม่มีรูปผลึกที่แน่นอน โดยทั่วไปมีสีเข้มตั้งแต่สีน้ำตาลถึงสีดำสนิท ประกอบด้วย คาร์บอน ออกซิเจน แก๊สไฮโดรเจน สารระเหย ความชื้น และแร่ธาตุต่างๆ ซึ่งเกิดจากซากพืช ซากสัตว์ตลอดจนดินโคลนสลายตัวและทับถมอยู่ภายใต้ภาวะความดันและอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปภายใต้พิภพตลอดจนการเคลื่อนของชั้นเปลือกโลกหลายล้านปี ทำให้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนก็จะเริ่มลดน้อยลง กลายเป็นถ่านหินชั้นต่างๆสามารถติดไฟได้จึงมีการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง

2.1.1 โมเลกุลและองค์ประกอบของถ่านหิน

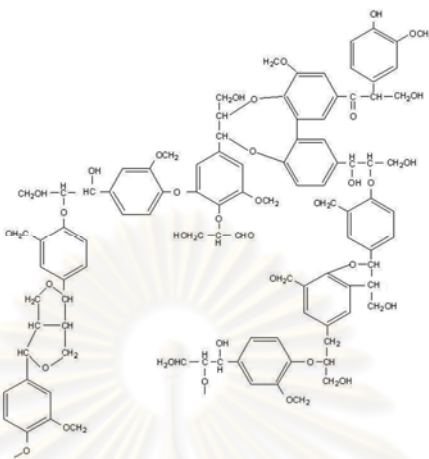
ถ่านหินเป็นสารอินทรีย์ที่มีองค์ประกอบหลักคือ คาร์บอน แก๊สไฮโดรเจน และออกซิเจน เป็นส่วนใหญ่ มีไนโตรเจนและกำมะถันปนอยู่เล็กน้อย จากการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินหรือสูตรโมเลกุลของถ่านหินโดยใช้เทคนิคโครมาโทกราฟีกับแมสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatograph with Mass Spectrometer) พบว่าโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินประกอบด้วยกลุ่มโมเลกุลวงแหวนอะโรมาติก (Aromatics) และไฮโดรอะโรมาติก (Hydroaromatics) เกาะอยู่เป็นกลุ่มแต่ละกลุ่มอาจเชื่อมกันด้วยแขนของโมเลกุลแอลิฟาติก (Aliphatic) และภายในกลุ่มวงแหวนยังมีอะตอมของธาตุออกซิเจน ไนโตรเจนและกำมะถันประกอบอยู่กับคาร์บอนรวมทั้งมีหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ เช่น อีเทอร์ ไฮดรอกซี อะมิโน ไทออล (Meyers, 1981; Schlosburg, 1985) และซัลเฟอร์ยังอยู่ในรูปของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ กรดซัลฟูริกและแก๊สมีเทนแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 เปรียบเทียบปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาจากเชื้อเพลิง ซากดึกดำบรรพ์

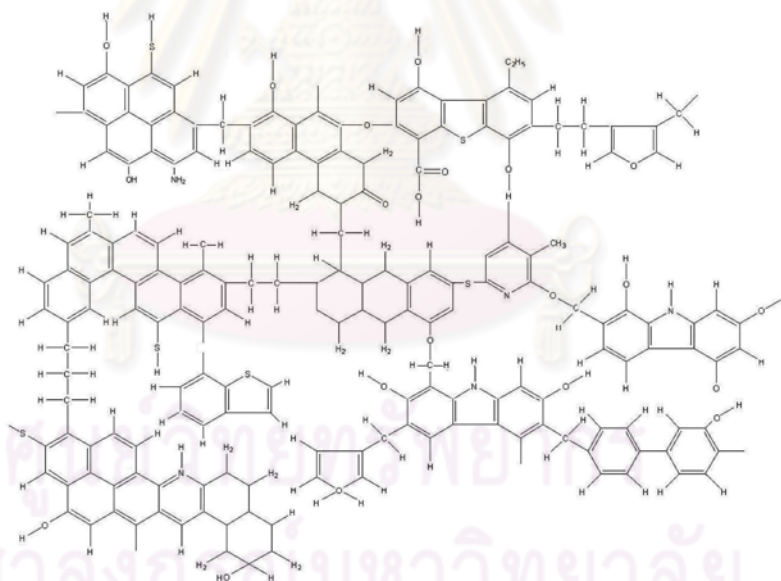
(ที่มา: <http://www.ist.cmu.ac.th/riseat/teenet/sci/fossil02.php>)

และจากข้อมูลการวัดความสามารถของการเป็นผลึก (Crystallinity) ของถ่านหินโดยใช้ X-ray Scattering Technique พบว่าเมื่อศักยภาพของถ่านหินสูงขึ้น วงแหวนแอมโรมาติกจะเชื่อมกันมากขึ้น และผลึกจะมีลักษณะคล้ายแกรไฟต์ แสดงในรูปที่ 2.2 และ 2.3



รูปที่ 2.2 โมเลกุลของถ่านหินลิกไนต์

(ที่มา: <http://www.lignin.info/01augdialogue.html>)



รูปที่ 2.3 โมเลกุลของถ่านหินบิทูมินัส

(ที่มา: <http://www.bituminous.info/02augdialogue.html>)

2.1.2 การจำแนกถ่านหิน

การจำแนกถ่านหินกระทำได้สองลักษณะคือ จำแนกตามชนิด (Type) และจำแนกตาม ศักดิ์ (Rank) การศึกษาถ่านหินทางด้านธรณีวิทยาจำแนกถ่านหินตามชนิด โดยแบ่งกลุ่มถ่านหิน

ไปตามองค์ประกอบทางด้านศิลาพรรณนา (Petography) เรียกว่า กลุ่มมาเซอรัล (Maceral groups) แบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม คือ วิทรีไนต์ (Vitrinite) เอกซีไนต์ (Exinite) อินเนอร์ทีไนต์ (Inertinite) สองกลุ่มแรกเป็นเนื้อถ่านหินที่อ่อนไหว กลุ่มหลังถือว่าเป็นส่วนที่ไม่อ่อนไหว แต่ละกลุ่มมีต้นกำเนิดจากพืชและสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กร่างต่างกัน อย่างไรก็ตามจากการศึกษาถ่านหินด้านอื่นและการนำไปใช้งาน จะใช้การจำแนกตามศักดิ์มากกว่าการจำแนกตามชนิด ซึ่งบ่งถึงความเป็นถ่านหินของถ่านหินนั้นๆ ความเป็นถ่านหิน หรือลำดับการเปลี่ยนเป็นถ่านหิน (Coalification) ขึ้นอยู่กับทั้งอายุและอัตราการเปลี่ยนแปลง จึงไม่ได้หมายถึงเพียงอายุหรือคุณภาพเท่านั้น

เกณฑ์แบ่งการจำแนกถ่านหินมีหลายระบบ ซึ่งแตกต่างกันไปตามจุดประสงค์ของการทำงาน เช่น ระบบอังกฤษ (Great Britain) ระบบยุโรป (Europe International, ECE) ระบบอเมริกาเหนือ (North America) และระบบออสเตรเลีย (Australia) เป็นต้น อย่างไรก็ตามระบบต่างๆ เหล่านี้ก็ยังใช้เกณฑ์แบ่งที่คล้ายคลึงกัน เช่น ใช้ค่าความร้อน (Calorific value) และผลวิเคราะห์ทางเคมีอื่นๆ ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ตามมาตรฐานระบบ (American Societies for Testing and Materials, ASTM) เป็นที่นิยมใช้กันมากในหลายประเทศ ระบบนี้ได้จำแนกถ่านหินเป็น 4 ลำดับชั้น คือ แอนทราไซต์ บิทูมินัส ซับบิทูมินัส และลิกไนต์ (ASTM D388, 1992; Probst and Hick, 1982; กัญญา บุญเกียรติ, 2544) แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา ASTM D388, 1992.

Class /Group	Fixed Carbon Limits (dry, Mineral-Matter-Free-Basis), %		Volatile Matter Limits (Dry, Mineral-Matter-Free Basis), %		Gross Calorific Value Limits (Moisture, Mineral-Matter-Free Basis)				Agglomerating Character
	Equal or Greater Than	Less Than	Greater Than	Equal or Less Than	Btu/lb		MJ/kg		
					Equal or Greater Than	Less Than	Equal or Greater Than	Less Than	
Anthracitic									nonagglomerating
Meta-anthracite	98	2	
Anthracite	92	98	2	8	
Seminthracite	86	92	8	14	
Bituminous									Commonly agglomerating
Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	
Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	
High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	14000	...	32.6	...	
High volatile B bituminous coal	13000	14000	30.2	32.6	
High volatile C bituminous coal	11500	13000	26.7	30.2	
Subbituminous									agglomerating
Subbituminous A coal	10500	11500	24.4	26.7	
Subbituminous B coal	10500	10500	24.4	24.4	
Subbituminous C coal	9500	10500	22.1	24.4	
Lignite	8300	9500	19.3	22.1	
Lignite A	6300	8300	14.7	19.3	nonagglomerating
Lignite B	6300	...	14.7	

การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา ASTM D388,1992.

ก. แอนทราไซต์ (Anthracite) เป็นถ่านหินที่มีลักษณะดำเป็นเงามัน มีความวาวสูง มีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 86-95 มีปริมาณความชื้นต่ำมากและจุดไฟติดยาก แต่เมื่อติดไฟแล้วจะเผาไหม้เป็นเวลายาวนาน ถ่านแอนทราไซต์มีค่าความร้อนประมาณ 14,000 บีทียูต่อปอนด์ เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพดีที่สุด การใช้งานของถ่านหินชนิดนี้มีน้อยมาก เพราะต้องสั่งจากต่างประเทศเข้ามา ดังนั้นถ่านหินชนิดนี้จึงมีราคาแพง

ข. บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินเนื้อแน่น มีลักษณะแข็ง และมักจะประกอบด้วยชั้นถ่านหินสีดำสนิทที่มีลักษณะเป็นมันวาว ไม่ปรากฏร่องรอยของเนื้อไม้ เพราะหลังการเผาไหม้จะมีเถ้าถ่านต่ำ และเกิดควันน้อยขณะเผาไหม้ เหมาะสำหรับนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตถ่านโค้ก ซึ่งนิยมใช้มากในอุตสาหกรรม มีปริมาณคาร์บอนร้อยละ 69-86 และ มีความชื้นร้อยละ 1.5-7 ให้ค่าความร้อนเชื้อเพลิงประมาณ 13,000 บีทียูต่อปอนด์ ใช้เป็นถ่านหินเพื่อการถลุงโลหะได้ เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพสูงกว่าถ่านลิกไนต์และถ่านซับบิทูมินัส ถ่านหินชนิดนี้นิยมใช้ในต่างประเทศ

ค. ซับบิทูมินัส (Subbituminous) มีลักษณะสีดำคล้ายขี้ผึ้ง เป็นถ่านหินที่จัดอยู่ระหว่างถ่านลิกไนต์กับถ่านบิทูมินัส มีคาร์บอนประมาณร้อยละ 75 และมีความชื้นร้อยละ 10 ถ่านหินและสารระเหยมากกว่าร้อยละ 30 โดยประมาณ ให้ค่าความร้อนประมาณ 10,000 บีทียูต่อปอนด์ ถ่านหินนี้ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า

ง. ลิกไนต์ (Lignite) มีซากพืชเหลือปรากฏอยู่เล็กน้อยหรือบางครั้งยังมีร่องรอยของเนื้อไม้ปรากฏให้เห็นอยู่บ้าง และถ่านหินลิกไนต์ที่มีคุณภาพสูงจะเป็นสีดำ มีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูงและมีปริมาณ ความชื้นสูงร้อยละ 30-70 เป็นถ่านหินที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงเมื่อนำไปเผาไหม้จะให้ความร้อนสูงกว่าและเกิดควันน้อยกว่าถ่านพีท (Peat)

นอกเหนือจากถ่านหินใน 4 ลำดับชั้นดังกล่าวแล้ว นักวิชาการหลายท่านยังได้จัดให้พีท ซึ่งเป็นผลิตผลขั้นแรกในกระบวนการเกิดถ่านหิน (Coalification process) ให้อยู่ในระดับต่ำสุดของระบบการจำแนก (Lowest rank) มีปริมาณออกซิเจนและความชื้นสูง ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงของถ่านพีทไม่แน่นอนขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของธาตุต่างๆ สำหรับถ่านพีทที่มีคุณภาพดีจะมีค่าความร้อนประมาณ 7,000-9,000 บีทียูต่อปอนด์ สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้เช่นกัน

2.1.3 ถ่านหินลิกไนต์

ลิกไนต์ (Lignite) มีรากศัพท์มาจากภาษาละติน Lignum ซึ่งหมายถึงไม้จัดเป็นถ่านหินอ่อน (Soft coal) ซึ่งมีร่องรอยของเนื้อไม้ มีวิวัฒนาการการเกิดถ่านหินที่เปลี่ยนสภาพมาจาก พีท แต่ก็ยังมีสมบัติทางเคมีไม่ต่างไปจากพีทมากนัก จัดได้ว่าเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำมีลักษณะอ่อนแต่ไม่พรุน มีสีต่าง ๆ กันตั้งแต่น้ำตาลอ่อนถึงน้ำตาลแก่หรือดำ ความชื้นสูง การลุก ติดไฟ ลุกไหม้

ได้ง่ายเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ ถ้ากองสะสมไว้จำนวนมากและสามารถเกิดการติดไฟขึ้นมาเองได้ (Spontaneous combustion) การนำมาใช้ประโยชน์ถ่านหินค่อนข้างแพร่หลายตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน เนื่องจากมีแหล่งกระจายอยู่ทั่วโลกและมีปริมาณสำรองมาก การขุดเจาะไม่ซับซ้อน ราคาถูก ถ่านหินจึงถูกนำมาใช้ประโยชน์เพื่อเป็นเชื้อเพลิงเป็นส่วนใหญ่ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงในการบ่มไบโอบายูบ ปัจจุบันใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า แหล่งลิกไนต์ที่สำคัญ ได้แก่ จังหวัดลำปาง จังหวัดกระบี่ และจังหวัดลำพูน แสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ถ่านหินลิกไนต์ จากอำเภอแม่ทะ จังหวัดลำปาง

นอกจากประโยชน์ด้านเชื้อเพลิงแล้วยังสามารถใช้ประโยชน์ถ่านหินในด้านอื่นๆ เช่น การทำถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซึ่งเป็นสารดูดกลิ่นใช้ในเครื่องกรองน้ำและเครื่องใช้ต่างๆ ใช้ในการดูดซับกลิ่น คาร์บอนไฟเบอร์ (Carbon fiber) ซึ่งเป็นวัสดุน้ำหนักเบาใช้ทำเป็น ด้ามไม้กอล์ฟ ไม้แบดมินตัน ไม้เทนนิส เป็นต้น การใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง นอกจากการเผาไหม้โดยตรงแล้ว ยังสามารถแปรสภาพถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงเหลว (Coal liquefaction) หรือแปรสภาพเป็นเชื้อเพลิงแก๊ส (Coal gasification) ซึ่งเป็นการเผาไหม้เชื้อเพลิงสะอาดเพื่อลดมลภาวะจากการเผาถ่านหินโดยตรง (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2546; กัญญา บุญเกียรติ, 2544)

2.1.4 ปริมาณสำรองถ่านหินในประเทศไทย (กรมเชื้อเพลิงธรรมชาติ, 2546)

การสำรวจถ่านหินในประเทศไทยดำเนินการโดยหน่วยงานทั้งภาครัฐและเอกชน เช่น กรมทรัพยากรธรณี การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย กรมพัฒนาและส่งเสริมพลังงาน แหล่งถ่านหินที่สำรวจพบส่วนใหญ่อยู่ทางภาคเหนือและพบในภาคใต้ ถ่านหินที่พบเกือบทั้งหมดเป็นชนิด Lignite ถึง Bituminous และมักจะพบในหินยุค Tertiary มีการพบถ่านหินชนิด Anthracite ด้วย แต่พบเพียงไม่กี่แห่งเท่านั้น แหล่งถ่านหินที่ใหญ่ที่สุดและมีการผลิตมากที่สุดคือเหมืองแม่เมาะ จ.ลำปาง มีปริมาณสำรองคงเหลือ 1,326.90 ล้านตัน (ปี 2536) ผลิตถ่านหินไปแล้ว 81.1 ล้านตัน แหล่งถ่านหินในประเทศไทยที่ทำการสำรวจพบแล้วมีจำนวน 23 แห่ง มีปริมาณสำรองรวมทั้งหมด 2,173 ล้านตัน สามารถแบ่งแหล่งถ่านหินออกเป็น 2 กลุ่ม คือ แหล่งถ่านหินที่ถูกเปิดเป็นเหมืองถ่านหินแล้ว และแหล่งถ่านหินที่ยังไม่ถูกพัฒนา แสดงในตารางที่ 2.2 แหล่งถ่าน

หินที่ถูกเปิดเป็นเหมืองถ่านหิน มีจำนวน 12 แห่ง มีปริมาณสำรอง 1,498 ล้านตัน ซึ่งส่วนใหญ่อยู่ภาคเหนือของประเทศไทย แสดงในตารางที่ 2.3 แหล่งถ่านหินที่ยังไม่ถูกพัฒนาเป็นเหมือง มีจำนวน 11 แห่ง มีปริมาณสำรองทางธรณีวิทยา (Measured Reserve) 674 ล้านตัน แหล่งถ่านหินที่ใหญ่ที่สุดที่ยังไม่ได้ทำการพัฒนาคือ แหล่งถ่านหินสะบาย้อย จ.สงขลา มีปริมาณสำรอง 323.80 ล้านตัน แสดงในตารางที่ 2.4 และถ่านหินจากอำเภอเวียงแหง จังหวัดเชียงใหม่ ให้ค่าความร้อนสูงถึง 3700 กิโลแคลอรีต่อกิโลกรัม แสดงในตารางที่ 2.5 เมื่อเปรียบเทียบราคาต่อหน่วยพลังงาน ความร้อนพบว่าเชื้อเพลิงถ่านหินมีราคาต่อหน่วยต่ำกว่าเชื้อเพลิงปิโตรเลียมมากโดยเฉพาะถ่านหินลิกไนต์ราคาถูกกว่าน้ำมันเตาเกือบ 10 เท่า แสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.2 แสดงปริมาณสำรองถ่านหินในประเทศไทย (ปี 2536)

กลุ่มแหล่งถ่านหิน	ปริมาณสำรองถ่านหิน (ล้านตัน)
แหล่งที่เปิดเป็นเหมือง	1,498
แหล่งที่ยังไม่ถูกพัฒนา	674
รวม	2,172

ที่มา: การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย., 2551

ตารางที่ 2.3 แสดงปริมาณสำรองถ่านหินในประเทศไทย (หน่วย: ล้านตัน)

แหล่งถ่านหิน	จังหวัด	ปริมาณการผลิต	ปริมาณสำรอง		ชนิดของถ่านหิน
			ทั้งหมด	คงเหลือ	
แม่แจ่ม	เชียงใหม่	1.1	1.20	0.10	Subbituminous/Bituminous
แม่ตึบ	ลำปาง	0.6	11.00	10.40	Lignite/Bituminous
แม่มาะ	ลำปาง	81.1	1,408.00	1,326.90	Lignite/Bituminous
ลี้	ลำพูน	16.7	28.00	11.30	Lignite/Bituminous
แม่ทาน	ลำปาง	1.3	35.00	33.70	Lignite/Bituminous
แม่ตึ่น	ตาก	0.3	1.23	0.90	Lignite/Bituminous
แม่เมาะ	ตาก	0.5	1.63	1.10	Lignite/Bituminous
หนองหญ้าปล้อง	เพชรบุรี	0.5	1.40	0.90	Lignite/Bituminous
กระบี่	กระบี่	7.5	120.00	112.50	Lignite/Subbituminous
กันตัง	ตรัง	0.01	N.A.	N.A.	Lignite
นาด้วง	เลย	0.13	N.A.	N.A.	Anthracite
นากลาง	อุดรธานี	0.006	N.A.	N.A.	Anthracite
	รวม	109.75	1,607.46	1,497.80	

ที่มา: การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย., 2551

ตารางที่ 2.4 แสดงปริมาณสำรองของแหล่งถ่านหินที่ยังไม่ได้พัฒนา (หน่วย: ล้านตัน)

ชื่อแ่ง	จังหวัด	ปริมาณสำรอง	ชนิดถ่านหิน
เวียงแหง	เชียงใหม่	80.20	Lignite/Subbituminous
แจ้ห่ม/เมืองปาน	ลำปาง	16.29	Lignite/Subbituminous
วังเหนือ	ลำปาง	9.01	Lignite/Subbituminous
งาว	ลำปาง	48.40	Lignite/Subbituminous
เสริมงาม	ลำปาง	6.19	Lignite/Subbituminous
เชียงม่วน	พะเยา	62.47	Lignite/Subbituminous
แม่ทะ	ลำปาง	24.38	Lignite/Subbituminous
แม่ระมาด	ตาก	39.58	Lignite/Subbituminous
สินปุน	กระบี่	48.40	Lignite/Subbituminous
เคียนซา	สุราษฎร์ธานี	15.41	Lignite/Subbituminous
สะบ้าย้อย	สงขลา	323.80	Lignite
	รวม	674.13	

ที่มา: การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย., 2551

ตารางที่ 2.5 สรุปสมบัติแหล่งถ่านหินที่สำคัญในประเทศไทย

แหล่งถ่านหินและสถานที่ตั้ง	คุณภาพถ่านหิน* ทางธรณีวิทยาของแหล่ง (as received)			
	M (%)	A (%)	CV (Kcal/kg)	S (%)
1. เหมืองแม่เมาะ อ.แม่เมาะ จ.ลำปาง	29.19	27.48	2,201	2.90
2. เหมืองกระบี่ กิ่ง อ.เหนือคลอง จ.กระบี่	26.14	36.45	1,976	1.95
3. สะบ้าย้อย อ.สะบ้าย้อย จ.สงขลา	25.68	37.37	2,069	1.22
4. สินปุน อ.สินปุน จ.กระบี่	32.67	21.08	2,715	5.47
5. เวียงแหง อ.เวียงแหง จ.เชียงใหม่	28.00-32.00	13.00-15.00	3,700	0.40-1.00%
6. เคียนซา อ.เคียนซา จ.สุราษฎร์ธานี	17.20	43.92	1,959	1.58
7. งาว อ.งาว จ.ลำปาง	26.00-39.00	23.43	1,425-2,811	-
8. เชียงม่วน อ.เชียงม่วน จ.พะเยา	-	-	1,198-3,355	-
9. ลี้ อ.ลี้ จ.ลำพูน	11.61-36.42	17.79-44.72	1,295-2,662	0.05-2.32

*M = Moisture, A = Ash, CV = Net Calorific Value, S = Sulphur

ที่มา: การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย., 2551

ตารางที่ 2.6 แสดงสมบัติของเชื้อเพลิงปิโตรเลียมและเชื้อเพลิงแข็ง

รายการเปรียบเทียบ	ชนิดของเชื้อเพลิง						
	ปิโตรเลียม			เชื้อเพลิงแข็ง			
	น้ำมันเตา	แอลพีจี	แก๊สธรรมชาติ	ลิกไนต์	บิทูมินัส	กะลาปาล์ม	ชีล้อย
ราคาเชื้อเพลิง (บาท/กิโลกรัม)	343.09	16.81	8.5	1.8	2.6	2.4	1.8
ค่าความร้อน (กิโลจูล/กิโลกรัม)	41,580	49,980	29,400	19,740	24,780	17,640	11,760
ราคาต่อหน่วยพลังงาน (บาท/เมกะจูล)	819.86	336.33	289.12	91.19	104.92	136.05	153.06
อัตราการป้อน (กิโลกรัม/ชั่วโมง)	640.61	532.95	906.01	1,529.00	1,203.00	1,692.00	2,256.00
กัมมะถัน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	1.5 - 3	-	-	3.3 - 5	0.1 - 1.0	0.0	0
ซัลเฟอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.01 - 0.50	-	-	10 - 20	3 - 5	3.5	3.5
จ่ายค่าเชื้อเพลิง ใน 1 ปี	71,524,107	68,983,449	59,298,355	21,191,940	24,084,060	31,268,160	31,268,160

ที่มา : บริษัท เอเชีย กรีน เอนเนอร์จี จำกัด., 2551

2.2 หลักการแปรรูปถ่านหิน

เทคโนโลยีที่ใช้ในการแปรรูปถ่านหินให้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงที่เป็นที่นิยมในปัจจุบัน คือ เทคโนโลยีการแปรรูปทางความร้อน (Thermal conversion technology) ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 กระบวนการ คือ ไพโรไลซิสหรือคาร์บอนเซชัน (Pyrolysis หรือ Carbonization) คอมบัสชัน (Combustion) ลิกวิดแฟคชัน (Liquefaction) และแกซิฟิเคชัน (Gasification)

2.2.1 ไพโรไลซิสหรือคาร์บอนเซชัน (Pyrolysis หรือ Carbonization)

เป็นกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงในภาวะจำกัดปริมาณออกซิเจนภาวะที่ใช้ดำเนินการคือ อุณหภูมิตั้งแต่ 500 องศาเซลเซียส ขึ้นไปกระบวนการไพโรไลซิส สามารถแบ่งเป็นไพโรไลซิสแบบช้า (Slow pyrolysis) ผลิตภัณฑ์ของแข็งถ่านชาร์ (Charcoal) เป็นผลิตภัณฑ์หลัก ไพโรไลซิสแบบรวดเร็ว (Fast pyrolysis) ผลิตภัณฑ์ที่จากกระบวนการนี้ ได้แก่ น้ำมันดินหรือน้ำมันทาร์ (Tar) และน้ำมัน (Oil) ผลิตภัณฑ์ของแข็งถ่านชาร์ (Charcoal) และ ผลิตภัณฑ์แก๊ส (Producer gas) ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สมีเทน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สอื่นๆ สารผลิตผลระหว่างปฏิกิริยาที่เกิดจากการสลายตัวครั้งแรกจะตั้งแก๊สไฮโดรเจนอะตอมจากสารระหว่างปฏิกิริยาอื่นๆ แล้วกลั่นตัวและเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดเป็นถ่านโค้ก (Coke)

2.2.2 การเผาไหม้ (Combustion)

เป็นกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงในภาวะที่ใช้ออกซิเจนโดยจะเกิดขึ้นสองช่วง ในช่วงแรกเป็นการเผาไหม้ของสารระเหย ซึ่งเกิดขึ้นในวัฏภาคแก๊สเป็นปฏิกิริยาระหว่างแก๊สกับแก๊ส ช่วงหลังเป็นการเผาไหม้ของกากของแข็งที่เหลืออยู่ คือ ถ่านชาร์ซึ่งเป็นขั้นตอนที่เข้าภาวะที่ใช้ดำเนินการ คือ อุณหภูมิตั้งแต่ 800-1400 องศาเซลเซียส ระบบการเผาไหม้โดยทั่วไปจะใช้อากาศเกินพอเพื่อให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ ทั้งนี้ยังมีผลการสูญเสียความร้อน เนื่องจากการใช้อากาศเกินพอน้อยเกินไปจนทำให้เกิดการเผาไหม้ได้ไม่สมบูรณ์ ซึ่งเรียกว่า การสูญเสียศักยภาพทางความร้อน (Potential heat loss) อยู่ในรูปขององค์ประกอบแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) หรือ คาร์บอน (C)

2.2.3 ลิควิดแฟคชัน (Liquefaction)

เป็นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงแข็งให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (Liquid fuel) ผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากถ่านหินทำได้โดยการแยกคาร์บอนออกหรือการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) เรียกกระบวนการนี้ว่า Liquefaction เชื้อเพลิงเหลวที่ได้จากถ่านหินสามารถนำมากลั่นในกระบวนการกลั่นน้ำมัน จะได้น้ำมันสำหรับรถยนต์ และผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น พลาสติก และสารละลายต่างๆ (Solvent) กระบวนการการผลิตเชื้อเพลิงเหลวสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ การผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยตรง (Direct liquefaction) เป็นการแปรรูปถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงเหลว โดยใช้กระบวนการเดียว (Single process) และการผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยทางอ้อม (Indirect liquefaction) เป็นการนำถ่านหินมาผ่านกระบวนการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงก่อน ในการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตเชื้อเพลิงเหลวนี้โดยมีปัจจัยที่เกี่ยวข้อง คือ เวลา อุณหภูมิ และความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา รวมถึงอาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงเป็นของเหลวได้รวดเร็วมีปริมาณมากขึ้น ภาวะที่ใช้ดำเนินการอยู่ที่ 350 ถึง 500 องศาเซลเซียส ความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 500 ถึง 4000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการส่วนใหญ่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ และต้องให้อัตราการเพิ่มความร้อนอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการรวมตัวของโมเลกุลที่แตกตัวจากการให้ความร้อนกลายเป็น พอลิเมอร์

2.2.4 แกซิฟิเคชัน (Gasification)

เป็นกระบวนการการทำปฏิกิริยาของเชื้อเพลิงคาร์บอนกับอากาศ ออกซิเจน หรือไอน้ำที่ส่วนใหญ่ใช้ภาวะดำเนินการที่อุณหภูมิช่วง 800 ถึง 1200 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้ ได้แก่ น้ำมันดินหรือน้ำมันทาร์ (Tar) ผลิตภัณฑ์ของแข็งถ่านชาร์ (Charcoal) และผลิตภัณฑ์แก๊ส (Producer gas)

2.3 องค์ประกอบที่สำคัญของถ่านหิน

การวิเคราะห์องค์ประกอบที่สำคัญของถ่านหินแบ่งออกเป็น

2.3.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

การวิเคราะห์แบบประมาณได้แก่ ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว

- ความชื้น (Moisture, M) เป็นน้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากอบถ่านหินภายใต้ภาวะที่กำหนดที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง พบว่าถ่านหินอายุน้อยที่สุดจะมีความชื้นอยู่มาก เมื่ออายุมากขึ้นแรงดันต่าง ๆ บนผิวโลกที่กดทับลงบนแนวถ่านหิน ทำให้ความชื้นน้อยลง ความชื้นในถ่านหินมี 2 ลักษณะ คือ

1. ความชื้นที่ติดแน่นอยู่ในเนื้อถ่านหิน (Inherent moisture) เกิดจากสมบัติของ ถ่านหิน การดูดความชื้นเข้าไปในเนื้อถ่านหินเป็นปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอายุของถ่านหิน อุณหภูมิ และความชื้น ณ แหล่งกำเนิด
2. ความชื้นอิสระ (Coherent) เป็นความชื้นที่ถ่านหินดูดไว้ที่ผิว ซึ่งจะสูญเสียไปเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ

- เถ้า (Ash) คือ น้ำหนักที่คงอยู่หลังจากการเผาถ่านหิน ภายใต้ภาวะออกซิไดซ์ที่กำหนดที่อุณหภูมิ 700-750 องศาเซลเซียส

- สารระเหยได้ (Volatile matter, VM) เป็นน้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากหักความชื้นออกแล้วหลังจากการอบถ่านหิน ภายใต้ภาวะที่กำหนดที่อุณหภูมิ 950 ± 20 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 7 นาที โดยไม่สัมผัสอากาศในช่วงเวลาและอุณหภูมิที่กำหนด องค์ประกอบของถ่านหินที่สลายตัวง่ายจะระเหยออกมา แล้วสลายตัวเป็น 3 องค์ประกอบสำคัญ คือ แก๊ส น้ำมันทาร์ และของเหลวใสที่มีแอมโมเนีย (Ammonia liquor) และน้ำจากการแตกตัวของโมเลกุลที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (Hydrate) ซึ่งไม่ใช่ความชื้นอิสระ

สารระเหยนี้มีความสำคัญมากในการวิเคราะห์ถ่านหิน เพราะส่วนประกอบของสารระเหยได้แตกต่างกันตามศักดิ์ของถ่านหิน โดยมีค่าลดลงเมื่อถ่านหินมีศักดิ์สูงขึ้น

- คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon, FC) เป็นส่วนที่เหลือของโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่แต่ไม่ทั้งหมดที่เหลืออยู่ในถ่านหิน ประมาณได้จากร้อยละที่เหลือจากการวิเคราะห์แบบประมาณ เมื่อหักค่าความชื้น สารระเหย และเถ้า ถ่านหินที่มีศักดิ์สูงจะมีคาร์บอนคงตัวสูงด้วย เนื่องจากปริมาณความชื้นและสารระเหยต่ำ

2.3.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)

เป็นการวิเคราะห์ธาตุต่างๆ ที่สำคัญที่มีอยู่ในถ่านหิน คือ คาร์บอน แก๊สไฮโดรเจน ไนโตรเจนและกำมะถันส่วนออกซิเจนเป็นผลต่างระหว่าง 100 กับผลรวมของร้อยละธาตุองค์ประกอบทั้งหมดกับร้อยละความชื้นและเถ้าการวิเคราะห์ธาตุทำโดยการกลั่นสลายถ่านหินในภาวะออกซิไดซ์อย่างรุนแรงจนกระทั่งกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ แล้วหาปริมาณออกไซด์ที่เกิดขึ้นด้วยวิธีทางเคมี หรือทางกายภาพ ปัจจุบันใช้เครื่องมือที่วิเคราะห์ธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจนและกำมะถันได้พร้อมกันคือ เครื่อง CHNS elemental analyzer การรายงานผลแบบแยกธาตุแสดงเป็นร้อยละโดยมวล

2.4 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

2.4.1 นิยาม

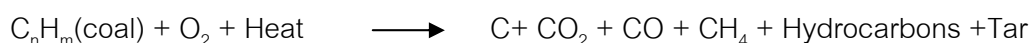
กระบวนการเป็นกระบวนการเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งให้เป็นเชื้อเพลิงแก๊ส โดยอาศัยความร้อนทางเคมีและการสันดาปบางส่วนในการทำปฏิกิริยาในภาวะจำกัดออกซิเจนหรืออากาศและไอน้ำภายใต้ควบคุมอุณหภูมิและความดัน เชื้อเพลิงที่ใช้ ได้แก่ ถ่านหิน ถ่านไม้ ไม้ และชีวมวลอื่นๆ แก๊สที่ได้จากกระบวนการนี้ เรียกว่า แก๊สสังเคราะห์ (Syngas or producer gas) ซึ่งประกอบด้วยแก๊ส แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และ แก๊สมีเทน (CH₄) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) เป็นต้น

2.4.2 ปฏิกริยาในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

กระบวนการเผาไหม้เริ่มต้นของถ่านหินที่อุณหภูมิสูงหรือปฏิกิริยาปฐมภูมิ (Primary reaction of coal gasification) (Lin et al., 2002) ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นดังสมการ

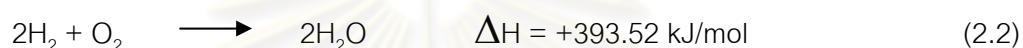
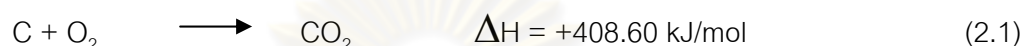


สารระเหยจะทำปฏิกิริยาสันดาปแบบไม่สมบูรณ์ต่อที่อุณหภูมิสูงหรือปฏิกิริยาทุติยภูมิ (Secondary reaction) ในขณะที่ถ่านชาร์จะถูกแก๊สฟายต่อโดยอากาศ ออกซิเจน หรือไอน้ำได้เป็นเชื้อเพลิงแก๊ส (Mahishi et al, 2007) ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นดังสมการ



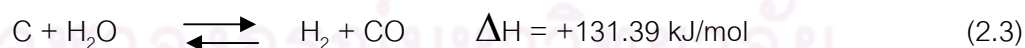
ปฏิกิริยาทุติยภูมิที่เกิดขึ้น ถึงแม้ว่าบริเวณที่เกิดจะติดกันแต่ก็สามารถแยกบริเวณต่าง ๆ ออกจากกันตามปฏิกิริยาเคมีและช่วงอุณหภูมิได้เป็น 4 บริเวณ แสดงในรูปที่ 2.5

- บริเวณเผาไหม้หรือบริเวณออกซิเดชัน (Combustion zone or oxidation zone) บริเวณนี้จะเป็นบริเวณที่เชื้อเพลิงสัมผัสกับตัวออกซิไดซ์ ที่ถูกป้อนเข้าไปในเตา ซึ่งตัวออกซิไดซ์นี้อาจจะเป็นอากาศ ออกซิเจน หรือออกซิเจนผสมกับไอน้ำ ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกันระหว่างออกซิเจนกับคาร์บอนและแก๊สไฮโดรเจนในเชื้อเพลิง ซึ่งทำให้ได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และไอน้ำ (H₂O) ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังสมการ

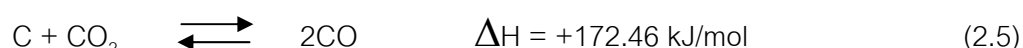


ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในบริเวณนี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยอุณหภูมิในบริเวณนี้จะอยู่ระหว่าง 900-1200 องศาเซลเซียส ความร้อนที่เกิดขึ้นในบริเวณเผาไหม้จะถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาคูดความร้อนในบริเวณที่เกิดการรีดักชัน และไพโรไลซิส โดยผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยาในบริเวณนี้ คือ ความร้อนและเถ้า

- บริเวณรีดักชัน (Reduction zone) คาร์บอนและแก๊สไฮโดรเจนจะถูกออกซิไดซ์โดยอากาศ ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และน้ำ (H₂O) แล้วจะไหลเข้าสู่บริเวณรีดักชันซึ่งบริเวณนี้จะเปลี่ยนบางส่วนของคาร์บอนและน้ำซึ่งเผาไหม้ไม่ได้ให้เป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และแก๊สไฮโดรเจน (H₂) โดยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน บางส่วนเกิดปฏิกิริยาเป็นแก๊สมีเทน (CH₄) และน้ำ (H₂O) ดังสมการ



ปฏิกิริยา Water gas ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเกิดขึ้นระหว่างถ่านชาร์กับไอน้ำเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน



ปฏิกิริยา Boudouard ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับถ่านชาร์เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน



ปฏิกิริยา Water-Gas Shift ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน



ปฏิกิริยา Methanation และปฏิกิริยา Steam reforming ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายและดูดความร้อน

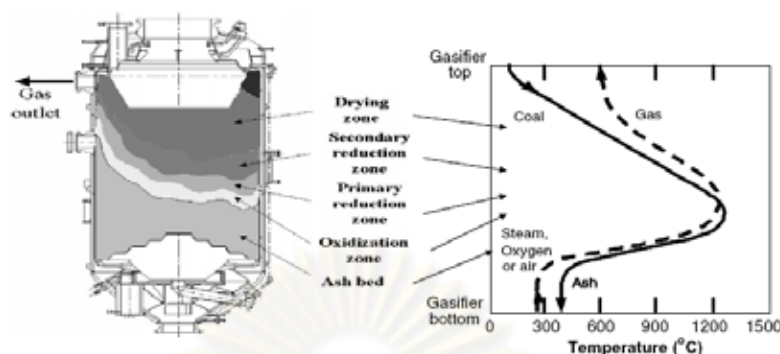
อุณหภูมิในบริเวณนี้จะมีค่าอยู่ในช่วง 600-700 องศาเซลเซียส ในกรณีที่ต้องการเพิ่มปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์นั้น สามารถทำได้โดยการฉีดไอน้ำเข้าไป ซึ่งไอน้ำจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น โดยจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส

- บริเวณการกลั่นหรือการไพโรไลซิส (Distillation zone or Pyrolysis zone) ในบริเวณนี้จะเป็นบริเวณที่มีการสลายสารอินทรีย์ในเชื้อเพลิง โดยความร้อนที่ใช้ในบริเวณนี้เป็นความร้อนที่ได้จากบริเวณที่เกิดการเผาไหม้ โดยอุณหภูมิในบริเวณนี้จะอยู่ระหว่าง 450-600 องศาเซลเซียส สารระเหยได้ที่ได้จากการสลายสารอินทรีย์นั้นจะประกอบไปด้วยเมทานอล กรดอะซีติก ทาร์ และแก๊สต่างๆ ซึ่งเป็นแก๊สที่เผาไหม้ได้และเผาไหม้ไม่ได้ เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สไฮโดรเจน (H_2) และแก๊สมีเทน (CH_4) ของแข็งที่เหลือจากการเผาไหม้ในกระบวนการนี้คือ ถ่านชาร์ (Charcoal)

- บริเวณอบแห้ง (Drying zone) ในบริเวณนี้อุณหภูมิจะไม่สูงพอที่จะทำให้เกิดการสลายตัวของสารระเหยต่างๆ โดยความร้อนที่เกิดจากบริเวณไพโรไลซิส จะระเหยความชื้นที่มีอยู่ในเชื้อเพลิงให้ออกมาในรูปของไอน้ำ โดยอุณหภูมิในบริเวณนี้จะอยู่ที่ประมาณ 100-135 องศาเซลเซียส (Bunt, 2007)

ปฏิกิริยาที่กล่าวมาทั้งหมดนี้จะเป็นตัวกำหนดองค์ประกอบของเชื้อเพลิงแก๊ส ซึ่งปัจจัยหลักที่จะกำหนดการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวคืออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ เช่น ถ้า Residence time ในบริเวณ Hot zone ของเครื่องปฏิกรณ์น้อยเกินไป หรืออุณหภูมิต่ำเกินไป จะ

ทำให้โมเลกุลขนาดกลางไม่เกิดการสันดาปและจะหลุดออกไปเกิดการควบแน่นที่บริเวณ Reduction zone เป็นน้ำมันทาร์ (Tar) แสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงบริเวณการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับช่วงของอุณหภูมิในฟลูอิด์เบด (Bunt., 2007)

2.4.3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชัน

กระบวนการแกซิฟิเคชันประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) ในขั้นตอนนี้ถ่านหินจะมีการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการระเหยไอน้ำ สารระเหยรวมทั้งแก๊สต่างๆ ที่เกิดขึ้นจากนั้นจะเกิดขึ้นตอนที่ 2 คือกระบวนการแกซิฟิเคชันในขั้นตอนนี้ทาร์และชาร์จะเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น (Azhar et al., 2008; Kimura et al., 2006) ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้มี 3 ประเภทคือ

2.4.3.1 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักเรียกว่า ถ่านชาร์ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือผลิตสารเคมีอื่นได้อีก เช่น ถ่านกัมมันต์ แนฟทาซีน แอนทราซีน และสารประกอบไซยาโนเจน เป็นต้น แต่ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงไร้ควัน เช่น ถ่านไร้ควัน เพื่อใช้ในบ้านเรือนและอุตสาหกรรมขนาดเล็กหรือกลางได้ดี เช่น เป็นเชื้อเพลิงให้หม้อไอน้ำ การเผาอิฐ การอบแห้ง ผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร โรงงานผลิตหินปูนและซีเมนต์ หรือใช้ในโรงงานถลุงเหล็กและทองแดง เพราะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสภาพแวดล้อมจากกลิ่นหรือควันที่เกิดจากสารระเหยและสารประกอบพวกไนโตรเจนและกำมะถัน

2.4.3.2 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ประกอบด้วยน้ำและสารประกอบที่ละลายน้ำ อีกส่วนหนึ่งจะเป็นน้ำมันทาร์ องค์ประกอบของน้ำมันทาร์เป็นสารประกอบที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอน ที่มีโครงสร้างส่วนมาก

เป็นพวกวงแหวนแนพทาลีนเชื่อมด้วยหมู่เอทีลีน โมเลกุลของน้ำมันทาร์มีองค์ประกอบของธาตุคาร์บอนตั้งแต่ C_5-C_6 ประกอบเป็นโครงสร้างของสารเคมีต่าง ๆ ซึ่งอาจมีมากกว่า 200 ชนิด โดยอาจแบ่งออกได้ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการกลั่นเป็น 5 ส่วน คือ

- น้ำมันเบา (Light oil) ช่วงอุณหภูมิ <200 องศาเซลเซียส ได้แก่ เบนซีน เบนโซลดิบ โทลูอิน เอทิลเบนซีน ไชลีน
- น้ำมันช่วงกลาง (Middle oil) ช่วงอุณหภูมิ 200 – 250 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟีนอล ไพรดีน
- น้ำมันช่วงหนัก (Heavy oil) ช่วงอุณหภูมิ 250 – 300 องศาเซลเซียส ได้แก่ ไดเมทิล แนพทาลีน
- น้ำมันแอนทาซีน (Anthracence) ช่วงอุณหภูมิ 300 – 350 องศาเซลเซียส ได้แก่ ฟลูออรีน ฟีนานทีน
- พิตช์ (Pitch) ช่วงอุณหภูมิ >350 องศาเซลเซียส ได้แก่ น้ำมันหนักบางประเภทพวกไข (Red wax) ซึ่งเป็นส่วนที่เหลือจากการกลั่น

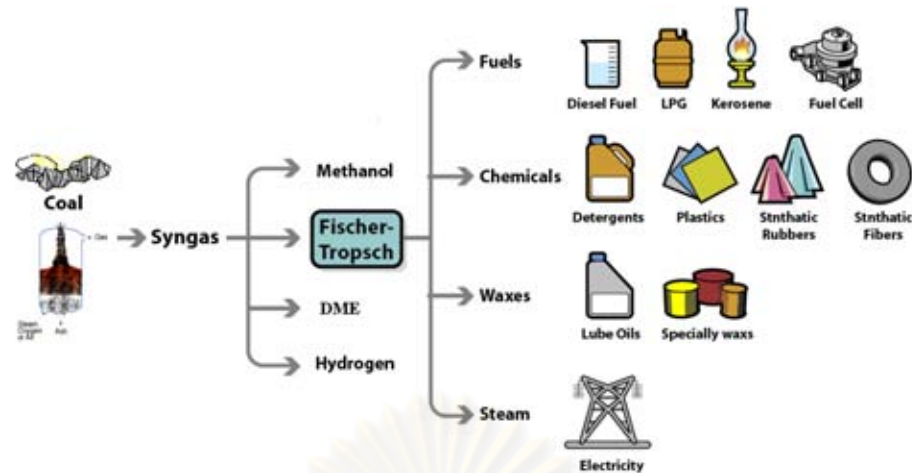
สมบัติทางเคมีของน้ำมันทาร์

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิพบว่าปริมาณน้ำมันทาร์ที่เกิดจากการเผาไหม้และองค์ประกอบของน้ำมันทาร์เกิดการเปลี่ยนแปลง พบว่าเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการสูงขึ้น ปริมาณออกซิเจนจะลดลง และสัดส่วนของ H/C อะตอมก็ลดลงเช่นกัน ซึ่งแสดงถึงการผันกลับของ Highly oxygenate pyrolyzate ไปเป็น Less oxygenate pyrolyzate และมีความคงที่ของอุณหภูมิมากกว่า (Thermally highly aromatic structure stable) ซึ่งในที่สุดจะไม่มีออกซิเจน และคงเหลือแต่โครงสร้างที่เป็น แอโรแมติก

2.4.3.3 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

เป็นของผสมระหว่างแก๊สอินทรีย์และอนินทรีย์ โดยแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนและแอมโมเนีย ส่วนแก๊สอินทรีย์ ได้แก่ มีเทน อีเทน เอทีลีน เป็นต้น โดยแก๊สส่วนใหญ่จะเป็นแก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สมีเทน ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแก๊สในกระบวนการเผาไหม้เพื่อให้ความร้อน หรือการผลิตไฟฟ้า

ผลิตภัณฑ์แก๊สสังเคราะห์ (H_2 และ CO) ที่ได้จากกระบวนการแก๊ซิฟิเคชันสามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงรูปอื่นๆ เช่น สังเคราะห์เมทานอล และเบนซีน ดีเซลไฮ ในกระบวนการฟิชเชอร์โทรป ไดเมทิลอีเทอร์และเชื้อเพลิงแก๊สไฮโดรเจนแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการแก๊ซิฟิเคชันนำไปเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นเชื้อเพลิง (ที่มา : <http://www.enegy.go.pdf>)

- การสังเคราะห์เมทานอล (Methanol Synthesis)

การผลิตเมทานอลภาวะที่ใช้ดำเนินการในช่วงอุณหภูมิ 250-380 องศาเซลเซียส ความดัน 50-170 บาร์ โดยอัตราส่วนโดยโมล H_2/CO ที่เหมาะสมเท่ากับ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ได้แก่ $ZnO-Cr_2O_3$, $Cu-Zn/Al_2O_3$ อย่างไรก็ตามแก๊สสังเคราะห์ที่ใช้ต้องไม่มีสารคลอรีน และซัลเฟอร์ปนอยู่เพราะจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ และเมทานอลที่ได้ถูกนำไปใช้ในการผลิตสารเคมีต่างๆ เช่น ฟอर्मัลดีไฮด์ กรดอะซิติกและผลิตเป็น Methyl tert-butyl ether (MTBE) หรือใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรง

- การสังเคราะห์ไดเมทิล อีเทอร์ (Dimethyl Ether (DME) Synthesis)

โดยนำเมทานอลเข้าสู่กระบวนการดึงน้ำออก (Dehydration method) ได้ ไดเมทิล อีเทอร์ ซึ่งมีสมบัติเปรียบเสมือน LPG (Liquefied Petroleum Gas) หรือเป็นแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้จากการเผาไหม้ก๊าซแก๊สมีเทน (ที่มาจากเหมืองถ่านหิน (CBM) ซึ่งมี แก๊สมีเทน ร้อยละ 40 และอากาศร้อยละ 60 กับออกซิเจน โดยมีไอน้ำและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ที่ หมุนเวียนนำกลับมาใช้ได้) อยู่ด้วย เพื่อให้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนกับคาร์บอนมอนอกไซด์ สูงขึ้น และเติมโพรเพน เพื่อลดไนโตรเจนในก๊าซสังเคราะห์ ก๊าซสังเคราะห์จะถูกทำให้เย็นลง ทำ การอัดและแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย Amine absorption ก่อนป้อนเข้าสู่เตาปฏิกรณ์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ ไดเมทิล อีเทอร์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และเมทานอล

- การสังเคราะห์ฟิชเชอร์โทรป (Fischer-Tropsch Synthesis)

เป็นปฏิกิริยาสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีภาวะดำเนินการ 2 แบบ ตามอุณหภูมิที่ทำงาน กระบวนการแรกคือฟิชเชอร์โทรปที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 340 องศาเซลเซียส โดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีวัตถุประสงค์เพื่อผลิตโอเลฟินและแกโซลีนเป็นหลัก และกระบวนการที่สองคือฟิชเชอร์โทรปที่อุณหภูมิต่ำ ประมาณ 230 องศาเซลเซียส โดยใช้เหล็กและโคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีวัตถุประสงค์เพื่อผลิตไซและดีเซล ความดันที่ใช้จะอยู่ในช่วง 15-40 บาร์โดยอัตราส่วนโดยโมล H_2/CO ที่เหมาะสมเท่ากับ 1 หรือ 2 (Roje et al., 1997)

2.4.4 แก๊สฟิเคชันด้วยอากาศ (Air Gasification)

เป็นวิธีการที่ง่ายที่สุด ผลิตเชื้อเพลิงแก๊สพลังงานต่ำ ซึ่งขึ้นอยู่กับการที่มีไนโตรเจนปริมาณเล็กน้อยเพียงใด ที่จะไปเจือจางเชื้อเพลิงแก๊สที่ได้ เชื้อเพลิงแก๊สดังกล่าวเหมาะสำหรับประเทศที่กำลังพัฒนา สามารถใช้ได้อย่างกว้างขวาง เพื่อจุดประสงค์ในการใช้ความร้อนในอุตสาหกรรม เครื่องมือควรมีการออกแบบใช้ในการเผาไหม้ น้ำมันหรือแก๊สธรรมชาติที่ง่ายในการนำไปเปลี่ยนแปลงหรือแก้ไข ในการเดินเตาผลิตแก๊สและประสิทธิภาพทั้งหมดของการเปลี่ยนให้ใกล้เคียงกับการเผาไหม้โดยตรง (Direct combustion) ซึ่งมีประสิทธิภาพประมาณร้อยละ 70-80 ถ้าใช้เครื่องมือที่ออกแบบดี สำหรับการผลิตไฟฟ้าที่มีขนาดใหญ่ เชื้อเพลิงแก๊สจะใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ทั้ง กังหันแก๊ส (Gas turbine) และเครื่องกำเนิดไอน้ำ (Steam generator)

2.4.5 แก๊สฟิเคชันด้วยออกซิเจน (Oxygen Gasification)

เป็นกระบวนการที่ใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ จะให้เชื้อเพลิงแก๊สที่มีพลังงานสูงกว่าการใช้อากาศ เชื้อเพลิงแก๊สนี้ประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับแก๊สไฮโดรเจนและมักเรียกว่าแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) เพราะว่าแก๊สนี้สามารถให้ความร้อนหรือใช้สังเคราะห์เมทานอล แอมโมเนียและสารเคมีอื่นๆ อย่างไรก็ตามกระบวนการที่ใช้มีราคาสูง และยังต้องการสิ่งทีอำนวยความสะดวกในการแยกออกซิเจนจากอากาศ

2.4.6 แก๊สฟิเคชันด้วยไอน้ำ (Steam Gasification)

เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับไอน้ำ เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน แก๊สที่ได้ส่วนใหญ่ได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน แก๊สเหล่านี้มีค่าความร้อนสูงพอที่จะนำมาทำเชื้อเพลิงแก๊ส

2.4.7 แก๊สซิฟิเคชันด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carboxygasification)

เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

2.4.8 แก๊สซิฟิเคชันด้วยแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogasification)

เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนโดยตรง เพื่อผลิตแก๊สมีเทน เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และเกิดชั้นที่อุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแก๊สมีเทน ซึ่งเป็นแก๊สที่มีค่าความร้อนสูงจึงเป็นแก๊สที่ต้องการให้เกิดในการแก๊สฟายมาก แต่ว่าปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นน้อยมาก นอกจากจะมีการป้อนแก๊สไฮโดรเจนซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำคัญของปฏิกิริยาเข้าไปเพิ่มเติม

2.4.9 ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas shift reaction)

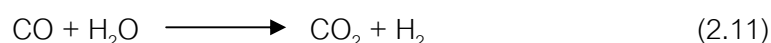
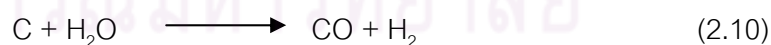
เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์กับไอน้ำได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์

2.5 ระบบการผลิตเชื้อเพลิงแก๊ส

ในปัจจุบันกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันมีการทดลองอยู่ 3 ระบบ คือ

2.5.1 การผลิตเชื้อเพลิงแก๊สที่มีค่าความร้อนต่ำ (Low Heating Value gas or Low Btu gas)

เชื้อเพลิงแก๊สที่ได้มีค่าความร้อนประมาณ $3.3-5.6 \text{ MJ/m}^3$ (90-150 Btu/SCF) เกิดจากการเผาไหม้บางส่วนของถ่านกับอากาศ โดยมากมักจะมีไอน้ำอยู่ด้วย ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นดังนี้ (Donald., 1988)

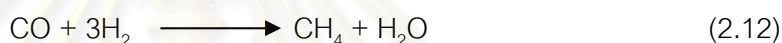


2.5.2 การผลิตเชื้อเพลิงแก๊สที่มีค่าความร้อนปานกลาง (Medium Heating Value gas or Medium Btu gas)

เชื้อเพลิงแก๊สที่มีค่าความร้อนประมาณ 9.3-20.5 MJ/m³ (250-550 Btu/SCF) กระบวนการนี้ใช้ออกซิเจนบริสุทธิ์ที่ได้จากการแยกออกจากอากาศ เพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) การไม่มีไนโตรเจนจะทำให้ค่าความร้อนสูงขึ้น

2.5.3 การผลิตเชื้อเพลิงแก๊สที่มีค่าความร้อนสูง (High Heating Value gas or High Btu gas)

ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงแก๊สที่ได้เทียบเท่ากับ Synthesis gas (SNG) ส่วนประกอบของแก๊สนี้มักเป็นแก๊สมีเทนเกือบบริสุทธิ์ ซึ่งจาก Medium Btu gas สามารถเปลี่ยนเป็น SNG ได้โดยกระบวนการมีเทนชัน (Methanation) ที่อุณหภูมิต่ำ เกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สมีเทนและน้ำ ดังสมการ



2.6 ประเภทของเตาผลิตเชื้อเพลิงแก๊ส (Gasifiers)

เตาผลิตแก๊สแบบนี้เมื่อแบ่งตามทิศทางการไหลของแก๊ส เมื่อเทียบกับการไหลเลื่อนของเชื้อเพลิง จะสามารถแบ่งได้ 4 ชนิด คือ

2.6.1 เครื่องแก๊สไฟที่มีการไหลขึ้นของแก๊สสังเคราะห์ (Updraft gasifier)

เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้เป็นแบบที่เชื้อเพลิงเริ่มแรกและเป็นแบบที่ง่ายที่สุด เชื้อเพลิงจะถูกป้อนเข้าทางส่วนบนของเครื่องและสารแก๊สไฟ (อากาศ หรือออกซิเจน และ/หรือไอน้ำ) ถูกป้อนทางด้านล่างและไหลขึ้นสวนทางกับเชื้อเพลิง แสดงในรูปที่ 2.7 (ก) บริเวณเหนือตะแกรงขึ้นไปจะมีการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงขึ้น ซึ่งเรียกบริเวณนี้ว่า Combustion zone or Oxidation zone เมื่ออากาศผ่านเข้าไปบริเวณ Combustion zone จะเกิดปฏิกิริยาขึ้น ได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ แก๊สร้อนที่ผ่านมาจาก Combustion zone จะมีอุณหภูมิสูงและถูกส่งผ่านไปยัง Reduction zone ซึ่งเป็นบริเวณที่มีปริมาณคาร์บอนมากเพียงพอที่จะก่อให้เกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน หลังจากนั้นแก๊สที่ได้จะไหลเข้าสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าในชั้นของเชื้อเพลิง และกลั่นสลายในช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นแก๊สก็จะไหลเข้าสู่ชั้นของเชื้อเพลิงที่ขึ้น

เนื่องจากแก๊สยังคงมีอุณหภูมิสูงอยู่ จึงไประเหยน้ำที่อยู่ในเชื้อเพลิงเหล่านั้น ทำให้แก๊สที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิต่ำลง สารระเหยและน้ำมันที่ที่เกิดขึ้นในช่วงการกลั่นสลายจะติดออกไปกับเชื้อเพลิงแก๊สที่เกิดขึ้น ดังนั้นเชื้อเพลิงแก๊สที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบ Updraft gasifier จะมีปริมาณของน้ำมันที่มาก บางครั้งอาจถึงร้อยละ 20 ของน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสของเชื้อเพลิง เชื้อเพลิงแก๊สที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบ Updraft gasifier มีอุณหภูมิต่ำสูงนักและมีปริมาณสารไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันที่มาก ทำให้มีค่าความร้อนมากจำเป็นต้องมีหน่วยทำความสะอาดเชื้อเพลิงแก๊สก่อนนำเชื้อเพลิงไปหมุนกังหันแก๊ส ข้อดีหลักของเครื่องปฏิกรณ์แบบ Updraft gasifier คือ ติดตั้งง่ายและมีประสิทธิภาพทางความร้อนสูง

2.6.2 เครื่องแก๊สไฟที่มีการไหลลงของแก๊สสังเคราะห์ (Downdraft gasifier)

เครื่องปฏิกรณ์ gasifier แบบนี้ออกแบบมาเพื่อขจัดน้ำมันที่ในเชื้อเพลิงแก๊สโดยเฉพาะ อากาศจะถูกดูดผ่านจากด้านบนลงสู่ด้านล่าง แสดงในรูปที่ 2.7 (ข) ผ่านกลุ่มของหัวฉีดซึ่งเรียกว่า Tuyers บริเวณหัวฉีดจะเป็นบริเวณของการเผาไหม้แก๊สที่ได้จากบริเวณการเผาไหม้จะถูกรีดิวส์ ในขณะที่ไหลลงสู่ด้านล่างและผ่านชั้นของคาร์บอนที่ร้อนซึ่งอยู่เหนือตะแกรงเล็กน้อยขณะเดียวกันในชั้นของเชื้อเพลิงที่อยู่ทางด้านบนของบริเวณการเผาไหม้จะมีปริมาณออกซิเจนน้อยมากทำให้เกิดการกลั่นสลาย และน้ำมันที่ที่เกิดจากการกลั่นสลายจะไหลผ่านชั้นคาร์บอนที่ร้อน ทำให้น้ำมันเกิดการแตกตัวเป็นแก๊ส ซึ่งการแตกตัวนี้จะเกิดอุณหภูมิตั้งในช่วงระหว่าง 800-1,000 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิตั้งสูงกว่า 1,000 องศาเซลเซียส ปฏิกริยาดูดความร้อนจะทำให้แก๊สที่ได้มีอุณหภูมิต่ำลง แต่ถ้าอุณหภูมิตั้งต่ำกว่าช่วงอุณหภูมิตั้งกล่าว ปฏิกริยาคายความร้อนจะทำให้แก๊สที่ได้มีอุณหภูมิสูงขึ้น แก๊สที่ผ่านบริเวณการเผาไหม้จะมีส่วนประกอบของน้ำมันที่ลดลงเหลือต่ำกว่าร้อยละ 10 ของน้ำมันที่ได้จาก Updraft gasifier และเชื้อเพลิงแก๊สที่ได้จะสะอาดกว่า

การผลิตเชื้อเพลิงแก๊สโดยเครื่องปฏิกรณ์แบบ Downdraft gasifier นี้ง่าย และมีความน่าเชื่อถือสำหรับเชื้อเพลิงที่ได้ (มีความชื้นต่ำกว่าร้อยละ 30) เนื่องจากว่าเชื้อเพลิงแก๊สที่ได้มีปริมาณน้ำมันที่ต่ำเครื่องปฏิกรณ์แบบ Downdraft gasifier จึงเหมาะกับเครื่องกำเนิดไฟฟ้าขนาดเล็กที่มีเครื่องยนต์สันดาปภายใน ที่มีขนาดกำลังการผลิตไม่เกิน 500 กิโลกรัมต่อชั่วโมง หรือ 500 กิโลวัตต์

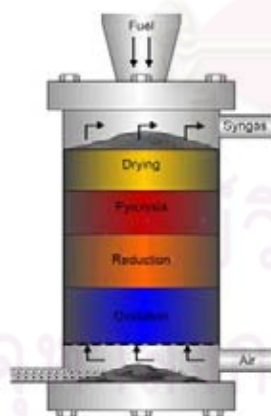
2.6.3 เครื่องแก๊สไฟที่มีการไหลแบบขวาง (Crossdraft gasifier)

เชื้อเพลิงถูกป้อนทางด้านบน ส่วนสารแก๊สไฟถูกป้อนทางด้านข้างและไหลผ่านเชื้อเพลิงได้แก๊สสังเคราะห์ทางด้านตรงข้าม แสดงในรูปที่ 2.7(ค) อากาศจะถูกดูดผ่านหัวฉีดที่อยู่ในแนวราบ ส่วนบริเวณของบริเวณ Combustion จะอยู่ถัดหัวฉีดออกไปและถัดออกไปอีกจะเป็น

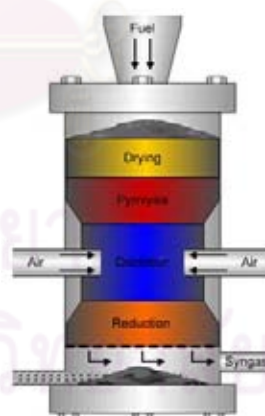
บริเวณ Reduction แก๊สที่ออกจากบริเวณนี้แล้วจะเป็นบริเวณสลายน้ำมันทาร์และน้ำมันทาร์ที่ได้จากบริเวณการกลั่นสลายนี้จะผ่านบริเวณ Reduction ก่อนที่ออกสู่ภายนอกทำให้้ำมันทาร์เกิดการแตกตัวเป็นแก๊สก่อนที่จะออกสู่ภายนอก ส่งผลให้เชื้อเพลิงแก๊สที่ได้มีปริมาณน้ำมันทาร์ต่ำ เนื่องจากอุณหภูมิภายในเตาไหลขวางมีอุณหภูมิสูงมาก รูอากาศที่เข้าไปเตาและตะแกรงต้องใช้วัสดุทนความร้อนที่ดีหรือมีการหล่อเย็นที่ดี

2.6.4 เครื่องแก๊สฟายแบบฟลูอิดไคซ์เบด (Fluidized bed gasifiers)

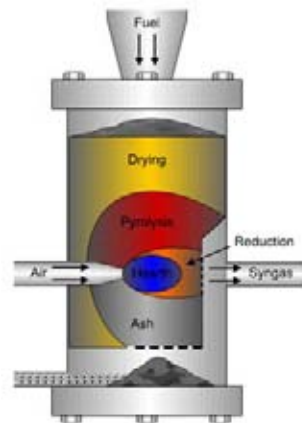
ปัญหาที่เกิดจากการใช้เครื่องแก๊สฟายทั้ง 3 ที่กล่าวมาข้างต้น คือ เถ้าหลอมเหลวเป็นสแลก (Slag) อยู่ด้านล่างทำให้ความดันลด การเผาไหม้ไม่ดี เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวจึงใช้หลักการของฟลูอิดไคซ์เบด โดยการป้อนกระแสแก๊ส เรียกว่าสารฟลูอิดไคซ์ส่วนใหญ่เป็นอากาศ จะถูกป้อนที่ด้านล่างสุดของเบด ความเร็วของอากาศจะช่วยดันให้เบดขยายตัวขึ้นจนกระทั่งอนุภาคอยู่ในภาวะแขวนลอยและหมุนวนอยู่ในกระแสอย่างสม่ำเสมอ เมื่อเกิดการ ฟลูอิดไคซ์แล้วจะเกิดฟองอากาศขึ้นในทรายและเบดเริ่มลอยขึ้น ลักษณะนี้เรียกว่า Bubbling Fluidized Bed (BFB) และถ้าความเร็วสูงขึ้นไปอีก ทรายบางส่วนจะหลุดลอยออกไป ไชโคลนจึงถูกติดตั้งเพื่อนำทรายกลับมาในขณะที่แก๊สจะไหลผ่านไชโคลนออกไปทางด้านบน และกลับมาป้อนเข้าที่ด้านล่างของเบดอีกครั้ง ลักษณะนี้เรียกว่าฟลูอิดไคซ์เบดแบบหมุนเวียน (Circulating Fluidized Bed, CFB) แสดงในรูปที่ 2.7 (ง)



(ก) Updraft gasifier



(ข) Downdraft gasifier



(ค) Crossdraft gasifier



(ง) Fluidized bed gasifier

รูปที่ 2.7 เครื่องแก๊สไฟแบบต่าง ๆ (Olofsson et al., 2005)

2.7 การทำแก๊สให้สะอาด (Gas Cleaning)

การทำเชื้อเพลิงแก๊สที่ออกจากเครื่องแก๊สไฟ ให้สะอาดนับเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในกระบวนการต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการนำเชื้อเพลิงแก๊สไปเผาไหม้ในกังหันแก๊ส เนื่องจากการกำจัดและป้องกันปัญหาด้านมลพิษที่อาจจะเกิดขึ้น อีกทั้งยังเป็นการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของระบบและลดปัญหาการเสียหายของอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการเนื่องจากการกัดกร่อนของแก๊สกรด หรือการสึกกร่อนด้วยอนุภาคของแข็ง

เชื้อเพลิงแก๊สที่ออกจากเครื่องแก๊สไฟจะมีสารเจือปน แสดงในตารางที่ 2.7 ซึ่งปริมาณของสารเจือปนนี้จะขึ้นอยู่กับกระบวนการแก๊สไฟเคชั่นและลักษณะเฉพาะของเชื้อเพลิงที่ใช้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.7 สิ่งเจือปนในแก๊สและกระบวนการทำแก๊สให้สะอาด (กระทรวงพลังงาน, 2549)

Contaminant	Examples	Problems	Cleanup method
Particulates	Ash, Char, Fluid bed materials	Erosion	Filtration, Scrubbing
Alkali metals	Sodium and Potassium compounds	Hot corrosion	Cooling, Condensation, Filtration, Adsorption
Fuel nitrogen	Mainly NH ₃ and HCN	NO _x formation	Scrubbing, SCR
Tars	Refractory aromatics	Clog ตัวกรอง, Difficult to burn, Deposit internally	Tar cracking, Tar removal
Sulfur, chlorine	H ₂ S, HCl	Corrosion, emissions	Lime or dolomite scrubbing or absorption

2.7.1 Hot Gas Cleanup for Particulate

ในเชื้อเพลิงแก๊สจะมีอนุภาคที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ที่มีขนาดเล็กมากซึ่งกำจัดออกได้ยากโดยไซโคลน มีรายงานว่าไม่สามารถลดปริมาณของอนุภาคให้น้อยกว่า 5-30 กรัมต่อลูกบาศก์เมตรได้โดยใช้ไซโคลนประสิทธิภาพสูง แต่ควรใช้การกรองโดย Sintered metal or ceramic filters

อย่างไรก็ตาม มีรายงานว่าในการทำความสะอาดแก๊สจากไม้ (Wood-derived gas) เกิดการอุดตันของตัวกรอง เนื่องจากเขม่าซึ่งเกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อนของน้ำมันทาร์ ปัญหานี้แก้ได้โดยลดอุณหภูมิของแก๊สให้ต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส และลดความเร็วของแก๊สที่ไหลผ่านตัวกรอง อย่างไรก็ตามเมื่อลดอุณหภูมิของแก๊สให้ต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส จะเกิดปัญหาของการควบแน่นของน้ำมันทาร์ ปัจจุบันมีการพัฒนาระบบการกรองที่เรียกว่า Ceramic candle filters ซึ่งจะมีการติดตั้งเครื่องกำลังเค็กเป็นช่องอัตโนมัติ (Automatic pulsing) เพื่อจำกัด เค็กจากการกรองสะสม (Accumulated filter cake) ที่เกาะอยู่ที่ตัวกรอง

2.7.2 การแตกตัวทาร์ (Tar Cracking)

ความเข้มข้นของน้ำมันทาร์ในเชื้อเพลิงแก๊สจะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิที่แก๊สไหลซึ่งความเข้มข้นของน้ำมันทาร์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับปริมาณน้ำมันทาร์จะเป็นฟังก์ชันของชนิดของเครื่องแก๊สไฟ และภาวะที่ดำเนินการนอกจากนี้ปริมาณและลักษณะเฉพาะของน้ำมันทาร์จะขึ้นกับเชื้อเพลิงด้วย มีรายงานว่าน้ำมันทาร์ที่ได้จากการแก๊สไฟไม่มีปริมาณมากกว่าน้ำมันทาร์ที่ได้จากการแก๊สไฟถ่านหิน ซึ่งน้ำมันทาร์นี้จะทำปฏิกิริยาต่อเกิดเป็นเขม่าซึ่งจะทำให้ตัวกรองอุดตัน

วิธีการกำจัดน้ำมันทาร์มี 2 วิธีหลักๆ ได้แก่

- การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) โดยการใส่ไดโลไมต์หรือนิกเกิล
- การแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal cracking) โดยวิธีออกซิชั่นบางส่วนหรือการสัมผัสกับความร้อนโดยตรง

2.7.2.1 การแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยา

มีรายงานว่าวิธีการกำจัดน้ำมันทาร์โดยวิธีการแตกตัวเชิงเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพมาก โดยสามารถเปลี่ยนน้ำมันทาร์ได้มากกว่าร้อยละ 99 โดยใช้ไดโลไมต์หรือตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทฐานนิกเกิล (Nickel based) ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 800-900 องศาเซลเซียส

ปัญหาเรื่อง การเสื่อมสภาพของตัวเร่ง ปฏิกิริยาไม่ค่อยพบในตัวเร่งปฏิกิริยา ไดโลไมต์ปัญหาที่พบส่วนใหญ่เป็นการเกาะของคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถ Reactivate ได้โดยคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกแก๊สไฟเมื่ออุณหภูมิของเบดสูงขึ้น

2.7.2.2 การแตกตัวด้วยความร้อน

น้ำมันทาร์ที่ได้จากชีวมวลจะสลายตัวด้วยความร้อนยากกว่าน้ำมันทาร์ที่ได้จาก ถ่านหิน ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะกำจัดน้ำมันทาร์ด้วยวิธีบำบัดด้วยความร้อนอย่างเดียว มีหลายวิธีในการกำจัดน้ำมันทาร์โดยการแตกตัวด้วยความร้อน เช่น

1. เพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาที่บริเวณ Freeboard ในเครื่องแก๊สไฟแบบฟลูอิไดซ์เบดแบบหมุนเวียน แต่วิธีนี้ได้ผลเพียงแค่บางส่วน
2. สัมผัสโดยตรงกับพื้นผิวที่ให้ความร้อน ซึ่งวิธีนี้ต้องใช้พลังงานในการให้ความร้อนพื้นผิว เป็นการลดประสิทธิภาพโดยรวมของระบบ วิธีนี้ได้ผลเพียงแค่บางส่วนเช่นกัน
3. ออกซิเดชันบางส่วนโดยเติมอากาศหรือออกซิเจน วิธีนี้จะทำให้ปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นประสิทธิภาพลดลงและเพิ่มค่าใช้จ่ายในการเติมออกซิเจน วิธีนี้เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,300 องศาเซลเซียส และเป็นระบบแก๊สไฟเค้นด้วยออกซิเจน

2.7.3 การกำจัดน้ำมันทาร์ (Tar Removal)

วิธี Water scrubbing ถือได้ว่าเป็นวิธีกำจัดทางกายภาพที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดฝุ่นละออง น้ำมันทาร์และสิ่งเจือปนอื่นๆ แต่ในทางปฏิบัติพบว่ามีปัญหามากในการกำจัดน้ำมันทาร์ โดยเฉพาะในแง่ของประสิทธิภาพการกำจัดน้ำมันทาร์ ในการกำจัดน้ำมันทาร์จำเป็นต้องใช้วิธีจับทางกายภาพให้น้ำมันทาร์รวมตัวกัน (Agglomeration) หรือจับตัวกัน มากกว่าจะใช้เพียงการลด

อุณหภูมิ เป็นที่ทราบกันดีว่าน้ำมันทาร์จากชีวมวลนั้นรวมตัวกันยาก และจำเป็นต้องใช้ระบบบำบัดที่ย่างยากซับซ้อนในการกำจัดให้ได้ถึงร้อยละ 90

2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

คำว่า “ตัวเร่งปฏิกิริยา” มาจากภาษากรีก 2 คำ ได้แก่คำว่า คะตะ (Cata) หมายถึง หัก (Down) และไลไซน์ (Lysine) หมายถึง แยกหรือแตก (Spit or break) ดังนั้น “ตัวเร่งปฏิกิริยา” จึงหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักที่เกิดขึ้นบนโมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมาใช้ ยังคงต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลัก (วิทยา เรื่องพหุวิสุทธิ, 2547)

ความว่องไว และความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลผลิตระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate) หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว ตัวอย่างเช่น ทฤษฎีภาวะทรานสิชัน (Transition – state – theory) อธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (Potential energy barrier) ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนสารผลผลิต คือ ลดพลังงานการกระตุ้นของปฏิกิริยาต่ำลงนั่นเอง

2.8.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มี 2 ประเภท คือ

2.8.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts)

คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตที่เร่งด้วยเอนไซม์ และปฏิกิริยาในการละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ทำให้ง่ายต่อการศึกษาแต่มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสื่อมสภาพในภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

2.8.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts)

คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา เช่นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว การใช้ตัวเร่งแบบวิวิธพันธุ์พบได้ในอุตสาหกรรมหลายๆ อย่าง เช่น ปุ๋ยผลิตภัณฑ์ยา เชื้อเพลิง เส้นใยสังเคราะห์ ตัวทำละลาย เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่เหลือนำกลับมาใช้ซ้ำได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (จตุพร วิทยาคุณและคณะ, 2547)

2.8.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารหลายชนิด แต่พอจะแบ่งออกได้ดังนี้

2.8.2.1 สปีชีส์ที่ว่องไว (Active species)

เป็นสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจประกอบด้วย Active species ล้วนๆ แต่ในกรณีที่ active species เป็นสารที่มีราคาแพงหรือมีพื้นที่ผิวต่ำ จะนิยมใช้วิธีเคลือบ Active species ลงบนตัวรองรับ

2.8.2.2 ตัวรองรับ (Support)

มักจะเป็นสารที่มีราคาถูกและมีพื้นที่ผิวสูง หน้าที่หลักของตัวรองรับ คือการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ Active species นอกจากนี้ในบางกรณีจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งและ Active species ซึ่งทำให้ Active species มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น โดยทั่วไปจะเลือกใช้ตัวรองรับที่เฉื่อยและไม่ทำปฏิกิริยาใดๆ แต่ในบางกรณีตัวรองรับ จะมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย เช่นในกรณีของ Bi-functional catalyst แต่อย่างไรก็ตามตัวรองรับอาจจะแสดงความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาดูขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยาและภาวะของปฏิกิริยา และอาจจะทำปฏิกิริยาไปบางส่วนกับส่วนประกอบอื่นๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการผลิต เช่นเดียวกันตัวรองรับสามารถช่วยทำให้โครงสร้างที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยามีความเสถียร

การเลือกตัวรองรับพิจารณาจากกรณีลักษณะที่ต้องการของตัวรองรับ รวมทั้งผลทางด้านเคมีและสมบัติทางกายภาพก็มีความสำคัญ

- เฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิด
- มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ ประกอบด้วย ทนต่อการขัดสี มีความแข็งแรง และทนต่อแรงกด
- เสถียรภายใต้ภาวะของปฏิกิริยาและภาวะที่ใช้เพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ (Regeneration)
- พื้นที่ผิว (ปกติต้องการพื้นที่ผิวสูง)

- มีรูปพูน ประกอบด้วย ขนาดรูปพูนเฉลี่ยและการกระจายของขนาดรูปพูน
- ราคาต่ำ

2.8.2.3 ตัวส่งเสริม (Promoter)

เป็นสารที่ไม่ได้ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่ช่วยให้ Active species ทำหน้าที่ได้ดีขึ้น เช่นไปลดการ Sintering และ Fouling ลง

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยเพิ่มอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่สนใจ โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีผลช่วยเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีไปข้างหน้า (Forward rate) พร้อมกับเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาย้อนกลับ (Reverse rate) ทำให้ปฏิกิริยาเคมีที่สนใจเข้าสู่สมดุลเคมี (Chemical equilibrium) ได้เร็วขึ้นโดยไม่มีผลต่อสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) ของปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นสมดุลเคมีเดียวกัน

ในอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่พบอยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบนตัวรองรับ ด้วยเหตุผลที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อดีดังต่อไปนี้

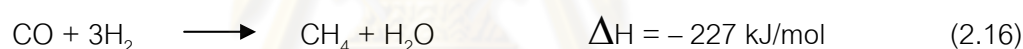
1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดหาหรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย
2. สามารถใช้ได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้โดยการกรอง
3. อนุภาคที่เป็นโลหะอยู่แยกกันอย่างเป็นอิสระเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูง จึงไม่ทำให้อนุภาคโลหะรวมตัวกันเป็นอนุภาคใหญ่
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ตัวรองรับอาจเป็นตัวส่งเสริม (Promoter) ได้อีกด้วย โดยส่วนข้อดีอื่นๆ ขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนั้นๆ และระบบของปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ ชนิดของตัวส่งเสริมและตัวรองรับ เป็นต้น

2.8.3 โลหะเหล็ก

เหล็กเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่ 8 คาบ 4 เป็นธาตุที่มีเลขอะตอม (Atomic number) 26 น้ำหนักอะตอม (Atomic weight) 55.85 ความหนาแน่น (Density) 6.98 กรัมต่อมิลลิเมตร จุดหลอมเหลว (Melting point) 1538 องศาเซลเซียส จุดเดือด (Boiling point) 2861 องศาเซลเซียส อิเล็กตรอนเนกาทิวิตี (Electron negativity) 1.83 สถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) 2, 3, 4, 6 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนคือ $[Ar] 3d^6 4s^2$ เหล็กอยู่ในรูปที่เป็นก้อนของแข็งมีความแวววาวเพราะว่ามีลักษณะโลหะและมีสี่เท่า

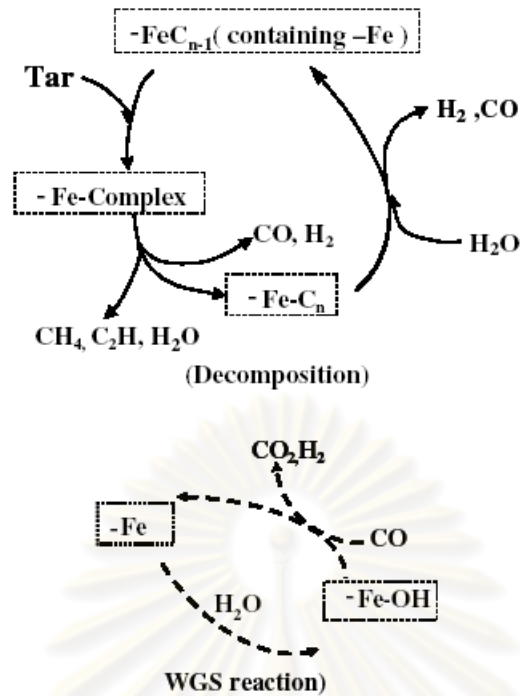
โลหะมีความสามารถในการการปฏิริยาการเติมแก๊สไฮโดรเจน (Hydrogenation) การที่โลหะสามารถเร่งปฏิริยาการเติมแก๊สไฮโดรเจนได้ เพราะโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนถูกดูดซับแบบแตกตัว (Dissociation adsorption) ซึ่งจะเกิดปฏิริยาได้ทันที พันธะที่เกิดบนผิวหน้าไม่แข็งแรงมากเกินไป โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนจะแตกตัวทันที

โลหะออกไซด์ก็สามารถเร่งปฏิริยาการดึงแก๊สไฮโดรเจนออก (Dehydrogenation) ซึ่งออกซิเจนที่อยู่ในโลหะสามารถจับอยู่กับโลหะอย่างแข็งแรงและจะต้องไม่ถูกรีดิวซ์ (Reduced) โดยแก๊สไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิที่ใช้ในภาวะดำเนินการของการเกิดปฏิริยาตัวเร่งปฏิริยาโลหะและโลหะออกไซด์สามารถนำไปใช้เร่งปฏิริยาในกระบวนการต่างๆ เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนียซึ่ง ดังสมการที่ (2.13) การสังเคราะห์เมทานอล ดังสมการที่ (2.14) และปฏิริยาสังเคราะห์ (Synthesis reaction) เช่น ใช้เป็นตัวเร่งในกระบวนการฟิชเชอร์โทรป ดังสมการที่ (2.15, 2.16) (Anderson., 1984; Sorensen., 2005)



ในงานวิจัยที่ผ่านมาได้นำออกไซด์ของโลหะเหล็กมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิริยาในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันถ่านหินด้วยไอน้ำ พบว่าตัวเร่งปฏิริยาดังกล่าว สามารถแตกตัวของน้ำมันทาร์และเกิดปฏิริยาออกเตอรแก๊สซิฟิเคชันทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นได้ (Azhar, 2008) แสดงดังรูปที่ 2.8

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.8 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก (Azhar., 2008)

2.8.3.1 ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิหพันธ์

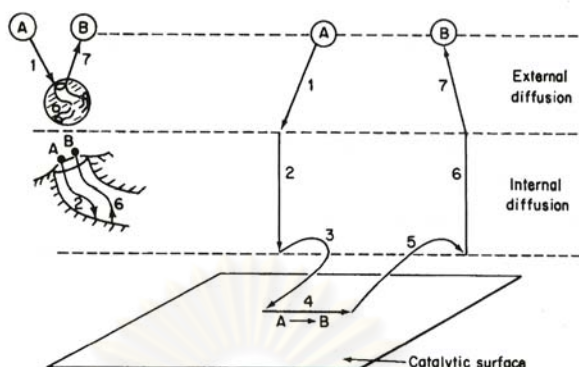
การเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิหพันธ์สามารถแบ่งออกได้เป็น 7 ขั้นตอน ดังนี้

1. การแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลผ่านชั้นฟิล์มมายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. การแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปตามรูพรุน
3. การดูดซับของสารตั้งต้นบนตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา (Active site)
4. การเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งที่ว่องไว
5. การหลุดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออกจากตำแหน่งที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา
6. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากภายในรูพรุนออกมายังพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การแพร่ของผลิตภัณฑ์จากพื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านชั้นฟิล์มกลับไปยังของไหลที่ไหลผ่าน

ขั้นตอนที่ 3, 4 และ 5 เป็นขั้นตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาเคมี และอาจกล่าวได้ว่าเป็นขั้นตอนที่ต้องมีในการเกิดปฏิกิริยาเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

ส่วนขั้นตอนที่ 1, 2, 6 และ 7 นั้นเป็นขั้นตอนที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เป็นเพียงแค่ขั้นตอนของการแพร่ของสาร เมื่อใดก็ตามที่ขั้นตอนของการแพร่นี้ช้ากว่าขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ปฏิกิริยาเคมีนั้นจะถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ (Diffusion limited or mass transport limited) เมื่อใดก็ตามที่อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเคมีถูกควบคุมโดยการแพร่ แสดงว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ถูกใช้งานเต็มประสิทธิภาพ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวิธพันธุ์ แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวิธพันธุ์ (วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา)

การควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยาเนื่องจากการแพร่ของสารนั้นเกิดได้ 2 ที่ด้วยกัน คือการแพร่ผ่านชั้นฟิล์มจากของเหลวหรือแก๊สที่ไหลอยู่รอบๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาถึงพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (External mass transfer limitation) และการแพร่จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Internal mass transfer limitation)

ความต้านทานการแพร่ของสารตั้งต้นจากของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยามายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความหนาของชั้นฟิล์มที่ล้อมรอบตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ ถ้าหากของไหลไหลผ่านด้วยความเร็วสูง ชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอยู่ก็จะบาง ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปได้ง่ายขึ้นและทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าของไหลไหลช้า ชั้นฟิล์มที่ห่อหุ้มอยู่ก็จะมี ความหนา มาก ทำให้สารตั้งต้นแพร่เข้าไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ลำบากปฏิกิริยาจะเกิดน้อยลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกใช้งานไม่เต็มความสามารถ แต่ถ้าใช้ความเร็วที่สูงเกินไป เวลาที่สารตั้งต้นมีโอกาสสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะลดลง ปฏิกิริยาก็จะเกิดน้อยลง

ขั้นตอนการแพร่ของสารตั้งต้นจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในรูพรุนจะไม่ขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของของไหลที่ไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วของขั้นตอนนี้จะขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของสารตั้งต้น ถ้าหากอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ โอกาสที่สารตั้งต้นจะแพร่เข้าไปถึงแกนกลางจะลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้น Active sites ที่อยู่บริเวณตอนกลางจะไม่ถูกใช้งาน และถ้า Active sites เหล่านี้เป็นโลหะมีค่า (เช่น Pt, Au, Ag) ก็จะเป็นการสิ้นเปลือง ดังนั้นในกรณีของปฏิกิริยาคายความร้อนหรืออนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่ ตำแหน่งที่ว่องไว (Active sites) จะอยู่เฉพาะบริเวณผิวนอกเท่านั้น การลดความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนทำได้โดยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดอนุภาคเล็ก

ขั้นตอนการดูดซับของสารตั้งต้นบน Active sites เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เพราะการเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น จำเป็นต้องมีการดูดซับของสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่สารตั้งต้นมีมากกว่าหนึ่งชนิด จะเกิดการแข่งกันการดูดซับบนพื้นผิว ถ้าหากสารตั้งต้นตัวหนึ่งสามารถเกาะลงบนพื้นผิวได้ดีกว่าสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งมาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้น้อยเพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้นบนพื้นผิวของสารที่เกาะได้น้อยจะมีค่าต่ำ ที่ภาวะที่เหมาะสมปริมาณของสารตั้งต้นแต่ละตัวที่อยู่บนพื้นผิวควรมีปริมาณที่พอเหมาะ

2.8.4 การดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งกับตัวสารตั้งต้นที่เป็นแก๊ส ในกรณีที่ปฏิกิริยาเป็นระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยานี้เรียกว่าตัวดูดซับ (Adsorbent) และแก๊สเรียกว่าตัวถูกดูดซับ (Adsorbate)

การดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด คือ การดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) การดูดซับทั้ง 2 ชนิด มีความแตกต่างกันอย่างมากทั้งลักษณะความแข็งแรงของการดูดซับและจำนวนชั้นการดูดซับแสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.8 ความแตกต่างของการดูดซับทางเคมีและการดูดซับทางกายภาพ

(วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2547)

ลักษณะ	การดูดซับทางเคมี	การดูดซับทางกายภาพ
เอนทัลปีของการดูดซับ ($-\Delta H_{ads}$) (กิโลจูลต่อโมล)	400-800	8-20
พลังงานกระตุ้น (E)	มีค่าน้อย	มีค่าเป็นศูนย์
คุณสมบัติการดูดซับ	ขึ้นกับค่าพลังงานกระตุ้น โดยปกติมีค่าต่ำ	ขึ้นกับจุดเดือดของสาร โดยปกติมีค่าต่ำ
จำนวนชั้นการดูดซับ	ไม่เกิน 1 ชั้น	เกิน 1 ชั้นได้

2.8.4.1 การดูดซับทางกายภาพ

เป็นการดูดซับที่เกิดบนผิวของของแข็งเนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals forces) แรงนี้รวมถึงแรงดึงดูดระหว่างประจุ (Electrostatic attraction) แรงดึงดูดที่เกิดจาก

แรงของความเป็นขั้วถาวร (Dipole moment) ของโมเลกุล และรวมถึงแรงดึงดูดเนื่องจากการเหนี่ยวนำของโมเลกุลจนเกิดเป็นขั้ว จากการกระจายของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (Electron density) ที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (Non-polar atoms or molecules) เรียกว่า แรงเหล่านี้ว่า แรงดึงดูดของขั้วเหนี่ยวนำ (Induced dipolar attraction) แรงเหล่านี้เกิดขึ้นระหว่างอะตอมหรือโมเลกุล ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพทรงบริเวณผิว ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางกายภาพทรงบริเวณผิว ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเท่านั้น

2.8.4.2 การดูดซับทางเคมี

เป็นการดูดซับที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ โดยช่องว่างของอิเล็กตรอนอิสระที่ผิวสัมผัสของตัวดูดซับ จะดึงดูดโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ ทำให้ตัวถูกดูดซับเกาะติดบนตัวดูดซับ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นการแทนที่ของโมเลกุล (Rearrangement) โดยอิเล็กตรอน

การดูดซับทางเคมีสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด ตามลักษณะการเกาะของตัวถูกดูดซับบนตัวดูดซับ คือการดูดซับทางเคมีแบบรวมโมเลกุล (Associative chemisorption) และการดูดซับทางเคมีแบบแยกโมเลกุล (Dissociative chemisorption)

2.9 การคำนวณสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแกซีฟิเคชัน

ปฏิกิริยาแกซีฟิเคชันมีหลายปฏิกิริยาและเกิดขึ้นอย่างสลับซับซ้อน มีทั้งปฏิกิริยาดูดความร้อนและคายความร้อน ซึ่งแต่ละปฏิกิริยานั้นก็ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ เช่น อุณหภูมิและความดัน เป็นเรื่องซับซ้อนที่จะเข้าใจในแต่ละขั้นตอนของปฏิกิริยาต่างๆได้ แต่ในทางอุณหพลศาสตร์นั้นสามารถที่จะคำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลงของแก๊สแต่ละชนิดที่อุณหภูมิและความดันต่างๆได้ ซึ่งทำให้สามารถทำนายและกำหนดแนวโน้มไปในทิศทางที่เหมาะสมที่จะทำการทดลองได้ สำหรับปฏิกิริยาหลักของกระบวนการแกซีฟิเคชันนั้นสามารถแสดงในตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 ปฏิกิริยาหลักของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

Name of reaction	Chemical reaction	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	Equation number
Oxidation	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393.52	-394.41	(I)
Water gasification	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	131.29	91.43	(II)
Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	172.46	-120.09	(III)
Methanation	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74.15	-50.82	(IV)
Water-gas shift	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41.17	-28.66	(V)
Methane reforming	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206.14	142.25	(VI)

จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์ปฏิกิริยาต่างๆที่สมดุลดังนี้

1. ปฏิกิริยา (I) เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและสมบูรณ์ ดังนั้นที่สมดุลจึงไม่มีปฏิกิริยา (I) เกิดขึ้นสามารถตัดทิ้งได้
2. ปฏิกิริยา (V) เกิดจากปฏิกิริยา (II) ลบด้วยปฏิกิริยา (III) ดังนั้นปฏิกิริยา (V) จึงไม่ใช่ปฏิกิริยาเสรี สามารถตัดทิ้งได้
3. ปฏิกิริยา (VI) เกิดจากปฏิกิริยา (II) ลบด้วยปฏิกิริยา (IV) ดังนั้นปฏิกิริยา (VI) จึงไม่ใช่ปฏิกิริยาเสรี สามารถตัดทิ้งได้

ที่สมดุลจึงเหลือแต่ปฏิกิริยา (II), (III) และ (IV) เกิดขึ้น จากนั้นจึงนำไปแทนในสมการสมดุล ดังนี้

- Steam gasification reaction

$$K_1 = \frac{y_{CO} y_{H_2}}{y_{H_2O}} P_t^\nu \quad (2.17)$$

- Boudard Reaction

$$K_2 = \frac{y_{CO}^2}{y_{CO_2}} P_t^\nu \quad (2.18)$$

- Methanation reaction

$$K_3 = \frac{y_{CH_4}}{y_{H_2}^2} P_t^\nu \quad (2.19)$$

ค่า y คือเศษส่วนโดยโมลของวัฏภาคแก๊ส

ค่า V คือสัมประสิทธิ์สต็อกซ์ของปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊ส

โดยค่าคงที่สมดุลสามารถหาได้แสดงดังรูปที่ 2.10 เมื่อรู้ค่าอุณหภูมิก็อ่านค่าคงที่สมดุลได้จากนั้นจึงแทนค่าในสมการสมดุลเคมี ก็จะทราบค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแก๊สต่างๆที่สมดุลได้ นอกจากนี้ยังสามารถหาค่าพลังงานเสรีของกิบส์ (Gibb's free energy) ได้ดังสมการที่ (2.20)

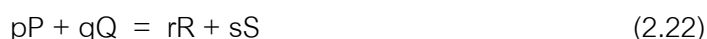
$$\ln K_e = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (2.20)$$

ผลของความดันต่อค่าคงที่สมดุลสามารถคำนวณได้โดยค่านึงว่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีเนื่องจากความดัน คือ $\Delta G = v\Delta P$ เนื่องจากพลังงานเสรีเป็นฟังก์ชันสถานะ ดังนั้นกระบวนการซึ่งสารตั้งต้นที่ความดัน P_1 สามารถลดรูปไปยังความดันใดๆ P และทำปฏิกิริยาเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ หลังจากนั้นผลิตภัณฑ์สามารถเพิ่มไปยังความดัน P_2 การเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีสำหรับปฏิกิริยาคำนวณได้ดังสมการที่ (2.21)

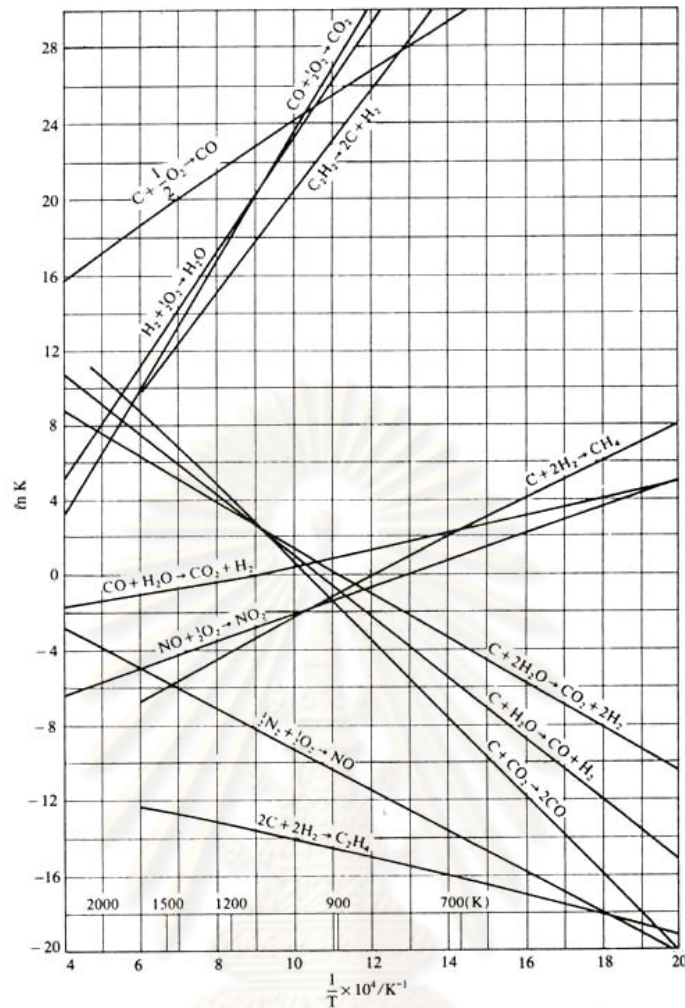
$$\Delta G = \sum_{\text{Product}} \int_{P_1}^{P_2} v\Delta P + \sum_{\text{Reactants}} \int_{P_1}^P v\Delta P \quad (2.21)$$

ไม่ว่าจะกำหนดความดัน P ค่าใดๆ จะให้ผลลัพธ์ที่เหมือนกันและจะเท่ากับผลลัพธ์สำหรับกรณี P เป็นความดันมาตรฐาน ดังนั้น ค่าคงที่สมดุลทุกค่าที่ได้มีค่าเท่ากัน เป็นการพิสูจน์ว่า ค่าคงที่สมดุลไม่ขึ้นกับความดันทั้งหมดของตั้งปฏิกิริยา ถึงแม้ K ไม่ขึ้นอยู่กับความดันทั้งหมด แต่ส่วนผสมสมดุลขึ้นอยู่กับความดันทั้งหมด

เมื่อพิจารณาสมดุลปฏิกิริยาวัฏภาคแก๊สดังสมการที่ (2.22)



ถ้าจำนวนโมลของผลิตภัณฑ์มากกว่าจำนวนโมลของสารตั้งต้นค่าการเปลี่ยนสมดุล (Equilibrium conversion) จะลดลงกับการเพิ่มความดัน ในทางกลับกันการลดจำนวนโมลขณะเกิดปฏิกิริยาจะทำให้ค่าสมดุลเพิ่มขึ้น ตามหลักการของ Le Chatelier (ภัทรพรธ ประศาสน์-สารกิจ, 2545)



รูปที่ 2.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่างๆ
(Smith and Van Ness, 1987)

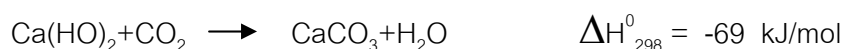
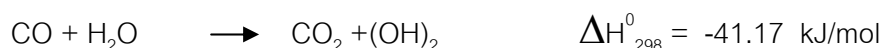
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Azhar และคณะ (2007) ศึกษากระบวนการแกซีฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของชีวมวลในเตาปฏิกรณ์ขนาดเล็กแบบเบดคู่แบบต่อเนื่องที่สร้างขึ้นมาเป็นพิเศษซึ่งแบ่งการทำงานออกเป็น 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกจะเป็นกระบวนการแกซีฟิเคชันโดยใช้ไอน้ำแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของชีวมวลภายในเบดตัวที่หนึ่งในช่วงอุณหภูมิ 200-850 องศาเซลเซียส ต่อเนื่องในเบดตัวที่สองที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสที่ความดันบรรยากาศ จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของเหล็กที่เตรียมขึ้นจากคลอไรด์ของเหล็กและสารละลายแอมโมเนียมาเข้าทำปฏิกิริยาแกซีฟิเคชันกับชีวมวล สามารถเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของทาร์และเกิดปฏิกิริยาออกเตอร็อกซิฟิเคชันทำให้

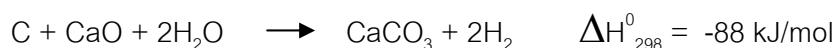
ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นซึ่งปริมาณพื้นที่ผิวของออกไซด์ของเหล็กจะส่งผลอย่างมากต่อกระบวนการสลายตัวของทาร์ เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำพบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ยังสูงอยู่และเมื่อเปรียบเทียบกับผลได้ของคาร์บอนในแก๊สพบว่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 40 เป็นร้อยละ 80 ของสารระเหยทั้งหมดและปริมาณทาร์ลดลงค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของทาร์มีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก ในขณะที่ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด

Kumabe และคณะ (2006) ศึกษาแก๊สซิฟเคชันร่วมของชีวมวลไม้สนกับ ถ่านหินโดยการป้อนอากาศและไอน้ำ เพื่อที่นำไปใช้งานร่วมกับการสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงเหลว ใช้เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งมีการไหลแบบสวนทางกัน ที่อุณหภูมิ 1173 เคลวิน ความดันบรรยากาศ ตัวอย่างที่ใช้จะมีอัตราส่วนตั้งแต่ 0-1 จากการทดลองเมื่อเพิ่มสัดส่วนการทำปฏิกิริยาของชีวมวลต่อถ่านหินเข้าใกล้ 1 พบว่าร้อยละผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นส่วนซาร์และทาร์ลดลง และเมื่อพิจารณาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ต่ออัตราส่วนของชีวมวลและถ่านหิน พบว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนของชีวมวลต่อถ่านหินเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ แก๊สสังเคราะห์ (H_2/CO) ที่ได้มีผลต่อการผลิตเป็นเชื้อเพลิงเหลว พบว่าเมื่ออัตราส่วนของชีวมวลต่อถ่านหินน้อย ได้แก๊สสังเคราะห์ที่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เมทานอลและเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนและถ้าอัตราส่วนของชีวมวลต่อถ่านหินสูง ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไดเมทิลอีเทอร์ และจากแก๊สซิฟเคชัน ชีวมวลร่วมกับถ่านหินพบว่าให้ค่า cold gas efficiency เพิ่มขึ้นจาก 60 เป็น 85 เปอร์เซ็นต์

Lin และคณะ (2002) ศึกษาผลิตแก๊สไฮโดรเจนจากกระบวนการแก๊สซิฟเคชันของถ่านหินซับทูนินัสโดยทำการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยแคลเซียมออกไซด์ที่ความดันสูง โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่อุณหภูมิ 973 เคลวิน ความดัน 1, 6, 9 และ 11 เมกะพาสคัล ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (เครื่องหมายลบ) แสดงดังสมการ



ปฏิกิริยารวม



พบว่าปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาแก๊สมีเทนรีฟอร์มมิง โดยผลิตภัณฑ์แก๊สจากการไพโรไลซิสถ่านหินที่ผสมกับแคลเซียมออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 14.7 เป็นร้อยละ 84.8 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงจากร้อยละ 12.0 เป็นร้อยละ 1.6 และผลิตภัณฑ์แก๊สจากแกซิฟิเคชันถ่านหินผสมกับแคลเซียมออกไซด์ได้แก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 14.7 เป็นร้อยละ 85.3 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงจากร้อยละ 12.0 เป็นร้อยละ 9.9 เมื่อเพิ่มความดันจาก 1 เป็น 9 เมกะพาสคัล จากการคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ พบว่าถ่านหินผสมกับแคลเซียมออกไซด์ให้ค่าพลังงาน 183 กิโลจูลต่อโมล มากกว่าถ่านหินอย่างเดียวที่ให้ค่าพลังงานเพียง 143 กิโลจูลต่อโมล

Mahishi และคณะ (2007) ศึกษาสมมูลทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนโดยปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันของชีวมวลโดยศึกษาผลจากตัวแปรต่างๆ เพื่อที่จะพัฒนาแบบจำลองของสมมูลทางอุณหพลศาสตร์ในการเป็นข้อมูลพื้นฐานว่ามีปัจจัยใดบ้างที่ส่งผลต่อแก๊สไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ซึ่งปัจจัยที่ทำการศึกษาประกอบด้วย อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนไอน้ำต่อชีวมวล และอัตราส่วนการป้อนออกซิเจนต่อชีวมวล จากแบบจำลองที่ได้สามารถทำนายว่าที่อุณหภูมิ 1100 เคลวิน อัตราส่วนการป้อนไอน้ำต่อชีวมวลเท่ากับ 1 อัตราส่วนการป้อนออกซิเจนต่อชีวมวลเท่ากับ 0 ที่ความดัน 1 บรรยากาศจะให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน 1.33 โมล ทำการเปลี่ยนความดันจาก 0.1 เป็น 0.5, 1, 10 และ 25 บรรยากาศ โดยใช้ซอฟต์แวร์ Stanjan พบว่าสัดส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊สมีแนวโน้มลดลง แต่เมื่อพิจารณาในช่วง 1 ถึง 10 บรรยากาศ พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้แตกต่างกันเล็กน้อย คาดว่าความดันในช่วงนี้น่าจะมีผลต่อผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้

Misirlioglu และคณะ (2006) ศึกษาไฮโดรแกซิฟิเคชันของชาร์ภายใต้ภาวะความดันสูง โดยทำการคาร์บอนในเซชันถ่านหินลิกไนต์และบิสทูมินัส ที่อุณหภูมิ 700 และ 900 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศและเก็บตัวอย่างชาร์ที่ได้ไปทำการทดลองต่อด้วยแกซิฟิเคชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และเพิ่มความดันแก๊สโดยการป้อนแก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 2.5, 5 และ 7.5 เมกะพาสคัล พบว่าเมื่อเพิ่มความดันแก๊สไฮโดรเจนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับชาร์ทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สมีเทนลดลง โดยแบ่งการเกิดปฏิกิริยาออกเป็น 2 ช่วง ช่วงแรกสารระเหยเปลี่ยนเป็นแก๊สอย่างรวดเร็วทำให้ได้แก๊สมีเทนสูงแต่เมื่อเพิ่มความดันทำให้แก๊สไฮโดรเจนเข้าไปจับกับหมู่ฟังก์ชันที่เป็นออกซิเจนที่อยู่ในชาร์ เปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ส่งผลให้แก๊สมีเทนลดลง ช่วงที่ 2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาแกซิฟิเคชันโดยคาร์บอนทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนโดยตรงทำให้เกิดแก๊สมีเทนขึ้นเมื่อเพิ่มความดัน อุณหภูมิจะสูงขึ้นส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา

เปลี่ยนไปเป็นแก๊สมีเทนได้น้อยซึ่งการศึกษานี้ยืนยันได้ว่าการเพิ่มความดันในกระบวนการไฮโดรแกซิฟิเคชันสามารถลดปริมาณของแก๊สมีเทนได้

Okumura และคณะ (2002) ศึกษาผลของความดันสูงต่อการปล่อยแก๊สไนโตรเจนของถ่านหินในกระบวนการไพโรไลซิสโดยอาศัยแบบจำลอง FLASHCHAIN ของสารอนุพันธ์ของไนโตรเจนที่มีอยู่ในถ่านหิน ในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างกลไกการปล่อยแก๊สภายใต้ภาวะความดันสูงจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในถ่านหิน โดยอนุภาคที่แตกตัวได้แก่ Reactant, Intermediate และ Metaplast ที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในถ่านหินถูกกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยารวมตัวกัน (Recombination) สัดส่วนการปลดปล่อยแก๊สไนโตรเจนของถ่านหินต่อแก๊สไนโตรเจนของสารระเหยเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น โดยทำการเปรียบเทียบระหว่างผลได้ของสารระเหยของแก๊สไนโตรเจนจากการทดลองและการคำนวณ พบว่าแก๊สไนโตรเจนในถ่านหินถูกปลดปล่อยมากกว่าในส่วนของทาร์เมื่อเพิ่มความดันเนื่องจาก ความดันมีผลต่อไอของทาร์ให้เข้าสู่สมดุล ให้เกิดเป็นชาร์เพิ่มขึ้นพร้อมทั้งปลดปล่อยแก๊สออกมาในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาที่ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น

Qin และคณะ (2007) ศึกษาลักษณะเฉพาะของน้ำมันทาร์จากซีล้อยจากแกซิฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 ถึง 2 เมกะพาสคัล จากการทดลองพบว่าที่ความดัน 1 เมกะพาสคัลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สรวมมากที่สุด และให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน 15.293 กรัมและเมื่อเพิ่มความดันเป็น 2 เมกะพาสคัลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สรวมลดลงและให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน 5.442 กรัม และน้ำมันทาร์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟีพบว่าน้ำหนักโมเลกุลและวงแอมติกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดันจาก 0.5 เป็น 2 เมกะพาสคัลแสดงว่าความดันส่งผลทำให้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนรวมตัวกันมากขึ้นทำให้เกิดที่มีโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้นซึ่งเรียกว่า Heavy hydrocarbon

Xiao และคณะ (2007) ศึกษาแกซิฟิเคชันของถ่านหินโดยการป้อนอากาศในแบบจำลองของโรงงานโดยใช้ความดันในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไดซ์เบด ตัวอย่างที่ใช้ในการทดลองเป็นถ่านหินบิทูมินัสที่มีค่าสูงโดยการทดลองแบ่งออกเป็น 6 ส่วน ส่วนที่ 1 จัดระบบการป้อนถ่านหินและหินปูน ส่วนที่ 2 ระบบอากาศ และไอน้ำและระบบการให้ความร้อน ส่วนที่ 3 ระบบแกซิฟายเออร์ กับส่วนของไซโคลน ส่วนที่ 4 ระบบทำความสะอาดแก๊ส ส่วนที่ 5 เครื่องมือที่อยู่ในส่วนการเผา ส่วนที่ 6 การประมวลผล การทดลองใช้อุณหภูมิ 950-980 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5 เมกะพาสคัล อัตราการป้อนถ่านหิน 300-330 กิโลกรัมต่อชั่วโมง อัตราการป้อนไอน้ำ 100 กิโลกรัมต่อชั่วโมง และอัตราการป้อนอากาศ 548 - 567 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง จากการทดลองพบว่าให้

ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนเท่ากับร้อยละ 14.36-16.54 โดยปริมาตรและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่ากับร้อยละ 10.55-11.68 โดยปริมาตร ให้ค่าความร้อน 4.18-4.74 เมกะจูลต่อลูกบาศก์เมตร ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในกรณีของการฉีดไอน้ำจะสูงกว่ากรณีของการฉีดอากาศ เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์มากขึ้นได้เป็นแก๊สไฮโดรเจนมากขึ้นนั่นเอง ส่วนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกรณีของการฉีดอากาศจะสูงกว่ากรณีของการฉีดไอน้ำเนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ถูกใช้ในปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์มากขึ้น สิ่งที่ได้จากงานวิจัยนี้ คือ การเปรียบเทียบผลของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ป้อนสารเข้าทำแกซิฟเคชันต่างกัน ระหว่างอากาศและไอน้ำ ซึ่งนำไปสู่การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งต่อไป

Yu และคณะ (2006) ศึกษาผลกระทบของเหล็กต่อกระบวนการแกซิฟเคชันด้วยไอน้ำของถ่านหินเพื่อเพิ่มผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนของถ่านหินวิกเตอเรียน บราวน์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคด์เบดและแบบเบตนิ่ง จากการศึกษาพบว่าเมื่อมีการฝังตัวเร่งปฏิกิริยาคลอไรด์ของเหล็กลงในถ่านหิน และนำไปแกซิฟเคชันที่อุณหภูมิ 800 องศาความดัน 15 กิโลพาสคัล ทำให้ปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของซาร์มีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 20 ไปเป็นร้อยละ 60 นอกจากนี้ปริมาณของผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นโดยผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนเพิ่มจาก 9.3 มิลลิโมลต่อกรัมของถ่านหิน ในกรณีที่ไมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไปเป็น 50.4 มิลลิโมลต่อกรัมของถ่านหิน ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กเร่งปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ เพิ่มผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนได้

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่นำเสนอข้างต้นสามารถนำมาสรุปประเด็นสำคัญได้ว่าการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการแกซิฟเคชันส่วนใหญ่มีภาวะดำเนินการที่อุณหภูมิ 800-1200 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศ จะมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ถ้าที่ความดันสูงจะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่ความดันสูงจากแกซิฟเคชันของถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการ และศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อ Tar-gasification ในกระบวนการแกซิฟเคชันด้วยไอน้ำของถ่านหินที่ภาวะต่างๆ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการแกซีฟิเคชันของถ่านหิน โดยทำการทดลองภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนและไอน้ำความดันเริ่มต้น 1-5 บาร์ เพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์เพื่อเข้าสู่กระบวนการฟิชเชอร์โทรป โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการอัดขึ้นรูป

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย

- 1) ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 100 และ 500 มิลลิลิตร
- 2) ช้อนตักสาร (Spatula)
- 3) แท่งแก้ว (Stick glass)
- 4) ชามกระเบื้อง (Crucible)
- 5) โถปลอดความชื้น (Desiccator)
- 6) ตู้อบไฟฟ้า (Oven)
- 7) เตาเผาอุณหภูมิสูง (Muffle furnace)
- 8) เครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงในรูปที่ 3.1 ประกอบด้วย 4 ชิ้นส่วน

คือ 1) แท่งอัด 2) ครอบอัด 3) หน้าได 4) แหวนล็อกหน้าไดกับครอบอัด



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์อัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) เครื่องอัดขึ้นรูป (ข) ชิ้นส่วนของเครื่องอัดขึ้นรูป

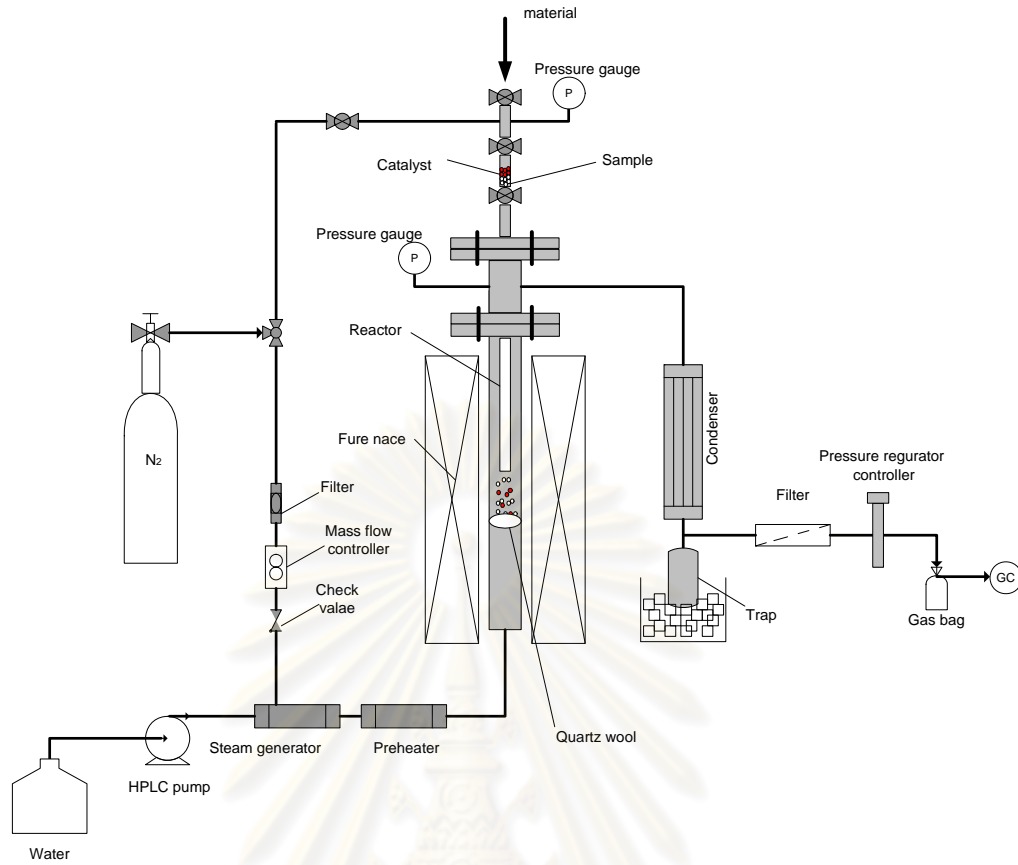
3.1.2 อุปกรณ์เตรียมถ่านหิน

- 1) เครื่องบดถ่านหินชนิดหยาบ
- 2) เครื่องบดถ่านหินชนิดละเอียด
- 3) ตะแกรงร่อนขนาด 150, 250 และ 500 ไมโครเมตร

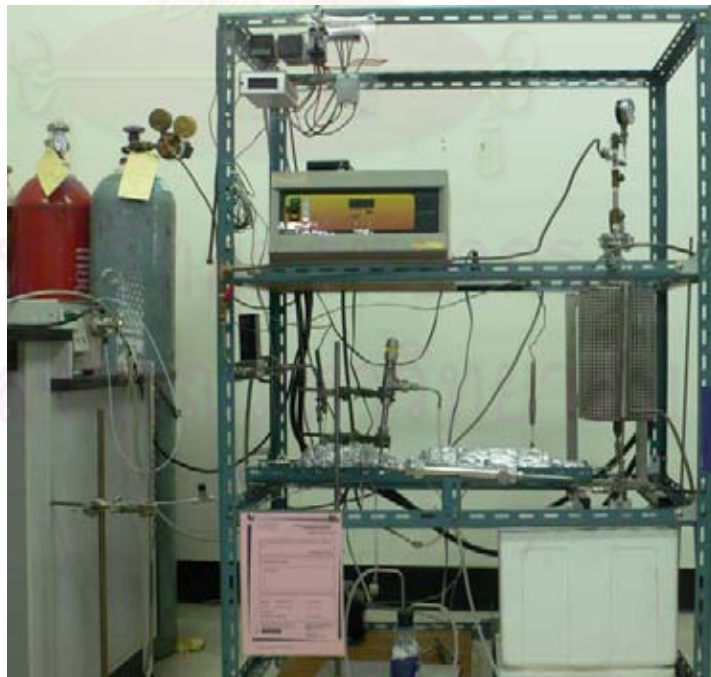
3.1.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Drop-tube fixed-bed)

เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งที่ใช้ในการทดลองนี้ แสดงในรูปที่ 3.2 และ 3.3 ซึ่งประกอบไปด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

- 1) เครื่องปฏิกรณ์แบบ Drop-tube fixed-bed ทำจากสแตนเลส (Stainless steel) ทนความร้อน สูง 49 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 16.5 มิลลิเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 25 มิลลิเมตร ท่อชั้นในสูง 400 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4.5 มิลลิเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 6.5 มิลลิเมตร เพื่อใช้ป้อนตัวอย่างถ่านหิน
- 2) อุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหล (Mass flow controller) ของแก๊สไนโตรเจน โดยควบคุมอัตราการไหลรวมให้คงที่ที่ 80 มิลลิเมตรต่อนาที
- 3) HPLC pump ทำหน้าที่ดูดจ่ายน้ำเพื่อผลิตเป็นไอน้ำ โดยใช้ความเข้มข้นของไอน้ำ (0, 14.67, 44.22 และ 63.22 โดยปริมาตร)
- 4) เทอร์โมคัพเพิล (Thermocouple) ชนิด K
- 5) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller) สำหรับระบบผลิตไอน้ำ
- 6) เครื่องให้ความร้อน (Tube furnace) ในการเกิดปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่ต้องการ (800 องศาเซลเซียส)
- 7) อุปกรณ์ดักจับทาร์ ทำจากสแตนเลสสูง 15 เซนติเมตร
- 8) เครื่องควบแน่น (Condenser) ทำจากสแตนเลสสูง 30 เซนติเมตร
- 9) เครื่องควบคุมความดัน (Pressure regulator controller)
- 10) อุปกรณ์ดูดความชื้น บรรจุด้วยซิลิกาเจล (Silica gel)
- 11) ถุงเก็บตัวอย่างแก๊ส (Sampling bag) ขนาด 1 ลิตร



รูปที่ 3.2 แผนภาพเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง



รูปที่ 3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

3.1.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph)

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ยี่ห้อ Agilent 3000A เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สแสดงในรูปที่ 3.4 โดยภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส แสดงในตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph)

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

แก๊สพา (Carrier gas)	แก๊สฮีเลียม (He) , แก๊สอาร์กอน (Ar)
ชนิดคอลัมน์	ประกอบด้วย 3 คอลัมน์ คือ - Molecular Sieve - Plot Q - OV-1
อุณหภูมิการฉีด (Injector temperature)	70 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิคอลัมน์	110 , 60 และ 90 องศาเซลเซียส
ระบบตรวจวัด (Detector)	ระบบวัดสภาพการนำความร้อน

3.1.5 เครื่อง Thermal Gravimetric Analyzer/Differential Thermal Analyzer (TG/DTA)

เครื่อง TG/DTA ยี่ห้อ Pyris Diamond TG/DTA เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนหรือพฤติกรรมทางความร้อนของถ่านหินและชาร์ แสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 เครื่อง Thermal Gravimetric Analyzer/Differential Thermal Analyzer (TG/DTA)

3.1.6 เครื่อง CHN Analyzer

เครื่อง CHN Analyzer รุ่น CHN-2000 ยี่ห้อ Leco เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาหาร้อยละคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจนของถ่านหินและชาร์ แสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่อง CHN Analyzer

3.1.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟกับแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatograph with Mass Spectrometer), (GC-MS))

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟกับแมสสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น CP-3800 ยี่ห้อ VARIAN เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์สารประกอบในผลิตภัณฑ์ของเหลว แสดงในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟกับแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas Chromatograph with Mass Spectrometer), (GC-MS))

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 1) ถ่านหินลิกไนต์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 150-250 ไมครอน (จากอำเภอแม่ทะ จังหวัดลำปาง)
- 2) เหล็กออกไซด์ ((Fe₂O₃)H₂O) จาก บริษัท Fluka
- 3) ซิลิกาเจล จาก บริษัท วิทยาศาสตร์ จำกัด
- 4) แก๊สไนโตรเจน 99.95% จาก บริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด
- 5) แอร์ 99.95% จาก บริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด
- 6) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (conc. NH₄OH) จาก บริษัท Merck
- 7) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) จาก บริษัท Merck
- 8) สารละลายแบเรียมคลอไรด์ (BaCl₂) จาก บริษัท Fluka
- 9) สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO₃) จาก บริษัท Fluka
- 10) สารละลายอินดิเคเตอร์เมทิลออเรนจ์ จาก บริษัท Fluka

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การวิเคราะห์สมบัติของถ่านหิน

3.3.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis)

วิเคราะห์ตามมาตรฐานของ ASTM D3172-3175 ได้แก่ ปริมาณความชื้น ปริมาณเถ้า ปริมาณสารระเหยได้ และปริมาณคาร์บอนคงตัว

3.3.1.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis)

วิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบต่างๆ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ด้วยเครื่อง CHN analyzer และการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถัน ตามมาตรฐานของ ASTM D3177-02 Method B : Bomb Washing Method)

หลักการ

กำมะถันจากน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์ จะถูกทำให้อยู่ในรูปตะกอนแบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$)

การเตรียมสารเคมี

- 1) น้ำกลั่น
- 2) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (conc. NH_4OH) ความถ่วงจำเพาะ 0.90
- 3) สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (1+10) โดยผสมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 10 ส่วนโดยปริมาตร
- 4) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) (1+9) โดย ผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 9 ส่วนโดยปริมาตร
- 5) สารละลายแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) ละลายแบเรียมคลอไรด์ 100 กรัมในน้ำกลั่นและเจือจางให้ได้ปริมาตร 1 ลิตร
- 6) สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ($AgNO_3$) ละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.43 กรัมในน้ำกลั่น และปรับปริมาตรสารละลายให้เป็น 100 มิลลิลิตร
- 7) สารละลายอินดิเคเตอร์เมทิลออเรนจ์ ละลายเมทิลออเรนจ์ 0.02 กรัมในน้ำกลั่นที่เดือด 100 มิลลิลิตรแล้วกรอง

วิธีการทดลอง

- 1) ชั่งตัวอย่างมา 1 กรัม ใส่ในฝา ตัดลวดนิกเกิลยาว 10 เซนติเมตร นำทั้ง 2 อย่างนี้มาใส่ในบอมบ์ โดยการยึดลวดนั้นต้องให้สัมผัสกับตัวอย่าง ในฝาด้วยแต่ห้ามโดนฝาเด็ดขาด เพราะอาจทำให้เกิดช็อตได้
- 2) นำถึงน้ำสแตนเลสที่มีน้ำ 2 ลิตร วางไว้ในเครื่องบอมบ์
- 3) อัดแก๊สออกซิเจนลงในบอมบ์ โดยต้องปิดจุกที่บอมบ์ให้แน่นก่อนอัด
- 4) นำที่คีมมาคีบขูดบอมบ์ วางลงในถังสแตนเลสที่มีน้ำให้ถูกตำแหน่ง ปิดฝาเครื่อง
- 5) ที่ฝาเครื่องจะมีเทอร์โมมิเตอร์และใบพัด
- 6) กดปุ่มเปิดเครื่องทำงานประมาณ 13 นาที
- 7) เมื่อเครื่องทำงานเสร็จแล้วนำบอมบ์มาปล่อยแก๊สออกซิเจนออก
- 8) นำฝาที่ใส่ตัวอย่างและบอมบ์ล้างด้วยเมทิลแอลกอฮอล์ที่ผสมน้ำกลั่น ล้างจนกว่าน้ำที่ล้างไม่มีสีชมพู
- 9) นำน้ำที่ล้างมาปรับ pH โดยไตเตรตกับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง ให้ pH เท่ากับ 5.5 แล้วปรับจาก 5.5 เป็น 7
- 10) นำสารที่ได้ต้มจนเดือด แล้วนำไปกรองโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 นำน้ำเปล่าเดือดๆ ล้างตาม 5-6 อีกครั้ง เพื่อกรองสารที่ติดตามกระดาษกรองและปิกเกอร์
- 11) นำสารที่กรองแล้วมาต้มจนเดือดแล้วหยดกรดไฮโดรคลอริก 1 มิลลิลิตร (1+9) และเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์อย่างน้อย 10 มิลลิลิตร ระหว่างสารกำลังเดือดอย่างช้าๆ โดยใช้ปิเปตหยดคนให้ทั่วตลอดเวลาและต้มต่อไปอีก 15 นาที แล้วนำออกมาไว้ข้างนอกแล้วนำกระดาษฟอยล์มาปิดตั้งทิ้งไว้ข้ามคืนหรืออย่างน้อย 2 ชั่วโมง
- 12) กรองตะกอนแบเรียมซัลเฟตด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ล้างด้วยน้ำร้อนจนหมดแบเรียมคลอไรด์ (ทดสอบได้ด้วยการหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ลงในน้ำล้างตะกอน 8-10 มิลลิลิตรแล้วน้ำไม่ขุ่น)
- 13) นำกระดาษกรองที่มีตะกอนแบเรียมซัลเฟต ใส่ครุชีเบลที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ห่อกระดาษหุ้มๆ เพื่อป้องกันตะกอนกระเด็นออกจากถ้วย
- 14) เเผาที่อุณหภูมิ 800-850 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ นำออกจากเตาเผา ปิดฝาและทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์
- 15) ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล

การคำนวณ

$$\text{ร้อยละกำมะถันรวม} = 13.738 \times (A - B)/C$$

เมื่อ A = น้ำหนักรวมของตะกอนแบเรียมซัลเฟต (BaSO_4) จากตัวอย่าง และครุชีเบ็ด (กรัม)

B = น้ำหนักของครุชีเบ็ด (กรัม)

C = น้ำหนักของแข็งเริ่มต้น (กรัม)

3.3.1.3 การวิเคราะห์สมบัติการสลายตัวทางความร้อน

วิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermal Gravimetric Analyzer/Differential Thermal Analyzer (TG/DTA)

3.3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการอัดขึ้นรูป

ขั้นตอนในการอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

- 1) เหล็กออกไซด์ผสมน้ำคนให้เข้ากัน
- 2) เทของผสมลงในกระบอกลอดของเครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไว้ หมุนแท่งอัดลงในกระบอกลอด ใช้กระดาษห่อด้วยพลาสติกถนอมอาหารรอง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกอัดผ่านหน้าโดลงมา
- 3) อบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอัดขึ้นรูปในข้อ 2 ในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 4) จากนั้นนำไปเผา (Calcination) ในเตาเผาอุณหภูมิสูง (Muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงจะได้เหล็กออกไซด์
- 5) ทบตัวเร่งปฏิกิริยาที่แห้งแล้วในข้อ 4 ให้มีขนาดที่ต้องการ โดยใช้ตะแกรงร่อน (Sieve) คัดขนาด
- 6) นำเหล็กออกไซด์แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปเก็บในโถปิดความชื้น

3.3.3 แกซีฟิเคชันถ่านหินโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1) เตรียมถ่านหินขนาด 150-250 ไมโครเมตร
- 2) ชั่งถ่านหิน 1000 มิลลิกรัม เพื่อเตรียมปล่อยลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง
- 3) ใส่ Quartz wool รอบบริเวณกึ่งกลางท่อของเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อรองรับถ่านหินที่

ป้อนลงมา

- 4) เปิดปั๊มพ่นน้ำเพื่อผลิตไอน้ำ ตามร้อยละของไอน้ำที่ต้องการ (0, 14.67, 44.22 และ 62.33 โดยปริมาตร)
- 5) เปิดแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาทีซึ่งใช้เป็นแก๊สพาเข้าสู่เตาปฏิกรณ์เพื่อไล่อากาศ
- 6) เปิดสวิตช์ขดความร้อนเพื่อผลิตไอน้ำ พร้อมทั้งเปิดสวิตช์เตาให้ความร้อน
- 7) เมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงอุณหภูมิที่ต้องการ (800 องศาเซลเซียส) ปรับความดันในเครื่องปฏิกรณ์ตามที่ต้องการ (1-5 บาร์) รอจนเข้าสู่ภาวะคงที่
- 8) ปล่อยถ่านหินจากทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์
- 9) เก็บแก๊สที่ได้ทุกๆ 12.5 นาที เป็นเวลา 125 นาที โดยใช้ถุงเก็บแก๊ส ขนาด 1 ลิตร แล้วนำแก๊สที่เก็บได้ไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของแก๊สแต่ละชนิดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
- 10) ปิดเครื่องปั๊มพ่นน้ำ ลดอุณหภูมิระบบผลิตไอน้ำ และเตาให้ความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์
- 11) เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง จึงเก็บตัวอย่างส่วนที่เหลือ (Residual) และทำการนำไปชั่งน้ำหนักและเก็บไว้เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ เช่น อัตราการสลายตัวของความร้อน วิเคราะห์สารประกอบในผลิตภัณฑ์ของเหลว

3.3.4 แก๊สพีเคชันถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1) เตรียมถ่านหินขนาด 150-250 ไมโครเมตร
- 2) ชั่งถ่านหิน 1000 มิลลิกรัม เพื่อเตรียมปล่อยลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง
- 3) ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาตามที่ต้องการ (250, 500 และ 1000 มิลลิกรัม) เพื่อเตรียมปล่อยลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งพร้อมกับถ่านหิน
- 4) ใส่ Quartz wool รอบบริเวณกึ่งกลางท่อ เพื่อรองรับถ่านหินเมื่อเกิดปฏิกิริยา
- 5) เปิดปั๊มพ่นน้ำเพื่อผลิตไอน้ำ ตามร้อยละของไอน้ำที่ต้องการ (0, 14.67, 44.22 และ 62.33 โดยปริมาตร)
- 6) เปิดแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบด้วยอัตราการไหล 80 มิลลิลิตรต่อนาทีซึ่งใช้เป็นแก๊สพาเข้าสู่เตาปฏิกรณ์เพื่อไล่อากาศ
- 7) เมื่ออุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ถึงอุณหภูมิที่ต้องการ (800 องศาเซลเซียส) ปรับความดันในเครื่องปฏิกรณ์ตามที่ต้องการ (1-5 บาร์) รอจนเข้าสู่ภาวะคงที่
- 8) ปล่อยถ่านหินจากทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์

- 9) เก็บแก๊สที่ได้ทุกๆ 12.5 นาที เป็นเวลา 125 นาที โดยใช้ถุงเก็บแก๊ส ขนาด 1 ลิตร แล้วนำแก๊สที่เก็บได้ไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของแก๊สแต่ละชนิดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
- 10) ปิดเครื่องปั๊มพ์น้ำ ลดอุณหภูมิระบบผลิตไอน้ำ และเตาให้ความร้อนของเครื่องปฏิกรณ์
- 11) เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง จึงเก็บตัวอย่างส่วนที่เหลือและทาร์ นำไปชั่งน้ำหนักและเก็บได้เพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ เช่น อัตราการสลายตัวทางความร้อน วิเคราะห์สารประกอบในผลิตภัณฑ์ของเหลว
- 12) เปลี่ยนแก๊สตัวพาจากแก๊สไนโตรเจนเป็นอากาศและดำเนินการทดลองแบบเดียวกัน



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของความดันสูงที่มีต่อการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการแกซิฟิเคชันของถ่านหินด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์ เพื่อช่วยในการแตกตัวทาร์และเพิ่มผลิตภัณฑ์แก๊ส โดยถ่านหินที่นำมาศึกษา คือ ถ่านหินลิกไนต์จากอำเภอแม่ทะ จังหวัดลำปาง พร้อมทั้งศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อกระบวนการแกซิฟิเคชันของถ่านหิน ได้แก่ อัตราการป้อนไอน้ำ และชนิดของแก๊สพา ได้แก่ ไนโตรเจนและอากาศ

โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 4 ส่วน โดยส่วนที่ 1 คือ ผลของการวิเคราะห์สมบัติของถ่านหิน ได้แก่ การวิเคราะห์แบบประมาณและแบบแยกธาตุ ส่วนที่ 2 คือ ผลการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับแตกตัวน้ำมันทาร์ ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ส่วนที่ 3 คือ ผลการศึกษาการเพิ่มความดันของแกซิฟิเคชันถ่านหินด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง และการวิเคราะห์ร้อยละขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส ผลิตภัณฑ์ของเหลว ผลิตภัณฑ์ของแข็ง ส่วนที่ 4 คือ ผลของการศึกษาชนิดของแก๊สพา

4.1 องค์ประกอบทางเคมีของถ่านหิน

ผลที่ได้การวิเคราะห์แบบประมาณ ตามมาตรฐาน ASTM และผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ ตามมาตรฐาน ASTM D5291-96 ด้วยเครื่อง CHN Analysis ซึ่งวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและไนโตรเจนของถ่านหิน แสดงในตารางที่ 4.1 และ 4.2

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ของถ่านหิน (ถ่านหินลิกไนต์จาก อำเภอแม่ทะ จังหวัดลำปาง)

วิเคราะห์แบบประมาณ	(ร้อยละโดยน้ำหนัก)
ความชื้น (Moisture)	12.36
เถ้า (Ash)	17.52
สารระเหย (Volatile Matter)	35.29
คาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)	34.83

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของถ่านหิน

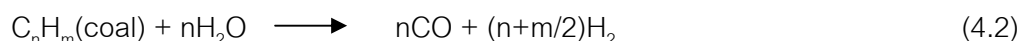
วิเคราะห์แบบแยกธาตุ (daf)*	(ร้อยละโดยน้ำหนัก)
คาร์บอน (C)	53.81
ไฮโดรเจน (H)	5.36
ไนโตรเจน (N)	0.47
ออกซิเจน (O)	39.22
กำมะถัน (S)	1.14
ค่าความร้อน (kJ/kg)	17266

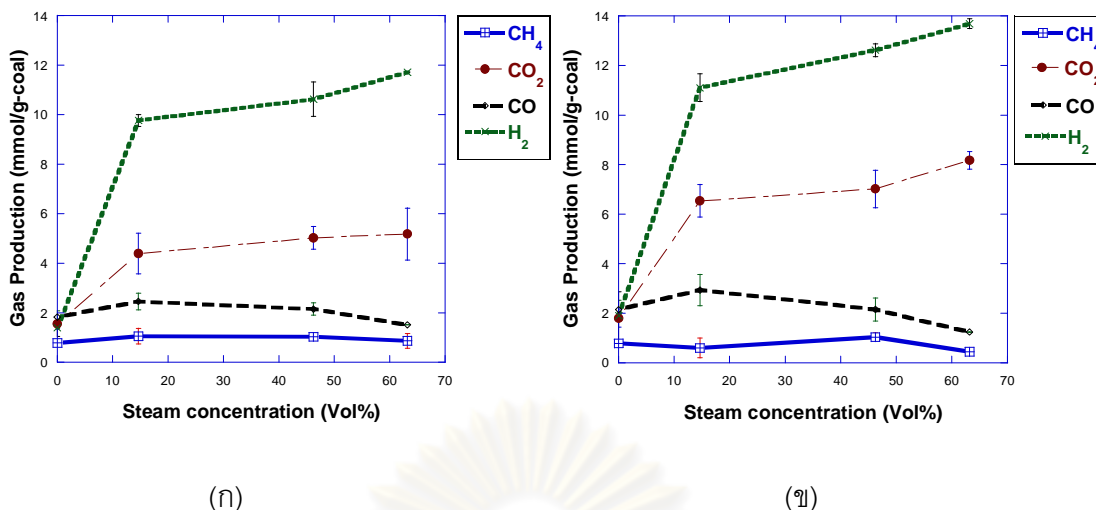
*daf = dry ash free

4.2 แก๊สพิษเคชันของถ่านหินในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

4.2.1 ผลของความเข้มข้นของไอน้ำ

จากรูปที่ 4.1(ก) เมื่อทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของไอน้ำต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกรณีที่ไมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที ที่ความดันบรรยากาศ พบว่าความเข้มข้นของไอน้ำเพิ่มขึ้นมีผลทำให้แก๊สผลิตภัณฑ์โดยเฉพาะแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณลดลงทั้งนี้เนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาออกเตอรแก๊ส (Water gas) แสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.1) และ (4.2) ทำให้แก๊สเพิ่มขึ้น เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 0.5 กรัมและเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของไอน้ำแสดงดังรูปที่ 4.1(ข) พบว่าสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากเหล็กออกไซด์ช่วยเร่งปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สชิฟต์ (Water-gas shift) อย่างไรก็ตามแนวโน้มดังกล่าวค่อนข้างให้ผลเดียวกับกรณีที่ไมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อพิจารณาร้อยละโดยรวมเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วปริมาณแก๊สโดยรวมเพิ่มสูงขึ้น (Franco et al., 2003; Lin et al., 2002)

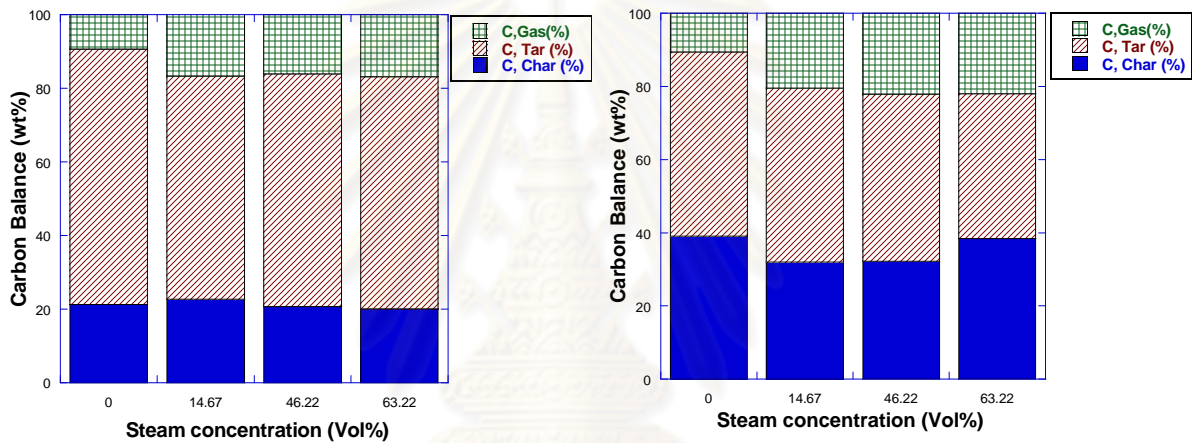




รูปที่ 4.1 ผลของความเข้มข้นของไอน้ำต่อผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดโดย (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 0.5 กรัมในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที ที่ความดันบรรยากาศ

เมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้นของไอน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที ที่ความดันบรรยากาศ แสดงดังรูปที่ 4.2 (ก) กรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และ (ข) กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยร้อยละของคาร์บอนที่เปลี่ยนเป็นชาร์ ได้จากการนำของแข็งภายหลังจากการทำปฏิกิริยาไปชั่งน้ำหนักและนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHN จะได้ร้อยละของคาร์บอนที่อยู่ในชาร์ สำหรับร้อยละของคาร์บอนที่เปลี่ยนไปเป็นแก๊สได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สและหาปริมาณทั้งหมดที่เป็นคาร์บอนในแก๊ส ส่วนร้อยละคาร์บอนที่อยู่ในชาร์ คำนวณได้จาก 100 - ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนที่อยู่ในแก๊ส-ร้อยละการเปลี่ยนคาร์บอนที่อยู่ในชาร์ เมื่อพิจารณารูปที่ 4.2(ก) พบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนในชาร์เปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของไอน้ำเพิ่มขึ้น แต่เมื่อพิจารณาผลของร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในแก๊ส พบว่าในกรณีที่มีไอน้ำจะให้ปริมาณแก๊สเพิ่มขึ้น สามารถอธิบายได้ว่าน้ำช่วยส่งเสริมปฏิกิริยามีเทนรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (Methane reforming reaction) แสดงดังสมการที่ (4.4) ของไฮโดรคาร์บอนสามารถเกิดได้ดีขึ้น ทำให้มีปริมาณแก๊สเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณารูปที่ 4.2 (ข) กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้นของไอน้ำต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนพบว่าเมื่อมีไอน้ำเข้าร่วมทำปฏิกิริยา โดยพิจารณาปริมาณชาร์ที่ความเข้มข้นของไอน้ำที่ 0 และ 14.67 โดยปริมาตรพบว่ากรณีที่ไม่ได้มีไอน้ำจะมีปริมาณชาร์สูงกว่าที่มีไอน้ำ แสดงได้ว่ากรณีที่มีไอน้ำเข้าร่วมทำปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์ของชาร์มากขึ้นมากขึ้น จึงส่งผลให้ปริมาณชาร์ลดลง

แต่เมื่อความเข้มข้นของไอน้ำเพิ่มสูงขึ้นหรือที่ 63.22 โดยปริมาตร พบว่าแนวโน้มของคาร์บอนในชาร์จะมีปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของงานวิจัยอื่นๆ ที่ผ่านมา (Gonzalez., 2008) โดยสามารถอธิบายได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของไอน้ำมากเกินไปมีผลทำให้ถ่านชาร์มีโอกาสเข้าทำปฏิกิริยาน้อยลง เนื่องมาจากเกิดเป็นฟิล์มบางๆ เคลือบพื้นผิวและขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของถ่านชาร์ และอีกส่วนหนึ่งเกิดการรวมตัวกัน (Recombination) ทำให้ร้อยละของชาร์เพิ่มขึ้น เพราะฉะนั้นความเข้มข้นของไอน้ำที่ 14.67 จึงเหมาะสมที่ใช้ทำปฏิกิริยา



(ก)

(ข)

รูปที่ 4.2 ผลของความเข้มข้นของไอน้ำ ต่อผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดโดย (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 0.5 กรัมในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที ที่ความดันบรรยากาศ

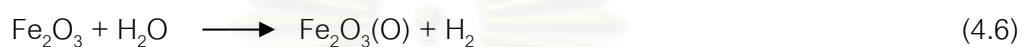
4.2.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.3 แสดงผลการแกซีฟิเคชันของถ่านหินเปรียบเทียบระหว่างกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.76 โดยปริมาตรและอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบของแก๊สแต่ละชนิดกรณีที่ใช้ตัวเร่งและไม่ใช้ตัวเร่งพบว่า แก๊สไฮโดรเจนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องมาจาก Fe_2O_3 มีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาออกเตอรแก๊สซิฟต์ แสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.3) และรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำได้ดีแสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.4) (Skoulou et

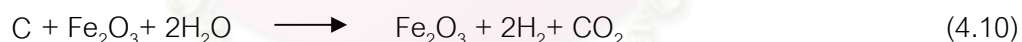
al., 2008) ซึ่งสอดคล้องกับผลร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนที่เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด จะเห็นว่าปริมาณแก๊สมีแนวโน้มสูงขึ้นในขณะที่ทาร์มีแนวโน้มลดลง ดังนั้น เหล็กออกไซด์ช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของทาร์ได้ แสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.5) (Azhar et al., 2008)



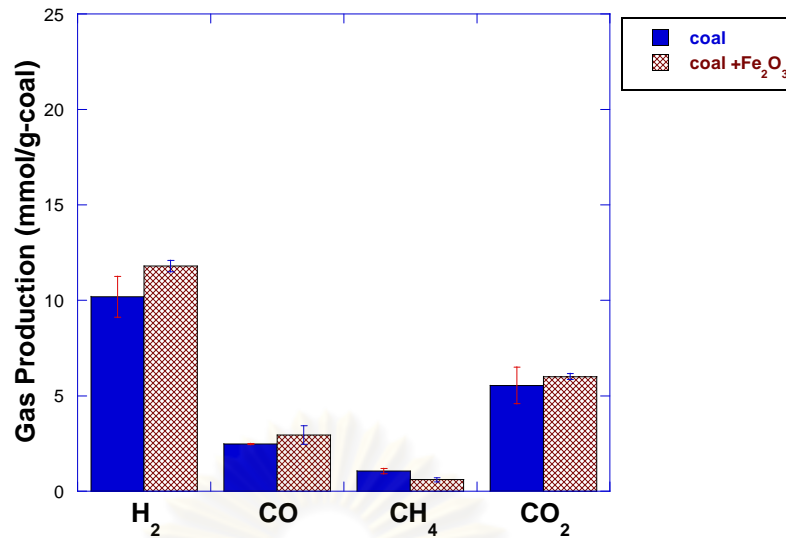
กลไกการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 กับแก๊สฟิเคชันด้วยไอน้ำแสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.8) ถึง (4.10) (Yu et al., 2006; Galvita et al., 2007)



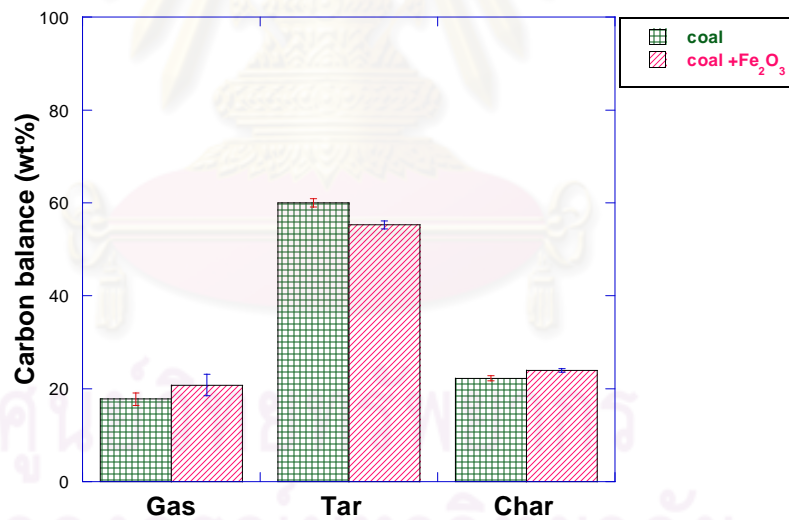
ปฏิกิริยารวมแสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.10)



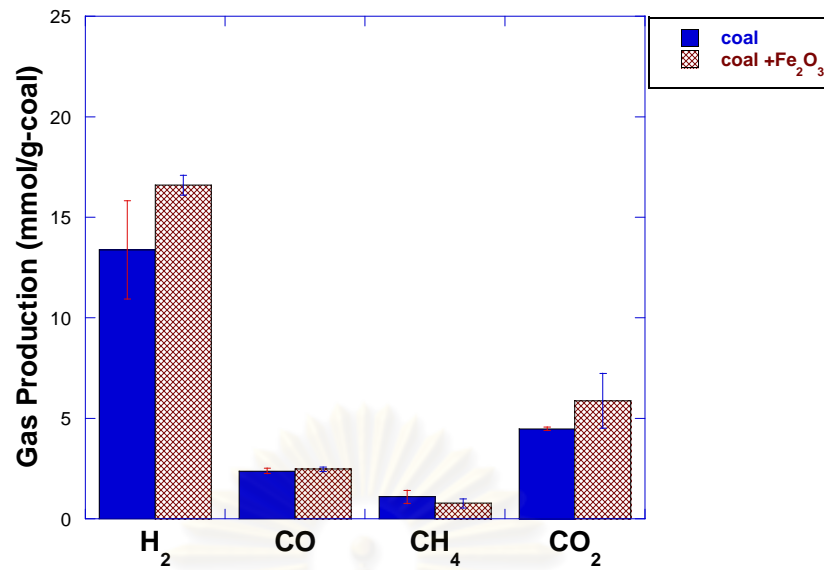
เมื่อพิจารณาผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน ในกระบวนการแก๊สฟิเคชัน แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้เพิ่มขึ้นแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันทาร์ไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน มีเทนและไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลเบาได้เพิ่มขึ้น ซึ่งผลของผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่ภาวะความดันที่ 1 บาร์ ให้ผลลักษณะคล้ายคลึงกับผลของผลิตภัณฑ์ที่ความดัน 2 และ 3 บาร์ แสดงดังรูปที่ 4.5-4.8



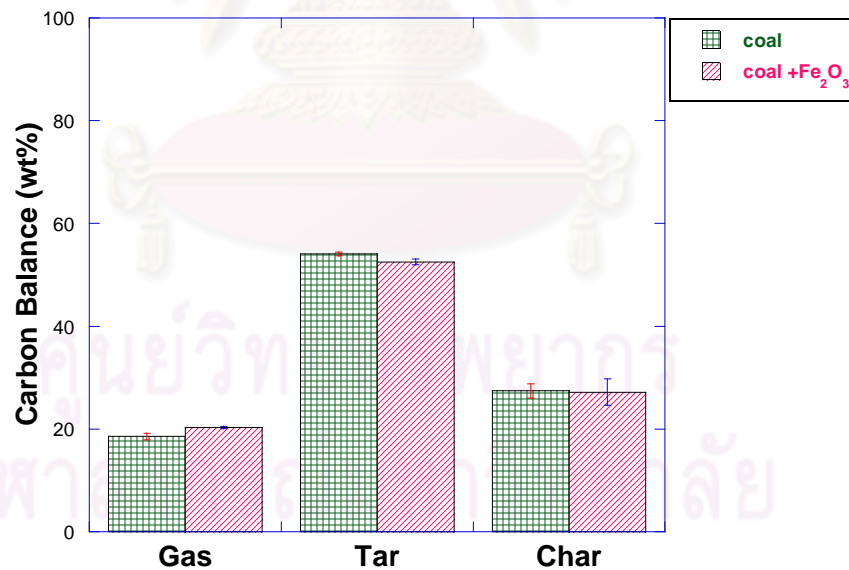
รูปที่ 4.3 ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตรและอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที



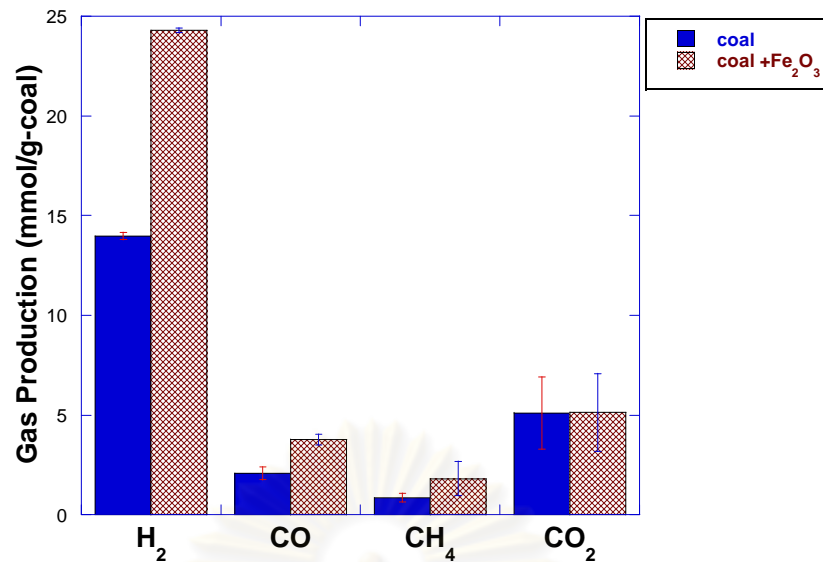
รูปที่ 4.4 ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตรและอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที



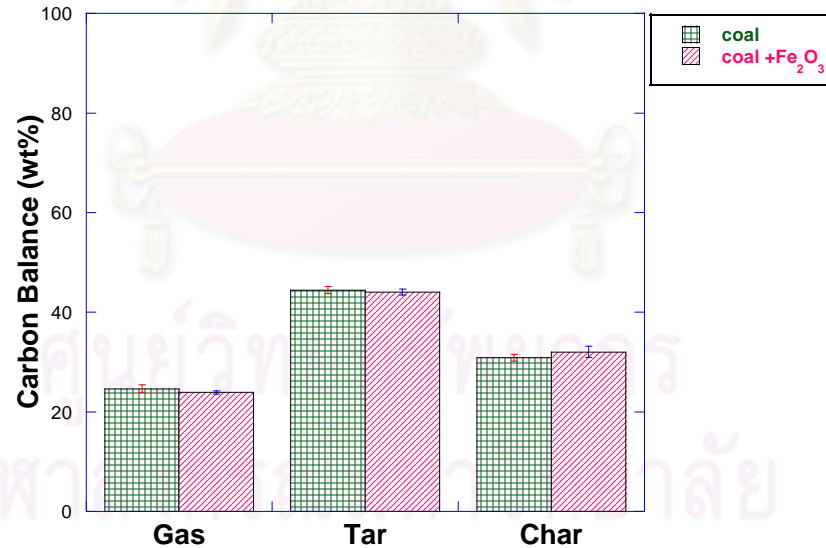
รูปที่ 4.5 ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 2 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 4.6 ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 2 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที

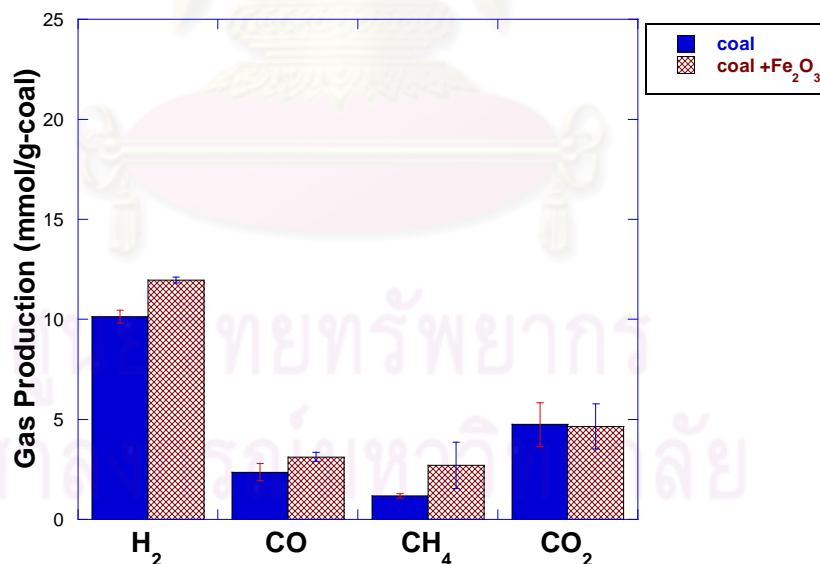
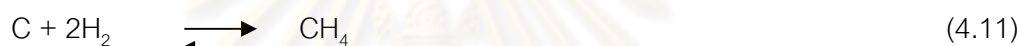


รูปที่ 4.7 ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃ ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 3 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที

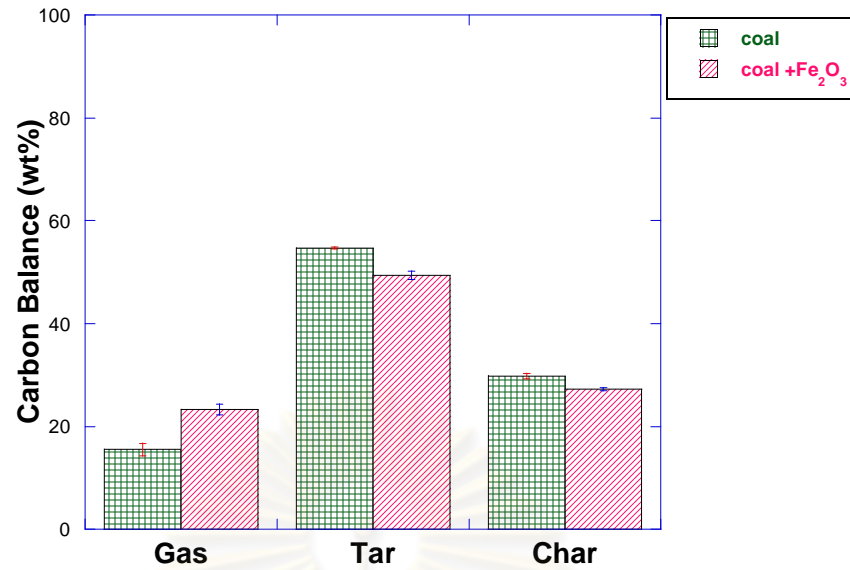


รูปที่ 4.8 ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃ ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 3 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที

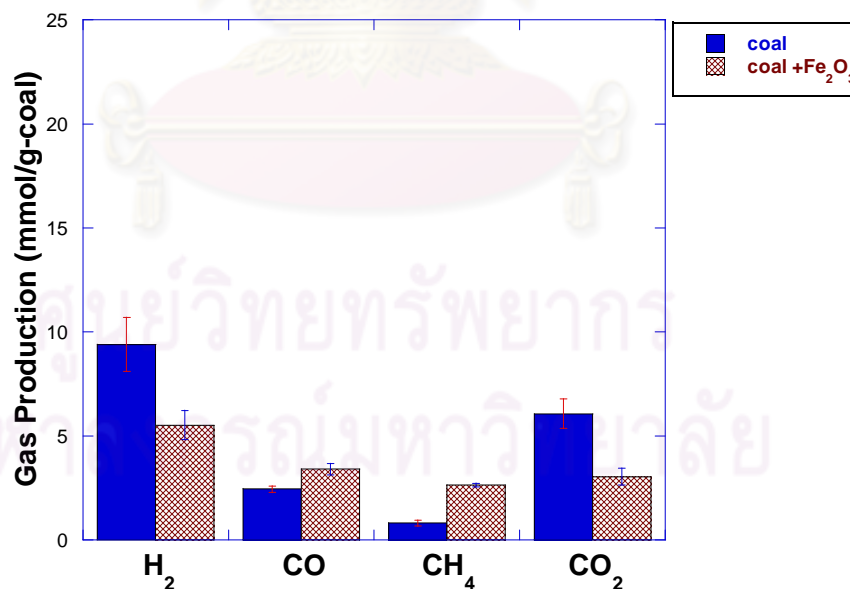
จากรูปที่ 4.9 - 4.11 แสดงผลแกซีฟิเคชันของถ่านหินเปรียบเทียบระหว่างกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.76 โดยปริมาตรและอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง เมื่อเทียบกับความดันที่ 3 บาร์ ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 เนื่องจากความดันทำให้เกิดปฏิกิริยาการรวมตัว (Recombination) ของผลิตภัณฑ์ทั้งสามให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ทาร์ (Okumura et al., 2002) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นซึ่งเกิดจากการผันกลับของปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟต์ แสดงดังสมการ (4.3) และตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ส่งเสริมปฏิกิริยาเมเทนชันแสดงดังปฏิกิริยา(4.14)และ(4.15) และการเกิดการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ที่ภาวะความดันที่ 4 และ 5 บาร์ทำให้เกิดแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้น ในขณะที่แก๊สไฮโดรเจนลดลง



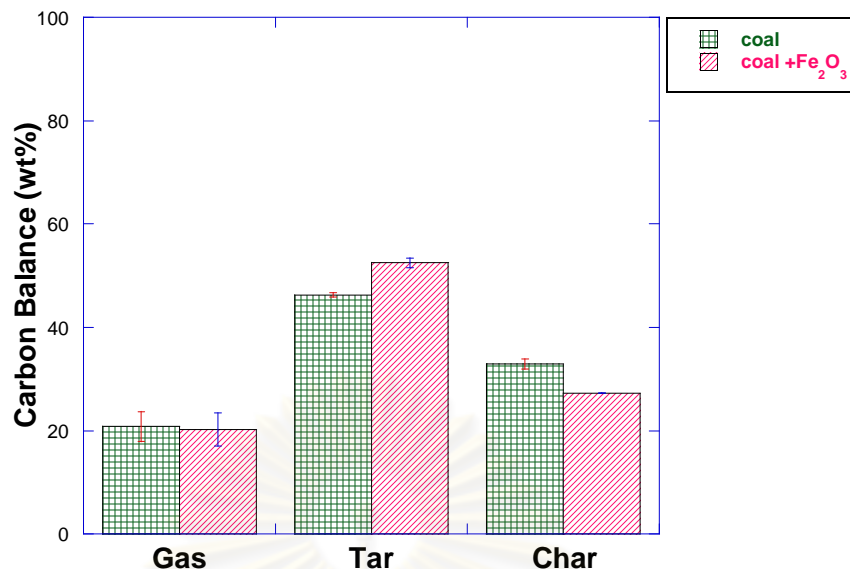
รูปที่ 4.9 ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 4 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 4.10 ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 4 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 4.11 ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 5 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 4.12 ผลของการใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 5 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที

4.3 แกซีฟิเคชันของถ่านหินโดยการเพิ่มความดันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

4.3.1 กรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาผลของความดันในช่วง 1- 5 บาร์ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.76 โดยปริมาตรและอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที แสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มขึ้นจาก 10.19 มิลลิโมล เป็น 13.98 มิลลิโมล เมื่อเพิ่มความดันจาก 1 เป็น 3 บาร์ และค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนลดลงจากร้อยละ 18.60 เป็นร้อยละ 14.95 ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สมีเทนเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สแสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.1) ปฏิกิริยาอีพอร์มด้วยไอน้ำแสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.4) และเกิดปฏิกิริยาบาวดาร์ด (Boudard) แสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.13) แต่เมื่อเพิ่มความดันมากกว่า 3 บาร์ พบว่าปริมาณแก๊สโดยรวมลดลงเนื่องจากเมื่อเพิ่มความดันจนถึงค่าการเปลี่ยนสมดุล (Equilibrium conversion) ทำให้แก๊สไม่สามารถปลดปล่อยออกมาเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มเพราะถูกกักด้วยภาวะของความดันจึงทำให้ลดจำนวนโมลขณะเกิดปฏิกิริยาเพื่อจะทำให้ค่าการเปลี่ยนสมดุล จึงส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สลดลง (ภัทรพรพรณ ประศาสน์สารกิจ, 2545)

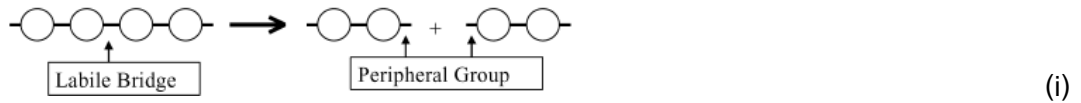


เมื่อพิจารณาผลของความดัน ต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 แสดงดังรูปที่ 4.14 ที่ภาวะดำเนินการเดียวกัน เมื่อเพิ่มความดันจาก 1 เป็น 3 บาร์ พบว่าเมื่อความดันเพิ่ม ทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อยแต่เมื่อพิจารณาในส่วนของชาร์เมื่อเพิ่มความดันจาก 1 บาร์ เป็น 3 บาร์ พบว่าชาร์มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นและคงที่ เมื่อความดันมากกว่า 3 บาร์ ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากความดันทำให้เกิดปฏิกิริยาการรวมตัว (Recombination) ของผลิตภัณฑ์ทั้งสามให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ชาร์เพิ่มขึ้น (Okumura et al., 2002) และเมื่อพิจารณาผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนโดยไม่ใช้ตัวเร่ง และยังคงที่เมื่อความดันสูงมากกว่า 3 บาร์พร้อมทั้งมีการปล่อยแก๊สออกมาระหว่างเกิดปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.15 ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สในช่วง ความดัน 1 ถึง 3 บาร์ มีผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น

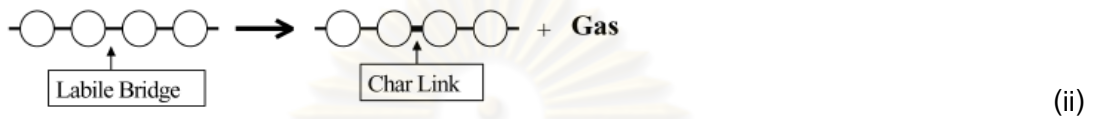
จากข้อมูลและสมมุติฐานเบื้องต้นในกระบวนการไพโรไลซิสของถ่านหินโดยใช้แบบจำลองของ FLASHCHAIN (Okumura et al., 2002) เมื่อความดันเพิ่มทำให้ผลิตภัณฑ์ชาร์เพิ่มขึ้นสามารถอธิบายได้ดังนี้ สมการการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัว (Recombination) จะประกอบด้วยสายโซ่หลักๆ 4 ชนิด ได้แก่ Labile bridges, Peripheral groups, Char link, และ Recombination เริ่มจากการแตกสายโซ่ของ Labile bridges เป็น Peripheral groups แสดงดังสมการ (i) พร้อมทั้งจะเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นของสายโซ่ของ Labile bridges เป็น Char link ระหว่างเกิดปฏิกิริยาก็จะปล่อยแก๊สออกมา แสดงดังสมการ (ii) และ Peripheral groups ที่เกิดจากสมการ (i) บางส่วนจะเกิดการแตกพันธะหลุดไปเป็นแก๊ส และมี Peripheral groups เกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกันเป็น Char link ที่มีพันธะแข็งแรงขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยาก็จะปล่อยแก๊สออกมา แสดงดังสมการ (iii) และ (iiii)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(1) Bridge scission of the segments



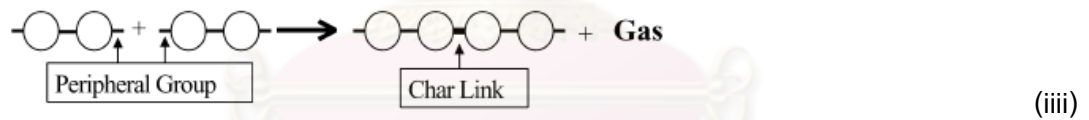
(2) Condensation of bridge (carbonization by the condensation reaction)



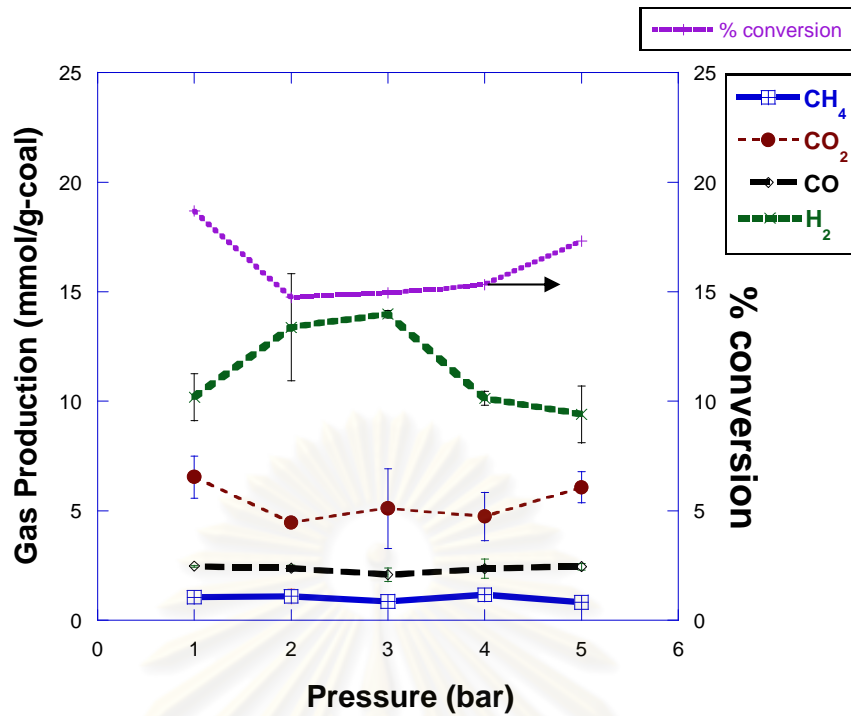
(3) Peripheral group elimination



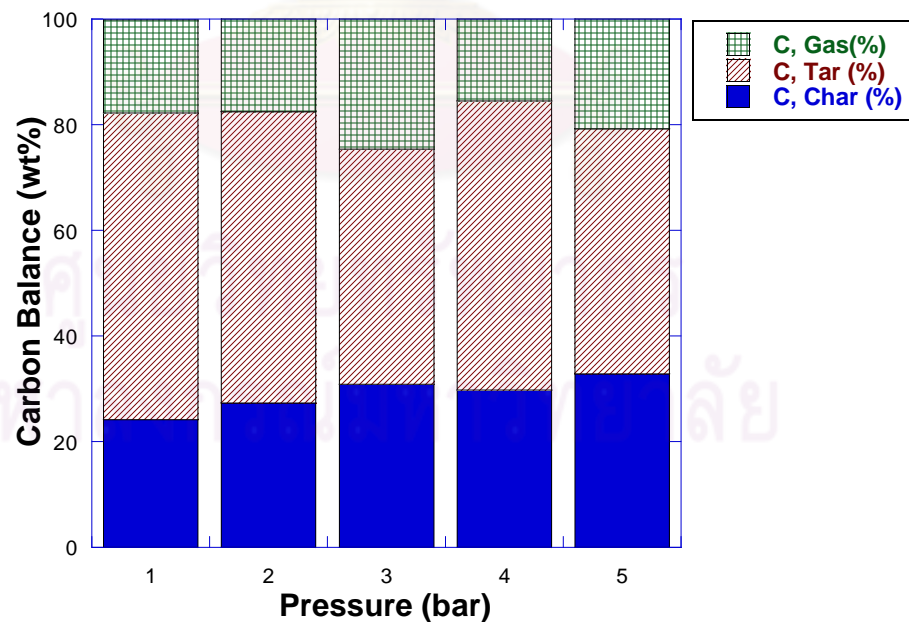
(4) Recombination



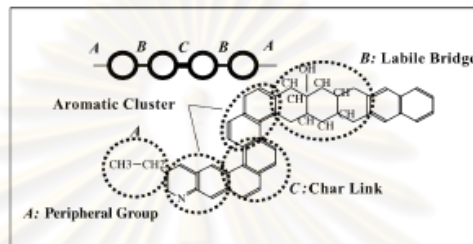
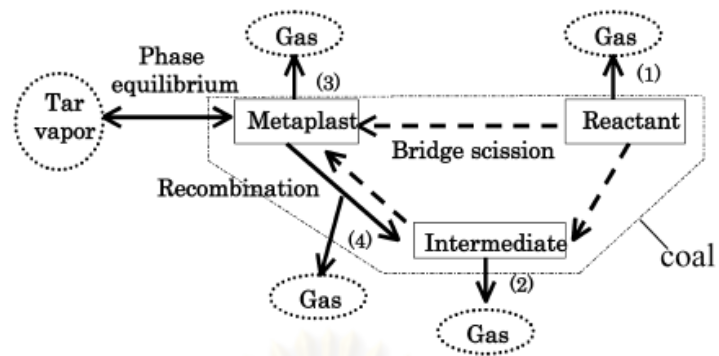
ซึ่งสามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างกลไกการปล่อยแก๊สภายใต้ภาวะความดันสูงของอนุภาคในถ่านหิน ได้แก่ Reactant, Intermediate และ Metaplast ที่จะถูกกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยารวมตัวกัน ซึ่งสัดส่วนการปล่อยแก๊สไนโตรเจนของถ่านหินต่อแก๊สไนโตรเจนของสารระเหยเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น และความดันมีผลต่อไอของทาร์ให้เข้าสู่สมดุล ให้เกิดเป็นชาร์เพิ่มขึ้นพร้อมทั้งปล่อยแก๊สออกมาในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาที่ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น แสดงในรูปที่ 4.15



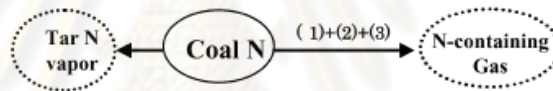
รูปที่ 4.13 ผลของความดันต่อผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที



รูปที่ 4.14 ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที



(a)



(b)

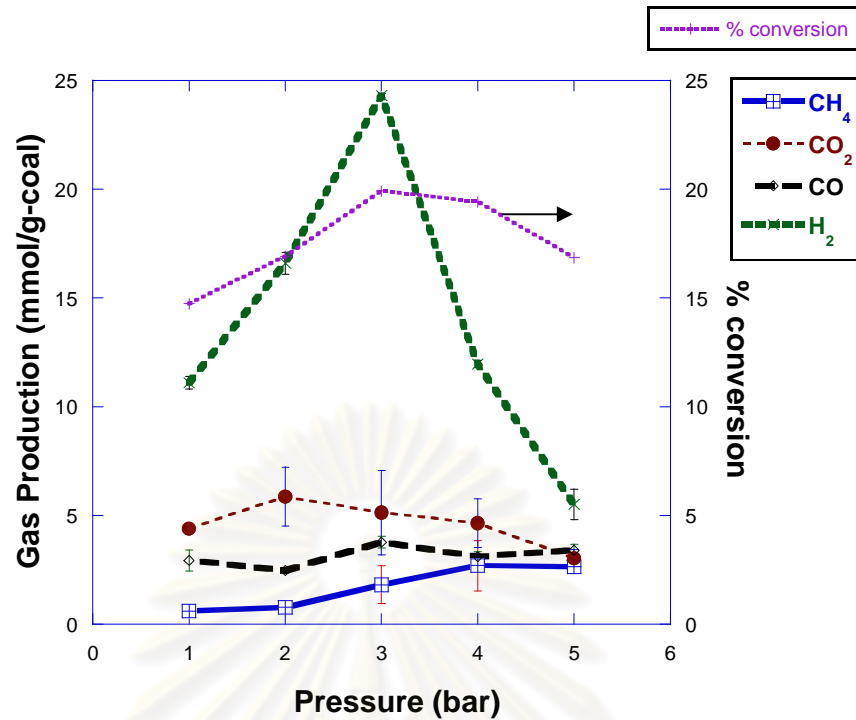
รูปที่ 4.15 กลไกแบบจำลอง FLASHCHAIN ของสารอนุพันธ์ไนโตรเจนในถ่านหิน (a) กลไกการเกิดปฏิกิริยา (b) Devolatilization of the coal-N (Okumura et al., 2002)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

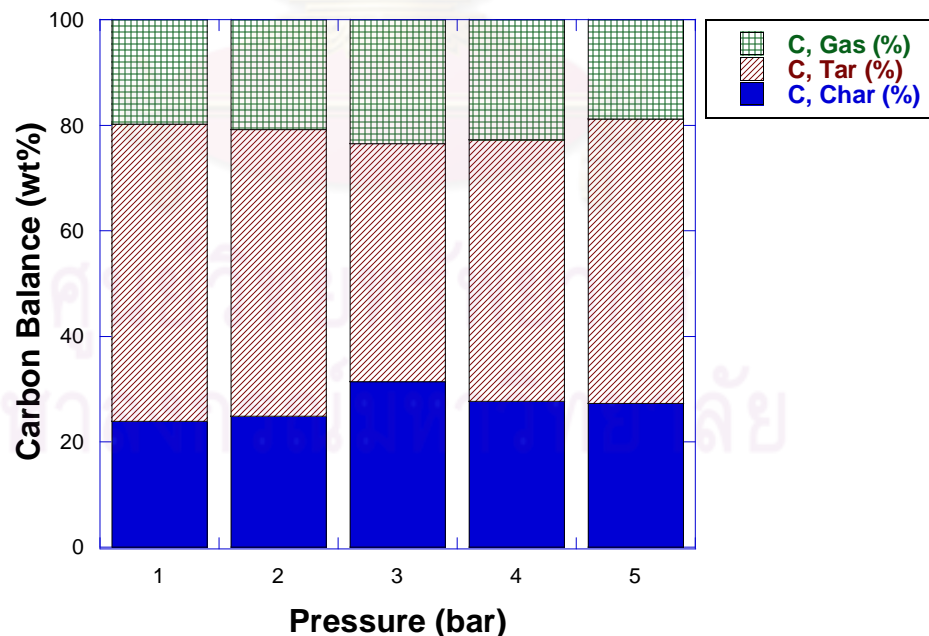
4.3.2 กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลของความดันในช่วง 1- 5 บาร์ต่อผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ควบคุมกับการเพิ่มความดัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.76 โดยปริมาตรและอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที แสดงดังรูปที่ 4.16 พบว่า เมื่อความดันเพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 3 บาร์ แก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด จาก 11.11 มิลลิโมล เป็น 24.31 มิลลิโมล ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และลดลง เนื่องจากเกิดการผันกลับของปฏิกิริยาออกเทอร์แก๊ส ปฏิกิริยาออกเทอร์แก๊สซิฟต์ และ เกิดปฏิกิริยาบาวดาร์ด แสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.1),(4.3) และ (4.13) ส่วนแก๊สมีเทนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเมเทนเนชัน แสดงดังปฏิกิริยาที่ (1.12) คาร์บอนและแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปลี่ยนเป็นแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มความดัน มากกว่า 3 บาร์ พบว่าปริมาณแก๊สโดยรวมลดลง เนื่องจากการเพิ่มความดันทำให้เกิดการผันกลับ ของปฏิกิริยา และจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์กลับไปเป็นสารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊ส โดยรวมลดลง

เมื่อพิจารณาผลของดันต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดัง รูปที่ 4.17 ในกระบวนการแกซิฟเคชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของแก๊ส ไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที ที่ความดัน 1-5 บาร์ พบว่าเมื่อความดันเพิ่ม ทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊ส และชาร์ที่ได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากความดันทำให้เกิดปฏิกิริยาการรวมตัวและปล่อยแก๊สออกมา ระหว่างเกิดปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์ทั้งสามและทำให้ส่วนของไอน้ำมันทาร์เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ ชาร์เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มความดันมากกว่า 3 บาร์ พบว่าทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สและชาร์ลดลง ส่วน น้ำมันทาร์เพิ่มขึ้นเนื่องจากเมื่อเพิ่มความดันทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สเริ่มแตกพอลิเมอร์ (Depolymerization) กลับไปเป็นน้ำมันทาร์และน้ำมันทาร์ไม่เกิดปฏิกิริยาการรวมตัวอีก



รูปที่ 4.16 ผลของความดันต่อผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที



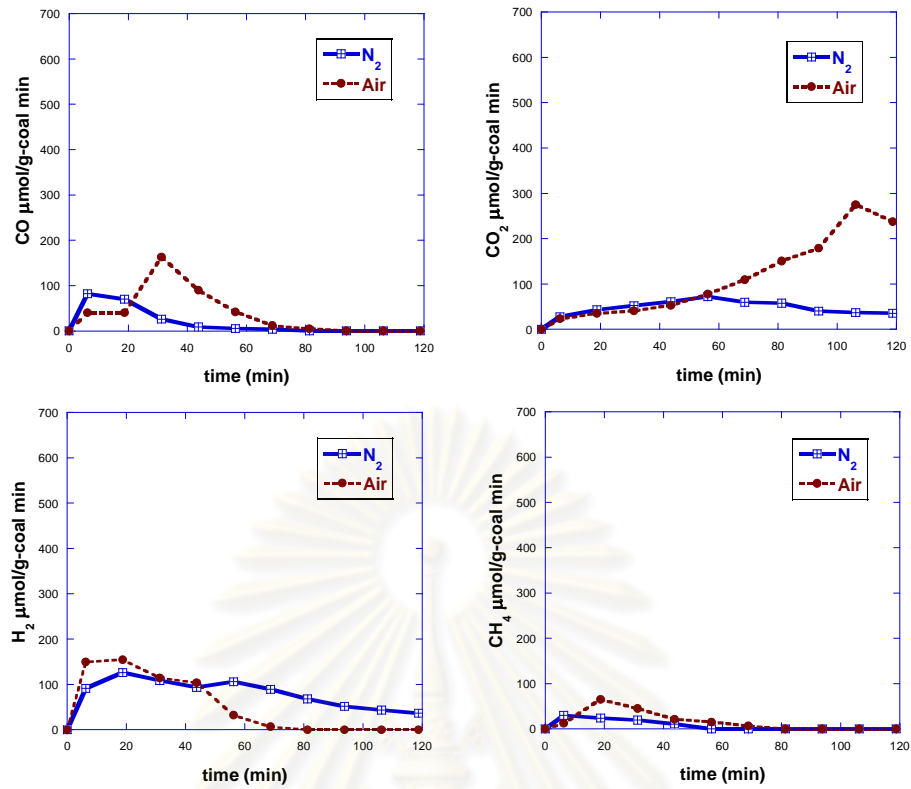
รูปที่ 4.17 ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซิฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่ออนาที



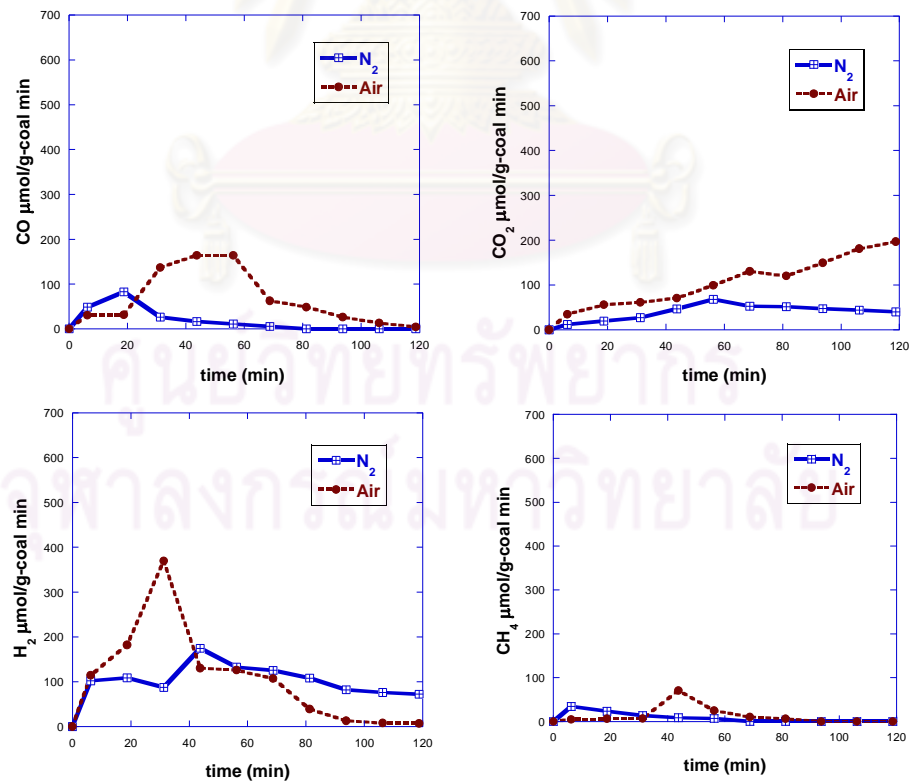
4.3.3 ผลของการใช้แก๊สไนโตรเจนและอากาศเป็นแก๊สตัวพาต่อผลิตภัณฑ์แก๊ส

ผลจากการทดลองที่ผ่านมาจะพบว่าให้คาร์บอนและการเปลี่ยนของคาร์บอนในแก๊สค่อนข้างต่ำ ดังนั้นเราสนใจที่จะศึกษาผลของออกซิเจนเมื่อเติมเข้าไปคาดว่าจะเพิ่มอัตราการเปลี่ยนร้อยละของคาร์บอนไปเป็นแก๊สมากขึ้น จากรูปที่ 4.18 แสดงผลการเปรียบเทียบขององค์ประกอบของแก๊สที่ได้โดยพล็อตในลักษณะของ Time on steam เปรียบเทียบกรณีที่ใช้แก๊สไนโตรเจนและอากาศเป็นแก๊สพา จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้อากาศเป็นแก๊สตัวพาจะได้ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มสูงขึ้น (Franco et al., 2003; Xiao et al., 2007) ทั้งนี้เนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้สมบูรณ์ (Oxidation complete) แสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.14) มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มสูงขึ้นโดยรวมจะไม่ได้เกิดขึ้นในช่วงแรกดังนั้นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ส่วนใหญ่จะเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของออกซิเจนในอากาศกับปริมาณถ่านชาร์ที่เพิ่มขึ้น ส่วนในกรณีของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดในช่วงเวลา 30 นาทีลดต่ำลงเนื่องจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่วงแรกจะถูกปลดปล่อยจากกระบวนการไพโรไลซิส จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) แสดงดังปฏิกิริยาที่ (4.15) ของไฮโดรคาร์บอนรวมถึงถ่านชาร์กับออกซิเจนในอากาศ เมื่อพิจารณาผลของแก๊สไนโตรเจนเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีอากาศปริมาณของไฮโดรเจนลดลงเล็กน้อย แต่เมื่อมีอากาศจะพบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 60 นาทีปริมาณแก๊สลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจน หรือสารตั้งต้นที่จะเกิดเป็นไฮโดรเจนหมดไป ส่วนแก๊สมีเทนมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย

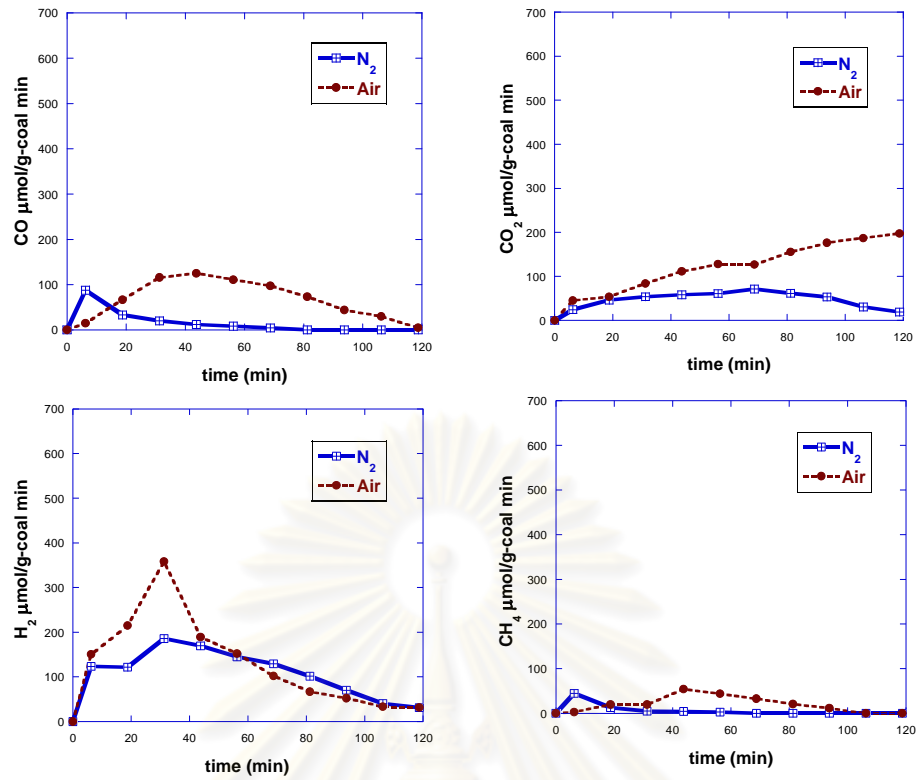
เมื่อพิจารณาถึงผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 2-5 บาร์และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 แสดงดังรูปที่ 4.19-4.22 พบว่าผลที่ได้มีแนวโน้มเดียวกับอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่ความดัน 1 บาร์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังที่กล่าวมาข้างต้น แต่เมื่อพิจารณาผลของอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดัน 4 บาร์และ 5 บาร์ พบว่ามีแนวโน้มลดลง เนื่องจากความดันมีผลต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้ทำให้ออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาน้อยลงหรือเกิดการเผาไหม้ลดลง



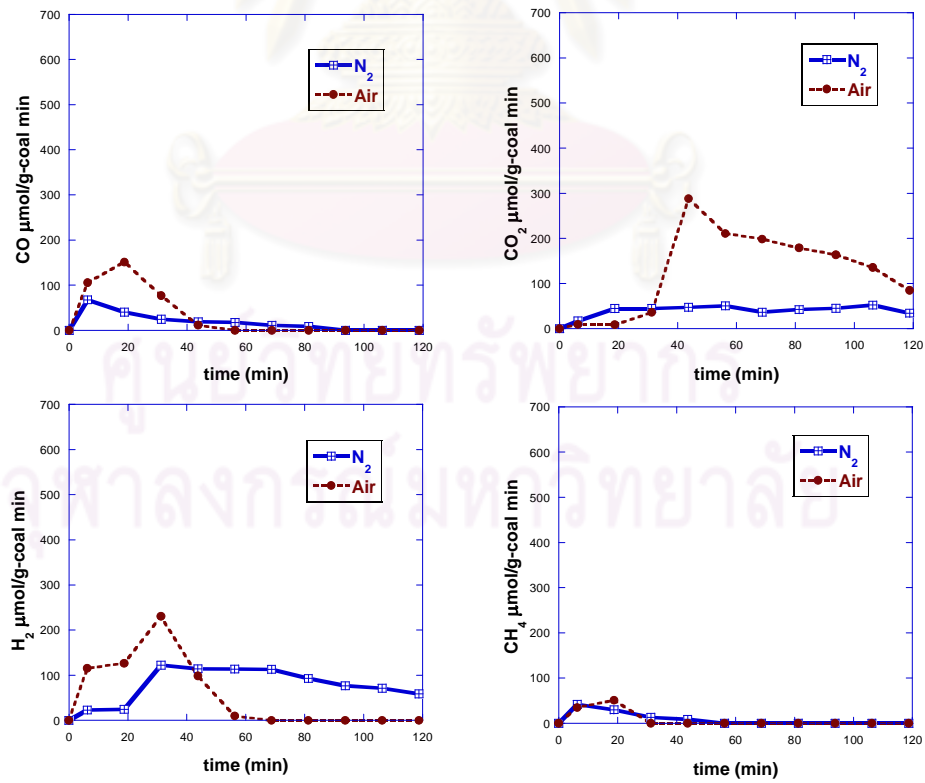
รูปที่ 4.18 ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 1 บาร์ และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3



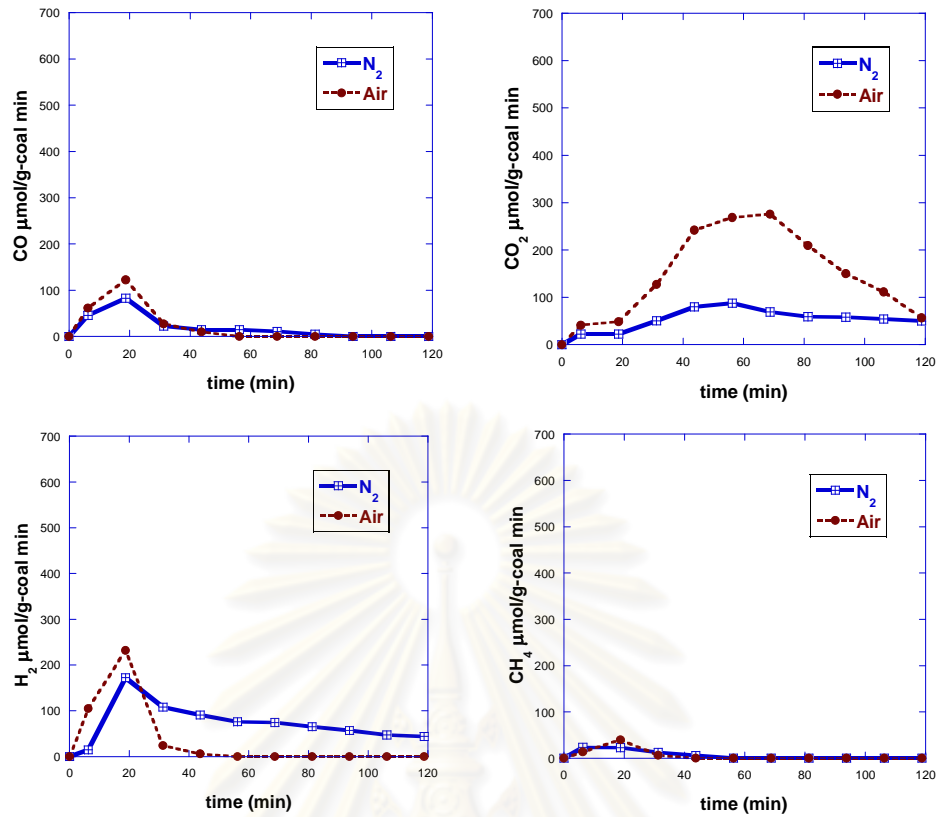
รูปที่ 4.19 ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 2 บาร์ และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3



รูปที่ 4.20 ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 3 บาร์ และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3



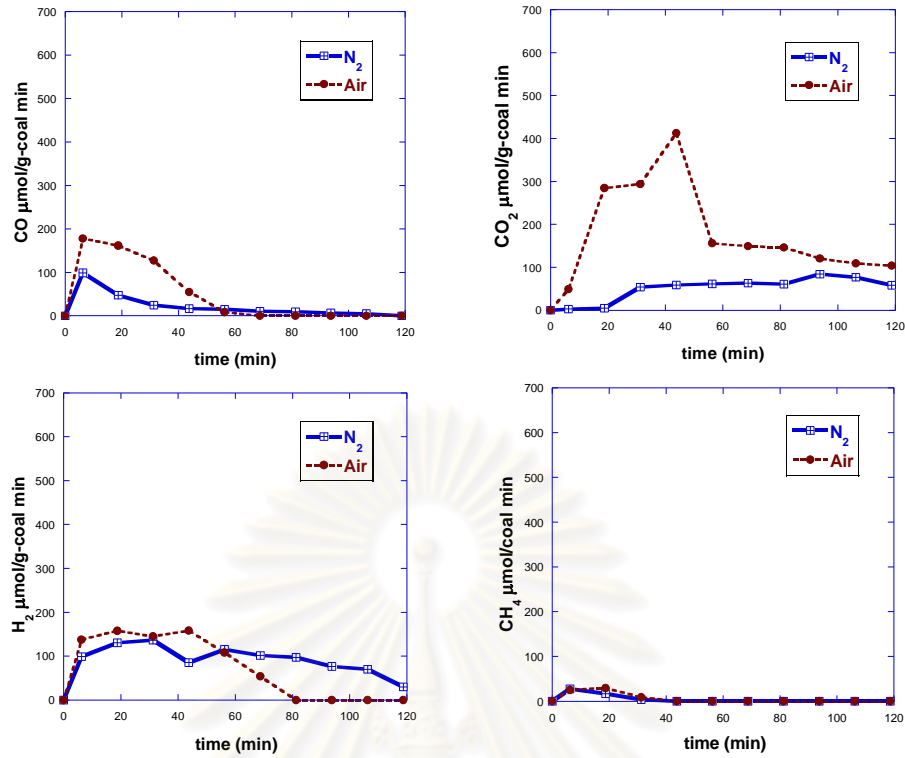
รูปที่ 4.21 ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 4 บาร์ และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3



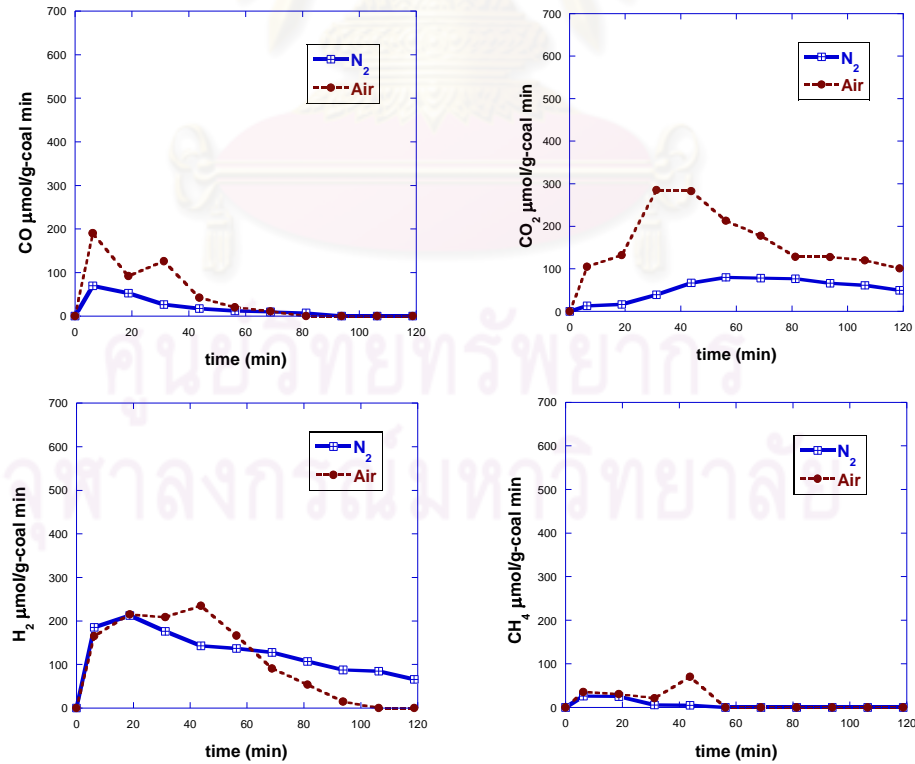
รูปที่ 4.22 ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 5 บาร์ และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃

เมื่อพิจารณาผลการทดลองที่ภาวะเดียวกันในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃ จากรูปที่ 4.23 พบว่าผลของออกซิเจนโดยรวมยังให้ผลที่เหมือนเดิม คือแก๊สไฮโดรเจนมีปริมาณต่ำลงและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มสูงขึ้นโดยรวม แต่ถ้าดูในรายละเอียดจะเห็นได้ว่าจะมีความแตกต่างในการเกิดขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งจะเกิดในช่วงแรกคาดว่า Fe₂O₃ ช่วยเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนในช่วงไพโรไลซิสและช่วยเร่งปฏิกิริยา ออกซิเดชันของถ่านซาร์ให้เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น

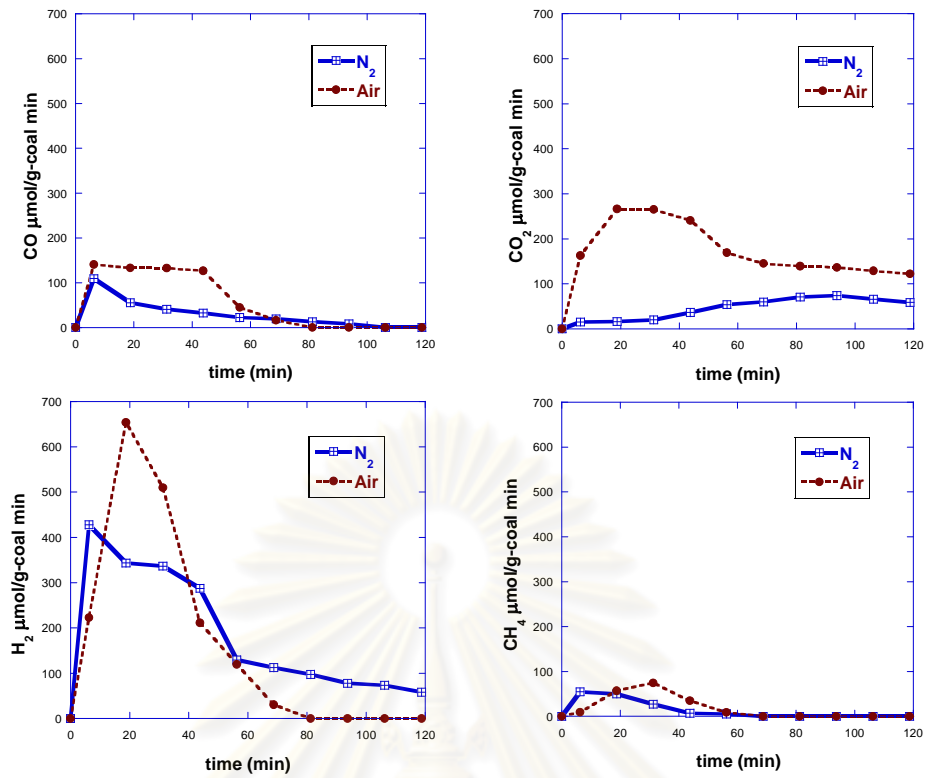
เมื่อพิจารณาถึงผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 2-5 บาร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃ แสดงดังรูปที่ 4.24-4.27 พบว่าผลที่ได้มีแนวโน้มเดียวกับอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่ความดัน 1 บาร์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังที่กล่าวมาข้างต้น



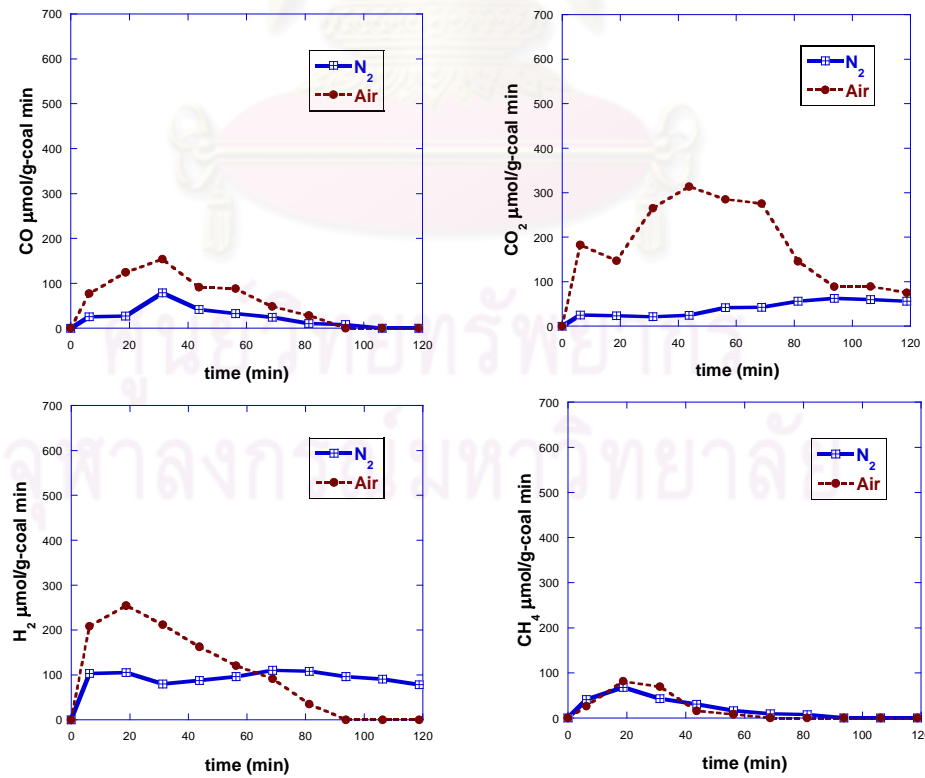
รูปที่ 4.23 ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 1 บาร์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3



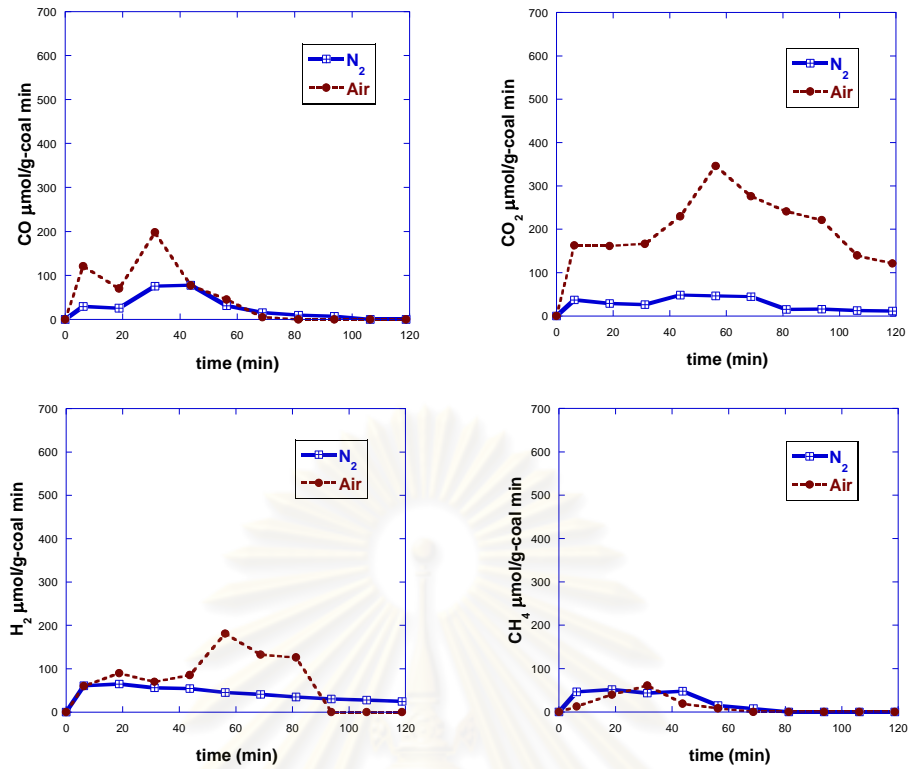
รูปที่ 4.24 ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 2 บาร์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3



รูปที่ 4.25 ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 3 บาร์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3



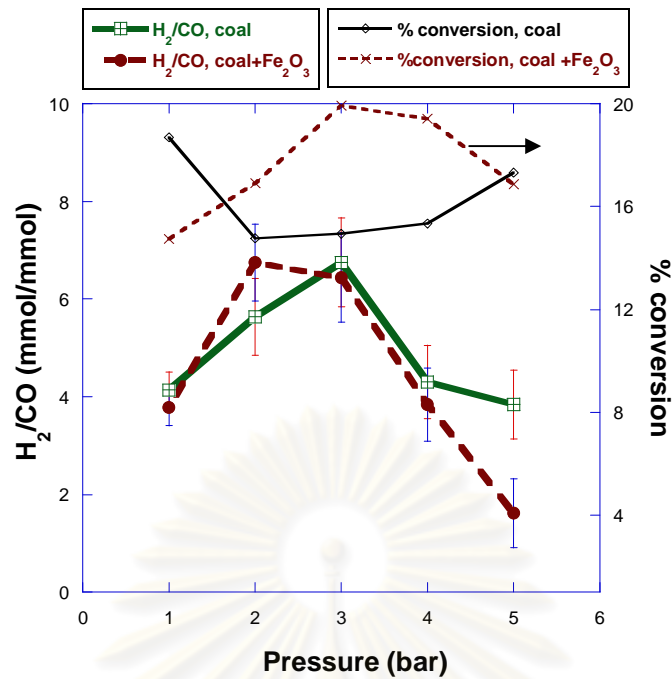
รูปที่ 4.26 ผลของแก๊สตัวพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 4 บาร์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3



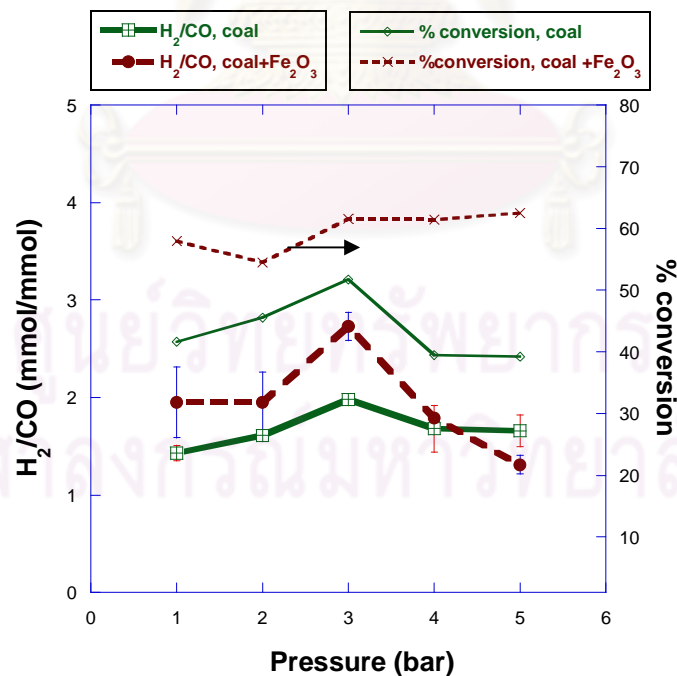
รูปที่ 4.27 ผลของแก๊สดั่วพาต่ออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สที่เวลาต่างๆ ที่ความดัน 5 บาร์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3

4.3.5 ผลของความดันต่ออัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

ผลของการเปรียบเทียบอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 1 ถึง 5 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สดั่วพา 80 มิลลิลิตรต่อนาที เปรียบเทียบผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 กรณีที่ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สดั่วพา ส่งผลให้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ลดลงจาก 3.84 เป็น 1.62 ที่ความดัน 5 บาร์ แสดงดังรูปที่ 4.28 โดยให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 16.56 เป็นร้อยละ 17.32 เมื่อเพิ่มความดันจาก 1 บาร์ เป็น 3 บาร์ และเมื่อเปลี่ยนแก๊สดั่วพาเป็นอากาศพบว่าอัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงจาก 1.66 เป็น 1.44 และให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเพิ่มขึ้นจาก 30.23 เป็น 62.45 ที่ภาวะดำเนินการเดียวกันกับแก๊สไนโตรเจน แสดงดังรูปที่ 4.29 สำหรับอัตราของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ลดลงเนื่องจากผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลของความดันที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.2 และ 4.3



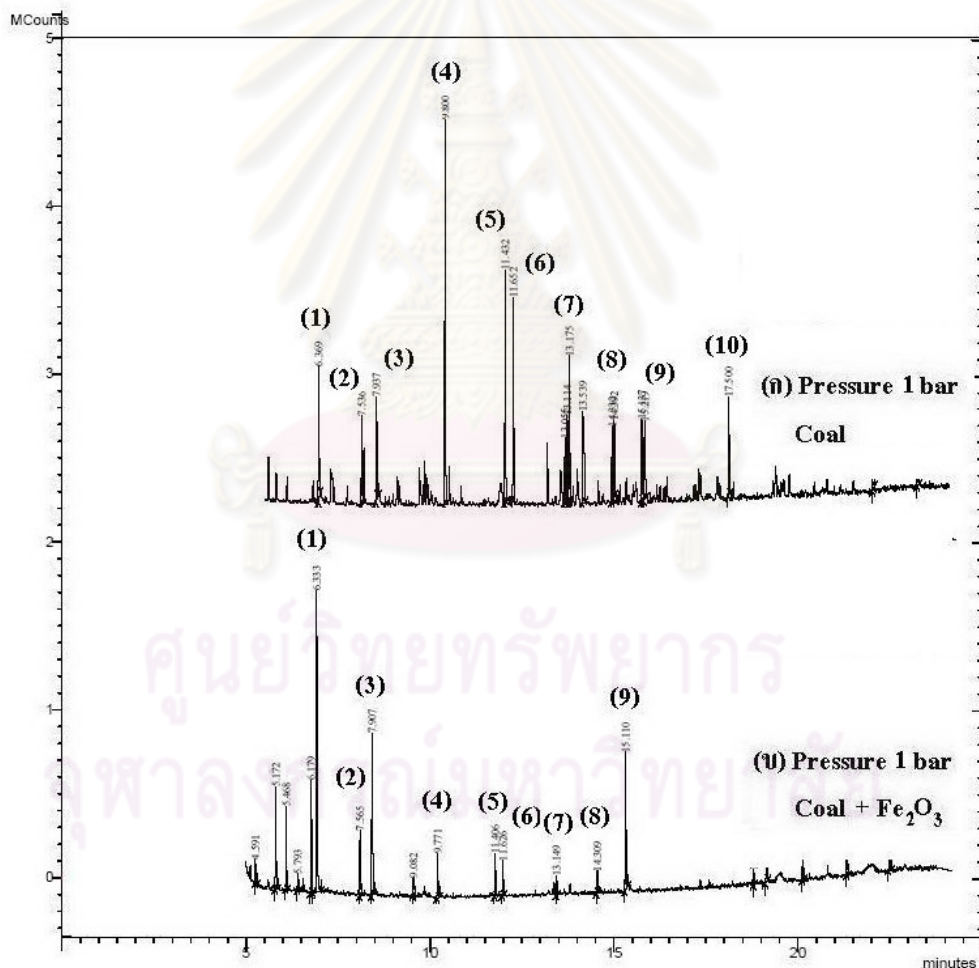
รูปที่ 4.28 ผลของความดันต่ออัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 5 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที



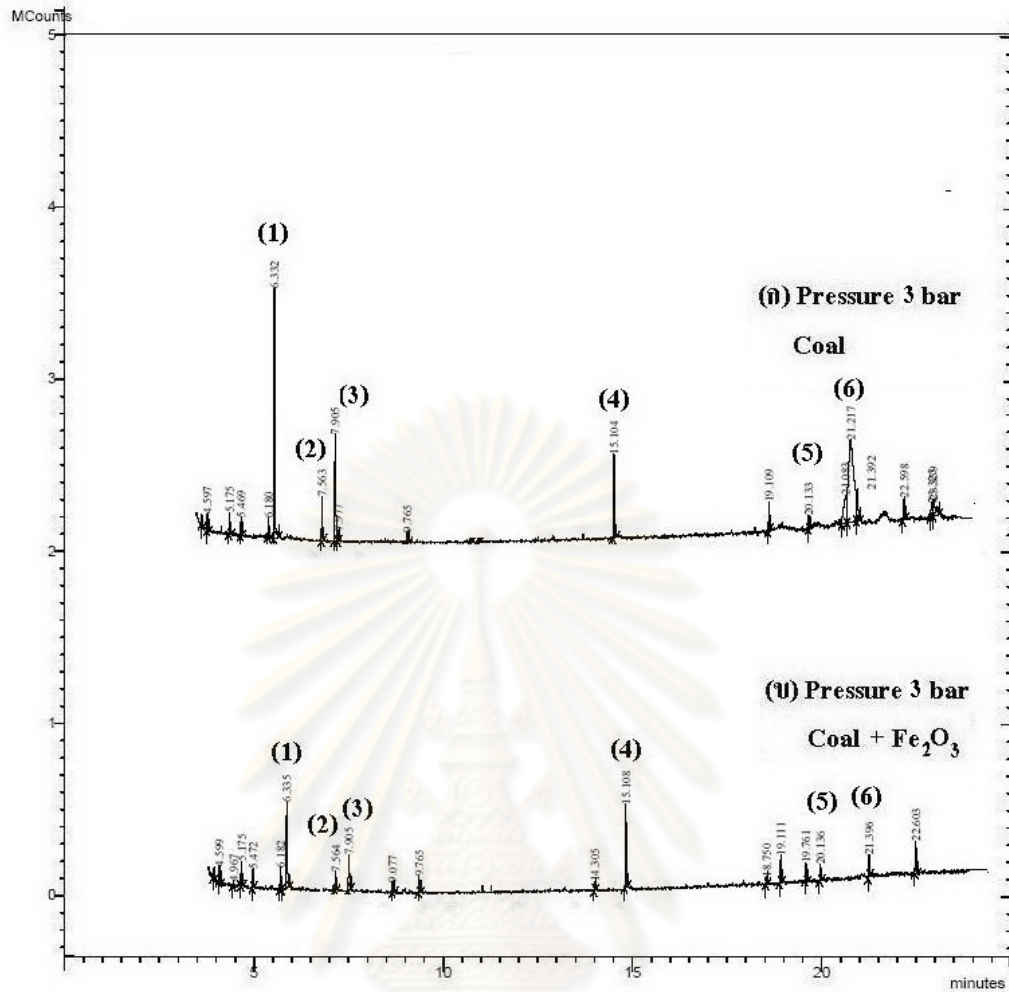
รูปที่ 4.29 ผลของความดันต่ออัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความดัน 5 บาร์ ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร และอัตราการไหลของอากาศ 80 มิลลิลิตรต่อนาที

4.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวด้วย GC-MS

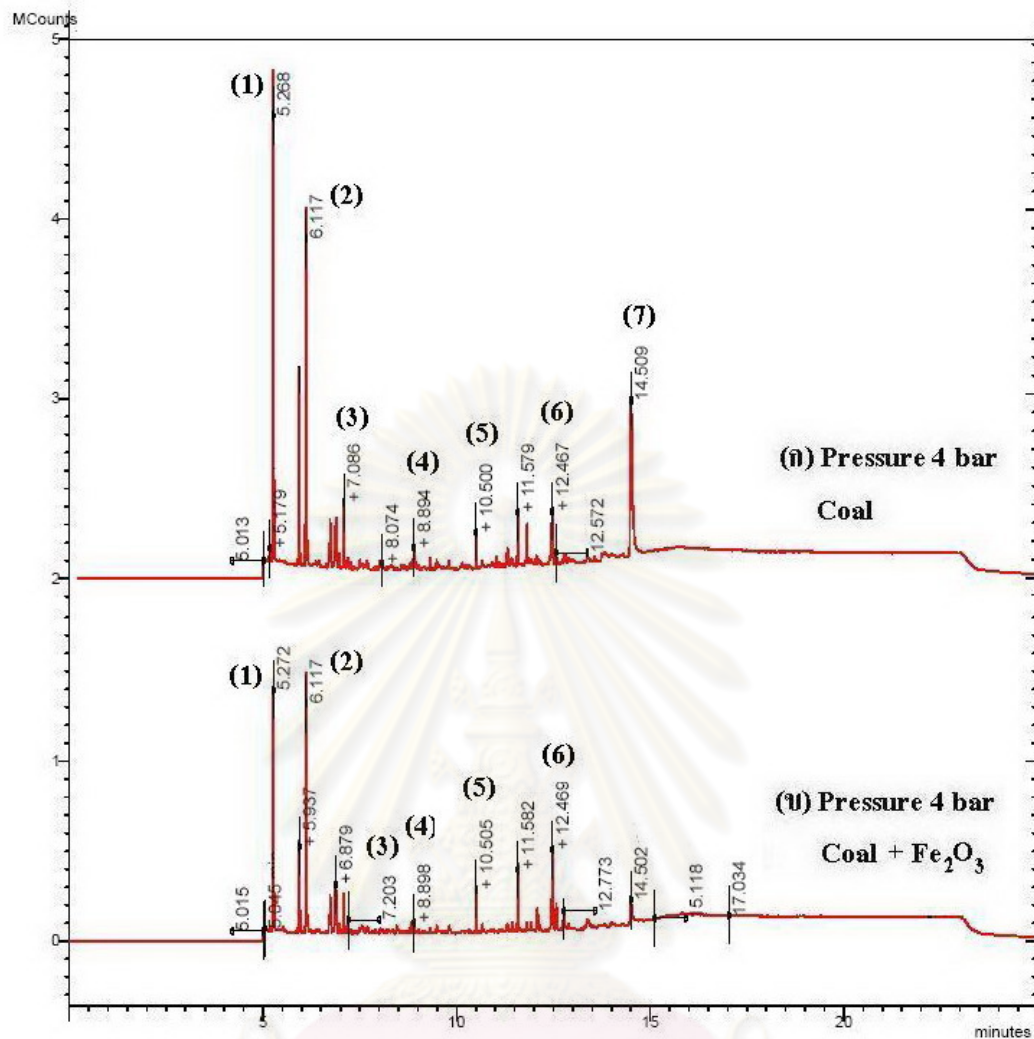
นอกจากนี้เรายังศึกษาเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อองค์ประกอบของสารในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เก็บได้จากการทดลองโดยใช้ ตัวทำละลายเฮกเซน ผสมในอัตราส่วน 50:50 โดยปริมาตร แสดงดังรูปที่ 4.30-4.33 เป็นผลเปรียบเทียบระหว่างมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะความดัน 3 บาร์พบว่ามีการแตกตัวของสารระเหยจากสารประกอบแอโรแมติกที่มีวงเบนซินจำนวนมาก จำนวนหลายวงที่เกิดการรวมตัวกันกลายเป็นสารประกอบที่มีมวลโมเลกุลเล็กลง ซึ่งผลที่ภาวะความดัน 1 บาร์ให้ผลลักษณะคล้ายคลึงกับผลการเปรียบเทียบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ความดัน 2 - 4 บาร์



รูปที่ 4.30 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันทาร์ด้วยเครื่อง GC-MS (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ที่ ความดัน 1 บาร์

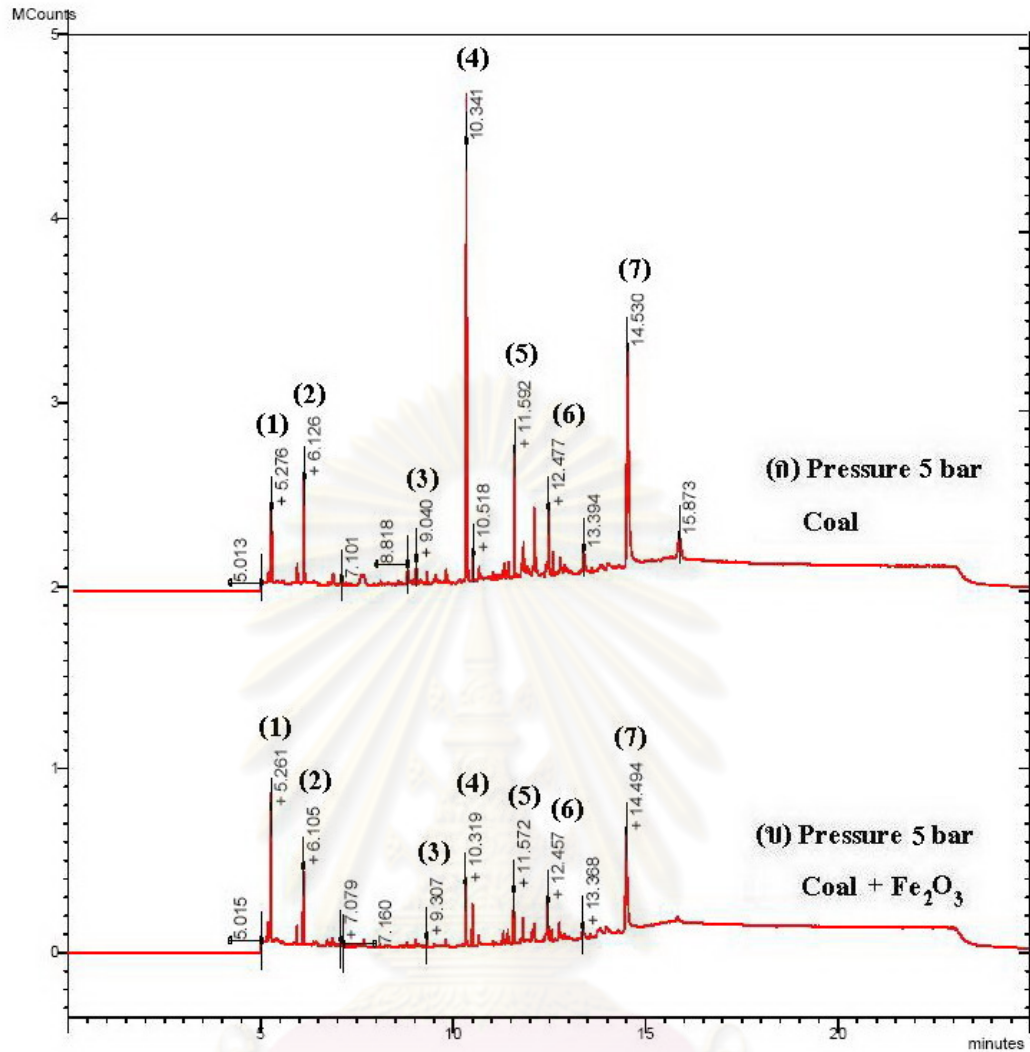


รูปที่ 4.32 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันทาร์ด้วยเครื่อง GC-MS (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃ (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe₂O₃ ที่ ความดัน 3 บาร์



รูปที่ 4.33 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันหัตถ์ด้วยเครื่อง GC-MS (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ที่ ความดัน 4 บาร์

แต่อย่างไรก็ตามที่ความดัน 5 บาร์ แสดงรูปที่ 4.34 พบว่าสารประกอบที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ภาวะความดันนี้ จะพบผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เป็นสายโซ่แบริฟาติกมากกว่าที่ภาวะความดันอื่นๆ ซึ่งทั้งนี้เนื่องมาจากที่ความดัน 5 บาร์ จะเกิดการรวมตัวลดลงและเกิดการแตกพอลิเมอร์ (Depolymerization) ของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เป็นวงแบริมาติกกลายเป็นสายโซ่แบริฟาติกมากขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 อาจจะไม่มีประสิทธิภาพในการแตกตัวของสายโซ่แบริฟาติก ที่ความดันดังกล่าว



รูปที่ 4.34 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันทาร์ด้วยเครื่อง GC-MS (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ที่ ความดัน 5 บาร์

โดยองค์ประกอบในของน้ำมันทาร์ที่ความดันต่างๆ แสดงรายละเอียด ดังตารางที่ 4.3 และ 4.4 และโครงสร้างขององค์ประกอบในน้ำมันทาร์เปรียบเทียบระหว่างกรณีที่ใช้และกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ ๑1 - ๑5

ตารางที่ 4.3 แสดงองค์ประกอบของน้ำมันทาร์ที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตำแหน่งที่	ความดันที่ 1 บาร์	ความดันที่ 2 บาร์	ความดันที่ 3 บาร์	ความดันที่ 4 บาร์	ความดันที่ 5 บาร์
	ชนิดขององค์ประกอบ	ชนิดขององค์ประกอบ	ชนิดขององค์ประกอบ	ชนิดขององค์ประกอบ	ชนิดขององค์ประกอบ
1	Phenol	Phenol	Phenol	Phenol	Phenol
2	Indene	Phenol,2,4-methyl-	Phenol,2-methyl-	Phenol,2,4-methyl-	Phenol,4-methyl-
3	Phenol,4-methyl-	4-quinolinol	Phenol,3-methyl-	4-quinolinol	1,Hexadecanol
4	Naphthalene	Tridecanoic acid	Diethyl Phthalate	Tridecanoic acid	2-Propenole acid pentadecyl ester
5	Naphthalene,2-dimethyl-	1,2 Benzenedicarboxylic acid	Pentacene	9,Octadecenoic acid,methyl ester	1,2 Benzenedicarboxylic acid
6	Naphthalene,1,2-dimethyl-	9,Octadecenoic acid,methyl ester	Benzo [ghi] perylene	Bis (2-ethylhexyl) phthalate	-
7	Naphthalene,1,3-dimethyl-	Bis (2-ethylhexyl) phthalate	Dibenzo [def,mno] chrysene	-	-
8	Dibenzofuran	-	-	-	-
9	Fluorene	-	-	-	-
10	Phenanthalene	-	-	-	-

ตารางที่ 4.4 แสดงองค์ประกอบของน้ำมันทาร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตำแหน่งที่	ความดันที่ 1 บาร์	ความดันที่ 2 บาร์	ความดันที่ 3 บาร์	ความดันที่ 4 บาร์	ความดันที่ 5 บาร์
	ชนิดขององค์ประกอบ	ชนิดขององค์ประกอบ	ชนิดขององค์ประกอบ	ชนิดขององค์ประกอบ	ชนิดขององค์ประกอบ
1	Phenol	Phenol	Phenol	Phenol	Phenol
2	Phenol,2-methyl-	Phenol,4methyl-	Phenol,2-methyl-	Phenol,4-methyl-	Phenol,2-methyl-
3	Phenol,3methyl-	Benzoic acid	Phenol,3methyl-	Benzoic acid	1,Hexadecanol
4	Phenol,3,4methyl-	Methyl tetradecanoate	Diethyl Phthalate	Methyl tetradecanoate	8-Methyl-9 tetradecanoic acid
5	Naphthalene	Methyl 14-methylpentadecanoate	Phenol,3,4methyl-	9,Octadecenoic acid,methyl ester	1,2 Benzenedicarboxylic acid
6	Naphthalene,2-dimethyl-	9,Octadecenoic acid,methyl ester	Benzoic acid	1,2 Benzenedicarboxylic acid	-
7	Naphthalene,3-dimethyl-	Bis (2-ethylhexyl) phthalate	Benzoic acid	-	-
8	Dodecanoic acid, methyl ether	-	-	-	-
9	Diethyl Phthalate	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-

จากผลที่ได้ดังกล่าวพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ควบคู่กับการเพิ่มความดันจาก 1 เป็น 3 บาร์ สามารถแตกตัวสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ และวงแอะโรแมติก แตกตัวเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง

แต่เมื่อเพิ่มความดันมากกว่า 3 บาร์พบว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันทาร์มีโมเลกุลใหญ่และเป็นสายโซ่ยาว ถึงแม้จะมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ช่วยในการแตกสลายน้ำมันทาร์ แต่สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสารแอะโรแมติกที่อยู่ในน้ำมันทาร์ก็ไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากการเพิ่มความดันทำให้ไอของน้ำมันทาร์เข้าสู่สมดุลผันกลับไปเป็นชาร์เพิ่มมากขึ้น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและวงแอะโรแมติกไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่ความดันสูงจากแก๊สพีเคชั้นของถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กด้วยไอน้ำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งได้ข้อสรุปดังนี้

5.1.1 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไอน้ำ ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น รวมทั้งร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น

5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กออกไซด์สามารถเร่งปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์และเร่งการแตกตัวทาร์ได้

5.1.3 เมื่อเพิ่มความดันจาก 1 บาร์ เป็น 3 บาร์ ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเพิ่มขึ้น แต่เมื่อความดันมากกว่า 3 บาร์ทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สโดยรวมลดลง

5.1.4 เมื่อมรอากาศหรือออกซิเจนเข้าร่วมทำปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของคาร์บอนเพิ่มขึ้น

5.1.5 เหล็กออกไซด์สนับสนุนการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ปรับปรุงกระบวนการ โดยนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองไปประยุกต์ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบอื่นๆ เช่น ฟลูอิดไคต์เบดและฟลูอิดไคต์เบดแบบหมุนเวียน เป็นต้น
2. เนื่องจากมีข้อจำกัดทางด้านความดันของเครื่องมือที่มีอยู่ จึงไม่สามารถทำการทดลองมากกว่าความดัน 5 บาร์ อย่างไรก็ตามการศึกษาที่ความดันสูงขึ้นก็สมควรที่จะเป็นข้อมูล

ที่มีประโยชน์ในการพัฒนากระบวนการในภาวะความดันสูงต่อไป ในการศึกษาต้องทำการเพิ่มอุปกรณ์ควบคุมความดันของระบบเพื่อความปลอดภัยในการทดลอง

3. ทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นที่ใช้ในกระบวนการฟิชเชอร์โทรป เช่น โคบอลต์ รูเทเนียม นิกเกิล เพื่อเปรียบเทียบถึงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดแก๊สพีเคชัน

4. เปลี่ยนชนิดของถ่านหิน เพื่อเปรียบเทียบผลของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากแก๊สพีเคชัน เพื่อเป็นข้อมูลในการออกแบบกระบวนการให้เหมาะสมกับชนิดของถ่านหิน



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย การสำรวจถ่านหินในประเทศไทย [ออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://egat.co.th>. [2550, พฤษภาคม 22]
- กัญญา บุญเกียรติ. การคำนวณขั้นต้นในวิชาวิศวกรรมเคมี. พิมพ์ครั้งที่ 6. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2531. 568 หน้า.
- กัญญา บุญเกียรติ. เชื้อเพลิงและการเผาไหม้. สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2544, พิมพ์ครั้งที่ 6. 368 หน้า.
- กลุ่มงานศักยภาพเชื้อเพลิงธรรมชาติ สำนักจัดการเชื้อเพลิงธรรมชาติ กรมเชื้อเพลิงธรรมชาติ, 2546.
- กลุ่มส่งเสริมและพัฒนาธุรกิจสำนักอุตสาหกรรมพื้นฐาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่ ฉบับที่ สอพ 2/2546.
- โครงการเครือข่ายสารสนเทศด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมของประเทศไทย. เชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.ist.cmu.ac.th>. [2551, สิงหาคม 1].
- จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.
- พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน. ถ่านหินลิกไนต์. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. กระทรวงพลังงาน, 2546.
- พัฒนาและส่งเสริมพลังงาน. สิ่งเจือปนในแก๊สปัญหาและกระบวนการทำแก๊สให้สะอาด. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. กระทรวงพลังงาน, 2549.
- ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ. เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
- วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. ปฏิกิริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2547.
- วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- สำนักงานคณะกรรมการนโยบายพลังงานแห่งชาติ. วารสารนโยบายพลังงาน 48 (เมษายน-มิถุนายน, 2543.)
- สถาบันถ่านหิน. โครงสร้างถ่านหินลิกไนต์ [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.lignin.info>. [2551, สิงหาคม 13].

สถาบันถ่านหิน. โครงสร้างถ่านหินบิทูมินัส [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.bituminous.info>. [2551, สิงหาคม 13].

เอเชีย กรีน เอนเนอจี้ แนวทางในการเลือก Boiler ที่ใช้เชื้อเพลิงแข็ง, แก๊สธรรมชาติ เมื่อเทียบกับ น้ำมันเตา [ออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://www.agecoal.com>. [2551, มิถุนายน 20].

ภาษาอังกฤษ

Anderson, R.B., The fischer – Tropsch synthesis, Academic Press, INC., London, 1984.

Azhar, M., Tsuda, H., Wu, S., and Sasaoka, E. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts. Fuel 87 (2008) : 451-459.

Bunt, J.R., and Waanders, F.B. An understanding of the behavior of a number of element phases impacting on a commercial-scale Sasol-Lurgi FBDB gasifier. Fuel 87 (2007) :2849-2855.

Dominguez, A., Blanco, C., Santamaria, R., Granda, M., Blanco, G., and Menendez, R. Monitoring coal-tar pitch composition changes during air-blowing by gas chromatography. Journal of chromatography A 1026 (2004) : 231-238.

Donald, L.K. Renewable Energy Fuel and Chemicals. London : Academic Press, 1988.

Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. Fuel 82 (2003): 835-842.

Galvita, V., Messerle, V.E., and Ustimenko, A.B. Hydrogen production by coal plasma gasification for fuel cell technology. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) : 3899-3906.

Gonzalez, J.F., Roman, S., Bragado, D., Calderon, M. Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production. Fuel processing technology 89 (2008) : 764-772.

Kimura, T., Miyazawa, T., Nishikawa, J., Kado, S., Okumura, K., Miyao, T., Naito, S., Kunimori, K., and Tomoshige, K. Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass. Applied Catalysis B: Environmental 68 (2006) : 160-170.

Kumabe, K., Hanaoka, T., Fujimoto, S., Minowa, T., Sakanishi K. Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam. Fuel 86 (2007): 684-689.

- Lin, S., Harada, M., Suzuki, Y., Hatano, H. Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification. Fuel 81 (2002) :2079-2085.
- Mahishi, M.R., and Goswami, D.Y. Thermodynamic optimization of biomass gasifier for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) : 3831-3840.
- Meyers, R.A., Coal Handbook, 1st Ed. New York, M. Dekker , 1981.
- Misirlioglu, Z., Canel, M., and Sinag, A. Hydrogasification of chars under high pressure. Energy Conversion and Management 48 (2007) : 52-58.
- Okumura, Y., Sugiyama, Y., and Okazaki, K. Evolution prediction of coal-nitrogen in high pressure pyrolysis processes. Fuel 81 (2002) : 2317-2324.
- Olofsson I., Nordin A. and Soderlind U. Initial review and evaluation of process technologies and systems suitable for cost-efficient medium-scale gasification for biomass to liquids fuels. ETPC Report, 2005.
- Probstein, R.F. and Hicks, R.E. Synthetic Fuels, Singapore : McGraw-Hill Book, 1982.
- Qin, Y.H., Huang, H.F., Wu, Z., Feng, J., Li, W., and Xie, K.C. Characterization of tar from sawdust gasified in the pressurized fluidized bed. Biomass and Bioenergy 31 (2007) : 243-249.
- Rojey, A., Jeffret, C., Cornot, S., Durand, B., Jullian, S., and Valais, M. Natural Gas Production Processing Transport, New York, 1997.
- Schlosburg, R.H., Chemistry of Coal Conversion, New York : Plenum Press, 1985.
- Sharma, A., Takanohashi, T., Morishita, K., Takarada, T., and Saito, L. Low temperature catalytic steam gasification of HyperCoal to produce H₂ and synthesis gas. Fuel 87 (2008) : 491-497.
- Skoulou, V., Zabaniotou, A., and Stavropoulos, G. Syngas production from olive tree cutting and olive kernels in a downdraft fixed-bed gasifier. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) :1185-1194.
- Smith, J.M., and Van Ness, H.C. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, McGraw-Hill, 1987.
- Sorensen, B. Hydrogen and Fuel cell Emerging technologies and applications, Elsevier , 2005.

Speight, J.G. The Chemistry and Technology of coal, 2nd Ed., New York : Revised and Expanded, 1994.

Xiao, R., zhang, M., Jin, B., Xiaong, Y., Zhou, H., Duan, Y., Zhong, Z., Chen, X., Shen, L., and Huang, Y. Air blown partial gasification of coal in a pilot plant pressurized spout-fluid bed reactor. Fuel 86 (2007) 1631-1640.

Yang, Y., Xiang, H.W., Tain, L., Wang, H., Zhang, C.H., Tao, Z.C., Xu, Y.Y., Zhong, B., and Li, L. Structure and Fischer-Tropsh performance of iron-manganese catalyst incorporated with SiO₂. Applied Catalysis A : General 284 (2005) :105-122.

Yu, J., Tain, F.J., Chow, M.C., McKenzie, L.J., and Li C.Z. Effect of iron on the gasification of Victorian brown coal with steam : enhancement of hydrogen production. Fuel (2006) : 127-133.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

วิธีวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของถ่านหิน

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis): ASTM D3172

1.1 ความชื้น (Moisture): ASTM D3173

วิธีการทดลอง

- 1) อบถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบ (Drying oven) 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเข้าเดสิเคเตอร์ (Desiccator) ที่งั้วประมาณ 15 นาที นำไปชั่งแล้วบันทึกน้ำหนัก
- 2) ชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม ลงในถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่ทราบน้ำหนักแล้ว บันทึกน้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน
- 3) นำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 104-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง หรือจนน้ำหนักตัวอย่างคงที่
- 4) นำถาดอลูมิเนียมออกมาที่งั้วให้เย็นลง แล้วนำเข้าเดสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที แล้วชั่งถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาที่มีตัวอย่างอบแล้วอยู่ภายในบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$M = 100(W_1 - W_2) / W$$

- เมื่อ M = ร้อยละของความชื้น
- W_1 = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นก่อนอบ(กรัม)
- W_2 = น้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝารวมกับน้ำหนักตัวอย่างเริ่มต้นหลังอบ(กรัม)
- W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.2 เถ้า (Ash): ASTM D3174

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ ซึ่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝาน
- 2) ชั่งน้ำหนักตัวอย่างใส่ครุชชีเบล ประมาณ 1 กรัม
- 3) นำไปเผาบนตะเกียงเบนเซนจนควันระเหยหมด
- 4) ใส่ครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา ประมาณ 2 ชั่วโมงหรือจนน้ำหนักคงที่
- 5) นำครุชชีเบลออกจากเตาเผาวางทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ ซึ่งน้ำหนักพร้อมบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$A = 100(W_3 - W_4) / W$$

- เมื่อ A = ร้อยละของเถ้า
- W_3 = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝานที่มีเถ้า (กรัม)
- W_4 = น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝาน (กรัม)
- W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

1.3 ปริมาณสารระเหย (Volatile Matter): ASTM D3175

วิธีการทดลอง

- 1) เผาครุชชีเบลพร้อมฝานในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที นำออกจากเตาเผา ทำให้เย็นในเดสิเคเตอร์ แล้วชั่งน้ำหนักครุชชีเบลพร้อมฝาน บันทึกผล
- 2) ชั่งตัวอย่างใส่ในครุชชีเบลประมาณ 1 กรัม แล้วปิดฝาให้เรียบร้อย
- 3) นำไปให้ความร้อนโดยอยู่เหนือปากเตาเผา (Tubular Furnace) อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที
- 4) หย่อนครุชชีเบลให้อยู่บริเวณปากเตา ที่อุณหภูมิประมาณ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที

- 5) หย่อนครุฑิเบิลให้อยู่กึ่งกลางเตา อุณหภูมิประมาณ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
- 6) นำครุฑิเบิลออกมาทิ้งไว้ให้เย็น แล้วนำไปใส่ในเดสิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที นำไปชั่งและบันทึกผล

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$V = [100(W_5 - W_6) / W] - M$$

- เมื่อ V = ร้อยละของสารระเหย
- W_5 = น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝาพร้อมกับน้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา (กรัม)
- W_6 = น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝาพร้อมกับน้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)
- W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)
- M = ร้อยละของความชื้น

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = 100 - M - A - V$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

วิธีการวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Agilent 3000A Gas chromatograph (GC) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารผสมที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (Column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับที่เรียกว่าวัฏภาคนิ่ง (Stationary phase) และมีแก๊สตัวพา (Carrier gas) เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ (Mobile phase) เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องวัด (Detector) สัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้รับนั้นจะถูกส่งไปบันทึกเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram) โดยเครื่องบันทึก (Recorder)

โดยแก๊สโครมาโทกราฟีมีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้

1. แก๊สตัวพา (Carrier gas)
2. ตัวควบคุมการไหล (Flow controller)
3. ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่าง (Injector port)
4. คอลัมน์ (Column)
5. ดีเทคเตอร์ (Detector)
6. เครื่องบันทึก (Recorder)

รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

1. แก๊สพา

แก๊สพาเป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่าง ที่ถูกทำให้เป็นไอหรือแก๊สแล้วที่ส่วนที่ฉีดสารตัวอย่างให้เข้าสู่คอลัมน์ต่อไป แก๊สพานี้ต้องมีการควบคุมอัตราการไหล (Flow rate) ให้คงที่เสมอ โดยสามารถเลือกใช้อัตราการไหลให้เหมาะสมได้ตามต้องการ อัตราการไหลของแก๊สพามีส่วนสำคัญต่อการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมให้คงที่

แก๊สพาโดยทั่วไปควรมีคุณสมบัติคือ มีสมบัติเฉื่อย ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีมวลโมเลกุลต่ำและมีการแพร่กระจาย มีความบริสุทธิ์สูงและราคาไม่แพง แก๊สพาที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน แก๊สฮีเลียม และแก๊สไฮโดรเจน

2. คอลัมน์

คอลัมน์เป็นส่วนสำคัญของการแยกสารด้วยเทคนิคทาง GC เมื่อแก๊สหรือไอของสารผสมในสารตัวอย่างผ่านคอลัมน์ สารที่บรรจุในคอลัมน์เปล่านั้นจะทำหน้าที่เป็นตัวแยกแก๊สหรือไอของสารผสมเหล่านั้นออกจากกันเป็นส่วน ๆ ดังนั้นโครมาโทแกรมที่ได้จะดีหรือไม่จึงขึ้นอยู่กับชนิดของคอลัมน์มาก

คอลัมน์ที่ใช้ใน GC แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

- แพก คอลัมน์ (Pack column) ทำด้วยแก้วหรือโลหะ บรรจุด้วยเฟสอยู่กับที่ (Packing material) ที่มี 2 ลักษณะ คือ เป็นผง (Powder) และ เป็นเม็ดเล็กๆ (Granular)
- คาปิลารี คอลัมน์ (Capillary column) เป็นหลอดคาปิลารีที่ทำด้วย (Fused silica) ภายในจะฉาบด้วยเฟสอยู่กับที่ที่เป็นของเหลวมีอยู่หลายชนิด

3. ดีเทคเตอร์

ดีเทคเตอร์คือเครื่องที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกมาจากคอลัมน์หรือไม่ ถ้ามีก็จะสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใดได้ด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจวัดจึงต้องเป็นเครื่องที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถให้สัญญาณกับสารต่าง ๆ ได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และมีหลากหลายชนิด ตามความเหมาะสมของงานก็ได้

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้น ควรจะมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ให้สภาพความไวสูง (High sensitivity)
- มีความเฉพาะต่อการตรวจหาสาร (Selectivity)
- ให้ผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณในช่วงความเข้มข้นที่กว้างพอที่จะวัดได้อย่างถูกต้อง
- มีเสถียรภาพ (Stability) และความเที่ยง (Reproducibility)

ดีเทคเตอร์ที่นิยมใช้มี 2 ชนิดคือ ทอร์มอลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (Thermal Conductivity Detector, TCD) และเฟลมไอออนไนเซชันดีเทคเตอร์ (Flame Ionization Detector, FID) โดยในงานวิจัยนี้ใช้ดีเทคเตอร์แบบ TCD

ดีเทคเตอร์แบบ TCD

วิเคราะห์สารที่ออกมากับแก๊สพา โดยใช้หลักการทำงานดังนี้ แก๊สพาบริสุทธิ์ (Reference gas) กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างอยู่ด้วยจะมีคุณสมบัติในการนำความร้อน (Thermal conductivity) ที่ต่างกัน เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านเข้าไปในเครื่องตรวจวัดและผ่านขดลวด (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่งขดลวดจะเสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในดีเทคเตอร์แล้ว ดีเทคเตอร์ก็จะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

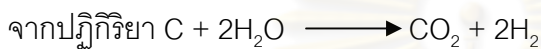
ภาคผนวก ค

การคำนวณ

1. หาอัตราการป้อนไอน้ำ

น้ำหนักถ่านหิน 1 กรัม

ร้อยละคาร์บอนในถ่านหิน (ลิกไนต์) 53.81



$$C = 1 * (53.81/100) = 0.5381 \text{ กรัม} = 0.5381/12 = 0.0448 \text{ โมล}$$

$$H_2O = 0.0448 * 2 = 0.0896 \text{ โมล} = 0.0896 * 18 = 1.6142 \text{ กรัม} = 1.6142 \text{ มิลลิลิตร}$$

จะได้ อัตราการป้อนไอน้ำ 1.6143 มิลลิลิตร/นาที่

ในการทดลองใช้อัตราการป้อนไอน้ำ 0.01 มิลลิลิตร/นาที่

2. หาร้อยละโดยปริมาตรของไอน้ำ

เปิดตารางไอน้ำ (Steam table) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ได้ specific volume 4.952

ลูกบาศก์เมตร/กิโลกรัม

อัตราการไหลของไอน้ำ 0.01 มิลลิลิตร/นาที่ = 0.01 กรัม/นาที่

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น Specific Volume} &= 4.952 \text{ ลูกบาศก์เมตร/กิโลกรัม} * 0.01 \text{ กรัม/นาที่} * \\ & (1 \text{ กิโลกรัม}/1000 \text{ กรัม}) * (1000 \text{ ลิตร}/1 \text{ ลูกบาศก์เมตร}) * \\ & (1000 \text{ มิลลิลิตร}/1 \text{ ลิตร}) \\ &= 49.52 \text{ มิลลิลิตร/นาที่} \end{aligned}$$

อัตราการไหลของไนโตรเจน 80 มิลลิลิตร/นาที่

$$\text{จาก } V_1/V_2 = T_1/T_2$$

$$80/V_2 = 298/1073$$

$$\text{จะได้ } V_2 = 288.054 \text{ มิลลิลิตร/นาที่}$$

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น ร้อยละโดยปริมาตรของไอน้ำ (vol\%)} &= 49.52/(288.054+49.52) * 100 \\ &= 14.67 \end{aligned}$$

3. หาผลิตภัณฑ์ทั้งหมด (Total balance) ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

กรณี ถ่านหิน (ลิกไนต์) + ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของเหล็ก

(ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ร้อยละของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที)

น้ำหนักถ่านหิน 1.014 กรัม

ร้อยละโดยน้ำหนักของความชื้นของถ่านหิน เท่ากับ 12.36

ร้อยละโดยน้ำหนักของถ่านหิน เท่ากับ 17.52

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักถ่านหินที่ปราศจากถ่านและน้ำ} &= 1.014 \cdot (1 - 17.52/100 - 12.36/100) \\ &= 0.7110 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{น้ำหนักถ่านหิน} = 1.014 \cdot 17.52/100 = 0.1779 \text{ กรัม}$$

เพราะฉะนั้นน้ำหนักคาร์บอนที่ได้จากการทดลอง เท่ากับ $0.2613 - 0.1779 = 0.0834$ กรัม

น้ำหนักแก๊สทั้งหมดที่ได้จากการทดลอง ($H_2 + CO + CH_4 + CO_2$) เท่ากับ 0.1252 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น น้ำหนักน้ำมัน} &= \text{น้ำหนักถ่านหินที่ปราศจากถ่านและน้ำ} - \text{น้ำหนักคาร์บอน} - \\ &\quad \text{น้ำหนักแก๊สทั้งหมด} \\ &= 0.7110 - 0.0834 - 0.1252 = 0.5024 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น คิดเป็นร้อยละ จะได้

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักของคาร์บอน} = 0.0834/0.7110 \cdot 100 = 11.74$$

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักของน้ำมัน} = 0.5024/0.7110 \cdot 100 = 70.67$$

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักในแก๊ส} = 0.1252/0.7110 \cdot 100 = 17.62$$

4. การเปลี่ยนแปลงคาร์บอน (Carbon Balance) ในกระบวนการแกซีฟิเคชัน

กรณี ถ่านหิน (ลิกไนต์) + ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ของเหล็ก

(ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ร้อยละของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที)

น้ำหนักถ่านหิน 1.014 กรัม

คาร์บอนในถ่านหิน เท่ากับ 53.81 wt%

เพราะฉะนั้นน้ำหนักคาร์บอนในถ่านหิน = $1.014 \times 53.81 / 100 = 0.5456$ กรัม

น้ำหนักซาร์ที่ได้จากการทดลอง เท่ากับ 0.2613 กรัม

คาร์บอนในซาร์ เท่ากับ 49.99 wt%

เพราะฉะนั้นน้ำหนักคาร์บอนในซาร์ = $0.2613 \times 49.99 / 100 = 0.1306$ กรัม

คาร์บอนในแก๊สที่ได้จากการทดลอง ($\text{CO} + \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) เท่ากับ 0.1133 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น น้ำหนักคาร์บอนในน้ำมันซาร์} &= \text{น้ำหนักคาร์บอนในถ่านหิน} - (\text{น้ำหนักคาร์บอนในซาร์} \\ &\quad + \text{น้ำหนักคาร์บอนในแก๊ส}) \\ &= 0.5456 - (0.1306 + 0.1133) \\ &= 0.3017 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

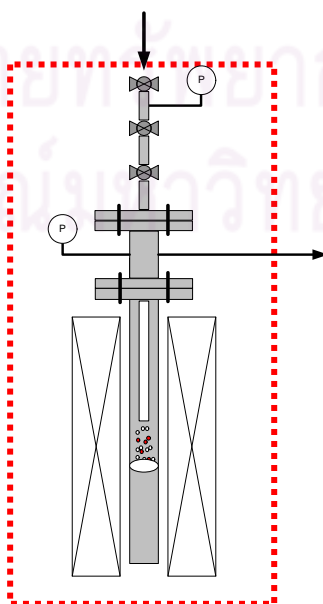
เพราะฉะนั้น คิดเป็นร้อยละ จะได้

$$\text{คาร์บอนในซาร์} = 0.1306 / 0.5456 \times 100 = 23.94 \text{ wt\%}$$

$$\text{คาร์บอนในแก๊ส} = 0.1133 / 0.5456 \times 100 = 20.76 \text{ wt\%}$$

$$\text{คาร์บอนในน้ำมันซาร์} = 0.3017 / 0.5456 \times 100 = 55.29 \text{ wt\%}$$

5. การคำนวณ Carbon Conversion ของแก๊สในกระบวนการแกซีฟิเคชัน



กรณีใช้แก๊สไนโตรเจน

Basis ถ่านหินที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ 1.014 กรัมต่อ 125 นาที

Input

ร้อยละคาร์บอนในถ่านหิน (ลิกไนต์) = 53.81

ถ่านหิน C = 1.029 กรัม ดังนั้นจะมี C = $1014 \times 53.81 / 100 = 545.633$ มิลลิกรัม

$$= 545.633 / 12 = 45.469 \text{ มิลลิโมล}$$

Output

แก๊สขาออกที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบได้แก่

CO = 35.742 มิลลิกรัม ดังนั้นจะมี C = $35.742 / 12 = 2.978$ มิลลิโมล

CH₄ = 7.338 มิลลิกรัม ดังนั้นจะมี C = $7.338 / 12 = 0.611$ มิลลิโมล

CO₂ = 70.212 มิลลิกรัม ดังนั้นจะมี C = $70.212 / 12 = 5.851$ มิลลิโมล

คำนวณ %Carbon conversion ได้

$$\% \text{Carbon conversion} = \frac{2.978 + 0.611 + 5.851}{45.469} * 100\% = 20.76\%$$

เพราะฉะนั้น %Carbon conversion = 20.76%

กรณีใช้อากาศ

Basis ถ่านหินที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ 1.022 กรัมต่อ 125 นาที

Input

ร้อยละคาร์บอนในถ่านหิน (ลิกไนต์) = 53.81

ถ่านหิน C = 1.022 กรัม ดังนั้นจะมี C = $1022 \times 53.81 / 100 = 549.938$ มิลลิกรัม

$$= 549.938 / 12 = 45.828 \text{ มิลลิโมล}$$

Output

แก๊สขาออกที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบได้แก่

CO = ดังนั้นจะมี C = $(6.765 \times 1.022 \times 12 \times 100) = 6.765$ มิลลิโมล

CH₄ = ดังนั้นจะมี C = $(0.809 \times 1.022 \times 12 \times 100) = 0.809$ มิลลิโมล

CO₂ = ดังนั้นจะมี C = $(21.433 \times 1.022 \times 12 \times 100) = 21.433$ มิลลิโมล

คำนวณ %Carbon conversion ได้

$$\% \text{Carbon conversion} = \frac{6.765 + 0.809 + 21.433}{45.828} * 100\% = 63.78\%$$

เพราะฉะนั้น %Carbon conversion = 63.78%



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

การหาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิด

ตาราง ง1 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวมาตรฐาน (standard)

std	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	% balance in N ₂
H ₂	878986.200	878537.100	878761.600	75.00
CO	6179.230	6030.385	6104.808	1.00
CH ₄	6317.538	6213.698	6265.618	1.00
CO ₂	10823.193	10784.340	10803.767	1.00

อัตราการไหลแก๊สรวม 80 มิลลิลิตรต่อนาที

เวลาที่เก็บแก๊สทุกๆ 12.5 นาที

ปริมาตรที่เก็บ 1000 มิลลิลิตร

ตัวอย่างเช่น ถ่านหิน + Fe₂O₃ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ร้อยละของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 80 มิลลิลิตรต่อนาที น้ำหนักถ่านหิน 1014 มิลลิกรัม

ตาราง ง2 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์แก๊สแต่ละชนิดของตัวอย่าง

1) 12.5 นาทีแรก

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmol/g-sample
H ₂	36552.200	35424.400	35988.300	3.071	1.238
CO	18924.779	18610.265	18767.522	3.074	1.239
CH ₄	5558.597	5114.739	5336.668	0.851	0.343
CO ₂	914.108	813.012	863.560	0.079	0.003

2) 12.5 นาทีที่สอง

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmol/g-sample
H ₂	37438.500	37311.700	37375.100	3.189	1.630
CO	9030.597	8939.451	8985.024	1.471	0.593
CH ₄	3341.553	3128.117	3234.835	0.516	0.208
CO ₂	1630.911	1643.207	1637.059	0.151	0.006

3) 12.5 นาทีที่สาม

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmol/g-sample
H ₂	49610.300	49553.200	49581.750	4.232	1.706
CO	4908.450	4481.060	4694.755	0.769	0.310
CH ₄	981.002	612.646	796.824	0.127	0.005
CO ₂	17910.902	17958.933	17934.918	1.660	0.669

4) 12.5 นาทีที่สี่

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmol/g-sample
H ₂	31061.700	30991.800	31026.750	2.648	1.068
CO	3138.392	3101.817	3120.105	0.511	0.206
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO ₂	19581.672	19633.484	19607.578	1.815	0.731

5) 12.5 นาทีที่ห้า

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmol/g-sample
H ₂	19749.375	19635.588	19692.482	3.581	1.444
CO	2957.375	2911.816	2934.595	0.481	0.193
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO ₂	20821.681	20565.291	20693.486	1.915	0.772

6) 12.5 นาทีที่ที่หก

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmol/g-sample
H ₂	17265.484	17320.859	17293.172	3.144	1.268
CO	1942.658	1931.817	1937.237	0.317	0.127
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO ₂	21073.492	21236.319	21154.905	1.958	0.789

7) 12.5 นาทีที่เจ็ด

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmol/g-sample
H ₂	16608.244	16586.419	16597.332	3.018	1.217
CO	1724.936	1715.869	1720.403	0.282	0.114
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO ₂	20444.190	20461.879	20453.035	1.893	0.763

8) 12.5 นาทีที่แปด

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmol/g-sample
H ₂	13171.904	13091.434	13131.669	2.388	0.963
CO	1308.559	1288.974	1298.767	0.213	0.008
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO ₂	28203.049	28293.631	28248.340	2.615	1.054

9) 12.5 นาทีที่เก้า

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmol/g-sample
H ₂	11984.484	11957.976	11971.230	2.177	0.877
CO	1040.203	964.114	1002.158	0.164	0.006
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO ₂	25605.634	25681.089	25643.361	2.374	0.957

10) 12.5 นาทีที่ลิบ

	ครั้งที่ 1 area	ครั้งที่ 2 area	เฉลี่ย area	%	mmol/g-sample
H ₂	5141.282	5152.380	5146.831	0.936	0.0377
CO	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CH ₄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CO ₂	19507.271	19460.077	19483.674	1.803	0.727

ดังนั้นผลิตภัณฑ์แก๊สที่เก็บได้ = 10 นาทีแรก + 10 นาทีที่สอง + + 10 นาทีที่ลิบ

	mmol/g-sample
H ₂	11.792
CO	2.937
CH ₄	0.603
CO ₂	5.770

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก จ

ข้อมูลการทดลอง

ตาราง จ1 ข้อมูลการทดลองผลของความดันกรณที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซีฟิเคชัน
ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ความดัน		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂
1 bar	ครั้งที่ 1 (mmol/g-coal)	1.055	6.541	2.461	10.192
	ครั้งที่ 2 (mmol/g-coal)	0.866	5.185	2.513	11.714
	เฉลี่ย (mmol/g-coal)	0.960	5.863	2.487	10.953
	%error	± 9.835	± 11.562	± 1.043	± 6.946
2 bar	ครั้งที่ 1 (mmol/g-coal)	1.094	4.474	2.373	13.378
	ครั้งที่ 2 (mmol/g-coal)	1.366	4.354	2.192	9.929
	เฉลี่ย (mmol/g-coal)	1.230	4.415	2.283	11.653
	%error	± 11.070	± 1.354	± 3.982	± 14.799
3 bar	ครั้งที่ 1 (mmol/g-coal)	0.865	5.108	2.072	13.984
	ครั้งที่ 2 (mmol/g-coal)	1.165	7.673	2.5155	13.741
	เฉลี่ย (mmol/g-coal)	1.015	6.391	2.294	13.862
	%error	± 14.747	± 20.076	± 9.672	± 0.877
4 bar	ครั้งที่ 1 (mmol/g-coal)	1.164	4.731	2.3599	10.141
	ครั้งที่ 2 (mmol/g-coal)	1.329	3.169	2.9915	9.699
	เฉลี่ย (mmol/g-coal)	1.247	3.950	2.676	9.920
	%error	± 6.640	± 19.769	± 11.803	± 2.224
5 bar	ครั้งที่ 1 (mmol/g-coal)	0.813	6.064	2.4453	9.388
	ครั้งที่ 2 (mmol/g-coal)	1.014	5.058	2.6547	7.552
	เฉลี่ย (mmol/g-coal)	0.914	5.561	2.550	8.470
	%error	± 11.017	± 9.039	± 4.106	± 10.839

ตาราง ๑2 ข้อมูลการทดลองผลของความดันกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ในกระบวนการ
แกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ความดัน		CH_4	CO_2	CO	H_2
1 bar	ครั้งที่ 1 (mmol/g-coal)	0.603	5.770	2.937	11.792
	ครั้งที่ 2 (mmol/g-coal)	0.451	4.171	2.243	11.104
	เฉลี่ย (mmol/g-coal)	0.527	4.971	2.590	11.448
	%error	± 14.421	± 16.085	± 13.398	± 3.005
2 bar	ครั้งที่ 1 (mmol/g-coal)	0.771	5.870	2.457	16.595
	ครั้งที่ 2 (mmol/g-coal)	0.461	7.792	2.295	15.918
	เฉลี่ย (mmol/g-coal)	0.617	6.831	2.377	16.257
	%error	± 25.150	± 14.067	± 3.406	± 2.081
3 bar	ครั้งที่ 1 (mmol/g-coal)	1.813	5.135	3.771	24.302
	ครั้งที่ 2 (mmol/g-coal)	1.595	6.878	3.388	22.292
	เฉลี่ย (mmol/g-coal)	1.705	6.007	3.580	23.297
	%error	± 6.403	± 14.513	± 5.347	± 4.314
4 bar	ครั้งที่ 1 (mmol/g-coal)	2.689	4.640	3.114	11.966
	ครั้งที่ 2 (mmol/g-coal)	2.063	6.236	3.425	12.993
	เฉลี่ย (mmol/g-coal)	2.376	5.439	3.270	12.480
	%error	± 13.196	± 14.675	± 4.754	± 4.116
5 bar	ครั้งที่ 1 (mmol/g-coal)	2.641	3.033	3.399	5.509
	ครั้งที่ 2 (mmol/g-coal)	2.767	3.597	3.004	7.526
	เฉลี่ย (mmol/g-coal)	2.704	3.315	3.202	6.518
	%error	± 2.315	± 8.515	± 6.171	± 15.469

ตาราง ๑3 ข้อมูลการทดลองผลของความดันกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแกซีฟิเคชัน
ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ความดัน		Gas	Tar	Char
1 bar	ครั้งที่ 1 (wt%)	17.631	58.138	24.231
	ครั้งที่ 2 (wt%)	18.763	58.070	23.167
	เฉลี่ย (wt%)	18.197	59.104	23.699
	%error	± 3.110	± 0.059	± 2.245
2 bar	ครั้งที่ 1 (wt%)	17.555	55.035	27.410
	ครั้งที่ 2 (wt%)	17.710	54.879	27.411
	เฉลี่ย (wt%)	17.633	54.957	27.411
	%error	± 0.440	± 0.142	± 0.002
3 bar	ครั้งที่ 1 (wt%)	24.668	44.449	30.883
	ครั้งที่ 2 (wt%)	23.941	45.176	30.883
	เฉลี่ย (wt%)	24.305	44.813	30.883
	%error	± 1.496	± 0.811	± 0.000
4 bar	ครั้งที่ 1 (wt%)	15.525	54.683	29.792
	ครั้งที่ 2 (wt%)	18.410	52.063	29.527
	เฉลี่ย (wt%)	16.968	53.373	29.660
	%error	± 8.502	± 2.454	± 0.447
5 bar	ครั้งที่ 1 (wt%)	20.788	46.306	32.906
	ครั้งที่ 2 (wt%)	20.789	48.857	30.354
	เฉลี่ย (wt%)	20.789	47.582	31.630
	%error	± 0.002	± 2.681	± 4.034

ตาราง ๑4 ข้อมูลการทดลองผลของความดันกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ในกระบวนการ
แกซีฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ความดัน		Gas	Tar	Char
1 bar	ครั้งที่ 1 (wt%)	19.764	56.296	23.940
	ครั้งที่ 2 (wt%)	17.683	61.675	20.642
	เฉลี่ย (wt%)	18.723	58.986	22.291
	%error	± 5.557	± 4.560	± 7.398
2 bar	ครั้งที่ 1 (wt%)	20.854	54.301	24.845
	ครั้งที่ 2 (wt%)	20.294	55.529	24.177
	เฉลี่ย (wt%)	20.574	54.915	24.511
	%error	± 1.361	± 1.118	± 1.363
3 bar	ครั้งที่ 1 (wt%)	23.439	45.160	31.401
	ครั้งที่ 2 (wt%)	23.907	44.065	32.028
	เฉลี่ย (wt%)	23.673	44.613	31.715
	%error	± 0.988	± 1.227	± 0.989
4 bar	ครั้งที่ 1 (wt%)	22.793	49.493	27.714
	ครั้งที่ 2 (wt%)	23.292	49.431	27.277
	เฉลี่ย (wt%)	23.042	49.462	27.496
	%error	± 1.083	± 0.063	± 0.795
5 bar	ครั้งที่ 1 (wt%)	18.863	53.864	27.273
	ครั้งที่ 2 (wt%)	20.237	52.490	27.273
	เฉลี่ย (wt%)	19.550	53.177	27.273
	%error	± 3.514	± 1.292	± 0.000

หมายเหตุ การหา %Error คำนวณดังตัวอย่างที่ ๑2

ตัวอย่าง ๑2 ถ่านหิน ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของไอน้ำ 14.67 โดยปริมาตร ใน
กระบวนการแกซีฟิเคชันด้วยไอน้ำ

$$\%error H_2 = (11.792 - 11.448) / 11.448 * 100 = \pm 3.005$$

$$\%error CO = (2.937 - 2.590) / 2.590 * 100 = \pm 13.398$$

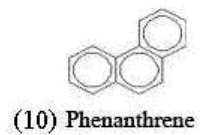
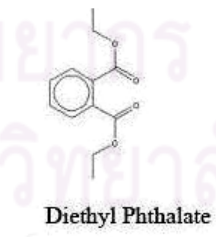
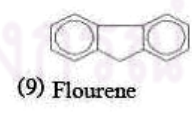
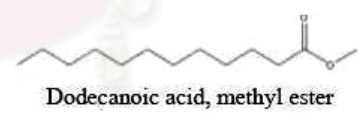
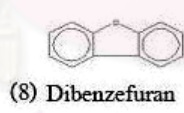
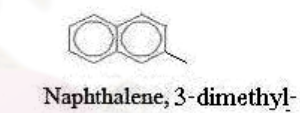
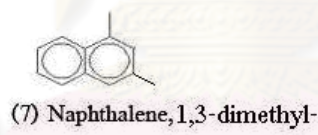
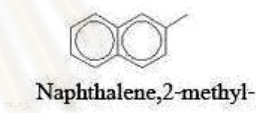
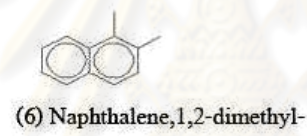
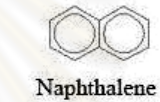
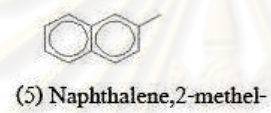
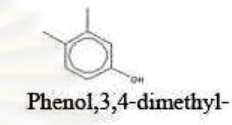
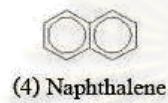
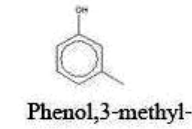
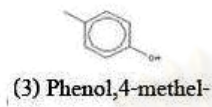
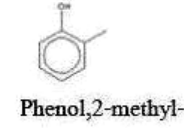
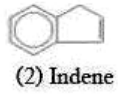
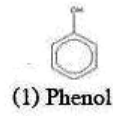
$$\%error CH_4 = (0.603 - 0.527) / 0.527 * 100 = \pm 14.421$$

$$\%error CO_2 = (5.770 - 4.971) / 4.971 * 100 = \pm 16.085$$



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

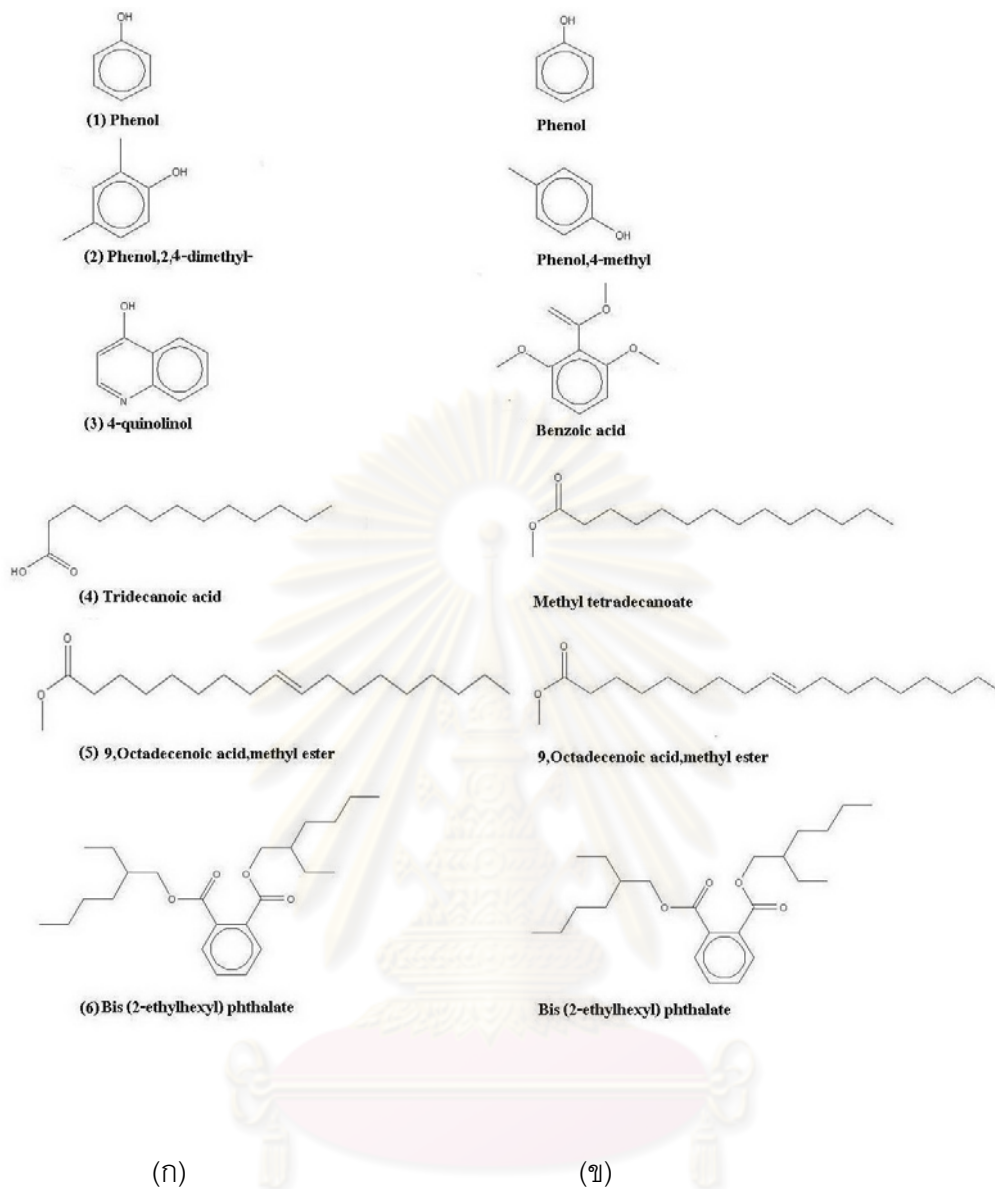
ภาคผนวก จ



(ก)

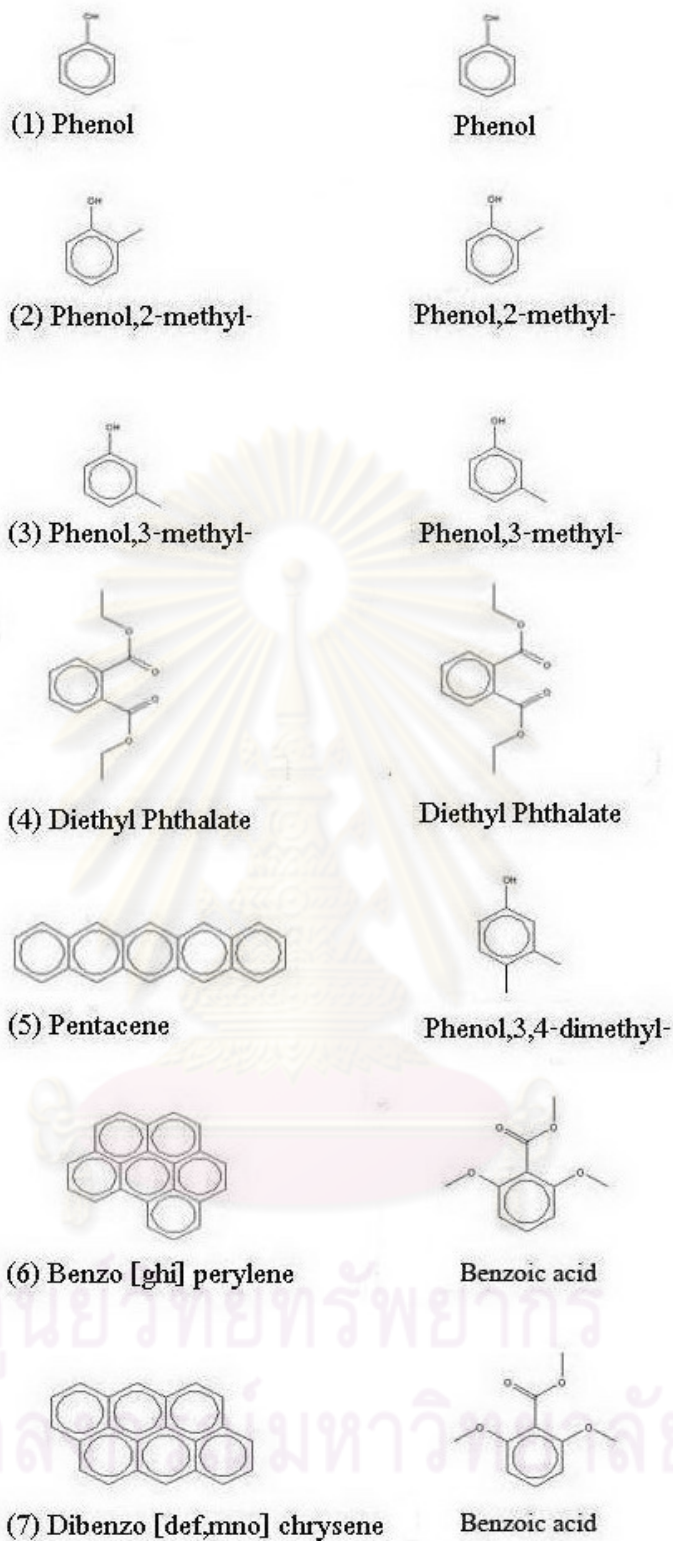
(ข)

รูปที่ จ1 โครงสร้างขององค์ประกอบในน้ำมันทาร์ (ก) ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ที่ ความดัน 1 บาร์



รูปที่ ๑2 โครงสร้างขององค์ประกอบในน้ำมันทาร์ (ก) ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ที่ ความดัน 2 บาร์

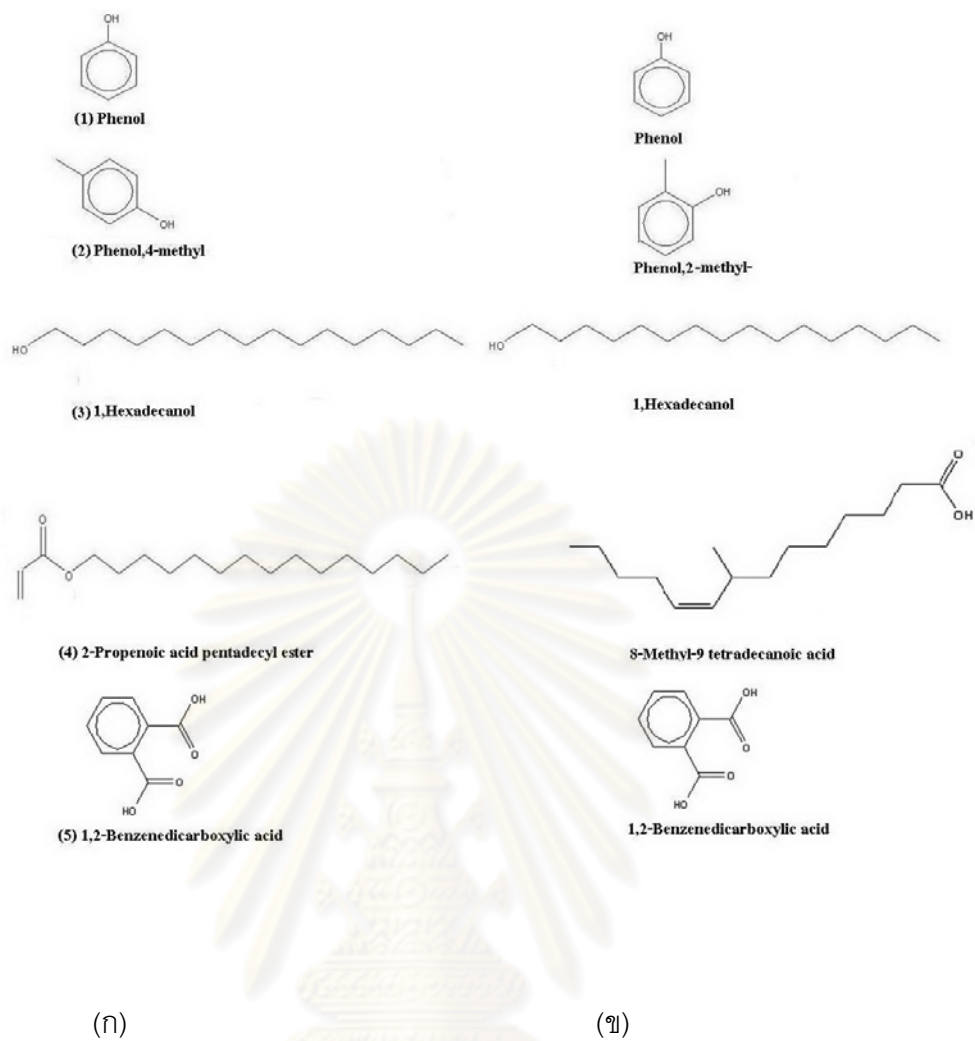
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ก)

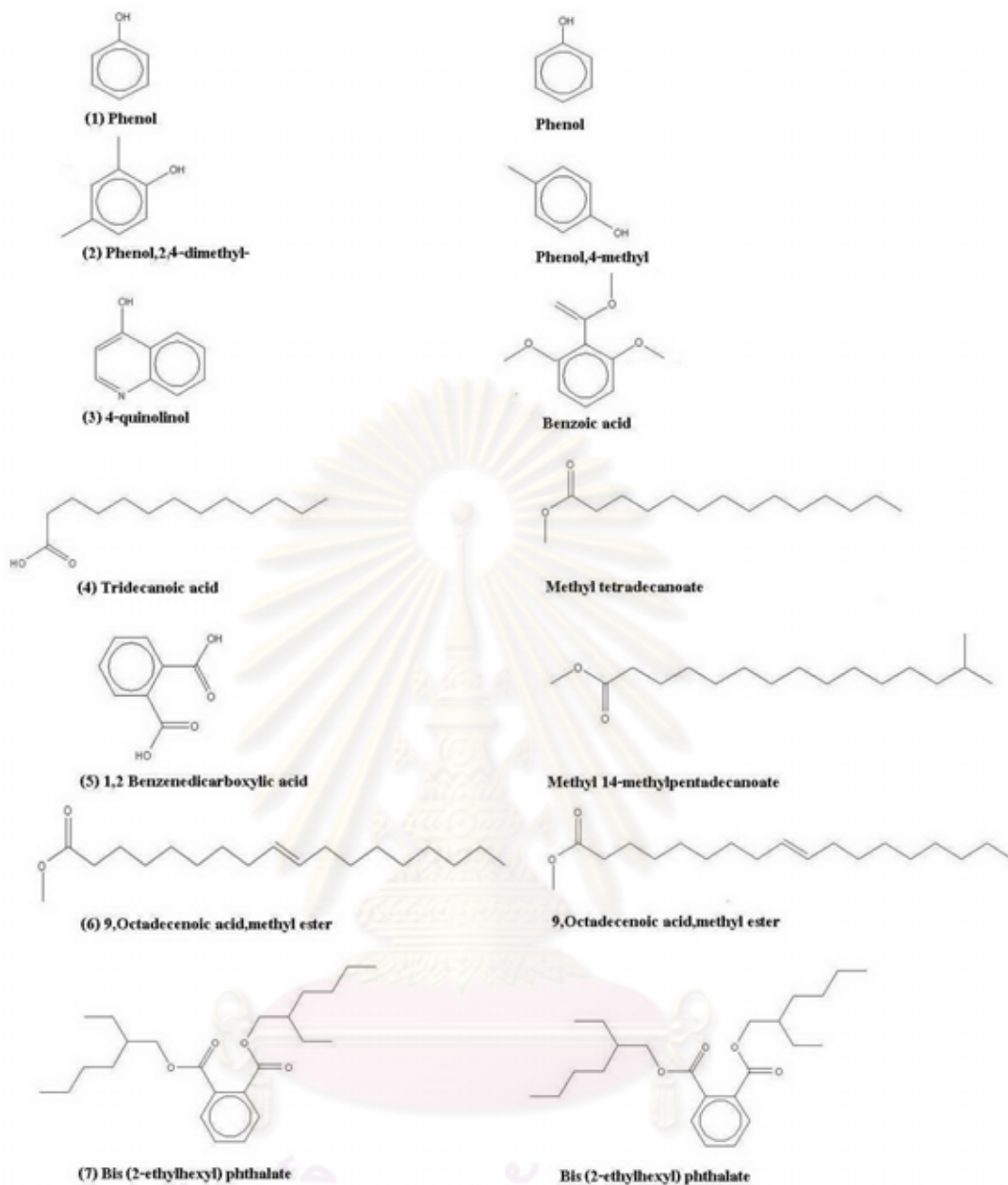
(ข)

รูปที่ ข3 โครงสร้างขององค์ประกอบในน้ำมันทาร์ (ก) ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ที่ ความดัน 3 บาร์



รูปที่ ๑4 โครงสร้างขององค์ประกอบในน้ำมันทาร์ (ก) ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ที่ ความดัน 4 บาร์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ก)

(ข)

รูปที่ ๑5 โครงสร้างขององค์ประกอบในน้ำมันทาร์ (ก) ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 (ข) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ที่ ความดัน 5 บาร์

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุรัตน์ พุทธา เกิดเมื่อวันที่ 5 สิงหาคม พ.ศ. 2523 ที่จังหวัดเพชรบูรณ์ สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีสถาบันราชภัฏเพชรบูรณ์ ปีการศึกษา 2546 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2548



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย