ผลของการบวมตัวก่อนของถ่านหินและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรรูปเป็นของเหลวที่ภาวะเหนือวิกฤต

นางสาว สุอาภา รัตนวราหะ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-3640-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF COAL PRESWELLING AND CATALYST ON SUPERCRITICAL LIQUEFACTION

Miss. Suarpa Ratanavaraha

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN 974-17-3640-1

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของการบวมตัวก่อนของถ่านหินและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรรูปเป็นของเหลวที่ภาวะเหนือวิกฤต
โดย	นางสาว สุอาภา รัตนวราหะ
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. เปี่ยมศักดิ์ เมนะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตศานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เลอสรวง เมฆสุต)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พฤกษาทร)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สุอาภา รัตนวราหะ : ผลของการบวมตัวก่อนของถ่านหินและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรรูปเป็นของเหลวที่ภาวะเหนือวิกฤต (EFFECT OF COAL PRESWELLING AND CATALYST ON SUPERCRITICAL LIQUEFACTION) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ. ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : รศ. ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ , จำนวน 78 หน้า . ISBN 974-17-3640-1.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการบำบัดถ่านหินด้วยตัวทำละลายช่วยการบวมตัว (Solvent Swelling Pretreatment) การอิมเพรกเนต (Impregnated) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของสารละลายช่วยการบวมตัว ขนาดของถ่านหินและการล้างถ่านหินก่อนด้วยกรด บนถ่านหินลิกไนต์แม่เมาะ และถ่านหินซับบิทูมินัสบ้านปู ต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว ที่อุณหภูมิ 400 – 490 °ซ ความดัน 7 - 12 เมกะพาสคัล และเวลา 90 นาที พบว่าตัวแปรที่กล่าวมามีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน โดยใช้สารละลายโทลูอีน/เตตระลิน 30%โดยปริมาตรเป็นสารละลายภาวะเหนือวิกฤต ถ่านหินขนาด 1 – 2 มิลลิเมตร และ $ZnCl_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในถ่านหินซับบิทูมินัสซึ่งทำให้บวมตัวก่อนด้วย THF ให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินสูงถึง 89% และร้อยละผลได้ของเหลว 37% ส่วนถ่านหินลิกไนต์นั้นใช้ $Mo(CO)_6$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้บวมตัวก่อนด้วยสารละลายมีขั้วจะให้ผลดี เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่ามีผลต่อการร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น แต่เมื่อความดันเพิ่มขึ้นพบว่าการกระจายตัวของน้ำมันดีขึ้น แต่ทั้งอุณหภูมิและความดันสูงนั้นไม่ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินเพิ่มขึ้นตาม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2546..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4472473523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD : COAL LIQUEFACTION / COAL / SUPERCRICAL SOLVENT/CATALYST

SUARPA RATANAVARAHA : EFFECT OF COAL PRESWELLING AND CATALYST ON SUPERCRITICAL LIQUEFACTION. THESIS ADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D, THESIS CO-ADVISOR : SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Dr. de l' INPT , 78 pp. ISBN 974-17-3640-1.

Two coals, Mae Moh lignite and Ban Poo subbituminous, were used to examine the effects of solvent swelling pretreatment, catalyst impregnation, type of supercritical solvent, size of coal and coal cleaning before supercritical coal liquefaction process on coal conversion and liquid yield in semi-continuous reactor at a temperature range 400 - 450^{o}C, pressure 7 - 12 MPa and 90 min. The results from this work showed that all of variables have an effect on coal conversion and liquid yield. It was also found that subbituminous were swollen by THF and impregnated with $ZnCl_2$ in supercritical toluene/tetralin condition yield 89% coal conversion and 37% liquid yield. Lignite were used with $Mo(CO)_6$ and swollen with polar solvent in the best result. The beneficial effect of swelling is attributed to opening of the microporous structure, enabling dispersion of catalysts on the coal surface. It was also found that temperature has an effect on liquid yield but pressure affected on distribution of oil product.

.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department……Chemical Technology…….. Student's signature……...

Field of study… Chemical Technology…….. Advisor's signature……...

Academic year..……..…2003…….. Co-advisor's signature…….

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ด้วยดีตลอดมา รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี รวมถึงทุนบัณฑิตวิทยาลัย ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณ บริษัท บ้านปู จำกัด (มหาชน) และโรงไฟฟ้าแม่เมาะ ที่เอื้ออำนวยตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งขอบคุณเจ้าหน้าที่ของบริษัทที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการติดต่อประสานงานการรับตัวอย่างทุกขั้นตอน

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ ขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ช่วยเหลือและเป็นกำลังใจให้การทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง และผู้ที่อยู่เบื้องหลังที่เป็นกำลังใจอย่างดี ตลอดจนให้คำแนะนำ ช่วยเหลือและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .....ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....จ
กิตติกรรมประกาศ .....ฉ
สารบัญ .....ช
สารบัญตาราง ..... ฌ
สารบัญภาพ ..... ญ
บทที่
1 บทนำ 1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา 1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย 2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....2
2 ทฤษฎี.....3
2.1 ถ่านหิน 3
2.1.1 โครงสร้างถ่านหิน 3
2.1.2 การจำแนกถ่านหิน..... 5
2.2 การวิเคราะห์ถ่านหิน 8
2.3 การใช้ประโยชน์จากถ่านหิน.....10
2.4 กระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว.....11
2.4.1 แนวทางของกระลบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว.....12
2.4.2 กระบวนการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนด้วยความร้อน.....18
2.4.3 ตัวทำละลายช่วยการบวมตัว.....18
2.5 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....19
2.5.1 สมบัติพื้นฐานในขอบเขตของของไหลเหนือวิกฤต..... 22
2.5.2 ลักษณะเฉพาะของของไหลภาวะเหนือวิกฤต..... 27
2.5.3 สารช่วยปรับปรุง..... 29
2.5.4 ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต..... 30
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....30

สารบัญ (ต่อ)

บทที่ หน้า

3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง 33

3.1 อุปกรณ์การทดลอง 33

3.2 ถ่านหินและสารเคมี.....36

3.3 การดำเนินการวิจัย.....37

3.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย..... 39

4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง..... 43

4.1 การวิเคราะห์ถ่านหินเริ่มต้น..... 43

4.2 ผลของชนิดตัวทำละลาย..... 44

4.3 ผลของขนาดอนุภาคของถ่านหิน.....45

4.4 ผลของการบวมตัวของถ่านหินและตัวเร่งปฏิกิริยา..... 46

4.4.1 การวัดอัตราการบวมตัว.....46

4.4.2 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา.....48

4.4.3 ผลของการบวมตัว ตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดถ่านหิน..... 49

4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อกระบวนการแปรรูปที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลายช่วย การบวมตัว..... 52

4.6 ผลของความดันที่มีต่อกระบวนการแปรรูปที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลายช่วย การบวมตัว..... 56

4.7 ผลของการล้างถ่านหินต่อการแปรรูป..... 60

5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 63

5.1 สรุปผลการทดลอง 63

5.2 ข้อเสนอแนะ.....64

รายการอ้างอิง 65

ภาคผนวก 67

ภาคผนวก ก 67

ภาคผนวก ข 69

ภาคผนวก ค..... 76

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 78

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐาน ASTM D 388..... 6
2.2 การจำแนกถ่านหินด้วยศักดิ์ของถ่านหิน.....6
2.3 การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวด้วยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย.....15
2.4 สมบัติกายภาพของของไหลภาวะเหนือวิกฤต..... 21
2.5 ข้อมูลสมบัติวิกฤตของสารชนิดต่าง ๆ..... 23
4.1 การวิเคราะห์สมบัติของถ่านหินเริ่มต้นแบบประมาณและแบบแยกธาตุ..... 43
4.2 อัตราการบวมตัวของถ่านหิน.....47
4.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว.....49
4.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลายช่วยในการบวมตัวต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวสำหรับถ่านหินซับบิทูมินัสกัลป์ถ่านหินลิกไนต์..... 50
4.5 ผลของอุณหภูมิต่อต่อสมบัติของถ่านหินที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF..... 54
4.6 ผลของอุณหภูมิต่อการวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านหินที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF..... 55
4.7 ผลของความดันต่อต่อสมบัติของถ่านหินที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF..... 58
4.8 ผลของความดันต่อการวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านหินที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัวTHF..... 59
4.9 ผลของการบวมตัวก่อนของถ่านหินในการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวในถ่านหินที่ทำการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอลิกเข้มข้น 10%โดยปริมาตร..... 61
4.10 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน ร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยที่ผ่านมากับงานวิจัยนี้..... 62

สารบัญภาพ

รูปที่ หน้า

2.1 โครงสร้างถ่านหิน.....4
2.2 โครงสร้างถ่านหินบางส่วนของลิกไนต์.....5
2.3 โครงสร้างถ่านหินบางส่วนของซับบิทูมินัส..... 7
2.4 โครงสร้างถ่านหินบางส่วนของบิทูมินัส..... 7
2.5 โครงสร้างถ่านหินบางส่วนของแอนทราไซต์.....8
2.6 แผนผังแสดงกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน.....12
2.7 แสดงเฟสไดอะแกรมของของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....20
2.8 เส้นทางการเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต..... 21
2.9 แผนภูมิ 2 มิติของความดันและความหนาแน่นที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....24
2.10 การเปลี่ยนค่าการแพร่ในคาร์บอนไดออกไซด์กับอุณหภูมิที่ความดันต่าง ๆ.....25
2.11 การเปลี่ยนความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์กับความดันที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....26
2.12 ผลของความดันต่อค่าคงที่สภาพขั้วและความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิคงที่.....27
2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติพื้นฐานกับคุณลักษณะของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อการกกัด..... 29
3.1 แผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง.....33
3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง.....34
3.3 เครื่องปฏิกรณ์.....35
4.1 ผลของชนิดตัวทำละลายต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว.....45
4.2 ผลของขนาดถ่านหินที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลว ในถ่านหินซับบิทูมินัสและถ่านหินลิกไนต์..... 46
4.3 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว ของการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF.....53
4.4 ผลของอุณหภูมิต่อการแจกแจงของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัวTHF.....53

4.5 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการกำจัดกำมะถันและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF.....54
4.6 ผลของอุณหภูมิต่อการวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านหินที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF.....55
4.7 ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว ของการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF...57
4.8 ผลของความดันต่อแจกแจงของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF..... 57
4.9 ผลของความดันต่อร้อยละการกำจัดกำมะถันและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF..... 58
4.10 ผลของความดันต่อการวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านหินที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัวTHF..... 59
4.11 ผลของการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการบวมตัวก่อนของถ่านหินในการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งถ่านหินที่ทำการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10% โดยปริมาตร..... 61
ค1 โครมาโทแกรมการวิเคราะห์น้ำมันจากการแปรรูปถ่านหินซับบิทูมินัสภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF ที่อุณหภูมิ 490°ซ ความดัน 10 MPa เวลา 90 นาที..... 76
ค2 ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดของน้ำมันจากการแปรรูปถ่านหินซับบิทูมินัสภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF ที่อุณหภูมิ 490°ซ ความดัน 10 MPa เวลา 90 นาที.....77

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันแหล่งปิโตรเลียมในประเทศที่มีอยู่อย่างจำกัดและปัญหาราคาน้ำมันที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง อัน เนื่องจากความต้องการในการใช้พลังงานมีอัตราเพิ่มสูงขึ้นนั้น จึงไม่สามารถหลีกเลี่ยงการนำเข้าน้ำมันจากต่างประเทศเป็นจำนวนมากได้ ดังนั้นการหาพลังงานทดแทนจึงเป็นหนทางในการแก้ไขปัญหาข้างต้น การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากถ่านหินนั้นเป็นวิธีการหนึ่งในการผลิตพลังงาน เนื่องจากประเทศไทยมีถ่านหินที่มีความหลากหลายมากมาย เช่น ลิกไนต์ซึ่งเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำ จนกระทั่งถึงแอนทราไซต์ซึ่งเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพสูงที่สุด แต่โดยทั่วไปแล้วการใช้ถ่านหินส่วนใหญ่ในประเทศนั้นจะนำไปเป็นเชื้อเพลิงสำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้า และอุตสาหกรรมอื่น ๆ ดังนั้นการหาแหล่งพลังงานทดแทนนั้นการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวจึงเป็นทางเลือกหนึ่งซึ่งได้ทั้งเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์และถ่านหินที่มีค่าความร้อนสูงนำไปใช้ต่อไปได้

การนำถ่านหินมาผ่านกระบวนการแปรรูปให้เป็นของเหลว (Coal Liquefaction) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเชื้อเพลิงเหลว และยังเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอื่นๆอีกมากมาย เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวสูงที่สุดจะขึ้นอยู่กับความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา อัตราการให้ความร้อน ตัวเร่งปฏิกิริยา ความดัน เวลาในการสัมผัส และอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

กระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวนั้นมีข้อเสียคือ (i) เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สโมเลกุลเล็กจำนวนมาก (ii) ใช้แก๊สไฮโดรเจนจำนวนมากในการเกิดปฏิกิริยา (iii) เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ ซึ่งข้อเสียที่เกิดขึ้นเหล่านี้สามารถปรับปรุงได้โดยการเปลี่ยนโครงสร้างของถ่านหินด้วยการใช้ตัวทำละลายช่วยการบวมตัวในการเตรียมถ่านหิน ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ อีกทั้งการสกัดด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิและความดันสูงซึ่งทำให้มีการถ่ายโอนมวลสูงและสามารถแยกส่วนสกัดได้ (Extract) ออกจากส่วนที่เป็นตัวทำละลายกับส่วนเหลือ (Residue) ได้ง่าย จึงทำให้กระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวมีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษากระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาผลของชนิดและขนาดของถ่านหิน ชนิดของตัวทำละลายช่วยการบวมตัว (Swelling Solvent) ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา และการบำบัดถ่านหินก่อนนำมาเข้ากระบวนการต่อการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเชื้อเพลิงเหลวและสารตั้งต้นของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี
2. ได้กระบวนการแปรรูปถ่านหินที่มีราคาถูกให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวที่มีราคาสูงขึ้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ถ่านหิน

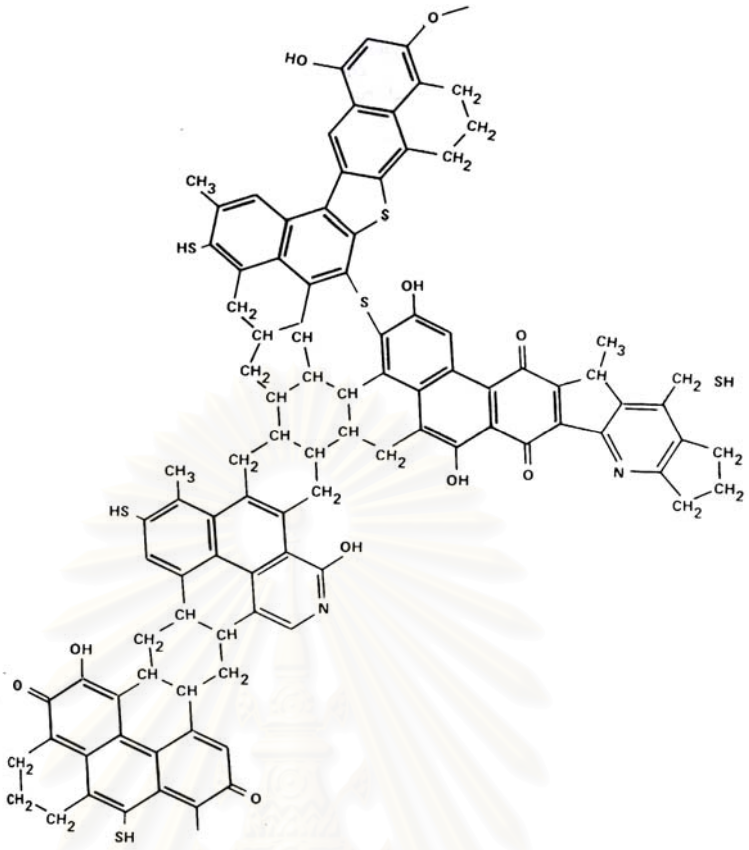
ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงแข็งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจากการทับถมของซากพืช และสิ่งมีชีวิตอื่น ๆ เป็นเวลาหลายล้านปีภายใต้ภาวะที่เหมาะสม จนเกิดเป็นถ่านพีต (peat) หลังจากนั้นถ่านพีตได้รับผลของความร้อน ความกดดันที่มากขึ้นอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงทางธรณีวิทยารวมถึงการกระทำของแบคทีเรียทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมี จนกระทั่งถ่านพีตนี้แปรสภาพเป็นถ่านหินที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงในปัจจุบัน

2.1.1 โครงสร้างถ่านหิน

โครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งออกเป็นโครงสร้างอินทรีย์และส่วนโครงสร้างอนินทรีย์หรือแร่ธาตุต่าง ๆ นั่นเอง

โครงสร้างอินทรีย์ประกอบไปด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และมีปริมาณไนโตรเจนและกำมะถันเป็นส่วนน้อย แล้วเรียกรวมกันว่า Maceral Matter เมื่อคิดจากพื้นฐานของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมธาตุ เมื่อศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอนและออกซิเจนต่อคาร์บอนจะลดลง จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของถ่านหินพบว่าถ่านหินมีโครงสร้างพื้นฐานของแอโรแมติก (Aromatic) และไฮโดรแอโรแมติก (Hydroaromatic) ดังรูปที่ 2.1 พบว่าเมื่อศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้นวงแหวนแอโรแมติกเชื่อมกันมากขึ้นและผลึกมีลักษณะคล้ายแกรไฟต์ และเมื่อโมเลกุลของถ่านหินได้รับความร้อน จะเกิดการสลายตัวซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญคือจำนวนไฮโดรเจนที่มีอยู่ในโมเลกุลของวงแหวนแอโรแมติกและอะลิฟาติก แตกออกจากกันได้ง่าย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.1 โครงสร้างถ่านหิน (Meyers, 1981)

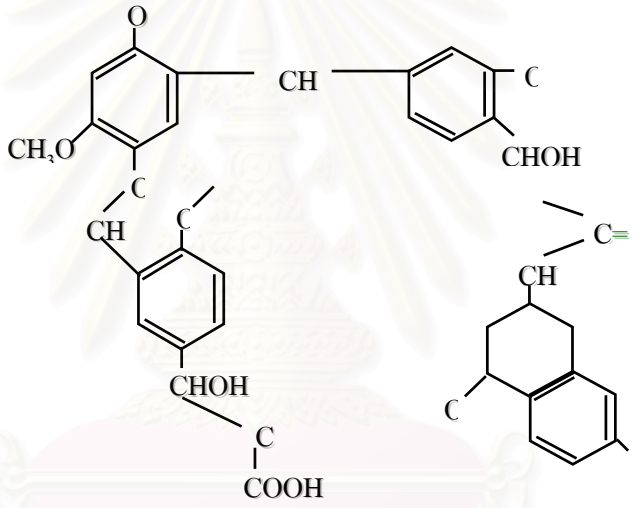
ส่วนประกอบที่เป็นแร่ธาตุต่างๆ นั้นที่พบมากที่สุดในถ่านหินคือ ซิลิคอน นอกจากนี้ยังประกอบด้วยอะลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม โซเดียม และโพแทสเซียม รวมตัวกันเป็นสารประกอบ หรือรวมตัวกับอะตอมของธาตุอื่นเกิดเป็นสารประกอบต่าง ๆ ซึ่งสามารถแบ่งกลุ่มของสารประกอบออกเป็น

1. กลุ่มคาร์บอเนต (Carbonate) เช่น แคลไซต์ (Calcite) โดโลไมต์ (Dolomite) และแองเคอร์ไรต์ (Ankerite) เป็นต้น
2. กลุ่มซัลไฟด์ (Sulfide) ที่พบมากคือ มาร์คาไซต์ (Marcasite) และไพไรต์ (Pyrite)
3. กลุ่มซัลเฟต (Sulphate) เป็นแร่ธาตุที่พบหลังจากการเกิดการออกซิไดซ์ของไพไรต์ (Pyrite) ได้แก่ ยิปซัม (Gypsum) และแอนไฮไดรต์ (Anhydrite)
4. กลุ่มซิลิเกต (Silicate) หรือกลุ่มอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) หรือดินเหนียว (Clay) ซึ่งเป็นหมู่แร่ที่มีมากที่สุดในถ่านหิน เช่น อิไลต์ (Illite) และเคโอลิไนต์ (Kaolinite) เป็นต้น
5. แร่ธาตุอื่น ๆ เช่น ควอร์ตส (Quartz) และเฟลด์สปาร์ (Feldspar) เป็นต้น

2.1.2 การจำแนกถ่านหิน

ถ่านหินถูกแบ่งออกเป็นชนิดต่าง ๆ ตามค่าคาร์บอนคงตัวและค่าความร้อนของถ่านหินตาม ASTM D388-92A (American Society for Testing and Materials) ซึ่งแสดงดังตารางที่ 2.1 ส่วนตารางที่ 2.2 แสดงการจำแนกถ่านหินตามศักดิ์ของถ่านหินโดยจัดให้ถ่านหินมี 4 ศักดิ์คือ ลิกไนต์ (Lignite) ซับบิทูมินัส (Subbituminous) บิทูมินัส (Bituminous) และแอนทราไซต์ (Anthracite)

1. **ลิกไนต์ (Lignite)** เป็นถ่านหินคุณภาพต่ำที่สุด มีสีน้ำตาล กำเนิดจากถ่านพีตโดยยังคงปรากฏร่องรอยของเนื้อไม้อยู่บ้าง โครงสร้างเป็นแผ่นมีความแข็งพอประมาณ มีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูง มีสารระเหยและความชื้นสูง ให้ค่าความร้อนต่ำ โครงสร้างลิกไนต์แสดงดังรูปที่ 2.2



รูป 2.2 โครงสร้างบางส่วนของลิกไนต์ (Nowacki, 1979)

2. **ซับบิทูมินัส (Subbituminous)** เป็นถ่านหินลักษณะผิวหน้าเรียบ ไม่เป็นชั้น สีน้ำตาลคล้ายขี้ผึ้ง มีความชื้นประมาณ 15 – 30% ให้ความร้อนสูงกว่าลิกไนต์ โดยทั่วไปให้ค่าความร้อนประมาณ 8,300 – 11,500 บีทียู/ปอนด์ สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงเหลวหรือแก๊ส โครงสร้างซับบิทูมินัสแสดงดังรูปที่ 2.3

ตารางที่ 2.1 การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐาน ASTM D 388-9A (ASTM Standards, 1994)

Class	Group	Fixed Carbon Limits, % (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Volatile Matter Limits, % (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Gross Calorific Value Limits, Cal/g Moist[b], Mineral-Matter-Free Basis				Agglomerating Character
						Btu/lb	MJ/Kg[c]	Btu/lb	MJ/Kg[c]	
		Equal or Greater than	Less Than	Greater Than	Equal or Less Than	Equal or Greater than	Less Than	Equal or Greater than	Less Than	
1. Anthracitic	1.Meta-anthracite	98	...	...	2	...	...	...	...	NonAgglomerating
	2.Anthracite	92	98	2	8	...	...	...	...	
	3.Semianthracite[d]	86	92	8	14	...	...	...	...	
2. Bituminous	1.Low volatile bituminous Coal	78	86	14	22	...	...	...	...	Commonly Agglomerating[f]
	2.Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	14000[e]	...	32.6	...	
	3.High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	13000	14000	30.2	32.6	
	4.High volatile B bituminous coal	...	...	...	...	11500	13000	26.7	30.2	
	5.High volatile C bituminous coal	...	...	...	...	10500	11500	24.4	26.7	
3. Subbituminous	1.Subbituminous A Coal	...	...	...	...	10500	11500	24.4	26.7	Agglomerating
	2.Subbituminous B coal	...	...	...	...	9500	10500	22.1	24.4	
	3.Subbituminous C Coal	...	...	...	...	8300	9500	19.3	22.1	
4. Lignite	1.Lignite A	...	...	...	...	6300	8300	14.7	19.3	NonAgglomerating
	2.Lignite B	...	...	...	...	...	6300	...	14.7	

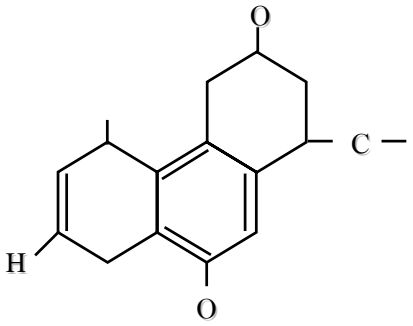
[a] This Classification does not apply to certain coals, as discussed in Note 1.
[b] Moist refer to coal containir g its natural inherent moisture but not including visible water on the surface of the coal.
[c] Megajoules per Kilogram. To convert British thermal units per pound to mega joules per kilogram, multiply by 0.002326
[d] If agglomerating, Classify in low-volatile group of the bituminous class.
[e] Colas having 69 % or more fixed carbon on the dry, mineral-matter-free basis shall be classified according to fixed carbon, regardless of gross calorific value.
[f] It is recognized that there may be nonagglomerating varieties in these groups of the bituminous class, and that there are notable exceptions in high volatile C bituminous group.

ตารางที่ 2.2 การจำแนกถ่านหินด้วยศักดิ์ของถ่านหิน(Meyers, 1981)

	ASTM classification method		Ultimate analysis ratio[b]		
Class	Limits of fixed carbon[a] (% w/w)	Limits of heat content[a] (Btu/lb)	Carbon	Hydro-gen	Oxygen
I. Anthracite	86-98	-	90-97	3-5	1-3
II. Bituminous			85-90	4-5	5-10
low-volatile	68-86	-			
medium-volatile	69-78	-			
high-volatile A	<69	≤14,000			
high-volatile B		13-14,000			
high-volatile C		11,500-13,000			
III. Subbituminous		8,300-11,500	75-85	5	10-20
IV. Lignitic		6,300-8,300	70-75	4-5	20-25
(plants and trees)	25-30	4,000-5,000 [1]	50-60	5-6	35-40

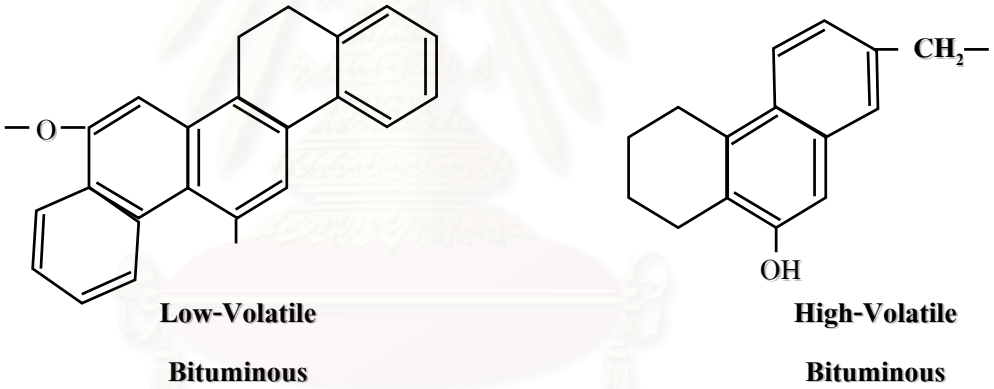
[a]Mineral-matter-free (mmf) basis. To convert to MJ/kg, multiply by 0.00232.

[b]Dry mineral-matter-free (dmmf) basis, normalized for exclusion of sulfur and nitrogen.



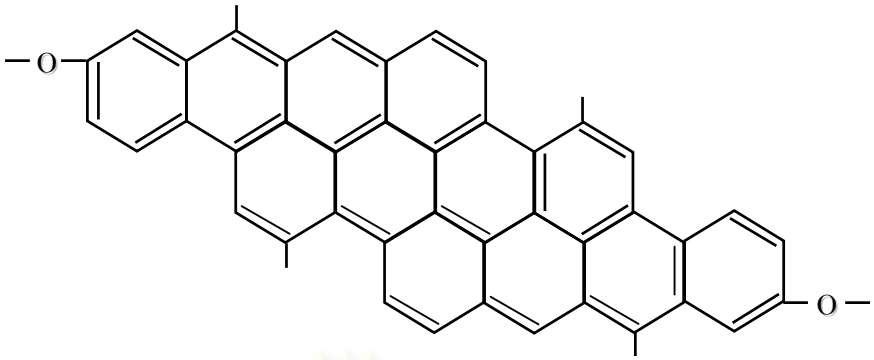
รูป 2.3 โครงสร้างบางส่วนของซับบิทูมินัส (Nowacki, 1979)

3. **บิทูมินัส** (Bituminous) เป็นถ่านหินคุณภาพสูง มีเนื้อแน่นไม่ปรากฏเป็นชั้นของเนื้อไม้แข็ง และมีสีดำเป็นมันวาว จัดว่าเป็นถ่านหินคุณภาพสูง ใช้เวลาในการแปรสภาพค่อนข้างยาวนาน มีสารระเหยมาก จะเยิ้มและเกาะตัวเป็นก้อนเมื่อถูกความร้อน ให้ความร้อนสูง ติดไฟง่าย ให้ควันน้อย และมีเถ้าต่ำ เหมาะมากสำหรับนำไปผลิตเป็นถ่านโค้ก และใช้ในอุตสาหกรรมถลุงโลหะ โครงสร้างบิทูมินัสแสดงดังรูปที่ 2.4



รูป 2.4 โครงสร้างบางส่วนของบิทูมินัส (Nowacki, 1979)

4. **แอนทราไซต์** (Anthracite) เป็นถ่านหินที่จัดว่ามีคุณภาพดีเลิศที่สุด มีลักษณะแข็งเปราะ มีสีดำเป็นมันวาว และเป็นเนื้อเดียวกัน ปริมาณคาร์บอนคงตัวสูงมาก มีความชื้นและสารระเหยต่ำ ทำให้ติดไฟได้ยาก แต่เมื่อติดไฟแล้วให้ค่าความร้อนสูงมากและให้เวลาในการเผาไหม้ที่ยาวนาน โครงสร้างแอนทราไซต์แสดงดังรูปที่ 2.5



รูป 2.5 โครงสร้างบางส่วนของแอนทราไซต์ (Nowacki, 1979)

2.2 การวิเคราะห์ถ่านหิน(ASTM Standard D 388)

ส่วนประกอบของถ่านหินสามารถเสนอได้ใน 2 รูปแบบคือ ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) และผลการวิเคราะห์แบบองค์ประกอบ (Ultimate Analysis) ในหน่วยเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยที่การวิเคราะห์แบบประมาณคือการหาความชื้น (Moisture) สารระเหย (Volatile matter) คาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon) และเถ้า (Ash) ส่วนการวิเคราะห์แบบองค์ประกอบเป็นการบอกค่าของคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และออกซิเจน

ก) การวิเคราะห์แบบประมาณ

เป็นการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังจากให้ความร้อนถ่านหินภายใต้ภาวะที่กำหนด องค์ประกอบส่วนใหญ่ที่วิเคราะห์ได้คือ

1. **ความชื้น**

พบว่าถ่านหินที่มีอายุน้อยที่สุดมีความชื้นอยู่มาก เมื่ออายุมากขึ้น แรงดันต่าง ๆ บนผิวโลกที่กดทับลงบนแนวถ่านหินและความร้อนทำให้ความชื้นลดลง ความชื้นในถ่านหินมี 2 รูปคือ

- ความชื้นที่ติดแน่นอยู่ในเนื้อถ่านหิน (Inherent Moisture) เกิดจากสมบัติของถ่านหิน การดูดความชื้นเข้าไปในเนื้อถ่านหินเป็นปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอายุของถ่านหิน อุณหภูมิและความชื้น ณ แหล่งกำเนิด
- ความชื้นอิสระ (Free or Accidental Moisture) เป็นความชื้นที่ถ่านหินดูดไว้ที่ผิว ซึ่งจะสูญเสียไปเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ

ความชื้นมีผลต่อถ่านหินในแง่ต่าง ๆ คือ ทำให้ถ่านหินมีน้ำหนักมากขึ้น สิ้นเปลืองค่าขนส่ง เมื่อนำถ่านหินมาเผาไหม้ความชื้นจะระเหยกลายเป็นไอโดยดึงความร้อนให้สูญเสียไปกับแก๊ส

ผลผลิตจากการเผาไหม้ (Flue Gas) ในรูปของความร้อนที่ทำให้อุณหภูมิเพิ่ม (Sensible Heat) และความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (Latent Heat) แต่มีข้อดีคือเมื่อความร้อนระเหยความชื้นออกไป เนื้อถ่านหินจะมีความพรุน ทำให้อากาศแทรกผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ดี

2. **เถ้า** (Ash)

คือส่วนที่เหลือของสารอนินทรีย์ภายหลังจากการเผาไหม้ สารอนินทรีย์ในถ่านหินแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

- ธาตุที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโตของพืชถูกทับถมพร้อมกับซากอินทรีย์ และปรากฏเป็นองค์ประกอบในถ่านหินด้วย เช่น ออกไซด์ของโพแทสเซียม โซเดียม แมกนีเซียม แคลเซียม และซิลิคอน เป็นต้น
- สารอนินทรีย์ที่ทับถมลงบนแนวของถ่านหินขณะที่กำลังเกิดการสะสมตัว ได้แก่ ยิปซัม กำมะถันไพไรต์ หินดินดาน และดิน เป็นต้น

โดยทั่วไปพบว่าสารอนินทรีย์มากกว่าร้อยละ 95 ประกอบด้วยแร่ 2 ชนิดคือ คาโอลิไนต์ (Kaolinite) แคลไซด์ (Calcite) และกำมะถันไพไรต์ (Pyrite) ในเถ้าถ่านหินมากกว่าร้อยละ 95 ประกอบไปด้วยซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO_2) อะลูมินา (Al_2O_3) เฟอริกออกไซด์ (Fe_2O_3) และแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่เหลืออีกร้อยละ 5 เป็นแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) โพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

ถ่านหินเมื่อถูกเผาไหม้จะปล่อยสารระเหยออกมาทำให้เกิดรูพรุนขึ้นรอบ ๆ อนุภาคถ่านหิน แก๊สที่เหลืออยู่ในอนุภาคซึ่งเป็นอนินทรีย์สารพวก เหล็ก แมกนีเซียม โซเดียม และซับออกไซด์ของซิลิคอนไดออกไซด์ ไม่สามารถดันออกมาได้ง่าย ภายในอนุภาคถ่านหินจึงเกิดรูพรุนขึ้นภายในไอของอนินทรีย์ดังกล่าวจะทำให้อนุภาคถ่านหินแตกออกเป็นส่วนเล็ก ๆ ปล่อยไอของสารต่าง ๆ ออกมา อนุภาคที่แตกออกมีขนาดต่าง ๆ กันตั้งแต่ 0.1 – 50 ไมโครเมตร เรียกอนุภาคเหล่านี้ว่าเถ้า ซึ่งบางส่วนจะเกาะบนผิวหน้าของส่วนถ่ายโอนความร้อน และบางส่วนออกสู่บรรยากาศ

3. **สารระเหย** (Volatile Matter)

คือส่วนที่สลายตัวจากถ่านหินเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศอยู่ในช่วงเวลาและอุณหภูมิที่กำหนด องค์ประกอบของถ่านหินที่สลายตัวง่ายจะระเหยออกมาแล้วสลายตัวเป็น 3 องค์ประกอบที่สำคัญ คือ แก๊ส น้ำมันทาร์ และของเหลวใสมีแอมโมเนีย (Ammonia Liquor) ละลายอยู่ในน้ำจากการแตกตัวของโมเลกุลที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบซึ่งไม่ใช่ความชื้นอิสระ

สารระเหยมีความสำคัญมากในการวิเคราะห์ถ่านหิน เพราะส่วนประกอบของสารระเหยแตกต่างกันไปตามศักดิ์ของถ่านหิน โดยปริมาณลดลงเมื่อถ่านหินมีศักดิ์สูงขึ้น

4. **คาร์บอนคงตัว** (Fixed Carbon)

เป็นของแข็งที่เป็นคาร์บอนส่วนใหญ่ที่เหลืออยู่ในถ่านหิน ได้จากร้อยละที่เหลือจากการวิเคราะห์แบบประมาณ เมื่อหักค่าความชื้น สารระเหย และเถ้า ดังสมการ

$$\text{คาร์บอนคงตัว} = 100 - (\text{ความชื้น} + \text{สารระเหย} + \text{เถ้า}) \quad (2.1)$$

ดังนั้นถ่านหินที่มีศักดิ์สูงจะมีปริมาณคาร์บอนคงตัวสูงด้วย

ข) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุแต่ละตัวที่รวมกันอยู่ในโครงสร้างถ่านหิน ธาตุเหล่านี้ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน ไนโตรเจน และออกซิเจน รวมทั้งการวิเคราะห์หาปริมาณเถ้าที่มีอยู่ในถ่านหินด้วย

2.3 การใช้ประโยชน์จากถ่านหิน

ก) การเผาไหม้ถ่านหินเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงในการสันดาปโดยตรง (Direct Combustion) หรือใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตและให้ความร้อน

ข) กระบวนการคาร์บอไนเซชัน เป็นกระบวนการกลั่นสลายถ่านหินในที่ที่ไม่มีอากาศ โดยให้ความร้อนแก่ถ่านหินจนได้ถ่านหินที่กลายสภาพเป็นถ่านหินอบที่มีคุณภาพดี มีความชื้นและสารระเหยลดลง ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ ถ่านโค้ก (Coke) และผลิตภัณฑ์พลอยได้ คือ แก๊สถ่านหิน และของเหลวจากรีทอร์ต แต่คุณภาพและปริมาณของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่ได้จากการคาร์บอไนเซชันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน ความดัน และขนาดของถ่านหินด้วย

ค) กระบวนการทำให้เป็นแก๊ส (Gasification) เป็นกระบวนการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากถ่านหินโดยทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงบางส่วนกับอากาศ และออกซิเจนและ/หรือไอน้ำ

ง) กระบวนการทำให้เป็นของเหลว (Liquefaction) เป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ซับซ้อนเพื่อเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนแก่ถ่านหิน เนื่องจากถ่านหินซึ่งมีปริมาณไฮโดรเจนค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่น นอกจากนี้เป็นการลดปริมาณออกซิเจน กำมะถัน และไนโตรเจน ในกระบวนการนี้จะมีการเติมไฮโดรเจนภายใต้ภาวะที่มีอุณหภูมิและความดันสูง รวมถึงอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว และเป็นการควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ด้วย โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสภาพเป็นของเหลวสามารถนำมากลั่นเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงต่อไปได้

2.4 **กระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว** (Coal Liquefaction) (Nowacki, 1979)

กระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวมีหลักการคือ การทำให้โมเลกุลของถ่านหินซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่และซับซ้อน เกิดการแตกตัวของพันธะต่าง ๆ ออกเป็นโมเลกุลที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนขนาดเล็ก มีโครงสร้างทางเคมีขนาดเล็ก และสามารถจับเข้ากับโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งอยู่ในสภาพที่เป็นของเหลว โดยเกิดตามขั้นตอนดังนี้

1. เมื่อถ่านหินได้รับความร้อนทำให้พันธะระหว่างชั้นของกลุ่มโมเลกุลลดลง และแยกออกจากกันตามชั้นต่าง ๆ เกิดเป็นกลุ่มโมเลกุลอินทรีย์เล็ก ๆ
2. พันธะเคมีที่เชื่อมระหว่างกลุ่มโมเลกุลเกิดการแตกออกจากกันเป็นอิสระ เกิดเป็นอนุมูลอิสระ (Free Radicals)
3. อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นถูกทำให้เกิดเสถียรภาพ

ส่วนสำคัญในการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวนั้น จะอยู่ที่การทำให้อนุมูลอิสระเกิดเสถียรภาพ เพื่อยับยั้งการเกิดพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ซึ่งทำให้เกิดเป็นของแข็ง และสารที่ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น

ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว

1. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา - ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของถ่านหินโดยถ่านหินศักดิ์ต่าง ๆ กัน มีความสามารถในการแปรสภาพเป็นของเหลวได้แตกต่างกัน เช่น ลิกไนต์ซึ่งเป็นถ่านหินศักดิ์ต่ำ สามารถแปรสภาพภายใต้ความดันและอุณหภูมิที่เหมาะสมได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลว แต่ให้ผลผลิตต่ำ เป็นต้น

2. อัตราการให้ความร้อน – อัตราการให้ความร้อนควรสูงเท่าที่จะเป็นไปได้ เพื่อป้องกันการเกิดพอลิเมอร์ใหม่ของสารส่วนย่อยที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเกิดจากการแตกของพันธะที่อ่อนแอที่สุดในถ่านหินที่อุณหภูมิต่ำเกินกว่าที่การถ่ายโอนไฮโดรเจนจะเกิดได้อย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่ให้ค่าผลได้ของของเหลวสูงอยู่ในช่วง 400 - 500 องศาเซลเซียส

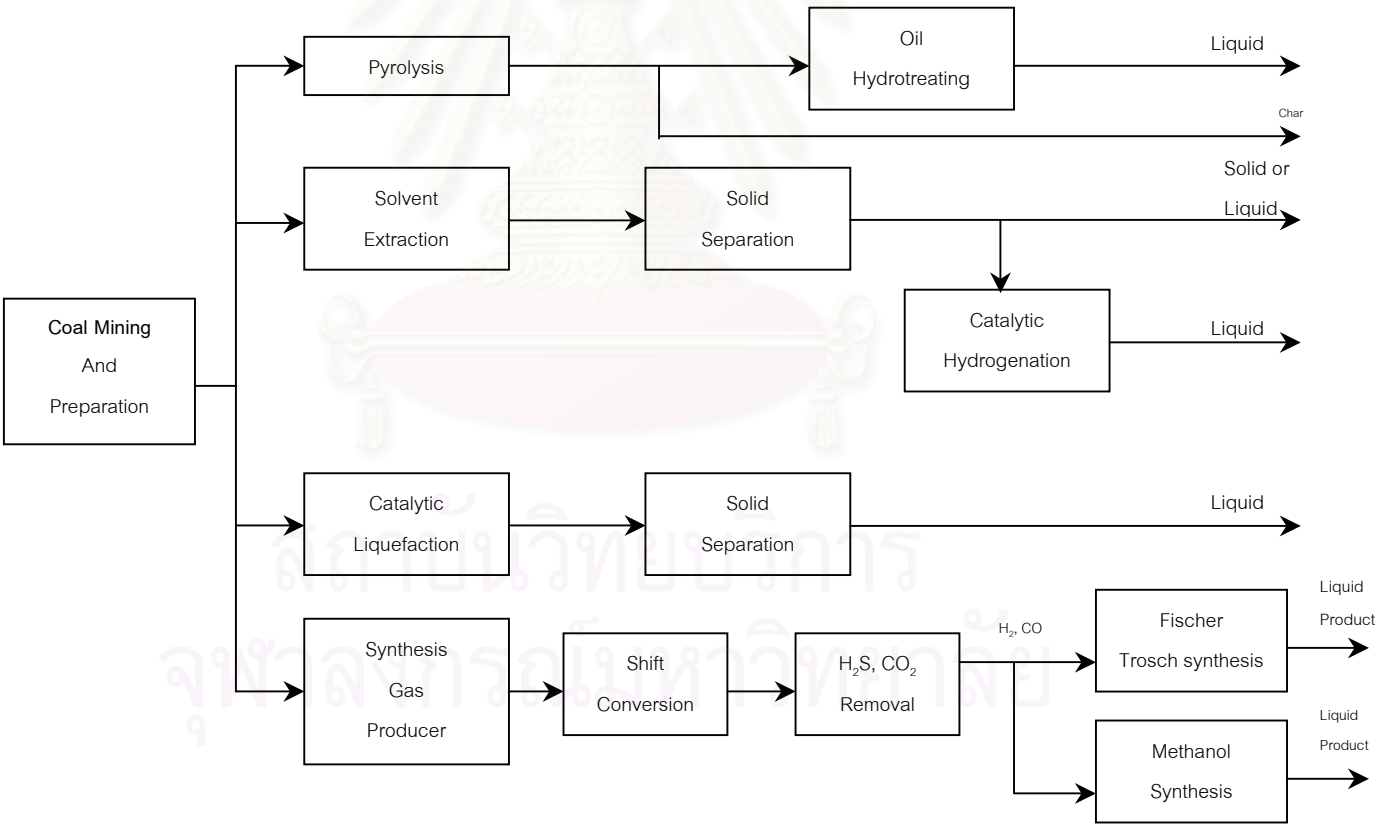
3. ตัวเร่งปฏิกิริยา – โลหะหลายชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการให้ไฮโดรเจนแก่ถ่านหินและยังมีประสิทธิภาพเป็นพิเศษในช่วงอุณหภูมิที่เกิดของเหลว เถ้าที่อยู่ในถ่านหินก็อาจเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้

4. ความดัน – ความดันที่ต้องการสำหรับการผลิตของเหลวอยู่ในช่วงประมาณ 500 – 4,000 ปอนด์/ตารางนิ้ว ศักดิ์ของถ่านหิน วิธีการแปรรูปให้เป็นของเหลว ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ แร่ธาตุและตัว

เร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่ และค่าการเปลี่ยนที่ต้องการจะเป็นตัวบ่งชี้ความดันที่ดีที่สุดที่ต้องใช้ ถ่านหินที่มีศักดิ์ต่ำกว่าจะใช้ความดันต่ำกว่าในการแปรรูปให้เป็นของเหลว

5. เวลาในการสัมผัส – ในวิธีการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายส่วนใหญ่ ของผสมระหว่างถ่านหินและน้ำมันที่เป็นตัวพาต้องใช้เวลาอยู่ในเครื่องให้ความร้อน (Preheater) และเครื่องปฏิกรณ์ประมาณ 20 นาทีถึง 2 ชั่วโมง เพื่อจะให้ค่าผลได้ของของเหลวมากถึง 2.7 บาเรลต่อตันของถ่านหินที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ มีหลักฐานบ่งชี้ว่าสามารถได้ค่าผลได้ที่ใกล้เคียงกันนี้โดยใช้เวลาน้อยกว่า (น้อยกว่า 15 วินาที) ด้วยการให้ความร้อนแก่อนุภาคของถ่านหินอย่างรวดเร็วในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน (ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย) อัตราส่วนของของเหลวต่อแก๊สที่สูงขึ้นสามารถได้จากการใช้เวลาที่น้อยลง

2.4.1 แนวทางของกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว



รูปที่ 2.6 **แผนผังแสดงกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน** (Nowacki, 1979)

กระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 กระบวนการ ดังนี้

- กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis)
- กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Hydrogen couple with solvent extraction ; Solvent extraction)
- กระบวนการผลิตของเหลวโดยทางอ้อม (Indirect catalytic synthesis of liquid from gasified coal)
- กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Direct catalytic hydrogenation of coal ; Catalytic liquefaction)

ก) กระบวนการไพโรไลซิส

เป็นกระบวนการให้ความร้อนแก่ถ่านหินในระบบที่ปราศจากออกซิเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยน้ำมันหนัก น้ำมันเบา แก๊สไฮโดรคาร์บอน และถ่านโค้ก กระบวนการนี้มีข้อดีที่สามารถเกิดได้ที่ความดันไม่สูงมาก หรือที่ความดันบรรยากาศ ใช้เวลาไม่นาน และสามารถเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์อย่างง่ายได้ แต่มีข้อเสียที่ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพียงหนึ่งในสาม (โดยน้ำหนักของถ่านหิน) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นน้ำมันหนัก ไม่คุ้มค่าที่จะแยกเถ้าและถ่านโค้กออกจากน้ำมันหนัก รวมถึงต้องมีการปรับปรุงคุณภาพของของเหลวก่อนนำมาใช้งาน เพื่อไม่ให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ปัจจัยของการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์คือ การให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว ขนาดของถ่านหิน ความดันแก๊สไฮโดรเจน โดยภาวะที่ให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ของเหลวดีที่สุดจะขึ้นอยู่กับ การเพิ่มความร้อนให้กับถ่านหินขนาดเล็กในอัตราที่รวดเร็ว และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาไม่นานมาก

สมการทั่วไปสำหรับกระบวนการไพโรไลซิส คือ

$$\text{Coal} \xrightarrow{\text{Heat}} \text{Gas } (CO,\ CO_2,\ CH_4,\ H_2,\ C_2{+}..) + \text{Liquid} + \text{Char} \qquad (2.2)$$

ข) กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย

เป็นกระบวนการทำให้ถ่านหินแตกตัวในภาวะที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียสเกิดเป็นอนุมูลอิสระ และถูกทำให้มีเสถียรภาพโดยไฮโดรเจนที่ได้จากตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจน (Solvent Donor) เป็นแก๊สและน้ำมันที่เป็นของเหลว ซึ่งการถ่ายโอนไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ด้วยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ 5 ขั้นตอนคือ การแตกตัวของพันธะคาร์บอน-คาร์บอนของโครงสร้างถ่านหินจากนั้นจะมีอนุภาคเกิดขึ้นในปฏิกิริยาเริ่มต้น (R_i) จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลของถ่านหินอื่นหรือกับอะตอมของไฮโดรเจนจากโมเลกุลที่มีความสามารถในการรับไฮโดรเจน (DH_2) เกิดเป็นอนุมูลตัวอื่นต่อไป ตามปฏิกิริยาลูกโซ่ดังต่อไปนี้

$$Coal \longrightarrow 2R_i. \quad (2.3)$$

$$R_i. + DH_2 \longrightarrow R_iH + DH\bullet \quad (2.4)$$

$$R_i. + Coal \longrightarrow R_iH + R_j. \quad (2.5)$$

สมการทั่วไปสำหรับกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย คือ

$$R_i. + DH\bullet \longrightarrow R_iH + D \quad (2.6)$$

$$R_i. + R_j. \longrightarrow R_iH + ArR_j \quad (2.7)$$

$$\text{Coal} + H_2 \text{ (from a hydrogen donor)} \longrightarrow \text{Liquids} + \text{Char} \quad (2.8)$$

วัตถุประสงค์ของกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายคือการผลิตสูงสุดโดยสัมพันธ์กับการเผาไหม้เชื้อเพลิงสะอาดจากถ่านหินซึ่งอยู่ในรูปของของแข็งที่ได้จากถ่านหินหลังจากผ่านกระบวนการเรียบร้อยแล้ว (Solvent refined coal –SRC) หรืออยู่ในรูปของของเหลว ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่นำไปใช้ในอุตสาหกรรมหรือการผลิตกระแสไฟฟ้า ดังนั้นการเติมไฮโดรเจนของสารละลายนั้นไม่เพียงแต่เป็นการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนในถ่านหินและดึงเถ้าออกเท่านั้น แต่ยังลดปริมาณอะตอมอื่น ๆ ภายในถ่านหินอีกด้วย ได้แก่ ซัลเฟอร์ (S), ไนโตรเจน (N) และออกซิเจน (O) โดยการรวมตัวกันของอะตอมเหล่านี้กับไฮโดรเจนที่เติมเข้าไปโดยสารละลาย ขึ้นอยู่กับระดับของกระบวนการเติมไฮโดรเจน (Degree of Hydrogenation) โดยทั่วไปซัลเฟอร์อนินทรีย์ในถ่านหินที่ผ่านกระบวนการแล้ว และส่วนหนึ่งของซัลเฟอร์อินทรีย์จะถูกไล่ออกไป และปริมาณซัลเฟอร์จะลดลงต่ำกว่า 1%

เนื่องจากระดับของกระบวนการเติมไฮโดรเจนค่อนข้างต่ำในการละลายด้วยตัวทำละลาย จึงสัมพันธ์ไปถึงปริมาณของของแข็งที่ยังคงเหลืออยู่ภายในเครื่องสกัด ดังนั้นวัตถุประสงค์อีกประการหนึ่งของการสกัดด้วยตัวทำละลายนั้นคือการไล่เถ้าและแร่ธาตุที่ไม่จำเป็นออก ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญในกระบวนการแยกระหว่างสารละลายสกัดที่ได้และของแข็งที่เหลือ สิ่งเหล่านี้เป็นปัญหามากที่เกิดขึ้นในกระบวนการปัจจัยสำคัญสองประการในการกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายคือ ธรรมชาติของตัวทำละลายที่ให้ไฮโดรเจน และความดันไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น โดยตารางที่ 2.3 เป็นตารางแสดงการเปรียบเทียบข้อดีข้อเสียและข้อเสียของกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย

ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Nowacki, 1979)

ข้อดี	ข้อเสีย
1. ภาวะอุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่ากระบวนการไพโรไลซิส 2. สามารถปรับปรุงภาวะที่ใช้เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีคุณภาพได้ตามต้องการ	1. แยกส่วนที่เป็นเถ้าและถ่านหินที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกจากกันได้ยาก 2. ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งที่ร่วนกรอบภายใต้ภาวะอุณหภูมิห้อง ยากต่อการขนส่ง และเก็บรักษา 3. เกิดปัญหาของระบบให้ความร้อน และการควบคุมระบบของผสมถ่านหินกับน้ำมัน

กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Solvent Extraction)

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวโดยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต คือการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ในภาวะแก๊ส ที่มีความดันจนมีอุณหภูมิใกล้จุดวิกฤต (Critical Temperature) สกัดของเหลวที่มีจุดเดือดสูงซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างการให้ความร้อนกับถ่านหินที่มีอุณหภูมิโดยประมาณ 400 องศาเซลเซียสที่ภาวะอุณหภูมิและความดันวิกฤตทำให้องค์ประกอบอินทรีย์หนักที่อยู่ในถ่านหินมีค่าการระเหย (Volatility) สูงขึ้น จนสามารถละลายได้ในตัวทำละลายดังกล่าว ซึ่งความสามารถในการเพิ่มค่าการระเหยนี้ถ้าหากมีภาวะที่เหมาะสมแล้วจะทำให้มีค่าเพิ่มสูงขึ้นถึง 10,000 เท่าจากค่าการระเหยเดิม ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่สามารถสกัดสารที่มีค่าการระเหยต่ำภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดเดือดปกติของสารนั้น

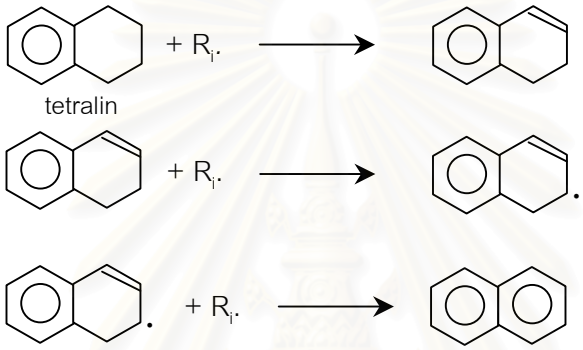
สารที่สกัดได้จะเป็นส่วนที่มีไฮโดรเจนสูงในถ่านหินซึ่งประกอบไปด้วย ซัลเฟอร์ และไนโตรเจนที่น้อยกว่าในถ่านหินเดิม มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 330 อีกทั้งยังเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเกิดไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) เป็นน้ำมันได้ง่าย ถ้าหากพิจารณาถึงส่วนเหลือ พบว่าจะเกิดเป็นถ่านชาร์ที่มีความพรุน และมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าถ่านหินเดิม แต่ในส่วนของค่าความร้อน (Calorific Value) จะมีค่าเหมือนกับถ่านหินเดิม นั่นหมายความว่าส่วนเหลือที่ผ่านกระบวนการสกัดจะยังมีส่วนของสารระเหยได้อยู่ในปริมาณที่สูงอยู่ด้วย

ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นของกระบวนการสกัดถ่านหินด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต คือ

1. ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตสกัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสถ่านหิน
2. ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตสกัดสารโมเลกุลขนาดเล็กที่อยู่ในถ่านหิน
3. ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตมีการกระทำต่อโครงสร้างถ่านหิน

จากปรากฏการณ์ข้อ 1 และ 2 นั้น อิทธิพลหลักที่จะส่งผลกระทบมากที่สุดต่อสารสกัดได้ (Extraction Yield) คือ ค่าความหนาแน่นของตัวทำละลายที่ภาวะในการสกัดนั้นโดยไม่ขึ้นกับลักษณะหรือโครงสร้างของตัวทำละลายที่ใช้ แต่ถ้าหากพิจารณาถึงปรากฏการณ์ในข้อที่ 3 เมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีความหนาแน่นเท่าๆ กัน พบว่ามีเพียงตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจนเท่านั้น ที่ทำให้ความสามารถในการสกัดเพิ่มสูงขึ้นได้ เช่น เตตราลิน ของผสมโทลูอีน-เตตราลิน แอลกอฮอล์แบบปฐมภูมิ และทุติยภูมิ เป็นต้น ซึ่งไฮโดรเจนดังกล่าวจะช่วยให้อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นระหว่างที่ถ่านหินเกิดไพโรไลซิสมีเสถียรภาพ ป้องกันการเกิดพอลิเมอไรเซชันเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ

ปฏิกิริยาของเตตราลินที่กระทำต่ออนุมูลอิสระที่เกิดขึ้น



(2.9)

(2.10)

(2.11)

ส่วนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของแอลกอฮอล์แบบปฐมภูมิ และทุติยภูมิ ที่มีการให้ไฮโดรเจนนั้นเกิดจากการถ่ายโอนไฮไดรด์ (Hydride transfer) ของแอลฟาไฮโดรเจน (α - hydrogen)

ค) กระบวนการผลิตของเหลวโดยอ้อม

มีกระบวนการคล้ายกับการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากถ่านหิน (Gasification) โดยในขั้นแรกได้แก๊สไฮโดรคาร์บอน เช่น มีเทน แก๊สผสมอื่น ๆ จากนั้นจะแยกแก๊สที่ปะปนออกไปเพื่อให้บริสุทธิ์ โดยปรับสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนให้สูงขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี เหล็ก หรือ โคบอลต์เป็นองค์ประกอบ เพื่อให้เกิดการจับตัวของโมเลกุลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (Aliphatic Hydrocarbons) กระบวนการนี้มักจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed Bed) หรือแบบฟลูอิไดซ์เบด (Fluidized Bed) โดยมีข้อดีที่สามารถใช้ประโยชน์จากถ่านหินทุกชนิดในการเปลี่ยนให้เป็นของเหลวได้ สามารถควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ได้ ซึ่งจะไม่มีองค์ประกอบของไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในผลิตภัณฑ์ แต่มีข้อจำกัดที่จะต้องมีระบบแยกแก๊สอื่น ๆ หรือสารเจือปนหรือมลทินที่ปะปนมาอยู่ในกระบวนการผลิตแก๊สจากถ่านหินเพื่อให้มีความบริสุทธิ์ และประสิทธิภาพเชิงความร้อนของกระบวนการนี้มีค่าต่ำกว่ากระบวนการเติมไฮโดรเจนให้กับถ่านหินอื่น ๆ

สมการทั่วไปสำหรับกระบวนการผลิตของเหลวโดยทางอ้อม คือ

ขั้นตอนการสังเคราะห์เมทานอล คล้ายกับกระบวนการ Fischer – Tropsch

$$CO + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3OH \qquad (2.12)$$

และ $$CO_2 + 3\,H_2 \longrightarrow CH_3OH + H_2O \qquad (2.13)$$

ขั้นตอนการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

$$2\,CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + H_2O \qquad (2.14)$$

ง) กระบวนการสังเคราะห์ของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Liquefaction)

เป็นกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน โดยที่ทำให้โมเลกุลของถ่านหินซึ่งมีขนาดใหญ่ และมีโครงสร้างซับซ้อนแตกตัวโดยมีแก๊สไฮโดรเจนร่วมอยู่ในปฏิกิริยา และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ซึ่งจะทำให้มีการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ที่ความดันไม่สูงมาก ใช้ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยาได้รวดเร็วขึ้น

สมการทั่วไปสำหรับกระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

$$Coal + H_2 \xrightarrow{catalyst} Liquids + Char + Gas \qquad (2.15)$$

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ โคบอล โมลิบเดต (เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญที่สุด) ทังสเตน (tungsten) โมลิบดินัมซัลไฟด์ และเหล็กออกไซด์ไม่บริสุทธิ์ โดยภาวะดำเนินการใช้ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และความดัน 2000-4000 psia

ในกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีระดับของการให้ไฮโดรเจนสูงมาก และสูงกว่ากระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย รวมถึงมีปัญหาในการแยกของแข็งที่ได้หลังกระบวนการน้อยมาก นอกจากนี้ซัลเฟอร์จะถูกเปลี่ยนไปเป็น H_2S ส่วนออกซิเจนจะเปลี่ยนไปเป็น H_2O CO_2 และไนโตรเจนจะเปลี่ยนเป็น NH_3 ซึ่งสารประกอบเหล่านี้จะถูกปล่อยออกไปพร้อมกับแก๊ส ทำให้ของแข็งที่เหลือเป็นผลิตภัณฑ์ที่สะอาดกว่ากระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย ถ่านหินที่ถูกเปลี่ยนเป็นของเหลวนั้นจะได้เป็น น้ำมันหนัก (Heavy oil) น้ำมันเบา (Light oil) และแก๊ส โดยผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือเชื้อเพลิงเหลว แต่ถึงอย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ได้จำเป็นต้องนำไปผ่านกระบวนการเพื่อทำการปรับปรุงให้เป็น Gasoline ต่อไป

นอกจากผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถช่วยทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดได้รวดเร็วขึ้น อันจะช่วยลดภาระค่าใช้จ่ายจากการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินแล้วก็ตาม แต่จากข้อจำกัดของกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวที่จำเป็นต้องกระทำภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนและต้องอยู่

ในภาวะที่ความดันสูง การใช้แก๊สไฮโดรเจนปริมาณมาก ๆ จะส่งผลต่อค่าใช้จ่ายในการผลิตของเหลว จึงได้มีงานวิจัยที่ศึกษาถึงการนำสารประกอบที่สามารถให้ไฮโดรเจนแก่กระบวนการสังเคราะห์ของเหลว เช่น การเติมตัวทำละลายจำพวก H-donor Solvent หรือการใช้พลาสติกที่เป็นพอลิเมอร์ของไฮโดรคาร์บอนมาร่วมในปฏิกิริยาอันจะสามารถช่วยลดการใช้แก๊สไฮโดรเจนได้

2.4.2 กระบวนการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนด้วยความร้อน

เป็นกระบวนการเปลี่ยนโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ให้มีขนาดของโมเลกุลเล็กลง โดยใช้อุณหภูมิสูง โดยหากควบคุมให้การแตกตัวเป็นไปได้อย่างพอดี จะมีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสม สามารถได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ เนื่องจากการให้ความร้อนจนเกินพอดีจะทำให้การแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กเกินไปจนอยู่ในรูปแก๊ส C_1-C_4 ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการและไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะส่วนที่มีแขนโอเลฟินและไดโอเลฟิน ซึ่งจะทำปฏิกิริยากันเองต่อไป

กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเป็นปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ (Free radical) แบบห่วงโซ่ ประกอบด้วยปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน คือ

1. ขั้นเริ่มต้น (Initiation) คือ เป็นการเกิดอนุมูลอิสระ เกิดจากพันธะคาร์บอนแตกออกจากกัน เกิดเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งจะทำปฏิกิริยาในขั้นต่อไป
2. ขั้นการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ (Chain carrying) เกิดจากอนุมูลอิสระในขั้นเริ่มต้นทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง เกิดการเปลี่ยนรูปของไอโซเมอร์ และแตกออกเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง พร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้น นอกจากนี้อนุมูลอิสระนั้นอาจทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น เกิดเป็นอนุมูลอิสระตัวใหม่ และโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กลงเรื่อย ๆ
3. ขั้นหยุดปฏิกิริยา (Termination) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่อง โดยจะทำปฏิกิริยากันเอง เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใหญ่ขึ้น โดยอาจเกิดเป็นโมเลกุลใหม่โมเลกุลเดียว หรือเกิดเป็นโมเลกุลย่อย 2 โมเลกุล

2.4.3 ตัวทำละลายช่วยการบวมตัว (Swelling Solvent)

เมื่อถ่านหินได้สัมผัสกับตัวทำละลายอินทรีย์จะส่งผลให้บริเวณที่ว่องไว (active site) ของโครงสร้างของมหโมเลกุล (macromolecular structure) เปิดออกด้านหนึ่งด้วยการแตกพันธะไฮโดรเจนภายในโครงสร้างของถ่านหินออก ส่วนอีกด้านจะปิดเนื่องจากแรงดึงดูดของตัวให้อิเล็กตรอน

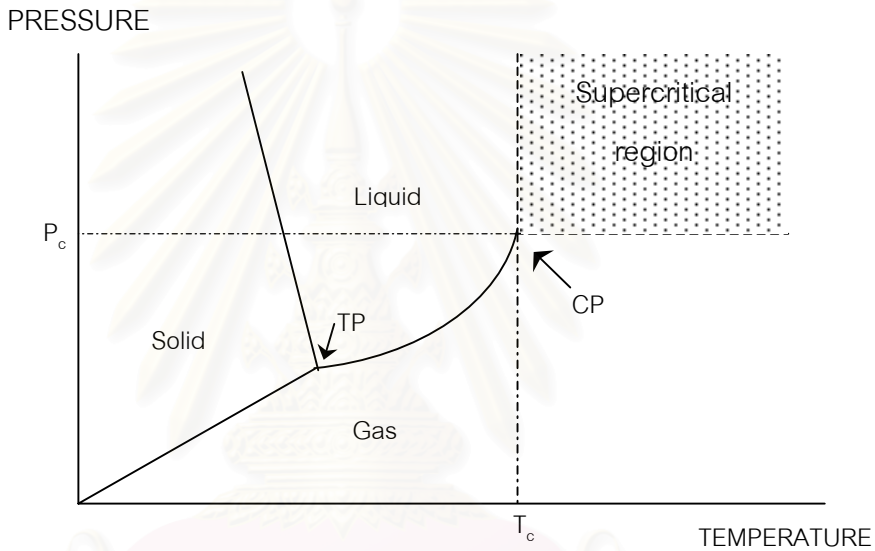
(e-donor) และหมู่รับอิเล็กตรอน (acceptor group) ภายในโครงสร้างของถ่านหิน ซึ่งการบวมตัวของถ่านหินนั้นอาจทำให้ผลได้และคุณภาพของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวดีขึ้น

การปรับปรุงกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยนั้น ถ่านหินที่ผ่านการบวมตัวมาแล้วนั้นจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดี และอิมเพรกเนต(impregnate) ลงบนโครงสร้างของถ่านหินได้ดีกว่าเนื่องจากตัวทำละลายช่วยการบวมตัว เป็นตัวพาตัวเร่งปฏิกิริยาไปอิมเพรกเนตเองอีกด้วย เพราะว่าตัวทำละลายช่วยการบวมตัวเป็นเฟสเคลื่อนที่ที่สามารถพาตัวเร่งปฏิกิริยาแพร่ผ่านรูพรุนของถ่านหินได้ ตัวทำละลายช่วยการบวมตัวที่ใช้กันมากได้แก่ เตตราไฮโดรฟลูเรน (THF), เมทานอล, ไพริดีน และเตตราบิวทิวแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TBAH)

2.5 **ของไหลภาวะเหนือวิกฤต** (Supercritical fluid)

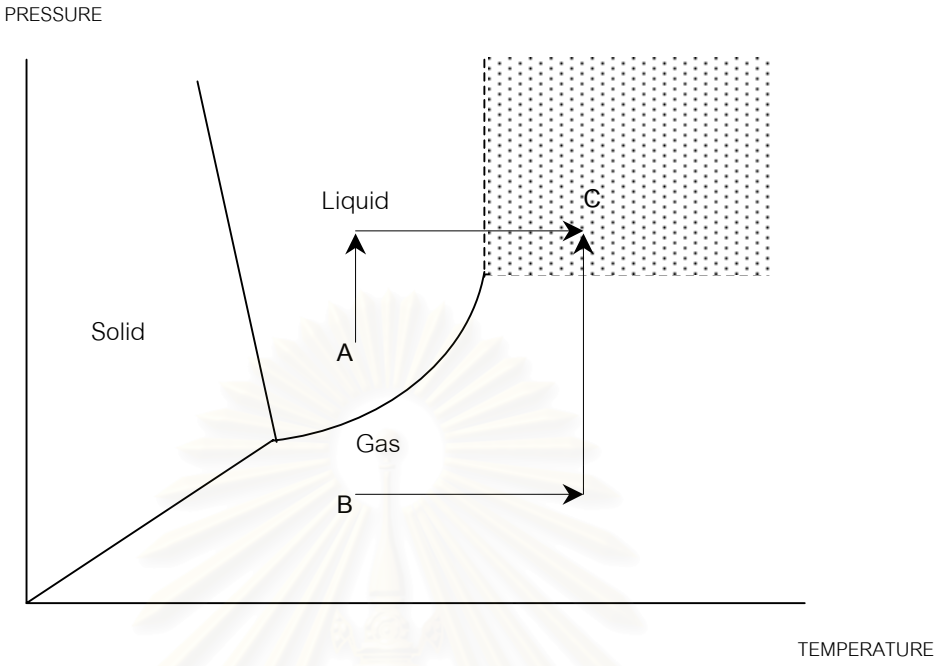
ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical fluid, SCF) หมายถึงสารใด ๆ ในภาวะซึ่งจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือของเหลว ภาวะเช่นนี้สามารถอธิบายได้จากแผนภาพวัฏภาคความดัน–อุณหภูมิ (Pressure-Temperature Phase Diagram) ของสารบริสุทธิ์ใด ๆ ดังรูปที่ 2.7 ซึ่งแสดงบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยมีเส้นการระเหิด (Sublimation Line) อยู่ระหว่างบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็งกับแก๊ส เส้นการหลอมละลาย (Fusion Line) จะอยู่ระหว่างสถานะของแข็งกับของเหลว และเส้นความดันไอ (Vapor Pressure Line) อยู่ระหว่างสถานะแก๊สกับของเหลว ส่วนจุดที่อยู่ระหว่างทั้ง 3 สถานะ เรียกว่า Triple Point (TP) และเมื่อพิจารณาถึงแก๊สที่สามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้ซึ่งมี 2 วิธีโดยการเพิ่มความดัน หรือลดอุณหภูมิเพื่อลดพลังงานจลน์ ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลงเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุด ๆ หนึ่ง โมเลกุลของแก๊สจะมีพลังงานจลน์มากแม้จะให้ความดันเท่าใด ก็ไม่สามารถทำให้แก๊สเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิสูงสุดที่แก๊สยังสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (Critical Temperature) และความดันที่จุดนี้จะเรียกว่า ความดันวิกฤต (Critical Pressure) จุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิวิกฤต และความดันเท่ากับความดันวิกฤต เรียกว่า จุดวิกฤต (Critical Point, CP)

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีทั้งสมบัติของแก๊สและของเหลว เช่น ความหนาแน่น และความหนืด เป็นต้น อีกทั้งยังสามารถเปลี่ยนแปลงได้จากการเพิ่มอุณหภูมิให้มากกว่าอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤต โดยเส้นทางที่จะเปลี่ยนไปสู่ภาวะของไหลภาวะเหนือวิกฤตมี 2 เส้นทางที่แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.8 คือ ถ้าเริ่มต้นพิจารณาที่จุด A ในเฟสของเหลวจากนั้นเพิ่มความดันให้เหนือกว่าความดันวิกฤต แล้วเพิ่มอุณหภูมิให้เหนือกว่าอุณหภูมิวิกฤตจนกระทั่งอยู่ในภาวะวิกฤต คือจุด C และอีกเส้นทางคือเริ่มจากภาวะแก๊สที่จุด B แล้วให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิเหนือวิกฤต แล้วเพิ่มความดันให้มีค่าเหนือกว่าความดันวิกฤต



รูปที่ 2.7 **แสดงเฟสไดอะแกรมของของไหลภาวะเหนือวิกฤต** (Lugue de Castro et al., 1994)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.8 **เส้นทางการเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต (จุดC) จากของเหลว(จุดA) และแก๊ส(จุดB)** (Lugue de Castro et al., 1994)

ตาราง 2.4 สมบัติกายภาพของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว (อุทัย โสธนะพันธ์ และรพีพล ภโวภาท, 2536)

State of Fluid	Density (g/cm^3)	Diffusivity (cm^2/sec)	Viscosity (g/cm sec)
Gas			
P=1 atm, T= 15-30^{o}C	$(0.6\text{-}2)\times10^{-3}$	0.1-0.4	$(1\text{-}3)\times10^{-4}$
Liquid			
P=1 atm, T= 15-30^{o}C	0.6-1.6	$(0.2\text{-}2)\times10^{-5}$	$(0.2\text{-}3)\times10^{-2}$
Supercritical			
$P=P_c$, $T=T_c$	0.2-0.5	0.7×10^{-3}	$(1\text{-}3)\times10^{-4}$
$P=4P_c$, $T=T_c$	0.4-0.9	0.2×10^{-3}	$(3\text{-}9)\times10^{-4}$

หากพิจารณาสมบัติเคมีฟิสิกส์ (Physicochemical Properties) พบว่าของไหลภาวะเหนือวิกฤต อยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลวดังตารางที่ 2.4 ซึ่งความหนาแน่นมีค่าใกล้เคียงกับของเหลวเมื่อนำใช้เป็นตัวทำละลาย โมเลกุลของสารที่ต้องการละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของของไหลเหนือวิกฤต เกิดปฏิสัมพันธ์ (Interaction) ลดพลังงานเอนทาลปี ทำให้เกิดการละลายได้ดี และขณะเดียวกันของไหลเหนือวิกฤตก็มีความหนืด และสภาพแพร่กระจายใกล้เคียงกับแก๊ส ทำให้สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย (Solute Matrix) ได้ดี ด้วยสมบัติเหล่านี้จึงนำของไหลภาวะเหนือวิกฤตมาใช้เป็นตัวทำละลายซึ่งมีข้อดีเหนือตัวทำละลายที่เป็นของเหลว คือ มีอัตราการถ่ายโอนมวลเร็วกว่า และมีความสามารถในการทำละลาย (Solvent Power) ที่ดีกว่า ค่าอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2.5

2.5.1 **สมบัติพื้นฐานในขอบเขตของของไหลเหนือวิกฤต**

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตเมื่อได้รับอิทธิพลของความดันและอุณหภูมิ และจะส่งผลต่อสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เช่น ความหนาแน่น (density) สภาพแพร่ (diffusivity) ความหนืด (viscosity) และค่าคงที่สภาพขั้ว (dielectric constant)

ก) ความหนาแน่น

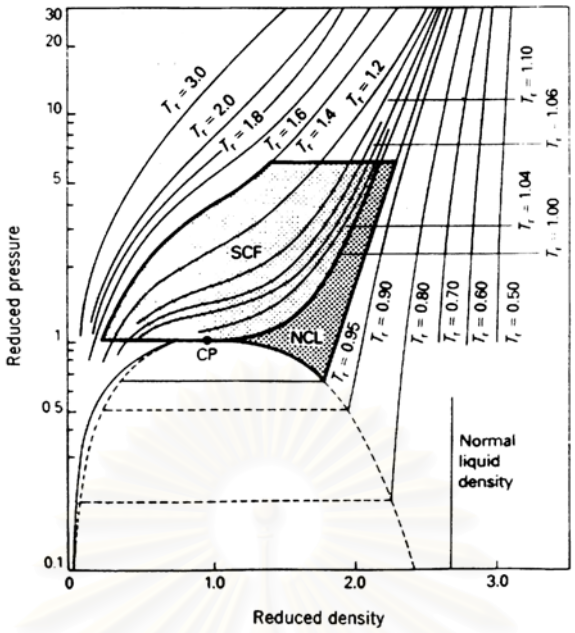
ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นที่มาจากความดันเมื่ออุณหภูมิคงที่นั้นจะไม่เป็นลักษณะเชิงเส้นดังรูปที่ 2.9 คือความหนาแน่นในภาวะเหนือวิกฤตเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อมีการเพิ่มความดันเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิคงที่และมีค่ามากขึ้นเมื่ออยู่ในบริเวณใกล้กับจุดวิกฤต

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.5 ข้อมูลสมบัติวิกฤตของสารชนิดต่าง ๆ (อุทัย โสธนะพันธ์ และ รพีพล ภโววาท, 2536)

Substance	Critical Temperature (K)	Critical Pressure (MPa)	Critical Density (g/cm^3)
Methane	190.6	4.60	0.162
Ethylene	282.4	5.03	0.218
Chlorotrifluoromethane	302.0	3.92	0.579
Carbon dioxide	304.2	7.38	0.468
Ethane	305.4	4.88	0.203
Propylene	365.0	4.62	0.233
Propane	369.8	4.24	0.217
Ammonia	405.6	11.30	0.235
Diethyl ether	467.7	3.64	0.265
n-Pentane	469.6	3.34	0.237
Acetone	508.1	4.70	0.278
Methanol	512.6	8.09	0.272
Benzene	562.1	4.89	0.302
Toluene	591.7	4.11	0.292
Puridine	620.0	5.63	0.312
Water	647.3	22.0	0.322
Xenon	289.7	5.84	1.113

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.9 **แผนภูมิ** 2 **มิติของความดันและความหนาแน่น ที่อุณหภูมิต่าง ๆ** (Taylor, 1996)

จากกฎของแก๊สอุดมคติสามารถใช้หาความสัมพันธ์ของความดันและความหนาแน่นตามอุณหภูมิที่ต้องการได้ดังนี้

$$PV = zRT \;,\; \rho = \frac{M}{V} \;,\; \rho = \frac{MP}{zRT} \qquad (2.16)$$

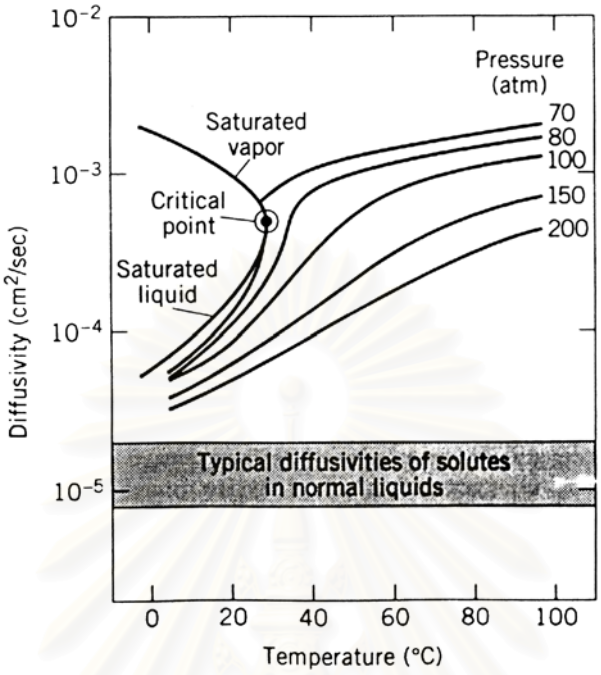
เมื่อ V คือปริมาตรต่อโมล (molar volume), z คือแฟกเตอร์สภาพอัด (Compressibility factor), R คือค่าคงที่แก๊ส, ρ คือ ความหนาแน่น และ M คือ น้ำหนักโมเลกุล

ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดสามารถคำนวณได้จาก

$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)} \qquad (2.17)$$

เมื่อ ω คือแฟกเตอร์เซ็นทริก (Acentric factor) คำนวณได้จาก (ω = -log P_r – 1.0) และ $z^{(0)}$ และ $z^{(1)}$ หาได้จากตารางของ Pitzer ที่เป็นฟังก์ชัน P_r และ T_r (Lugue de Castro et al., 1994)

ข) การแพร่



รูปที่ 2.10 การเปลี่ยนสภาพแพร่ในคาร์บอนไดออกไซด์ กับอุณหภูมิที่ความดันต่าง ๆ (Taylor, 1996)

สภาพแพร่ของของเหลวที่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิพบว่า

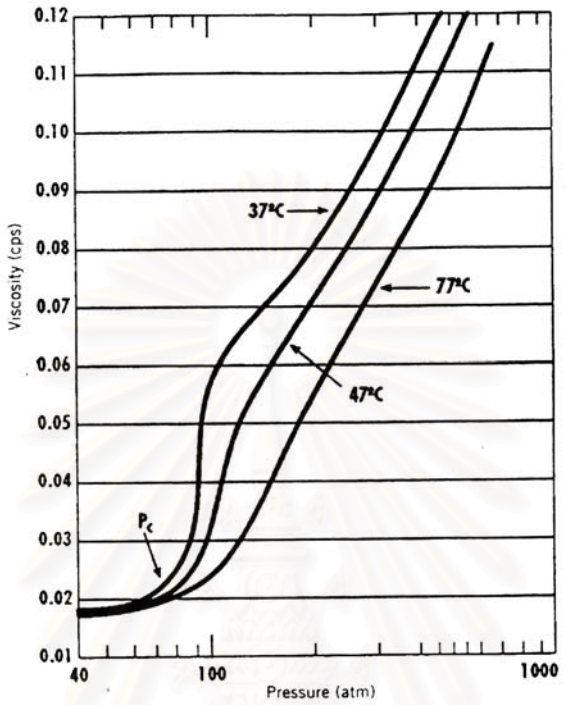
1. สภาพแพร่ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตมีค่ามากกว่าการแพร่ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่อยู่ในสถานะของเหลว
2. สภาพแพร่ในภาวะเหนือวิกฤตลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น
3. สภาพแพร่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและมีการเปลี่ยนแปลงมากขึ้นเมื่ออยู่ใกล้จุดวิกฤต

ดังแสดงดังรูปที่ 2.10 ซึ่งแสดงการเปลี่ยนสภาพแพร่ในคาร์บอนไดออกไซด์กับอุณหภูมิที่ความดันต่าง ๆ

ค) ความหนืด

ความหนืดของแก๊ส ของเหลว และของไหลภาวะเหนือวิกฤต ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ แต่ความดันจะมีผลเพียงเล็กน้อยต่อความหนืดของของเหลว และสำหรับของไหลภาวะเหนือวิกฤตนั้น เมื่ออุณหภูมิคงที่ ความหนืดจะเพิ่มขึ้นตามความดันที่เพิ่มขึ้น และการเปลี่ยนความหนืดลดลงที่ความ

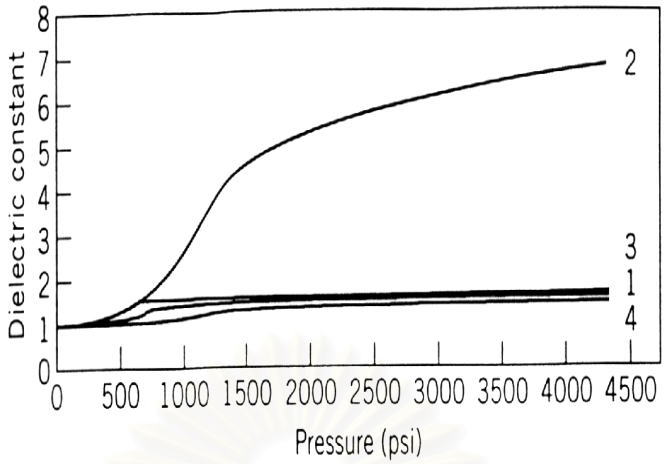
ดันต่ำ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ซึ่งแสดงการเปลี่ยนความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์กับความดัน ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน



รูปที่ 2.11 การเปลี่ยนความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์กับความดันที่อุณหภูมิต่าง ๆ (Taylor, 1996)

ง) ค่าคงที่สภาพขั้ว

ค่าคงที่สภาพขั้วสัมพันธ์กับสมบัติการละลาย (Solubility) ของของไหล เช่น น้ำมีค่าสภาพขั้วลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความดัน เป็นผลให้ศักย์ไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Potential) ระหว่างไอออนลดลง ทำให้ไอออนสามารถเป็นอิสระจากไอออนคู่ ดังนั้นภายใต้ภาวะดังกล่าวทำให้น้ำในภาวะเหนือวิกฤตประพฤติตัวเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วมากกว่าตัวทำละลายที่มีขั้ว โดยรูปที่ 2.12 แสดงตัวอย่างของความดันต่อสภาพขั้วและความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิคงที่



รูปที่ 2.12 **ผลของความดันต่อค่าคงที่สภาพขั้ว และความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิคงที่** (Taylor, 1996)

2.5.2 ลักษณะเฉพาะของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

ก) สมบัติการถ่ายโอน (Transport Properties)

จากการที่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนืดต่ำและสัมประสิทธิ์การแพร่สูงทำให้สามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง สามารถแทรกซึม (penetrate) เข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลายได้ดี ทำให้ตัวถูกละลายสามารถละลายเข้าไปในของไหลภาวะเหนือวิกฤต และกระจายออกจากบริเวณที่เกิดการสกัดไปบริเวณอื่นได้ง่าย คือมีอัตราการถ่ายโอนมวลดี ส่งผลให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลายที่ดี แต่อย่างไรก็ตามค่าความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตนั้น มีความสัมพันธ์กับปัจจัยหลายประการเช่น อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ดังนั้นจึงต้องมีการปรับภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้การสกัดสารที่ต้องการได้เป็นอย่างดีที่สุด

ข) ความสามารถในการทำละลาย (Solvent Power)

เป็นสมบัติเด่นประการหนึ่งของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่เหนือกว่าตัวทำละลายที่เป็นของเหลวทั่วไป เนื่องจากสามารถปรับให้มีค่ามากหรือน้อยได้ง่ายกว่า โดยการปรับภาวะให้เป็นภาวะเหนือวิกฤต ตัวแปรประการแรกคือ อุณหภูมิ โดยทั่ว ๆ ไปการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวทำละลายที่เป็นของเหลวทำให้มีการละลายเพิ่มขึ้น แต่ในของเหลวภาวะเหนือวิกฤต การเพิ่มอุณหภูมิก่อให้เกิดผล 2 ประการที่ขัดแย้งกัน

1. เพิ่มการละลายของตัวถูกละลาย

2. ลดความหนาแน่น ทำให้โมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤตกับตัวถูกละลายอยู่ห่างกัน การละลายของตัวถูกละลายจึงลดลง

ผลรวมของผลที่ขัดแย้งกัน 2 ประการนี้คือ ความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งข้อขัดแย้งในประการที่สองนั้นสามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มความดันกับของไหลภาวะเหนือวิกฤต เพื่อคงสภาพความหนาแน่นให้ใกล้เคียงกับภาวะเดิมก่อนที่จะมีการเพิ่มอุณหภูมิ กล่าวโดยสรุปคือ ตัวแปรที่มีผลโดยตรงต่อความสามารถในการละลาย คือ อุณหภูมิและความหนาแน่น ส่วนความดันไม่มีผลโดยตรง แต่มีผลโดยผ่านความหนาแน่น

ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการทำละลาย, อุณหภูมิ และความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤต สามารถแสดงในรูปของสมการ Mass Action ของ Chrastill ได้ดังนี้

$$C = d^{k} \exp\left[\frac{a}{(T + b)}\right] \qquad (2.18)$$

ซึ่ง C คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในของไหลภาวะเหนือวิกฤต (g/l)

d คือ ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤต (g/l)

k คือ association number ซึ่งได้แสดงถึง complex form ระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวทำละลาย

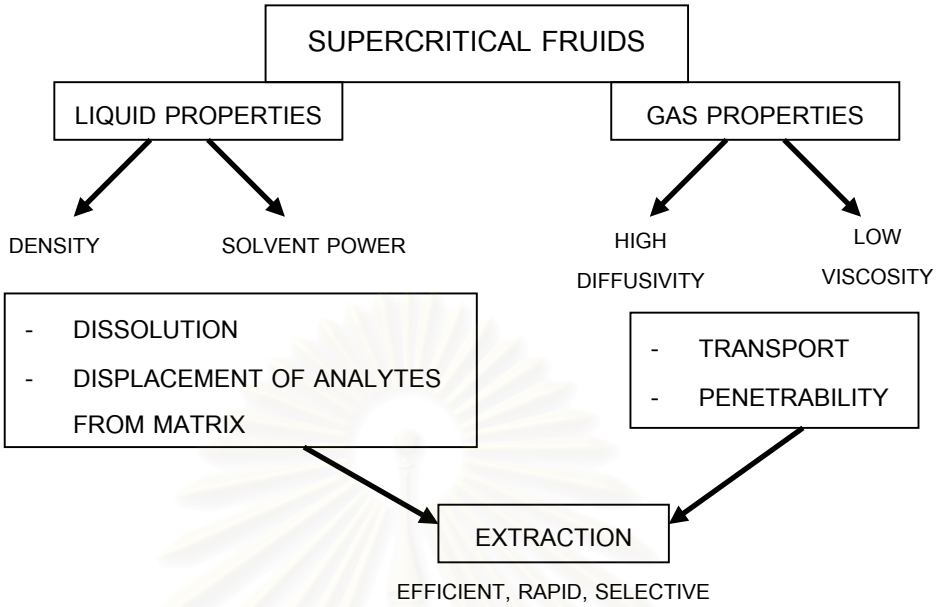
T คือ อุณหภูมิ (K)

a, b คือค่าคงที่

ค) สมบัติการเลือก (Selectivity Property)

เป็นสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ที่สามารถปรับอุณหภูมิ และความดันเพื่อให้มีความสามารถในการทำละลายที่เหมาะสมเฉพาะกับสารที่ต้องการสกัดให้มีการสกัดได้มากที่สุด โดยที่มีสารที่ไม่ต้องการปนออกมาน้อยที่สุด จากการที่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติการเลือกค่อนข้างดี ยังสามารถนำมาใช้ในการสกัดแบบ Fractionated Extraction ภาวะที่ใช้จะเริ่มต้นจากบริเวณจุดวิกฤต แล้วค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิและความดัน ด้วยเทคนิคนี้สามารถสกัดแยกสารออกเป็นส่วนต่าง ๆ เช่น การสกัดพริกไทย แยกเป็นส่วนที่ให้รสเผ็ด และส่วนที่ให้กลิ่นหอม เป็นต้น

ด้วยสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีทั้งสมบัติของแก๊สและของเหลวคือมีค่าการแพร่สูง และความหนืดต่ำซึ่งเป็นสมบัติของแก๊ส และมีค่าความหนาแน่น ความสามารถในการละลายสูงซึ่งเป็นสมบัติของของเหลว จึงทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถในการสกัดได้อย่างมีประสิทธิภาพ รวดเร็ว และมีความจำเพาะมากดังแสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 : **ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติพื้นฐานกับลักษณะเฉพาะของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อการสกัด** (Lugue de Castro et al., 1994)

2.5.3 **สารช่วยปรับปรุง** (Modifiers or Entainers)

สารช่วยปรับปรุง คือ ตัวทำละลายที่สอง (Secondary solvent) ได้แก่ตัวทำละลายทั่วไปชนิดต่าง ๆ ซึ่งสามารถผสมกับของไหลปฐมภูมิ (Primary Fluid) ได้อย่างสมบูรณ์ มีผลให้เพิ่มค่าความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้ แต่อย่างไรก็ตามการเติมสารช่วยปรับปรุงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของวัฏภาคการทำนายพฤติกรรมของตัวทำละลาย จึงเป็นไปได้ยากเนื่องจากความรู้ทางด้านนี้มีจำกัด ผลของสารช่วยปรับปรุงจึงต้องใช้การทดลองเป็นเครื่องตัดสิน

ตัวอย่างการใช้สารช่วยปรับปรุง

- การเติมโพรเพนลงในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต เพื่อช่วยในการสกัดไตรกลีเซอไรด์ และกรดไขมัน
- การเติมอะซีโตนลงในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต เพื่อสกัดไตรกลีเซอไรด์ สามารถลดความดันที่ใช้จาก 13.5 MPa (1,960 psi) เหลือเพียง 8 MPa (1,160 psi) ลดค่าใช้จ่ายได้ถึง 30%

● การเติม 0.1% H_2O ในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต ช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการขจัด 1-Butanol และ n-Butyl Acetate ที่ติดมาในการสกัดแยก Penicilin G

2.5.4 ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

แม้ว่าของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะเป็นที่รู้จักกันมานานแล้ว แต่การนำมาใช้ประโยชน์เริ่มแพร่หลายเมื่อไม่นานมานี้เอง สามารถสรุปประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้ดังนี้

1. ใช้เป็นตัวทำละลายในงานสกัด (Supercritical Fluid Extraction) ทั้งงานสกัดเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์จำนวนมาก ๆ และที่ได้รับการพัฒนาค่อนข้างมากคือ งานสกัดในปริมาณน้อย ๆ จุดประสงค์เพื่อนำสารสกัดไปวิเคราะห์ต่อไป
2. ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ในงานวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี (Supercritical Fluid Chromatography)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Canel, Hedden และ Wilhelm (1990) ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการสกัดถ่านหินลิกไนต์ด้วยภาวะเหนือวิกฤตของโทลูอีน/ไฮโดรเจน และโทลูอีน/เตตราลิน/ไฮโดรเจน โดยใช้ $SnCl_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการสกัดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ของเหลวของการสกัดในโทลูอีน/ไฮโดรเจนเท่านั้น อย่างไรก็ตามไม่พบความแตกต่างของการเปลี่ยนถ่านหินเมื่อใช้โทลูอีน, ไฮโดรเจน และเตตราลินร่วมกัน

Shishido, Mashiko และ Arai (1991) ศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมคือเตตราลินและเอทานอล ต่อการสกัดถ่านหินโดยใช้โทลูอีนภาวะเหนือวิกฤต การทดลองนี้ใช้ถ่านหินจาก 11 แหล่ง และสกัดด้วยตัวทำละลาย 3 ตัวคือโทลูอีน โทลูอีน-เตตราลิน และโทลูอีน-เอทานอล จากการทดลองพบว่าการเติมเตตราลินหรือเอทานอลลงในโทลูอีนทำให้ถ่านหินทั้ง 11 แหล่งนั้นมีร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะอนุมูลอิสระถูกทำให้มีเสถียรภาพ เนื่องจากเป็นการยับยั้งการรวมตัวระหว่างอนุมูลอิสระกับถ่านหิน และยับยั้งการเสื่อมสลายของสารที่ได้จากการสกัด ดังนั้นการเติมเตตราลินจึงเป็นการช่วยเพิ่มการเปลี่ยนแปลงและผลได้ที่เป็นของเหลวจากถ่านหิน ถึงแม้ว่าเอทานอลจะมีความสามารถในการละลายได้น้อยกว่าโทลูอีน แต่เอทานอลมีความสามารถในการละลายในถ่านหินแล้วเกิดเป็นผลได้ที่เป็นของเหลวจากถ่านหินได้ และยังพบอีกว่าการเติมเอทานอลลงในสารละลายผสมมากขึ้นจะทำให้ความสามารถในการละลายของสารผสมลดลง สำหรับการเปลี่ยนแปลงและปริมาณผลได้ที่เป็นของเหลวจะเพิ่มขึ้นถึงจุดสูงสุดจากนั้นจะลดลงตามการเพิ่มปริมาณของเอทานอล

Joseph (1991) ศึกษาผลของการบวมก่อนที่มีต่อการเปลี่ยนของถ่านหินและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยการเพิ่มประสิทธิภาพของการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวทำละลายช่วยการบวมตัว ผลที่ได้คือ การเปลี่ยนของถ่านหินสูงขึ้นและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ดีขึ้น ซึ่งขึ้นกับลักษณะและชนิดของตัวทำละลายช่วยการบวมตัว รวมทั้งศักดิ์ของถ่านหิน ถ้าเป็นถ่านหินที่มีศักดิ์สูงให้ผลได้ของน้ำมันที่สูงกว่า ข้อดีของการบวมเนื่องมาจากการเปิดโครงสร้าง microporous เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกระจายตัวบนพื้นผิวของถ่านหินได้ การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีนั้นเป็นสาเหตุให้การถ่ายโอนไฮโดรเจนเข้าไปยังบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาในระหว่างขั้นเริ่มต้นของกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวดีขึ้น ทำให้สามารถจับอนุมูลอิสระของถ่านหินได้อย่างรวดเร็วและลดการเกิดปฏิกิริยาการถดถอย (Retrogressive Reaction)

Artok, Davis, Mitchell และ Schobert (1992) ศึกษาผลของการบำบัดถ่านหินด้วยตัวทำละลายช่วยการบวมตัวก่อน (Solvent Swelling Pretreatment) และการอิมเพรกเนต (Impregnated) ของตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหิน 2 ชนิดที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียสโดยใช้ ไอรอน(II)ซัลไฟด์, ไอรอนเพนตะคาร์บอนิล, แอมโมเนียมเตตราไทโอโมลิบเดต และโมลิบดินัมเฮกซะคาร์บอนิลเป็นตัวนำตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Precusor) กรณีไม่มีตัวทำละลายช่วยการบวมตัว (Swelling Solvent) พบว่าการอิมเพรกเนตลงบนถ่านหินทั้ง 2 ชนิดทำให้การเปลี่ยนแปลงของถ่านหินเพิ่มขึ้น โดยเพิ่มพรีแอสฟัลทีนเป็นส่วนใหญ่ ตัวทำละลายช่วยการบวมตัวที่ใช้ได้แก่เมทานอล, เตตราไฮโดรฟลูเรน (THF), เตตราบิวทิวแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TBAH) และไพริดีน กรณีที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ถ่านหินที่มีการบวมตัวก่อนทำปฏิกิริยาสามารถเพิ่มการเปลี่ยนแปลงถ่านหินโดยเพิ่มปริมาณผลได้ของน้ำมันและแก๊ส ประสิทธิภาพของสารละลายในการเปลี่ยนแปลงถ่านหินเป็นไปในทางเดียวกับอัตราส่วนการบวมตัวของแต่ละตัว พบว่าการบวมตัวโดยใช้เมทานอลหรือไพริดีนมีผลเพียงเล็กน้อยกับการเกิดปฏิกิริยาของถ่านหินบิทูมินัส แต่ทั้งเตตราไฮโดรฟลูเรนและเตตราบิวทิวแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์จะให้การเปลี่ยนแปลงของถ่านหินเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ผลได้ของพรีแอสฟัลทีน (Preasphaltene) เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาผลของการรวมผลกระทบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายช่วยการบวมตัวที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินพบว่าถ่านหินลิกไนต์จะมีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าถึง 2 เท่า และเพิ่มผลได้ของผลิตภัณฑ์ทุกชนิด

Pinto, Gulyurtlu, Lobo และ Cabrita (1999) ศึกษาการเตรียมถ่านหินก่อนทำการทดลองด้วยตัวทำละลายช่วยการบวมตัว (Swelling Solvent) ซึ่งมีผลต่อความพรุนของถ่านหินและการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวขึ้นกับชนิดของ ตัวทำละลายช่วยการบวมตัว ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้เอทานอล เตตราไฮโดรฟลูเรน

(THF) และเตตราบิวทิวแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TBAH) เป็นตัวทำละลายช่วยการบวมตัว หลังจากการเตรียมถ่านหินแล้วถ่านหินถูกนำไปทำให้เป็นของเหลวโดยใช้ ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายช่วยการบวมตัว พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินสูงที่สุด แม้ว่าเอทานอลจะให้อัตราส่วนของการบวมตัวต่ำที่สุดก็ตาม ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการอิมเพรกเนตดี ในทางตรงกันข้ามแม้ว่าอัตราส่วนของการบวมตัวของเตตราบิวทิวแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์สูงกว่า แต่จะได้การเปลี่ยนแปลงของถ่านหินต่ำกว่าและผลได้ของน้ำมันสูงกว่า เมื่อพิจารณาจากการใช้ SEM ศึกษาโครงสร้างของถ่านหินก่อนและหลังการเตรียมถ่านหินโดยใช้ตัวทำละลายช่วยการบวมตัว

สฤษดิ์ แสงอ่อน (2002) ศึกษาการแปรรูปถ่านหินบ้านปูด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตโทลูอีน/เตตราลินและโทลูอีน/เอทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 370 - 490 °ซ ความดัน 5 -12.2 เมกะพาสคัล และเวลา 60 - 90 นาที โดยใช้การทดลองแบบแฟคทอเรียลสองระดับที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว ซึ่งตัวแปรกระบวนการที่ศึกษาคือ อุณหภูมิ ความดัน และเวลา พบว่าอุณหภูมิและความดันส่งผลกระทบอย่างเป็นนัยสำคัญต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวมากที่สุดตามลำดับ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของตัวแปรกระบวนการต่อการกระจายของหมู่ไฮโดรคาร์บอน และสมบัติถ่านหินส่วนที่เหลือ พบว่าการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ของเหลวสูงสุดร้อยละ 33 ที่อุณหภูมิ 490 °ซ ความดัน 10 เมกะพาสคัล และเวลา 90 นาที ซึ่งผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวร้อยละ 7 แอโรมาติกร้อยละ 13 เรซินร้อยละ 13 และแอสฟัลทีนร้อยละ 64 ส่วนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ของเหลวสูงสุดร้อยละ 26 ที่อุณหภูมิ 450 °ซ ความดัน 12.2 เมกะพาสคัล และเวลา 90 นาที ซึ่งผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวร้อยละ 8 แอโรมาติกร้อยละ 1 เรซินร้อยละ 24 และแอสฟัลทีนร้อยละ 67

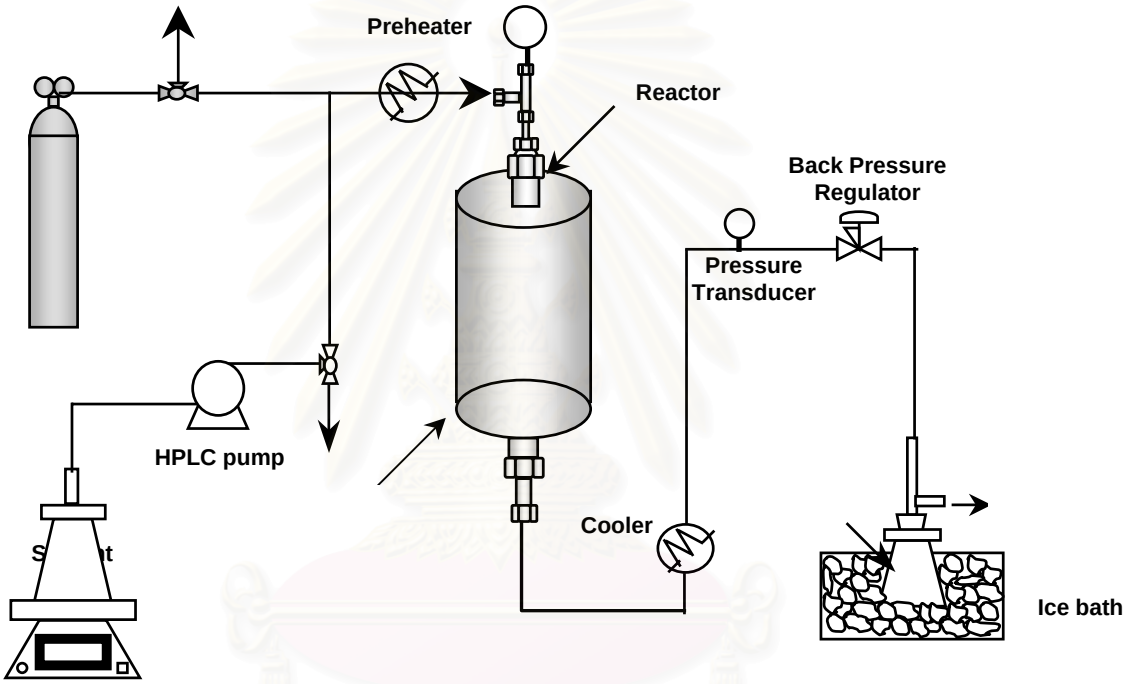
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์การทดลอง

ก. ชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง อุปกรณ์ที่สำคัญแสดงดังรูปที่ 3.1 – 3.3



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 3.1 แผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง

รูปที่ 3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 3.3 เครื่องปฏิกรณ์

1. แก๊สไนโตรเจน
2. ตัวทำละลาย (โทลูอีน – เตตราลิน 30 %)
3. ปั๊มแรงดันสูง (HPLC – pump) รุ่น PU-1580 ของ JASCO
4. เครื่องให้ความร้อน เพื่ออุ่นตัวทำละลายให้มีอุณหภูมิสูงตามที่ต้องการก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ (Preheater)
5. เทอร์โมคับเปิล (Thermocouple) Type K ยาว 13 นิ้ว
6. เครื่องอ่านอุณหภูมิ (Temperature indicator) รุ่น SD 10 ของ Shimaden
7. เตาเผาแบบท่อ (Tubular Furnace) รุ่น 2416CG ของ Lenton
8. เครื่องปฏิกรณ์ทำจากท่อแสตนเลส 316 (Stainless steel tube 316) ตามมาตรฐาน ASTM A269 เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก ¾ นิ้ว ความหนา 0.083 นิ้ว ยาว 24 นิ้ว
9. ตัวกรอง (Filter) ของ Swagelok (Inline filter; F-Series) ความละเอียดไส้กรอง 0.5 ไมโครเมตร
10. อ่างหล่อเย็น (Cooling bath) โดยใช้น้ำแข็งเป็นสารหล่อเย็น

11. เครื่องวัดความดัน (Pressure Transducer)
12. เครื่องอ่านความดัน (Pressure Indicator) รุ่น 1000 ของ Love
13. วาล์วควบคุมความดัน (Back pressure regulator) ของ Tescom
14. ขวดเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลว
15. ภาชนะจับตัวทำละลาย

ข. เครื่องบดถ่านหิน

1. Hammer mill เป็นเครื่องบดชนิดหยาบ เนื่องจากตัวอย่างถ่านหินที่นำมาจากเหมืองมีขนาดค่อนข้างใหญ่ จึงต้องทำการบดอย่างหยาบให้มีขนาดเล็กลงเพื่อนำไปเข้าเครื่องบดชนิดอื่นต่อไปได้
2. Cross beater mill ประกอบด้วยตะแกรงขนาดต่าง ๆ ได้แก่ 1.0, 0.75 และ 0.25 มิลลิเมตร และสามารถเปลี่ยนขนาด เพื่อบดถ่านหินให้มีขนาดเล็กลงตามต้องการ
3. Ball mill เป็นเครื่องบดชนิดละเอียด

ค. ตะแกรงร่อนถ่านหิน และเครื่องร่อนแยก ตะแกรงที่ใช้มีขนาดต่าง ๆ กัน ได้แก่

1. 250 ไมโครเมตร (เบอร์ 60)
2. 1 มิลลิเมตร (เบอร์ 18)
3. 2 มิลลิเมตร (เบอร์ 10)

ง. เครื่องระเหยตัวทำละลายแบบหมุน (Rotary evaporator) รุ่น VV2000 ของ Heidlgh

จ. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Simulated Distillation) รุ่น CP-3800 ของ Varian

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2 ถ่านหินและสารเคมี

1. ถ่านหินซับบิทูมินัส จากแหล่งบ้านปู
2. ถ่านหินลิกไนต์ จากแหล่งแม่เมาะ
3. โทลูอีนความบริสุทธิ์ร้อยละ 95
4. เตตราลินความบริสุทธิ์ร้อยละ 95
5. ตัวเร่งปฏิกิริยา

- ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$)
- โมลิบดินัมเฮกซะคาร์บอนิล ($Mo(CO)_6$)

6. แก๊สไนโตรเจน
7. สารเคมีที่จำเป็นในการวิเคราะห์ถ่านหิน
8. สารละลายผสมระหว่างโทลูอีนและเตตราลินความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยปริมาตร

3.3 การดำเนินการวิจัย

ก) ผลของชนิดของตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

ถ่านหิน : ซับบิทูมินัส ขนาด 1-2 มม.

ภาวะ : โทลูอีน/เตตราลิน =70/30, อุณหภูมิ 450 °ซ, ความดัน 10 เมกะพาสคัล, เวลา 90 นาที

ตัวแปร คือ สารละลาย : โทลูอีน, เอทานอล, สารละลายผสมของโทลูอีนและเอทานอล 20% โดยปริมาตร, สารละลายผสมของโทลูอีนและเตตราลิน 10% โดยปริมาตร, สารละลายผสมของโทลูอีนและเตตราลิน 30% โดยปริมาตร

ข) ผลของขนาดของถ่านหิน

ถ่านหิน : ซับบิทูมินัส, ลิกไนต์

ภาวะ : โทลูอีน/เตตราลิน =70/30, อุณหภูมิ 450 °ซ, ความดัน 10 เมกะพาสคัล, เวลา 90 นาที

ตัวแปร คือ ขนาดของถ่านหิน : ขนาดเล็กกว่า 1 มม., 1 – 2 มม. และ 4 – 5 มม.

ค) ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ถ่านหิน : ซับบิทูมินัส

ภาวะ : โทลูอีน/เตตราลิน =70/30, อุณหภูมิ 450 °ซ, ความดัน 10 เมกะพาสคัล, เวลา 90 นาที

ตัวแปร คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา : เหล็ก (III) ออกไซด์ (Fe_2O_3), คอปเปอร์ (II) คลอไรด์ ($CuCl_2$) ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ง) ผลการบวมตัวของถ่านหิน

ถ่านหิน : ซับบิทูมินัส, ลิกไนต์

ตัวแปร คือ สารละลายช่วยการบวมตัว : เตตราไฮโดรฟูเรน (THF) ไพริดีน (Pyridine) และ เมทานอล (Methanol)

จ) ผลของการบวมตัวของถ่านหินร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ถ่านหิน : ซับบิทูมินัส, ลิกไนต์

ภาวะ : โทลูอีน/เตตราลิน =70/30, อุณหภูมิ 450 °ซ, ความดัน 10 เมกะพาสคัล, เวลา 90 นาที

ตัวแปร คือ สารละลายช่วยการบวมตัว : เตตราไฮโดรฟูเรน (THF) และไพริดีน (Pyridine)

ตัวเร่งปฏิกิริยา : ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$), โมลิบดินัม เฮกซะคาร์บอนิล ($Mo(CO)_6$)

ฉ) ผลของอุณหภูมิ

ถ่านหิน : ซับบิทูมินัส

ภาวะ : โทลูอีน/เตตราลิน =70/30, ความดัน 10 เมกะพาสคัล, เวลา 90 นาที

ตัวแปร คือ อุณหภูมิ : 400, 450, 490 °ซ

ช) ผลของความดัน

ถ่านหิน : ซับบิทูมินัส

ภาวะ : โทลูอีน/เตตราลิน =70/30, อุณหภูมิ 450 °ซ, เวลา 90 นาที

ตัวแปร คือ ความดัน : 7, 10, 12 เมกะพาสคัล

ซ) ผลของการล้างถ่านหินด้วยกรดไฮโดรคลอลิกเข้มข้น 10 %โดยปริมาตร

ถ่านหิน : ซับบิทูมินัส

ภาวะ : โทลูอีน/เตตราลิน =70/30, อุณหภูมิ 450 °ซ, ความดัน 10 เมกะพาสคัล, เวลา 90 นาที

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

ก. การเตรียมถ่านหิน

1. ตากถ่านหินทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อไล่ความชื้นอิสระจนกระทั่งน้ำหนักคงที่
2. บดถ่านหินด้วยเครื่องบด Hammer mill เพื่อให้มีขนาดเล็กลง
3. นำตัวอย่างจากข้อ 2 มาบดต่อด้วยเครื่องบด Cross beater mill
4. นำตัวอย่างที่บดแล้วไปร่อนแยกขนาดด้วยตะแกรงร่อนแยกขนาดและเครื่องร่อนแยก
5. ตากถ่านหินจนมีความชื้นสมดุลกับอากาศประมาณ 3 วัน
6. สำหรับถ่านหินที่จะนำไปวิเคราะห์สมบัติเริ่มต้น ต้องบดละเอียดด้วยเครื่อง Ball mill แล้วนำมาผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 60 ให้ผ่านได้ทั้งหมดและนำตัวอย่างไปเก็บในภาชนะที่มีฝาปิดสนิท
7. ถ่านหินที่จะนำไปใช้ในการแปรรูปให้เป็นของเหลวจะนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมงจนน้ำหนักคงที่ เพื่อกำจัดความชื้น

ข. วิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของถ่านหินเริ่มต้นก่อนทำการแปรรูปให้เป็นของเหลว

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis, ASTM D3173-3175)
2. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis)
3. ค่าความร้อนและปริมาณกำมะถันรวม (ASTM D2015 และ ASTM D3177)

ค. การวัดสัดส่วนการบวมตัวของถ่านหิน

1. นำถ่านหินขนาด 1-2 มิลลิเมตร ประมาณ 1 กรัมที่ผ่านการอบไล่ความชื้นเรียบร้อยแล้วใส่ลงในหลอดทดลองขนาด 8x150 มิลลิเมตร จากนั้นทำการแกว่ง (centrifuge) ด้วยอัตรา 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลาครึ่งชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส
2. บันทึกความสูงของถ่านหินภายในหลอดทดลอง (H_0)
3. นำสารละลายที่ใช้ในการบวมตัวของถ่านหิน (ในงานวิจัยนี้ใช้ THF, Pyridine, Methanol เป็นสารละลายช่วยในการบวมตัวของถ่านหิน) ปริมาณ 5-6 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ลงในหลอดทดลองที่มีถ่านหินอยู่, เขย่าเป็นเวลานาน 3 ชั่วโมงเพื่อให้การบวมตัวของถ่านหินเข้าสู่ภาวะคงตัว จากนั้นตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
4. นำมาแกว่งอีกครั้งที่ภาวะเดิม แล้วบันทึกความสูงของถ่านหินภายในหลอดทดลองที่ได้ (H_s)
5. นำผลที่ได้มาคำนวณเพื่อหาค่าสัดส่วนการบวมตัวของถ่านหินได้จากสมการ

$$Q = \frac{H_s}{H_o}$$

ง. การเตรียมถ่านหินบวมตัว (pre-swelling coal)

1. นำถ่านหินตัวอย่างที่คัดแยกขนาดเรียบร้อยแล้ว (ขนาด 1-2 มม.)มาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ในสูญญากาศ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
2. จากนั้นนำถ่านหินมาผสมกับสารละลายช่วยในการบวมตัวได้แก่ THF, Pyridine, Methanol โดยใช้อัตราส่วนถ่านหินต่อสารละลายเป็น 1 กรัมต่อ 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร กวนทิ้งไว้เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง
3. ทำการไล่เอาสารละลายออกโดย THF และ Methanol ใช้การระเหยออกด้วยเครื่องระเหยตัวทำละลายแบบหมุนที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้ความดันลด จากนั้นนำไปอบในสูญญากาศที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

จ. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. กรณีไม่มีการบวมตัวของถ่านหินก่อน

   ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5% โดยน้ำหนักของโลหะ ผสมกับถ่านหินที่อบไล่ความชื้นเรียบร้อยแล้ว

2. กรณีมีการบวมตัวของถ่านหินก่อน

   การเตรียมซิงค์คลอไรด์

   1. นำถ่านหินที่บวมตัวด้วยสารละลายที่ต้องการแล้วมา impregnate ด้วยสารละลายซิงค์คลอไรด์ พอชุ่ม ทิ้งไว้ข้ามคืน
   2. นำไปอบไล่ความชื้นอีกครั้ง

   การเตรียมโมลิบดินัมเฮกซะคาร์บอนิล

   1. นำถ่านหินที่บวมตัวด้วยสารละลายที่ต้องการแล้วมา impregnate ด้วยสารละลายโมลิบดินัมเฮกซะคาร์บอนิลใน n-pentane พอชุ่ม ทิ้งไว้ข้ามคืน
   2. นำไปอบไล่ n-pentane ที่อุณหภูมิ 60 องเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่

ฉ. การเตรียมถ่านหินที่ทำการล้างด้วยกรด

1. นำถ่านหินที่บดและคัดขนาดแล้ว (1-2 มิลลิเมตร) มาแช่ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10% โดยปริมาตร เป็นเวลาข้ามคืน โดยมีการกวนตลอดเวลา
2. กรองเอาส่วนที่เป็นของเหลวออก นำถ่านหินมาแช่ในกรดอีกครั้ง

3. หลังจากการกรองเอากรดออกแล้ว ทำการล้างกรดด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้งจนหมดความเป็นกรด (วัดด้วยกระดาษลิตมัส)
4. จากนั้นนำถ่านหินที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ในภาวะสุญญากาศ จนกระทั่งน้ำหนักคงที่

ช. การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

1. ชั่งตัวอย่างถ่านหิน 10 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ ชั่งน้ำหนักรวมเครื่องปฏิกรณ์ ถ่านหินจะอยู่ในตะแกรงที่ทำจากแสตนเลสเพื่อพยุงถ่านหินไว้
2. ปรับความดันรวมภายในระบบ โดยปรับความดันแก๊สไนโตรเจนที่เข้าไปในระบบและปรับวาล์วควบคุมความดันให้ได้ความดันในระบบตามที่ต้องการ
3. เปิดเตาเผาและตั้งอุณหภูมิให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน
4. เปิดปั๊มแรงดันสูง ตั้งอัตราการไหลของสารละลายที่ต้องการ (โทลูอีนกับเตตราลิน) 2.00 มิลลิลิตรต่อนาที ปรับวาล์ว 3 ทางให้แก๊สไนโตรเจนไหลออกจากระบบ และให้ตัวทำละลายไหลเข้าไปแทนที่แก๊สไนโตรเจนภายในระบบ
5. เริ่มจับเวลา เมื่อมีของไหลออกจากระบบ
6. เมื่อสิ้นสุดการทดลองแล้วจึงปิดปั๊ม ปิดเตาเผา และลดความดัน หลังจากนั้นจึงเปิดแก๊สไนโตรเจนเพื่อไล่ของเหลวที่ค้างอยู่ในระบบออกจนหมด
7. ชั่งน้ำหนักรวมของถ่านหินและเครื่องปฏิกรณ์หลังจากเกิดปฏิกิริยา น้ำหนักของเหลวที่ออกมาจากระบบ และตัวทำละลายที่ใช้ บันทึกผล

ซ. การแยกตัวทำละลายที่ผสมกับของเหลวที่ออกจากระบบให้เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการสกัดถ่านหิน

1. ชั่งน้ำหนักของเหลวที่ออกมาจากระบบ โดยใส่ในขวดระเหย จากนั้นประกอบเข้ากับเครื่องระเหยแบบหมุน แล้วทำการระเหยเพื่อแยกตัวทำละลายลงในขวดเก็บตัวทำละลาย
2. ชั่งน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการสกัดถ่านหินซึ่งเหลืออยู่ในขวดระเหย
3. ชั่งน้ำหนักตัวทำละลายที่ควบแน่นลงมาสู่ขวดเก็บตัวทำละลาย จะเป็นค่าการนำกลับของตัวทำละลาย

ฌ. การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวนั้น ให้นำมาละลายในคาร์บอนไดซัลไฟล์ (CS_2) ให้มีความเข้มข้นไม่เกิน 1000 ppm แล้วนำไป วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Simulated Distillation)

ญ. วิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของถ่านหินหลังการแปรรูปให้เป็นของเหลว

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis, ASTM D3173-3175)
2. ค่าความร้อนและปริมาณกำมะถันรวม (ASTM D2015 และ ASTM D3177)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการบวมตัวก่อนและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวที่ภาวะเหนือวิกฤต โดยได้ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน ร้อยละผลได้ของเหลว และศึกษาการกระจายตัวของน้ำมัน เพื่อเป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้

4.1 การวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้น

การวิเคราะห์สมบัติของถ่านหินเริ่มต้นได้วิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM ดังแสดงไว้ในภาคผนวก ส่วนการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (เฉพาะธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน) ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHNS/O Analyzer (Perkin Elmer PE2400 series II) ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์สมบัติของถ่านหินเริ่มต้นแบบประมาณและแบบแยกธาตุ

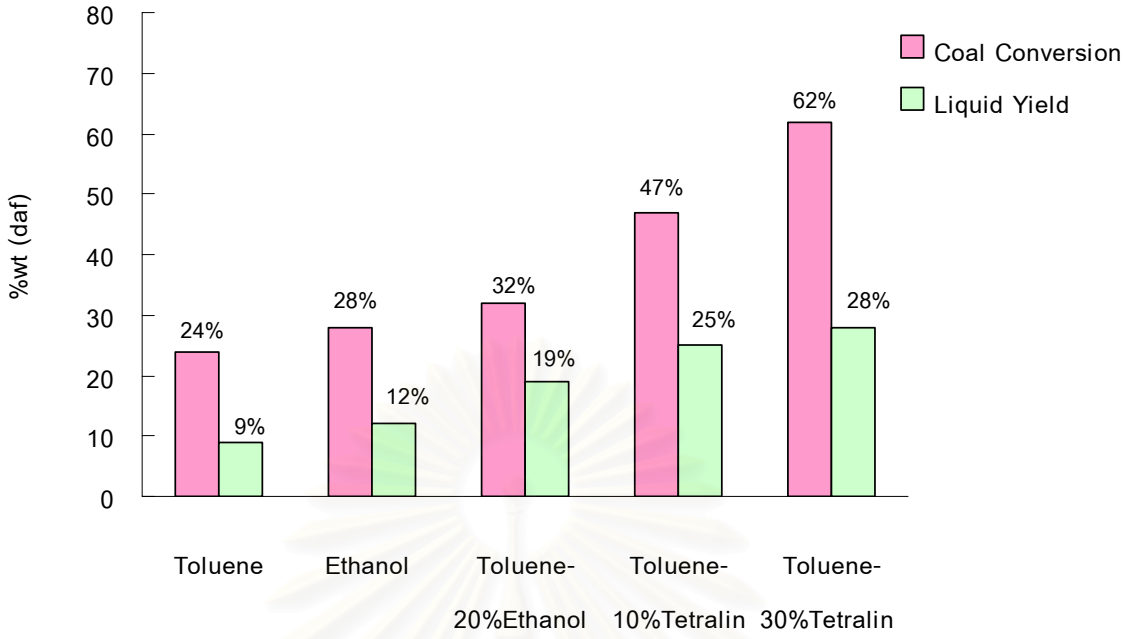
	บ้านปู	**แม่เมาะ**
การวิเคราะห์แบบประมาณ *(% dry basis)*		
เถ้า	10.35	40.24
สารระเหย	38.75	35.37
คาร์บอนคงตัว	50.90	24.39
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ *(% daf basis)*		
C	67.57	56.59
H	4.70	9.59
N	0.93	2.45
O **(ผลต่าง)**	26.26	30.10
S	0.54	1.27
ค่าความร้อน(MJ/kg)	22.65	10.80
ศักดิ์	Sub-bituminous	Lignite

4.2 ผลของชนิดตัวทำละลาย

การทดลองการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตที่แตกต่างกันนั้นได้ทำการศึกษาโดยใช้ถ่านหินซับบิทูมินัสที่มีขนาดอยู่ในช่วง 1 – 2 มิลลิเมตร โดยภาวะที่ทำการทดลองคือ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะพาสคัล เวลา 90 นาที ซึ่งใช้ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตที่แตกต่างกันคือ โทลูอีน, เอทานอล, สารละลายร่วมของโทลูอีนและเอทานอล 20% โดยปริมาตร, สารละลายร่วมของโทลูอีนและเตตราลิน 10%โดยปริมาตร และสารละลายร่วมของโทลูอีนและเตตราลิน 30%โดยปริมาตร ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าสารละลายร่วมของโทลูอีนและเตตราลินให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวมากกว่าตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตของโทลูอีนและเอทานอลเพียงอย่างเดียว โดยร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินมากเป็น 2 เท่า และร้อยละผลได้ของเหลวมากเป็น 2.5 เท่า เมื่อพิจารณาสารละลายร่วมของโทลูอีนและเอทานอลพบว่าให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวน้อยกว่าในสารละลายร่วมของโทลูอีนและเตตราลิน ทั้งนี้เนื่องจากว่าเตตราลินเป็นสารละลายที่ให้ไฮโดรเจน (Hydrogen Donor Solvent) ซึ่งมีประโยชน์ต่อการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว เมื่อถ่านหินได้รับความร้อนทำให้แตกตัวเป็นโมเลกุลที่เล็กลง เมื่อได้รับไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจากเตตราลิน ทำให้โมเลกุลที่แตกออกมานั้นเสถียร กลายเป็นของเหลวและก๊าซ จึงเป็นเหตุผลให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวในสารละลายร่วมของโทลูอีนและเตตราลินเกิดได้มากกว่าในสารละลายร่วมของโทลูอีนและเอทานอล

ผลที่ได้จากการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Shishido (1991) ที่ศึกษาผลของสารละลายร่วมของเตตราลินหรือเอทานอลต่อการสกัดถ่านหินโดยใช้โทลูอีนภาวะเหนือวิกฤต พบว่าการเติมเตตราลินและเอทานอลลงในโทลูอีนสามารถเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวในถ่านหินทั้ง 11 ชนิดที่ทำการทดลองได้ โดยที่ไฮโดรเจนจากเตตราลินเข้าไปทำให้อนุมูลที่ได้จากการแตกตัวของถ่านหินเสถียร ส่วนเอทานอลเข้าไปชนโครงสร้างของถ่านหินทำให้แตกตัวออกเป็นของเหลวได้ แม้ว่าความสามารถในการละลายของเอทานอลจะน้อยกว่าโทลูอีนก็ตาม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

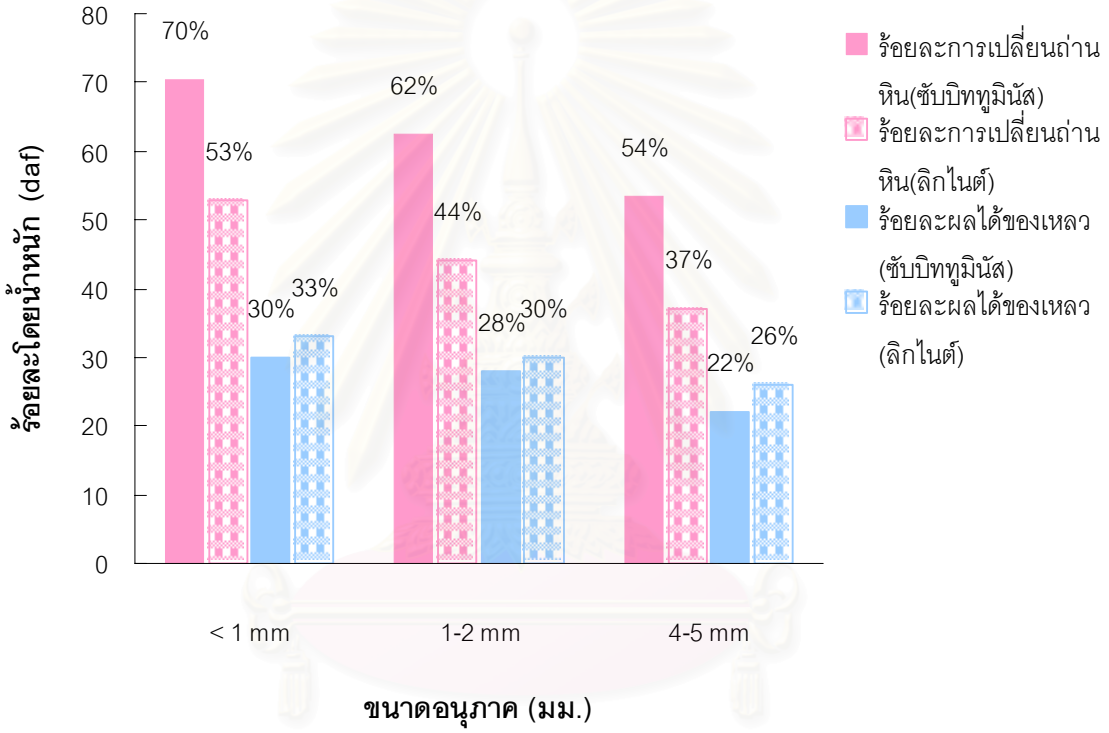


รูปที่ 4.1 ผลของชนิดตัวทำละลายต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินซับบิทูมิสนัสและร้อยละผลได้ของเหลว ที่ภาวะ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะพาสคัล เวลา 90 นาที

4.3 ผลของขนาดอนุภาคถ่านหิน

การแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะพาสคัล เวลา 90 นาที โดยใช้ถ่านหินถ่านหินซับบิทูมินัสและถ่านหินลิกไนต์ ที่มีขนาดช่วงเล็กกว่า 1 มิลลิเมตร, 1 – 2 มิลลิเมตรและ 4 - 5 มิลลิเมตร ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าถ่านหินทั้งสองชนิดเมื่อใช้ขนาดอนุภาคเล็กกว่า 1 มิลลิเมตร จะได้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวมากกว่าการใช้ถ่านหินที่มีขนาดใหญ่ ทั้งนี้เป็นเพราะถ่านหินที่มีขนาดอนุภาคเล็กนั้น มีพื้นที่ผิวการสัมผัสกับตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤตมากกว่า จึงทำให้มีโอกาสรับไฮโดรเจนได้มากกว่าและเร็วกว่า ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเหลวสูงกว่า อีกทั้งถ่านหินขนาดอนุภาคเล็กกว่าโมเลกุลสามารถแตกตัวได้ง่ายกว่าในอนุภาคขนาดใหญ่ จึงส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินสูง แต่เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์มีข้อจำกัดในการใช้ถ่านหินที่มีขนาดเล็กมาก ซึ่งจะส่งผลให้ตัวกรองภายในเครื่องปฏิกรณ์มีอายุการใช้งานสั้นลง เนื่องจากเกิดการอุดตันด้วยอนุภาคขนาดเล็ก รวมทั้งยังทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีการปนเปื้อนจากถ่านหิน ในการทดลองต่อ ๆ ไปจึงจำเป็นต้องใช้ถ่านหินที่มีขนาด 1 – 2 มิลลิเมตรแทนขนาดเล็กกว่า 1 มิลลิเมตร เพื่อศึกษาผลของตัวแปรอื่น ๆ ต่อไป

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระหว่างถ่านหินซับบิทูมินัสและถ่านหินลิกไนต์ จะพบว่า ถ่านหินลิกไนต์มีร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินน้อยกว่าถ่านหินซับบิทูมินัส แต่ให้ค่าร้อยละผลได้ของเหลวสูงกว่า ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากว่า ถ่านหินลิกไนต์มีโครงสร้างที่ง่ายต่อการแตกตัวของโมเลกุลมากกว่าถ่านหินซับบิทูมินัส จึงสามารถแตกตัวให้ปริมาณผลได้ของเหลวสูงกว่า แต่เนื่องจากถ่านหินลิกไนต์ที่นำมาใช้นั้น มีปริมาณเถ้าสูงถึงร้อยละ 40.24 ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินเกิดขึ้นได้น้อยกว่าถ่านหินซับบิทูมินัสนั่นเอง



รูปที่ 4.2 ผลของขนาดถ่านหินที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลว ในถ่านหินซับบิทูมินัสและถ่านหินลิกไนต์

4.4 ผลของการบวมตัวและตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4.1 การวัดสัดส่วนการบวมตัว

การทดลองนี้เป็นการศึกษาเปรียบเทียบการบวมตัวของถ่านหินซับบิทูมินัสและลิกไนต์ โดยใช้สารละลายช่วยการบวมตัวที่แตกต่างกัน สารละลายที่ใช้ได้แก่ เตตราไฮโดรฟูเรน (THF) ไพริดีน (Pyridine) เมทานอล (Methanol) และน้ำกลั่น ซึ่งผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.2

จากตารางที่ 4.2 พบว่า ถ่านหินซับบิทูมินัสจะมีสัดส่วนการบวมตัวสูงที่สุดเมื่อใช้สารละลายช่วยการบวมตัวเป็นไพริดีน ส่วน THF ให้ผลรองลงมา ส่วนเมทานอลและน้ำกลั่นนั้นไม่มีผลต่อการบวมตัวของถ่านหินซับบิทูมินัส แต่เมื่อพิจารณาถ่านหินลิกไนต์พบว่าให้ผลของการบวมตัวแตกต่างไปจากถ่านหินซับบิทูมินัส โดยถ่านหินลิกไนต์บวมตัวได้ดีเมื่อใช้สารละลายช่วยการบวมตัวเป็นเมทานอลและน้ำกลั่น ส่วน THF และไพริดีนให้ผลในการบวมตัวของลิกไนต์เพียงเล็กน้อย

ตารางที่ 4.2 สัดส่วนการบวมตัวของถ่านหิน

ชนิดของสารละลายช่วยการบวมตัว	ซับบิทูมินัส	ลิกไนต์
THF	1.35	1.16
Pyridine	1.68	1.33
Methanol	1.09	1.66
น้ำกลั่น	1.02	1.54

Joseph (1991) ศึกษาพฤติกรรมของกระบวนการแปรรูปให้เป็นของเหลวของถ่านหินที่ผ่านการบวมตัวด้วยตัวทำละลาย ได้อธิบายความแตกต่างที่เกิดขึ้นในการบวมตัวของถ่านหินนั้นว่ามีผลอันเนื่องมาจากโครงสร้าง และพันธะของถ่านหินแต่ละชนิดแตกต่างกัน ซึ่งโดยทั่วไปแล้วขอบเขตของการบวมตัวจะขึ้นกับชนิดของพันธะที่มีอยู่ในถ่านหิน และชนิดของสารละลายช่วยในการบวมตัวที่ใช้ร่วมกันโดยเฉพาะพันธะไอออนิก พันธะไฮโดรเจน และการถ่ายโอนประจุ จะมีความเกี่ยวข้องโดยตรงกับการบวมตัว คือพันธะไอออนิก และพันธะไฮโดรเจนในถ่านหินที่มีศักดิ์ต่ำ เช่นลิกไนต์ จะมีความสำคัญอย่างมาก เนื่องจากในถ่านหินศักดิ์ต่ำนั้นมีหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วอยู่มาก เช่น หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) หมู่คาร์บอกซิล (-COOH) และหมู่คาร์บอนิล (-CO-) ส่งผลให้ตัวทำละลายช่วยในการบวมตัวที่มีขั้วสามารถเข้าทำปฏิกิริยา โดยทำให้พันธะเหล่านี้สามารถแตกออกได้ ซึ่งตัวทำละลายเหล่านั้น ได้แก่ เมทานอล และน้ำนั่นเอง

ส่วนถ่านหินศักดิ์สูงนั้นโครงสร้างประกอบด้วยแอโรแมติก (Aromatic) เป็นส่วนใหญ่ ทำให้พันธะไอออนิกและพันธะไฮโดรเจนไม่สามารถเข้ามามีผลต่อการแตกวงแอโรแมติกได้ จึงต้องใช้การถ่ายโอนประจุ ดังนั้นตัวทำละลายที่มีผลต่อการถ่ายโอนประจุได้ดีมีผลทำให้ถ่านหินศักดิ์สูงบวมตัวได้ดี

เช่นกัน ซึ่งตัวทำละลายเหล่านี้ได้แก่ THF และไพริดีนนั่นเอง ดังนั้นสารทั้งสองนี้สามารถทำให้ถ่านหินซับบิทูมินัสบวมตัวได้ดีกว่าลิกไนต์

4.4.2 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลว ของกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวภาวะเหนือวิกฤตของโทลูอีน/เตตราลิน 30%โดยปริมาตร โดยใช้ถ่านหินซับบิทูมินัสขนาด 1 – 2 มิลลิเมตร ที่ภาวะความดัน 10 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เวลา 90 นาที ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.2

จากตารางพบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการใช้สารละลายช่วยในการบวมตัวนั้น ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินสูงเพิ่มขึ้นจากการที่ไม่ใช้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลายช่วยการบวมตัว แต่เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของเหลวนั้นจะขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดย $ZnCl_2$ จะให้ร้อยละผลได้ของเหลวสูงที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ $ZnCl_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ THF จะให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวสูงที่สุด ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าเมื่อใช้ THF เป็นสารละลายช่วยการบวมตัวของถ่านหินร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น สารละลายช่วยการบวมตัวส่งผลให้โครงสร้างของถ่านหินเปิดออก ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแทรกซึมเข้าไปภายในโครงสร้างของถ่านหินได้ดียิ่งขึ้น

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด พบว่า $ZnCl_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เนื่องจากว่าในการทดลองนี้ใช้วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนกันโดยใช้สารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว impregnate ลงบนถ่านหิน พบว่า Fe_2O_3 นั้นละลายในน้ำได้น้อยมาก ดังนั้นเมื่อทำการ impregnate ลงบนถ่านหิน ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe_2O_3 ติดบนถ่านหินได้น้อยมาก จึงส่งผลให้ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดีพอ ส่วนกรณีของ $CuCl_2$ นั้น สามารถละลายในน้ำได้ แต่เนื่องจากจะ $CuCl_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เหมาะสมกับกระบวนการ จึงไม่สามารถที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวได้ดีเท่าใน $ZnCl_2$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.3 : ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินซับบิทูมินัสเป็นของเหลวที่ภาวะอุณหภูมิ 450°ซ, ความดัน 10 เมกะพาสคัล, เวลา 90 นาที

ตัวเร่งปฏิกิริยา	สารละลายช่วยการบวมตัว	ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน %wt (daf)	ร้อยละผลได้ของเหลว %wt (daf)
-	-	62	28
Fe_2O_3	THF	69	28
Fe_2O_3	MetOH	64	20
$ZnCl_2$	THF	89	37
$ZnCl_2$	MetOH	69	29
$ZnCl_2$	Pyridine	80	29
$CuCl_2$	THF	79	25
$CuCl_2$	Pyridine	72	20

4.4.3 ผลของการบวมตัว ตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดถ่านหิน

การทดลองนี้เป็นการศึกษากระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวด้วย โทลูอีน/เตตราลิน ที่ความดัน 10 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เวลา 90 นาที โดยใช้ถ่านหินซับบิทูมินัสและถ่านหินลิกไนต์ขนาด 1 – 2 มิลลิเมตร ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.4

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.4 : ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลายช่วยการบวมตัวต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวสำหรับถ่านหินซับบิทูมินัสกับถ่านหินลิกไนต์ ที่ภาวะอุณหภูมิ 450°ซ, ความดัน 10 เมกะพาสคัล, เวลา 90 นาที

ศักดิ์ถ่านหิน	สารละลายช่วยในการบวมตัว	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน %wt [daf]	ร้อยละผลได้ของเหลว %wt [daf]
ซับบิทูมินัส	None	None	62	28
	None	$ZnCl_2$	63	27
	THF	None	75	27
	THF	$ZnCl_2$	89	37
	Pyridine	None	78	25
	Pyridine	$ZnCl_2$	80	29
ลิกไนต์	None	None	44	30
	THF	None	45	36
	THF	$ZnCl_2$	44	26
	Pyridine	None	52	33
	Pyridine	$ZnCl_2$	44	28
	None	$ZnCl_2$	35	33
	None	$Mo(CO)_6$	56	42

เมื่อพิจารณาถ่านหินซับบิทูมินัสพบว่า การใช้สารละลายช่วยการบวมตัวของถ่านหินก่อนนำมาเข้ากระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวนั้น สามารถทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินสูงขึ้น ทั้งใน THF และไพริดีน ทั้งนี้เนื่องจากสารละลายช่วยการบวมตัวทำให้โครงสร้างของถ่านหินซับบิทูมินัสขยายตัวออกจึงง่ายต่อการแตกตัว ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินเพิ่มขึ้น และพบว่าการใช้สารละลายช่วยการบวมตัวเป็นไพริดีนนั้นให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินสูงกว่าใน THF เนื่องจากไพริดีนให้สัดส่วนการบวมตัวสูงกว่า THF ไพริดีนจึงทำให้โครงสร้างถ่านหินบวมมากกว่า และง่ายต่อการแตกตัวมากกว่า ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินสูงกว่า แต่มีร้อยละผลได้ของเหลวน้อยกว่า

เนื่องจากการแตกตัวที่ง่ายเกินไปนั้น กลายไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเสียส่วนมาก จึงมีร้อยละผลได้ของเหลวน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ THF เป็นสารละลายช่วยการบวมตัว

เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับสารละลายช่วยการบวมตัว จะเห็นว่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะการใช้ $ZnCl_2$ ร่วมกับ THF จะให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินสูงถึง 89 และร้อยละผลได้ของเหลว 37 ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการใช้สารละลายช่วยในการบวมตัวของถ่านหินก่อนนั้นจะทำให้โครงสร้างของถ่านหินซับบิทูมินัสขยายออกส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแทรกเข้าไปภายในโครงสร้างได้ดียิ่งขึ้น

จากงานวิจัยของ Joseph (1991) ซึ่งศึกษาผลดีของการให้ถ่านหินบวมตัวก่อนต่อการเปลี่ยนและแอกติวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว ได้กล่าวไว้ว่า ข้อดีของสารละลายช่วยในการบวมตัวจะเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน โดยการบวมตัวจะเหนี่ยวนำให้โครงสร้างของถ่านหินแตกออกมา ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวเข้าไปอยู่ภายในได้

กรณีถ่านหินลิกไนต์ พบว่าการใช้สารละลายช่วยการบวมตัวเป็น THF และไพริดีน ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน คือ คงที่ที่ 44 แต่ร้อยละผลได้ของเหลวนั้นกลับลดลง อันเนื่องจากถ่านหินลิกไนต์ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้มีปริมาณเถ้าสูง ซึ่งในเถ้าประกอบไปด้วยธาตุต่าง ๆ มากมาย โดย $ZnCl_2$ เข้าไปทำปฏิกิริยากับธาตุต่าง ๆ ในถ่านหินลิกไนต์นั่นเองจึงทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวลดลง แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น $Mo(CO)_6$ พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มสูงขึ้น จากหนังสือของ Wen (1979) กล่าวไว้ว่าข้อจำกัดของการนำ $ZnCl_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นคือต้องใช้กับถ่านหินที่มีปริมาณโซเดียมและโพแทสเซียมอยู่น้อย โดยหลีกเลี่ยงถ่านหินที่มีปริมาณโลหะอัลคาไลน์สูงซึ่งมีอยู่ในเถ้าของถ่านหิน เนื่องจาก บางส่วนเข้าไปทำปฏิกิริยากับโลหะอัลคาไลน์ ทำให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบลดลง ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่เข้าไปในกระบวนการทำงานได้ไม่เต็มที่ โดยทั่วไปแล้วถ่านหินลิกไนต์มีโลหะอัลคาไลน์สูง จึงไม่เหมาะสมที่จะใช้ $ZnCl_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

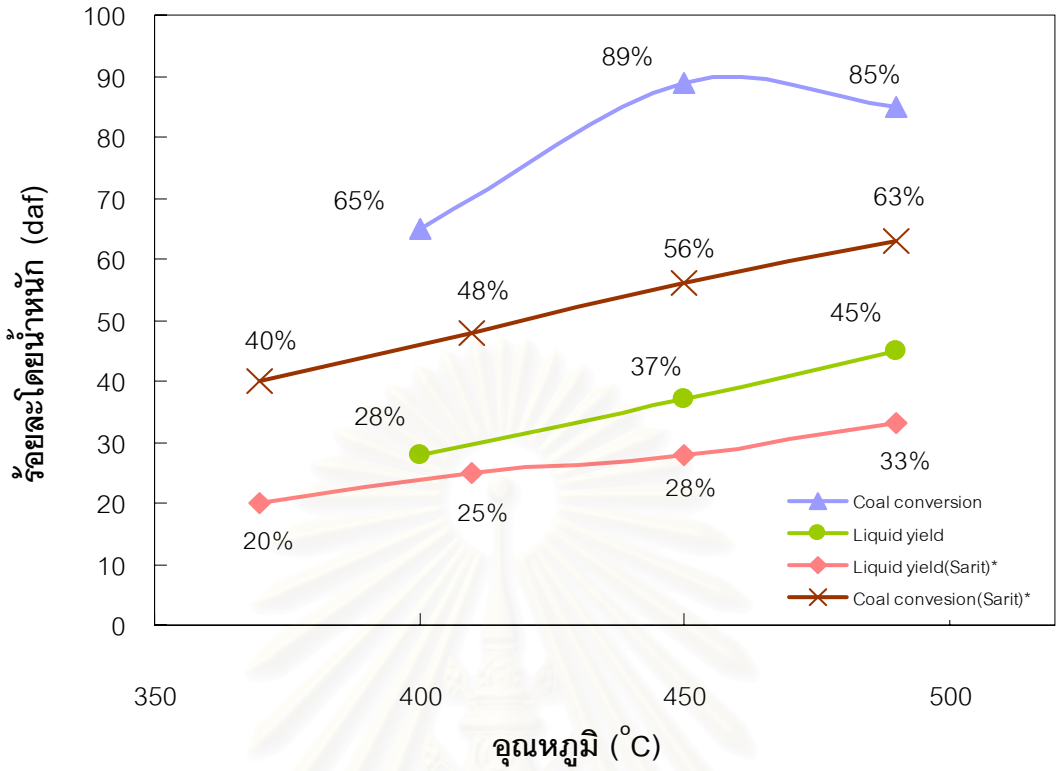
4.5 ผลของอุณหภูมิต่อกระบวนการแปรรูปที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลายช่วยการบวมตัว

การทดลองนี้เป็นทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ($ZnCl_2$) ที่ภาวะเหนือวิกฤตของสารละลายโทลูอีน/เตตราลิน 30% โดยปริมาตร ที่ความดัน 10 เมกะพาสคัล เวลา 90 นาที และแปรอุณหภูมิในช่วง 400 - 490 องศาเซลเซียส โดยนำถ่านหินมาทำการบวมตัวด้วย THF ก่อนเข้ากระบวนการ ถ่านหินที่นำมาใช้ในการทดลองนี้คือถ่านหินซับบิทูมินัส ขนาด 1–2 มม. จากรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินในช่วงแรกเพิ่มขึ้น หลังจากอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสไปแล้วร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินเริ่มลดลง ส่วนร้อยละผลได้ของเหลวนั้นเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยปกติแล้วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินต้องเพิ่มขึ้น แต่ในงานวิจัยนี้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาเกี่ยวข้องด้วยจึงเป็นไปได้ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถทำงานได้ดีที่อุณหภูมิสูง โดยสังเกตได้จากถ่านหินที่เหลือหลังจากการทดลองแล้วพบว่ามีลักษณะการหลอมตัวระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับถ่านหินเข้าด้วยกัน นั่นหมายถึงตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็น Inhibitor ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ส่วนร้อยละผลได้ของเหลวที่เพิ่มขึ้นนั้น อาจเนื่องจากในระบบยังมีสารละลายภาวะเหนือวิกฤต ที่ยังสามารถนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อนออกมาได้ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มสูงขึ้น

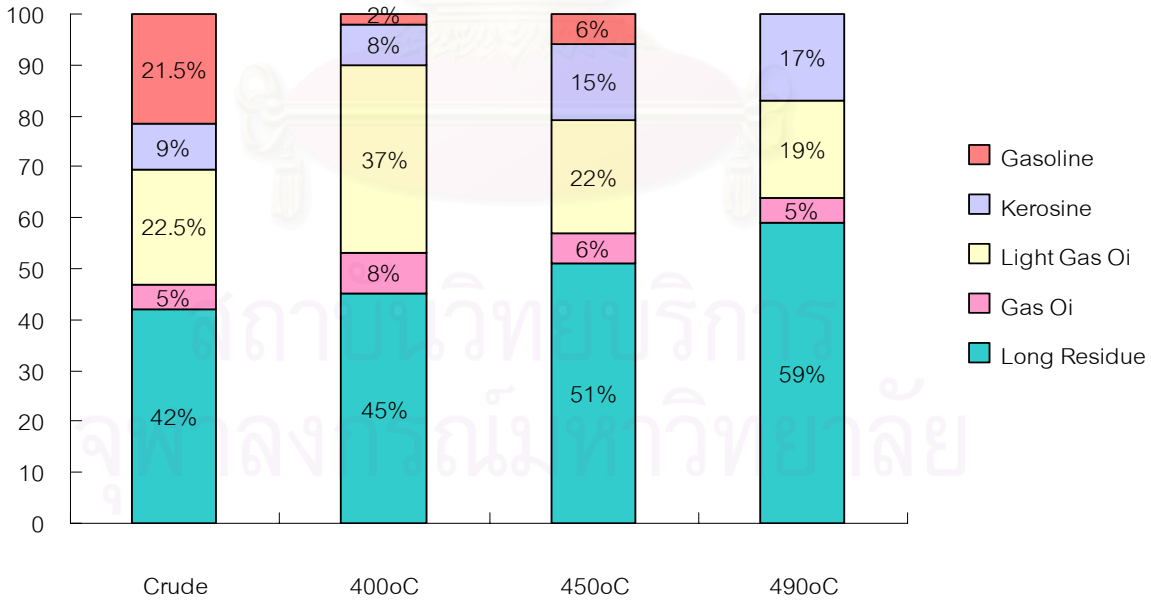
รูปที่ 4.4 แสดงการแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการแปรรูปถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการบวมตัวของถ่านหินก่อน พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การแจกแจงกลุ่มไฮโดรคาร์บอนของน้ำมันลดลง โดยที่ Long Residue เพิ่มขึ้น พร้อมทั้ง Gasoline หมดไปเมื่ออุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีการแจกแจงกลุ่มไฮโดรคาร์บอนที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดิบมากที่สุด

เมื่อพิจารณาค่าความร้อนของถ่านหินที่เหลือจากการผ่านกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการบวมตัวของถ่านหินก่อน พบว่าค่าความร้อนของถ่านหินหลังการแปรรูปนั้นเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 400 ไปถึง 450 องศาเซลเซียส และหลังจาก 450 องศาเซลเซียสไปแล้วค่าความร้อนเริ่มคงที่ แต่ปริมาณซัลเฟอร์ที่ถูกขจัดนั้นเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.5

จากรูปที่ 4.6 จะเห็นแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงสภาพถ่านหินเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น คือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณสารระเหยลดลง และปริมาณคาร์บอนคงตัวเพิ่มมากขึ้น นั่นแสดงว่า ที่อุณหภูมิสูงขึ้นนั้นสามารถทำให้การแตกตัวเป็นของถ่านหินดีขึ้น ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF



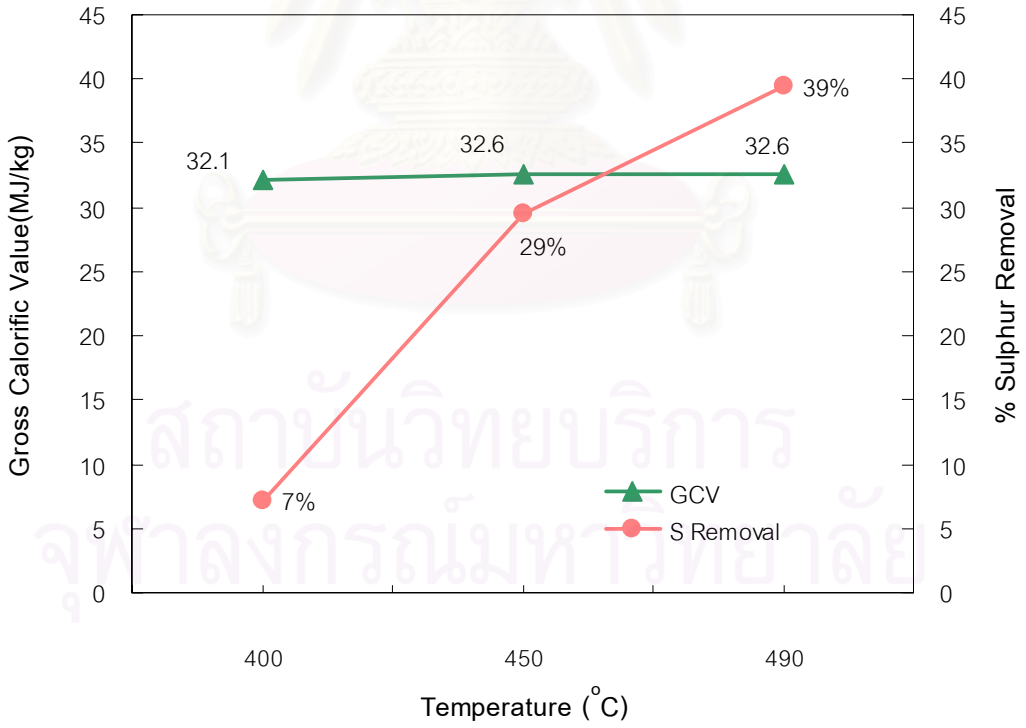
รูปที่ 4.4 แสดงผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF

*ถ่านหินซับบิทูมินัส (บ้านปู) คาร์บอนคงตัว = 51.88%, สารระเหย = 42.66%, เถ้า = 5.46%

ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลายช่วยการบวมตัว

ตารางที่ 4.5 : ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติของถ่านหินที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF ความดัน 10 เมกะพาสคัล, เวลา 90 นาที

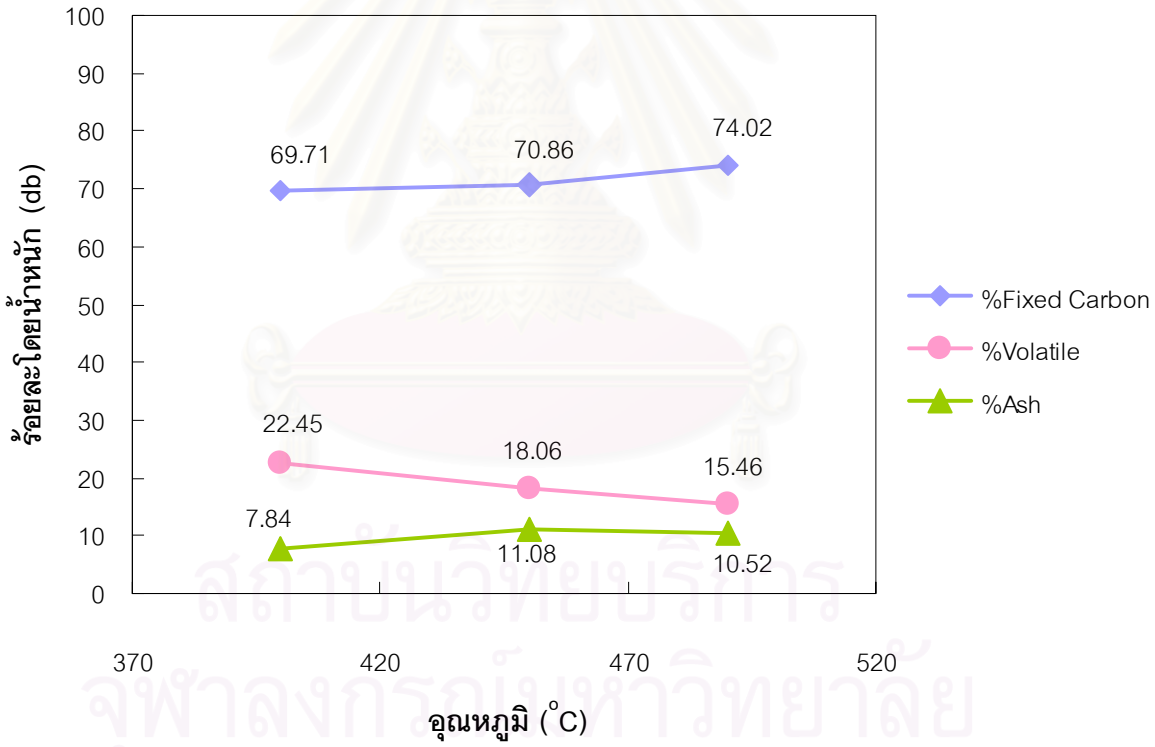
	ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน	ร้อยละผลได้ของเหลว	ร้อยละกำมะถันรวม	ร้อยละการกำจัดกำมะถัน	ค่าความร้อน (MJ/kg)
ถ่านหินเริ่มต้น	-	-	0.485	-	22.65
400 °C	65	28	0.450	7.2	32.08
450 °C	89	37	0.342	29.5	32.57
490 °C	85	45	0.294	39.4	32.64



รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวมและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF

ตารางที่ 4.6 : ผลของอุณหภูมิต่อการวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านหินที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF

	เริ่มต้น	400°C	450°C	490°C
การวิเคราะห์แบบประมาณ %wt (db)				
เถ้า	10.35	7.84	11.08	10.52
สารระเหย	38.75	22.45	18.06	15.46
คาร์บอนคงตัว	50.90	69.71	70.86	74.02



รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิต่อการวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านหินที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$และสารละลายช่วยการบวมตัว THF

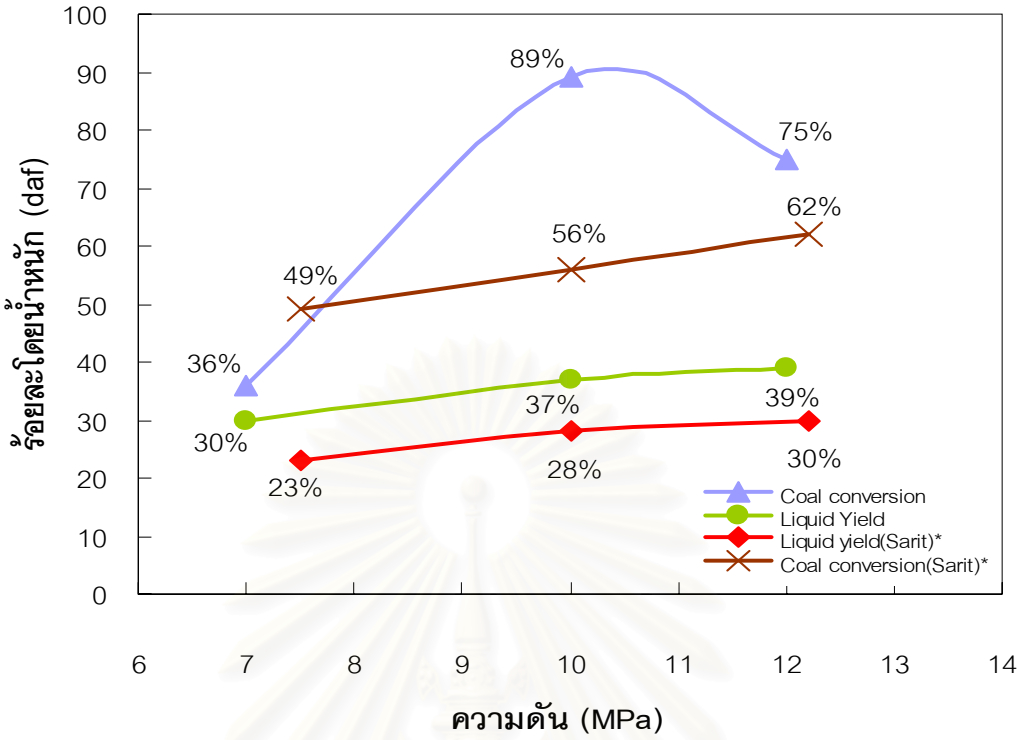
4.6 ผลของความดันต่อกระบวนการแปรรูปที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลายช่วยการบวมตัว

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของความดันที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ($ZnCl_2$) ที่ภาวะเหนือวิกฤตของสารละลายโทลูอีน/เตตราลิน 30% โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เวลา 90 นาที และแปรความดันในช่วง 7 - 12 เมกะพาสคัล โดยนำถ่านหินมาทำการบวมตัวด้วย THF ก่อนเข้ากระบวนการ ซึ่งถ่านหินที่นำมาใช้ในการทดลองนี้คือถ่านหินซับบิทูมินัส ขนาด 1 – 2 มม. จากรูปที่ 4.7 พบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินจะเพิ่มขึ้นในช่วงแรก หลังจากความดัน 10 เมกะพาสคัลไปแล้วร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว ส่วนร้อยละผลได้ของเหลวนั้นจะเพิ่มสูงขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อความดันเพิ่มขึ้น เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันสูงนั้น ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ไม่ดี เนื่องจากที่ความดันสูงตัวเร่งปฏิกิริยา จะเปลี่ยนตัวเองเป็น Inhibitor เนื่องจากเกิดการอัดรวมตัวกัน แล้วเข้าไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาของถ่านหิน ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินลดลงที่ความดันสูง ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันสูงจึงไม่เหมาะสม

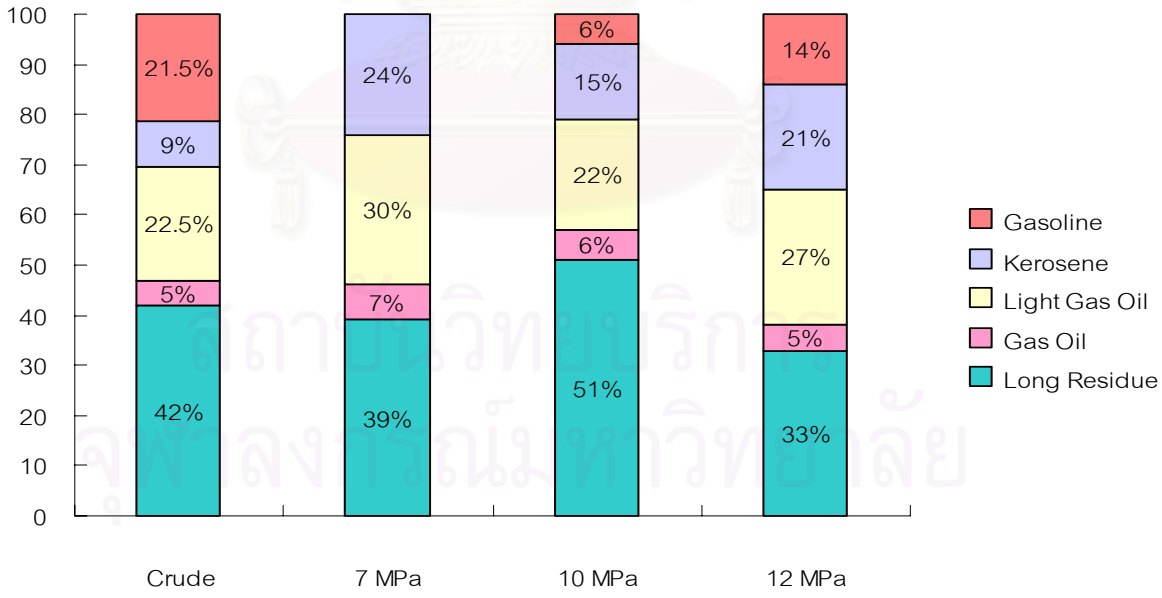
รูปที่ 4.8 แสดงการแจกแจงของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการบวมตัวของถ่านหินก่อน พบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น การแจกแจงกลุ่มไฮโดรคาร์บอนของน้ำมันเพิ่มสูงขึ้น โดยที่ปริมาณของ Long Residue ลดลง พร้อมทั้งปริมาณของ Gasoline เพิ่มขึ้น โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ความดัน 12 เมกะพาสคัล จะมีการแจกแจงกลุ่มไฮโดรคาร์บอนของน้ำมันใกล้เคียงกับน้ำมันดิบมากที่สุด

เมื่อพิจารณาค่าความร้อนของถ่านหินที่เหลือจากการผ่านกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการบวมตัวของถ่านหินก่อน พบว่าค่าความร้อนของถ่านหินหลังการแปรรูปเมื่อความดันเพิ่มขึ้นจาก 7 ไปเป็น 10 เมกะพาสคัลเพิ่มขึ้น และหลังจาก 10 เมกะพาสคัลนั้นค่าความร้อนของถ่านหินเริ่มคงที่ แต่ปริมาณซัลเฟอร์ของถ่านหินที่ถูกกำจัดนั้นมีเพิ่มสูงขึ้นตามความดันที่เพิ่มสูงขึ้น แสดงดังตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.9

จากตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.10 จะเห็นได้ชัดว่าเมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นทำให้ปริมาณสารระเหยของถ่านหินลดลง รวมทั้งทำให้ปริมาณคาร์บอนคงตัวเพิ่มสูงขึ้น เป็นผลให้ค่าความร้อนของถ่านหินที่มีค่าเพิ่มสูงขึ้น แต่จะเห็นว่าปริมาณเถ้าคงที่ แสดงว่าความดันมีผลกับปริมาณสารระเหยอย่างมาก



รูปที่ 4.7 แสดงผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว



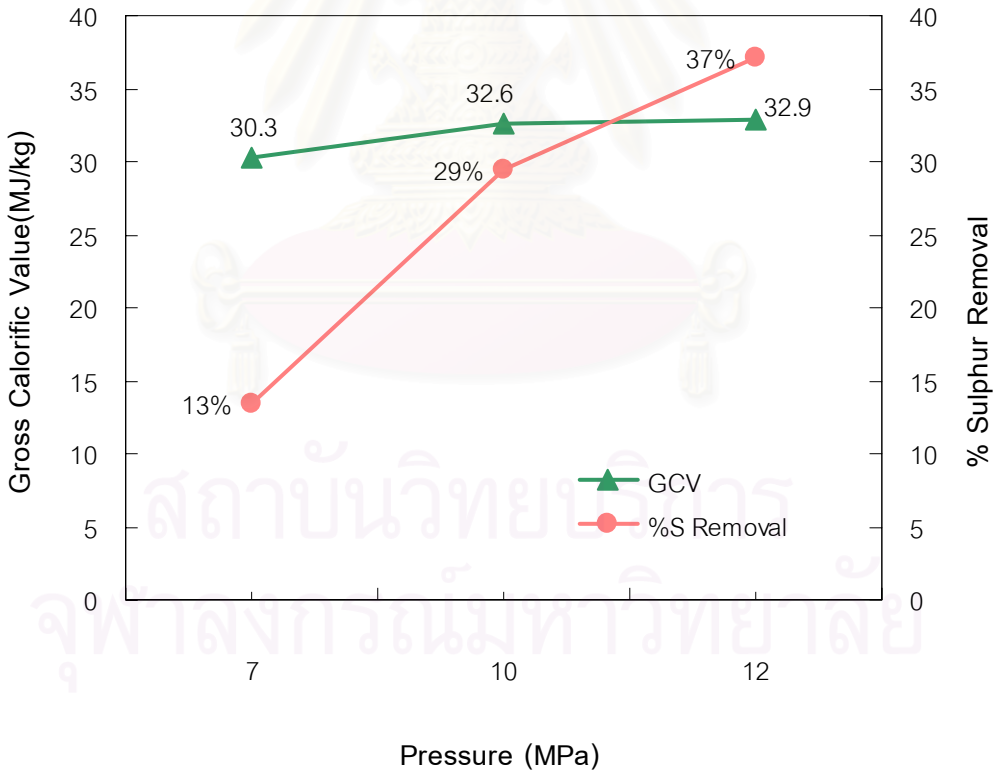
รูปที่ 4.8 แสดงผลของความดันต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF

*ถ่านหินซับบิทูมินัส (บ้านปู) คาร์บอนคงตัว = 51.88%, สารระเหย = 42.66%, เถ้า = 5.46%

ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลายช่วยการบวม

ตารางที่ 4.7 : ผลของความดันต่อต่อสมบัติของถ่านหินที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และ เวลา 90 นาที

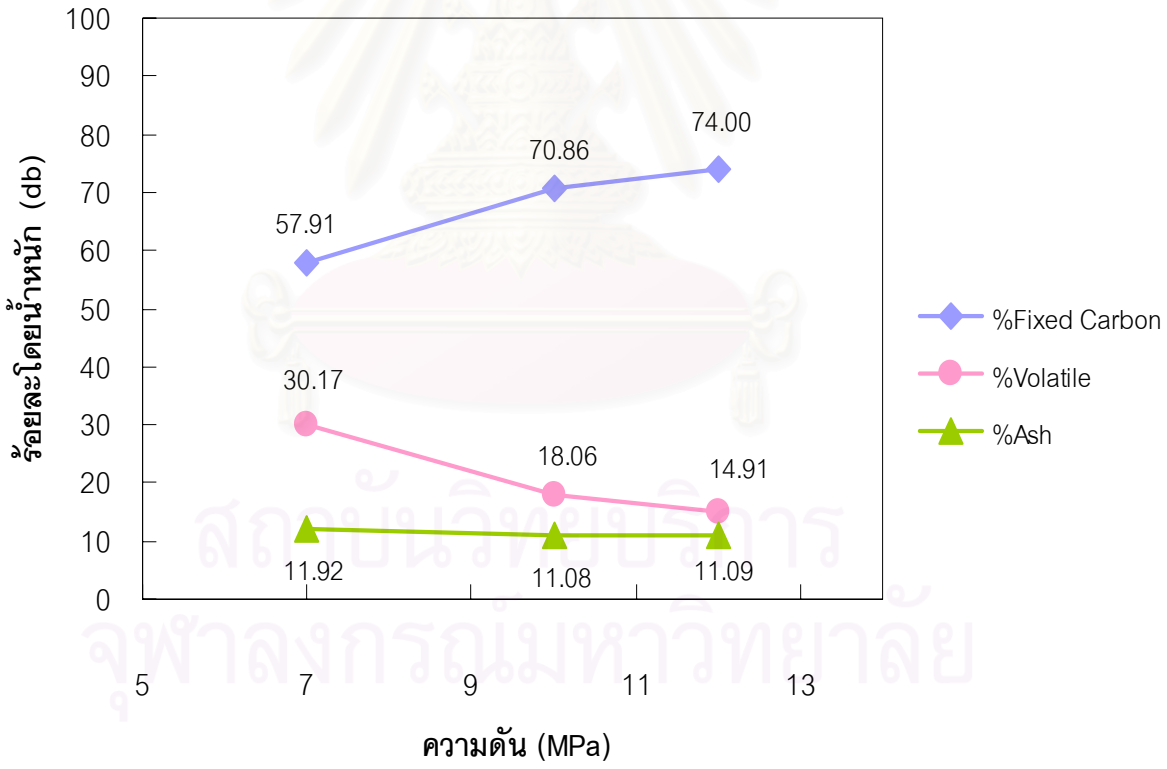
	ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน	ร้อยละผลได้ของเหลว	ร้อยละกำมะถันรวม	ร้อยละการกำจัดกำมะถัน	ค่าความร้อน (MJ/kg)
ถ่านหินเริ่มต้น	-	-	0.485	-	22.65
7 MPa	36	30	0.420	13.5	30.25
10 MPa	89	37	0.342	29.5	32.57
12 MPa	75	39	0.305	37.2	32.86



รูปที่ 4.9 ผลของความดันต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวมและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF

ตารางที่ 4.8 : ผลของความดันต่อการวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านหินที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF

	เริ่มต้น	7 MPa	10 MPa	12 MPa
การวิเคราะห์แบบประมาณ %wt (db)				
เถ้า	10.35	11.92	11.08	11.09
สารระเหย	38.75	30.17	18.06	14.91
คาร์บอนคงตัว	50.90	57.91	70.86	74.00



รูปที่ 4.10 ผลของความดันต่อการวิเคราะห์แบบประมาณของถ่านหินที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF

4.7 ผลของการล้างถ่านหินต่อกระบวนการแปรรูป

การทดลองนี้เป็นการศึกษาการล้างถ่านหินก่อนที่จะนำมาเข้ากระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวภาวะเหนือวิกฤต ในงานวิจัยนี้ใช้กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10% โดยปริมาตรในการล้างถ่านหิน ซึ่งทำการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินหลังการล้าง จากตารางที่ 4.9 พบว่า ปริมาณเถ้าที่เหลืออยู่หลังจากการล้างด้วยกรดเรียบร้อยแล้ว จะเหลืออยู่เพียง 1.93% เท่านั้น ซึ่งจากเดิม 10.35% แสดงว่าสามารถลดปริมาณเถ้าได้ถึง 81% ต่อมาเมื่อนำถ่านหินที่ทำการล้างด้วยกรดมาเข้ากระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวภาวะเหนือวิกฤตของสารละลายร่วมโทลูอีน/เตตราลิน 30% โดยปริมาตร ที่ความดัน 10 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที พบว่าจะให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินเพิ่มขึ้น 3% (จาก62% เป็น 65%) และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น 9% (จาก 28% เป็น 37%) ตามลำดับ

เมื่อนำถ่านหินที่ทำการล้างด้วยกรดมาทำการบวมตัวด้วย THF ก่อนเข้ากระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวภาวะเหนือวิกฤต พบว่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ส่วนร้อยละผลได้ของเหลวนั้นเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินเพิ่มขึ้น 5% จาก 75% เป็น 80% และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น 13% จาก 27% เป็น 40% อีกทั้งยังส่งผลให้ค่าความร้อนของถ่านหินที่เหลือหลังจากผ่านการแปรรูปแล้วมีค่าสูงมากขึ้น และปริมาณซัลเฟอร์ที่ถูกขจัดขณะที่ทำการแปรรูปก็สูงขึ้นด้วยเช่นกัน

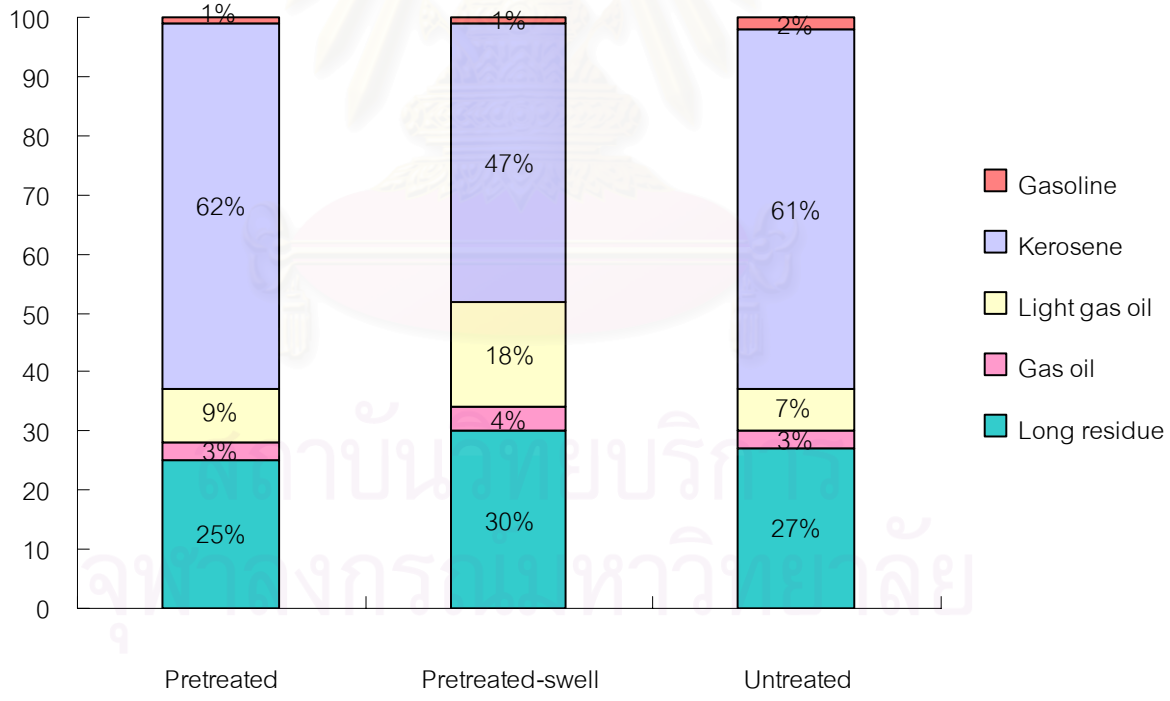
จากรูปที่ 4.11 เป็นการแสดงการแจกแจงของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ พบว่าการแจกแจงของถ่านหินที่ทำการล้างด้วยกรด ทั้งที่ทำการบวมตัวก่อนและไม่มี จะให้การแจกแจงของผลิตภัณฑ์ได้ไม่ดี ซึ่งต้องทำการปรับปรุงต่อไปโดยการควบคุมภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทำการแปรรูป

งานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Joseph (1991) ที่ทำการศึกษาผลของการบวมตัวของถ่านหินที่ทำการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่มีการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวนั้น กล่าวคือการขจัดเถ้าออกด้วยการล้างถ่านหินนั้นมีข้อดีคือการปรับปรุงร้อยละผลได้ของเหลวได้ให้สูงขึ้นได้

ตารางที่ 4.10 ได้เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของเหลวที่ได้ กับงานวิจัยอื่นที่ทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ แต่ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง

ตารางที่ 4.9 : ผลของการบวมตัวก่อนของถ่านหินในการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวของถ่านหินที่ทำการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10%โดยปริมาตร

Pretreatment	Preswelling by THF	Ash (%)	Total S %wt (db)	Conversion %wt (daf)		Gross Heat (MJ/kg)	S Removal (%)
				Total	Oil yield		
Initial coal		10.35	0.4850	-	-	22.65	-
No	No	10.35	0.4779	62	28	26.01	1.5
Yes	No	1.93	0.3692	65	37	32.87	23.9
No	Yes	10.35	0.3426	75	27	32.18	29.4
Yes	Yes	1.93	0.2925	80	40	34.35	39.7



รูปที่ 4.11 ผลการแจกแจงของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการบวมตัวก่อนของถ่านหินในการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งถ่านหินที่ใช้ทำการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10% โดยปริมาตร

ตาราง 4.10 : แสดงการเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน ร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยที่ผ่านมากับงานวิจัยนี้

ผู้วิจัย	ชนิดถ่านหิน	ตัวทำละลาย	สารละลายช่วยบวมตัว	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ภาวะการทดลอง	ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน	ร้อยละผลได้ของเหลว
Shishido et al.	Subbituminous	Toluene/Tetralin	-	-	Supercritical	64	59
		Toluene/Ethanol			380°C, 20 MPa	58	54
Pinto et al.	Subbituminous	-	THF	$ZnCl_2$	400 °C	90.8	27
			TBAH	$ZnCl_2$	H_2 7.9 MPa, 30 min	66.6	56
Artok et al.	Lignite	-	-	$Mo(CO)_6$	275 °C	7	2
	Subbituminous		THF	$Mo(CO)_6$	H_2 7 MPa, 30 min	15	7
			TBAH	ATTM		19	8
Joseph J.T.	Bituminous	-	TBAH	$Mo(CO)_6$	400 °C	87	37
	Subbituminous		THF		H_2 1100 Psig, 30 min	88	48
	Lignite		THF			57	36
สฤษดิ์ แสงอ่อน ** และคณะ	Subbituminous	Toluene/Tetralin	-	-	Supercritical	63	33
		Toluene/Ethanol			370-490°C, 5-12.2 MPa	38	26
งานวิจัยนี้	Lignite	Toluene/Tetralin	THF	$Mo(CO)_6$*	Supercritical	56	42
	Subbituminous			$ZnCl_2$**	450°C, 10 MPa	89	37

หมายเหตุ : * หมายถึงการทดลองที่ใช้ถ่านหินลิกไนต์ ** หมายถึงการทดลองที่ใช้ถ่านหินซับบิทูมินัส

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษากระบวนการแปรรูปถ่านหินด้วยภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับการบวมตัวของถ่านหินก่อน พบว่า

1. สารละลายภาวะเหนือวิกฤตที่เหมาะสมในการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวคือสารละลายโทลูอีน/เตตราลิน 30% โดยปริมาตร
2. ขนาดของถ่านหินมีผลต่อการแปรรูปถ่านหิน โดยถ่านหินที่มีขนาดเล็กจะให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวสูงกว่าถ่านหินที่มีขนาดใหญ่
3. สารละลายช่วยในการบวมตัวต้องเลือกให้เหมาะสมกับถ่านหินที่ใช้ โดยถ่านหินที่มีโครงสร้าง ประกอบด้วยแอโรแมติกเป็นส่วนใหญ่ เช่นซับบิทูมินัส ควรใช้ THF หรือ Pyridine ส่วนถ่านหินที่มีโครงสร้างประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชั่นมีขั้วปริมาณมาก เช่นลิกไนต์นั้นเหมาะที่จะใช้ตัวทำละลายมีขั้ว เช่น Methanol หรือน้ำ
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในกระบวนการแปรรูปถ่านหิน ด้วยสารละลายโทลูอีน/เตตราลิน ภาวะเหนือวิกฤต ของถ่านหินซับบิทูมินัสคือ $ZnCl_2$ ส่วนลิกไนต์นั้น คือ $Mo(CO)_6$
5. อุณหภูมิมีผลต่อการเพิ่มร้อยละผลได้ของเหลว ส่วนความดันมีผลต่อการเพิ่มคุณภาพของน้ำมันที่ได้ให้ดีขึ้น
6. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาความใช้ที่ภาวะอุณหภูมิ และความดันไม่สูงมาก หากใช้ภาวะที่อุณหภูมิ และความดันสูง ทำให้เกิดการ deactivated ของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. การล้างถ่านหินด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10% โดยปริมาตรนั้น เมื่อนำมาทำการแปรรูป เป็นของเหลว ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว เพิ่มขึ้น แต่การแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไม่ดี
8. ถ่านหินส่วนที่เหลือมีค่าความร้อนสูงขึ้น และมีกำมะถันรวมลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาหลากหลายวิธี
2. ศึกษาการเตรียมถ่านหินก่อนการทดลองในระบบให้แก๊สไฮโดรเจน (Hydroliquefaction)
3. วิเคราะห์ถ่านหินที่เหลือเทียบกับถ่านกัมมันต์เพื่อการนำไปใช้ประโยชน์
4. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวที่ภาวะเหนือวิกฤต ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารละลายช่วยในการบวมตัวของถ่านหิน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

สฤษดิ์ แสงอ่อน, การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

อุทัย โสธนะพันธ์ และ รพีพล ภาโววาท. Supercritical fluids ตอนที่ 1 : หลักการเบื้องต้น. วารสารศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 3 (มิถุนายน 2536) : 37-50.

ภาษาอังกฤษ

ASTM Standard, D 388. Coal by rank : American Society for Testing Materials. U.S.A.,1989.

ASTM Standard, D 2887. Boiling Range Distribution of Petroleum Fraction by Gas Chromatography in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal : American Society for Testing Materials. U.S.A.,1989.

ASTM Standard, D 3173. Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing Materials. U.S.A.,1989.

ASTM Standard, D 3174. Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal : American Society for Testing Materials. U.S.A.,1989.

ASTM Standard, D 3175. Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing Materials. U.S.A.,1989.

ASTM Standard, D 3177. Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal : American Society for Testing Materials. U.S.A.,1989.

ASTM Standard, D 3286. Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter : American Society for Testing Materials. U.S.A.,1989.

Artok, L., Davis, A., Gareth D. Mitchell and Harold H. Schobert. Swelling Pretreatment of Coal for Improved Catalytic Liquefaction, Fuel 71 (1992) : 981- 991.

Canel, M., Hedden, K. and Wilhelm, A. Hydrogenating Supercritical Coal Extraction with Toluene, Tetralin, Molecular Hydrogen and Their Mixture, Fuel 69 (1990) : 471-475

Joseph, J. T. Liquefaction Behavior of Solvent-Swollen Coals, Fuel 70 (1991) : 139 -144.

Joseph, J. T. Beneficial Effects of Preswelling on Conversion and Catalytic Activity During Coal Liquefaction, Fuel 70 (1991) : 459 -464.

Kaneko, T., Tazawa, K., Okuyama, N., Tamura, M. and Shimasaki, K. Effect of High Dispersed Iron Catalyst on Direct Liquefaction of Coal, Fuel 79 (2000) : 263 -271

Nowacki, P. Coal Liquefaction Process. U.S.A.: Noyes Data Corp. 1979

Meyers, R. A. Coal Handbook. U.S.A.: Marcel Denkker. 1981

Pinto, F., Gulyurtlu, I., Lobo, L.S., Cabrita, I. Effect of Coal Pre-Treatment with Swelling Solvent on Coal Liquefaction, Fuel 78 (1999) : 629-634.

Shishido, M., Mashiko, T. and Arai, K. Co-solvent Effect of Tetralin or Ethanol on Supercritical Toluene Extraction of Coal, Fuel 70 (1991) : 545-549.

Sothanapan, U. and Pavowat, R. Principle of Supercritical Fluid. J. STREC. 1993

Taylor, L. T. Supercritical Fluid Extraction. U.S.A.: John Wiley & Sons. 1996

Wen, C. Y. Coal Conversion Technology. US : Addison-Wesley Publishing Company. 1979

Zhang, L., Ying, J., Zhu, J., Liu, Z., Li, B., Hu, T. and Dong, B. Properties and Liquefaction Activities of Ferrous Sulfate Based Catalyst Impregnated on Two Chinese Bituminous Coals, Fuel 81 (2000) : 951 - 958

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การคำนวณ

1. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน

$$Conversion = \frac{\textit{นน.ตัวอย่างก่อนการทดลอง – นน.ตัวอย่างที่เหลือ}}{\textit{นน.ตัวอย่างก่อนการทดลอง(daf)}} \; X\,100$$

2. การคำนวณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว

$$LiquidYield = \frac{\textit{นน.ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้}}{\textit{นน.ตัวอย่างก่อนการทดลอง(daf)}} \; X\,100$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ก่อนทำการทดลอง

น้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น = 10.32 กรัม

น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา = 2.01 กรัม

หลังทำการทดลอง

น้ำหนักถ่านหิน+ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือ = 2.35 กรัม

น้ำหนักของเหลวที่ได้ = 3.42 กรัม

คำนวณ

ร้อยละเถ้าของถ่านหินซับบิทูมินัส (db) = 10.35

เถ้าในถ่านหินเริ่มต้น = 10.32 x 10.35%

= 1.07 กรัม

น้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น (daf) = 10.32 – 1.07

= 9.25 กรัม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$\textit{ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน} = \frac{(10.32 + 2.01) - 2.35}{(9.25 + 2.01)} \times 100$$

$$= 89\%$$

$$\textit{ร้อยละผลได้ของเหลว} = \frac{3.42}{9.25} \times 100$$

$$= 37\%$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์สมบัติถ่านหิน

1. การวิเคราะห์ถ่านหินแบบประมาณ (Proximate Analysis : ASTM D3173-D3175)

1.1 ปริมาณความชื้นในตัวอย่างถ่านหิน (Standard Test Method for Moisture in Analysis Sample of Coal and Coke : ASTM D3173)

หลักการ

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในตู้อบ (Drying oven) ที่อุณหภูมิประมาณ 105-110 องศาเซลเซียส เพื่อให้ไอน้ำระเหยจากถ่านหิน ค่าความชื้นคำนวณได้จากน้ำหนักของถ่านหินที่หายไป

เครื่องมือ

1. ตู้อบ
2. ถ้วยกระเบื้อง (Porcelain crucible) พร้อมฝาปิด
3. เดสซิเคเตอร์ (Desicator)

วิธีการทดลอง

1. อบถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในตู้อบที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที ทิ้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน
3. นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 105 -110 องศาเซลเซียสนาน 1 ชั่วโมง (จนกระทั่งน้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินคงที่)
4. นำถ้วยกระเบื้องใส่ในเดสซิเคเตอร์ ทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนักของถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างถ่านหินที่อบแล้วพร้อมฝาปิด บันทึกผล

การคำนวณ

$$M = \frac{(W_1 - W_2)}{W} \times 100$$

เมื่อ M คือ ร้อยละของปริมาณความชื้น

W_1 คือ น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิด รวมน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

W_2 คือ น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิด รวมน้ำหนักถ่านหินหลังการอบ (กรัม)

W คือ น้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

1.2 ปริมาณเถ้าในตัวอย่างถ่านหิน (Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal : ASTM D3174)

<u>หลักการ</u>

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในเตาเผา (Muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ ร้อยละปริมาณเถ้าคำนวณจากน้ำหนักที่เหลืออยู่หลังการเผา

เครื่องมือ

1. เตาเผา
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝา
3. เดสซิเคเตอร์

<u>วิธีการทดลอง</u>

1. เผาถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก และบันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักที่แน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน (หรืออาจใช้ตัวอย่างถ่านหินที่ผ่านการอบหาความชื้นแล้ว)
3. นำถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างถ่านหินพร้อมฝา เข้าเตาเผาที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องปิดฝา ค่อย ๆ ให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ทำให้อุณหภูมิของเตาเผาถึง 450 – 500 องศาเซลเซียส ภายใน 1 ชั่วโมง
4. นำถ้วยกระเบื้องและฝาออกจากเตาเผา ปิดฝาและทิ้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล

<u>การคำนวณ</u>

$$A = \frac{(W_3 - W_4)}{W} \times 100$$

เมื่อ A คือ ร้อยละของเถ้า

W_3 คือ น้ำหนักของครูซิเบิลพร้อมฝา และเถ้า (กรัม)

W_4 คือ น้ำหนักของครูซิเบิลพร้อมฝา (กรัม)

W คือ น้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

1.3 ปริมาณสารระเหยในตัวอย่างถ่านหิน (Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal : ASTM D3175)

<u>หลักการ</u>

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร ให้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อ (Tubular furnace) ปริมาณสารระเหยคำนวณได้จากน้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินที่หายไป

<u>เครื่องมือ</u>

1. เตาเผาแบบท่อ
2. ถ้วยทำจากนิกเกิล (nickel crucible)
3. เดสซิเคเตอร์

<u>วิธีการทดลอง</u>

1. เผาครูซิเบิลพร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
2. นำออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์จนถึงอุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนักของครูซิเบิลพร้อมฝา บันทึกผล
3. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยนิกเกิลที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาให้สนิท บันทึกน้ำหนักตัวอย่าง
4. นำถ้วยนิกเกิลพร้อมตัวอย่างถ่านหินเผาในเตาเผาแบบท่อ ให้ความร้อนเป็นช่วงเริ่มต้นให้ความร้อนแก่ถ่านหินที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 6 นาที และ 950 องศาเซลเซียส อีก 6 นาที ตามลำดับ
5. นำถ้วยนิกเกิลออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักของถ้วยนิกเกิลพร้อมฝาและถ่านหินที่เหลือ บันทึกผล

<u>การคำนวณ</u>

$$V = \left[\frac{(W_5 - W_6)}{W} \times 100 \right] - M$$

เมื่อ V คือ ร้อยละของสารระเหย

M คือ ร้อยละของความชื้น

W_5 คือ น้ำหนักของครูซิเบิลพร้อมฝาและน้ำหนักของถ่านหินก่อนเผา (กรัม)

W_6 คือ น้ำหนักของครูซิเบิลพร้อมฝาและน้ำหนักของถ่านหินหลังเผา (กรัม)

W คือ น้ำหนักตัวอย่างถ่านหินเริ่มต้น (กรัม)

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัวในตัวอย่างถ่านหิน

<u>การคำนวณ</u>

ร้อยละของคาร์บอนคงตัว = ร้อยละความชื้น – ร้อยละเถ้า – ร้อยละสารระเหย

2. การหาค่าความร้อนของถ่านหิน (Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by Adiabatic Bomb Calorimeter : ASTM D2015)

<u>หลักการ</u>

เผาตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจน ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ภายในบอมบ์จะถ่ายเทให้กับน้ำที่อยู่รอบ ๆ ค่าความร้อนคำนวณได้จากผลคูณของความแตกต่างของอุณหภูมิน้ำ (ก่อนและหลังการจุดระเบิด) กับค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ (Calorimeter) ซึ่งหาได้จากการเผากรดเบนโซอิก (Benzoic acid) ภายใต้ภาวะเดียวกัน

<u>เครื่องมือ</u>

Adiabatic bomb calorimeter

<u>สารเคมี</u>

1. น้ำกลั่น
2. กรดเบนโซอิก (C_6H_5COOH) ควรได้มาตรฐานของ National Institute of Standard and Technology
3. เมทิลออเรนจ์ (Methyl orange), เมทิลเรด (Methyl red) หรือเมทิลเพอเพิล (Methyl purple)
4. แก๊สออกซิเจน ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5
5. สารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.0709 N (3.76 กรัมต่อลิตร) สารละลายนี้ปริมาตร 1 มิลลิลิตรมีค่าเท่ากับ 1 แคลอรี (4.2 จูล)
6. น้ำล้างบอมบ์ ละลายสารละลายเมทิลออเรนจ์อิ่มตัว 1 มิลลิลิตรในน้ำกลั่น 1 ลิตร

วิธีการวิเคราะห์

การหาค่าความจุความร้อนมาตรฐานของบอมบ์แคลอริมิเตอร์

1. ชั่งกรดเบนโซอิกประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยใส่ตัวอย่างของเครื่อง
2. ตัดลวด (fuse wire)ความยาวประมาณ 10 เซนติเมตร ผูกที่ปลายทั้งสองข้างของส่วนจุดระเบิด ให้ลวดแตะผิวถ่านในถ้วย
3. ล้างภายในบอมบ์ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น และเติมน้ำกลั่นลงในบอมบ์ 1 มิลลิลิตร
4. ประกอบบอมบ์ ปิดฝาให้แน่น อัดแก๊สออกซิเจนจนมีความดัน 20 – 30 บรรยากาศ และต้องเท่ากันทุกครั้ง ระวังอย่าให้ตัวอย่างกระจายจากถ้วยใส่ตัวอย่าง
5. ปรับอุณหภูมิของน้ำให้ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องประมาณ 1 – 2 องศาเซลเซียส ชั่งให้มีน้ำหนัก 2000 กรัมใส่ในถังของเครื่อง
6. นำบอมบ์ที่อัดแก๊สออกซิเจนแล้ววางลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิ อย่าให้มีฟองแก๊สออกซิเจนรั่วจากบอมบ์ ต่อขั้วไฟฟ้าสำหรับจุดระเบิด เปิดเครื่องกวน
7. ทิ้งไว้ 5 นาที เพื่อให้อุณหภูมิคงที่ ปรับอุณหภูมิของน้ำในเครื่องให้เท่ากัน
8. เมื่ออุณหภูมิของน้ำคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิเริ่มต้น (t_i) กดปุ่มจุดระเบิด
9. คอยปรับอุณหภูมิน้ำทั้งสองที่ให้เท่ากัน เมื่ออุณหภูมิคงที่อีกครั้ง บันทึกอุณหภูมินั้น ๆ เป็นอุณหภูมิสุดท้าย (t_f)
10. ปิดเครื่องและนำบอมบ์ออกจากเครื่อง ค่อย ๆ ลดความดัน ถ้าภายในมีเขม่าหรือเผาไหม้ไม่หมดให้ทำใหม่
11. ล้างภายในบอมบ์ทุกส่วนด้วยน้ำล้างที่เตรียมไว้ จนหมดความเป็นกรด และมีปริมาตร 250 มิลลิลิตร ไตเตรทน้ำล้างด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต บันทึกปริมาตรที่ใช้
12. วัดความยาวลวดที่เหลือ บันทึกผล

การคำนวณ

$$E = \frac{[(Hg) + e_1 + e_2]}{t}$$

เมื่อ E คือ ค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ (cal/$^{\circ}$C)

H คือ ความร้อนของการเผาไหม้ของกรดเบนโซอิก (แคลอรีต่อกรัม)

g คือ น้ำหนักกรดเบนโซอิกที่ใช้ (กรัม)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

e_1 คือ ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร), 1 มิลลิลิตรเทียบเท่ากับ 1 แคลอรี

e_2 คือ ความยาวลวดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร)x 2.3 (แคลอรีต่อเซนติเมตร)

t คือ $t_f - t_i$ (องศาเซลเซียส)

การหาค่าความร้อนของถ่านหิน

ทำการทดลองเหมือนที่กล่าวมาทุกประการตั้งแต่ข้อ 1-12 โดยเปลี่ยนจากกรดเบนโซอิกเป็นถ่านหิน แล้วคำนวณค่าความร้อนได้จากสมการต่อไปนี้

$$Q_V\,(gross) = \frac{[(tE) - e_1 - e_2 - e_3]}{g}$$

เมื่อ Qv(gross) คือ ค่าความร้อนของถ่านหิน (แคลอรีต่อกรัม)

t คือ $t_f - t_i$ (องศาเซลเซียส)

E คือ ค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ (แคลอรีต่อองศาเซลเซียส)

e_1 คือ ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร), 1 มิลลิลิตรเทียบเท่ากับ 1 แคลอรี

e_2 คือ ความยาวลวดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร)x 2.3 (แคลอรีต่อเซนติเมตร)

e_3 คือ 13.18 (แคลอรีต่อกรัม) x ร้อยละกำมะถันรวม x น้ำหนักถ่านหินที่ใช้ (กรัม)

3. การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวม (Standard Test Method for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke : ASTM D3177 B : Bomb Washing Method)

<u>หลักการ</u>

กำมะถันจากน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์ จะถูกทำให้อยู่ในรูปตะกอนแบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$)

<u>เครื่องมือ</u>

1. เตาเผา (Muffle furnace)
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด
3. เดสซิเคเตอร์

<u>สารเคมี</u>

1. น้ำกลั่น

2. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (conc. NH_4OH) ความถ่วงจำเพาะ 0.90
3. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (1+10) ผสมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 10 ส่วนโดยปริมาตร
4. กรดเกลือ (1+1) ผสมกรดเกลือเข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 1 ส่วนโดยปริมาตร
5. สารละลายแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) ละลายแบเรียมคลอไรด์ 100 กรัมในน้ำกลั่นและเจือจางให้ได้ปริมาตร 1 ลิตร
6. สารละลายซิลเวอร์ไนเตรท ($AgNO_3$) ละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.43 กรัมในน้ำกลั่นและปรับปริมาตรสารละลายให้เป็น 100 มิลลิลิตร
7. กระดาษกรองเบอร์ 1 และเบอร์ 42

<u>วิธีการทดลอง</u>

1. นำน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์และไตเตรตแล้วมาปรับให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (จาก pH = 5.5 เป็น pH = 7.0)
2. นำไปต้มจนเดือดแล้วกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างกระดาษกรองให้ทั่วด้วยน้ำร้อน 5–6 ครั้ง
3. เติมกรดเกลือ (1+1) 1 มิลลิลิตร นำไปต้มและเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตรทีละน้อยด้วยปิเปต คนให้ทั่วตลอดเวลา ต้มให้เดือดอีก 15 นาที ตั้งทิ้งไว้ค้างคืนหรืออย่างน้อย 2 ชั่วโมง
4. กรองตะกอนแบเรียมซัลเฟตด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ล้างด้วยน้ำร้อนจนหมดแบเรียมคลอไรด์ (ทดสอบได้ด้วยการหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงในน้ำล้างตะกอน 8-10 มิลลิลิตรแล้วน้ำไม่ขุ่น)
5. นำกระดาษกรองที่มีตะกอนแบเรียมซัลเฟตใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ห่อกระดาษหลวม ๆ เพื่อป้องกันตะกอนกระเด็นออกจากถ้วย
6. เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ นำออกจากเตาเผา ปิดฝาและทิ้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์
7. ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล

<u>การคำนวณ</u>

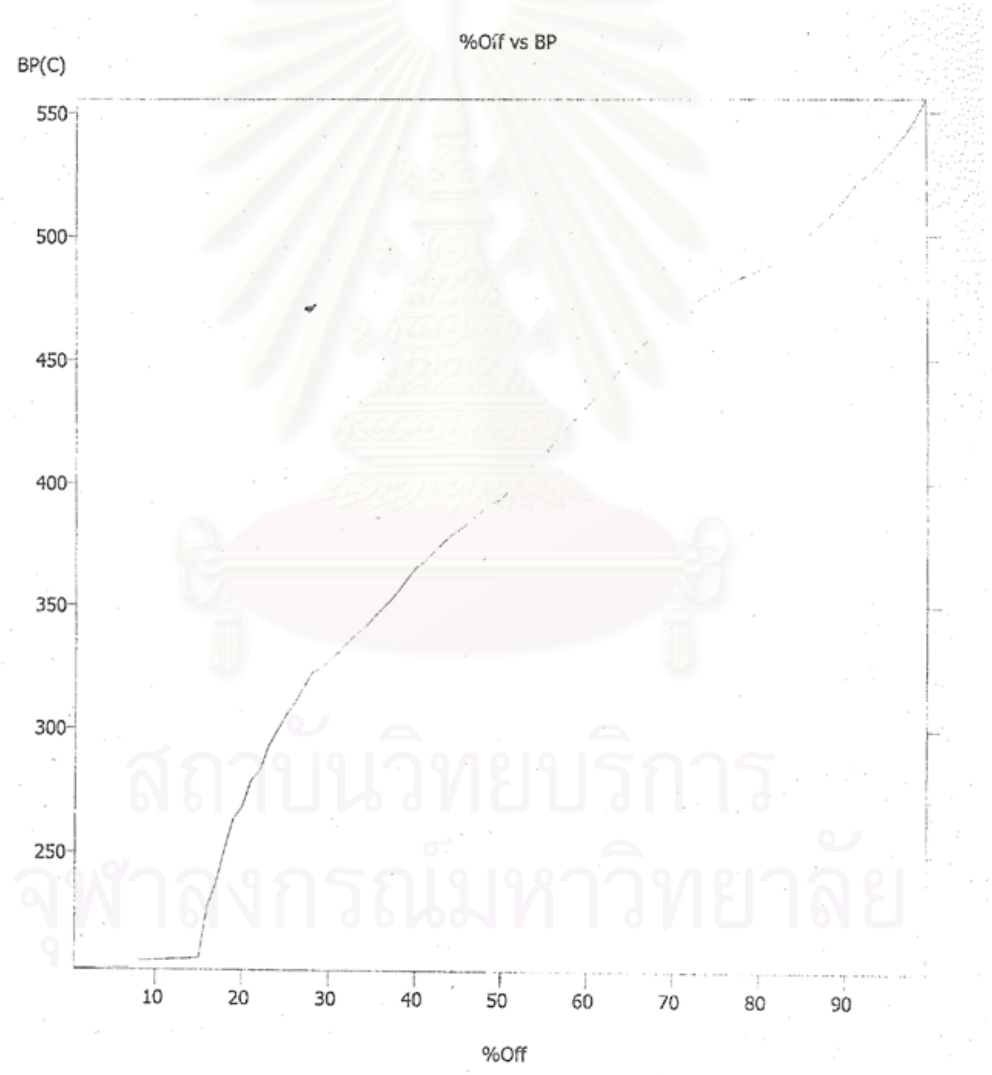
$$Sulfur\ ,\% = \frac{Wt\ .BaSO_4 \times 13.734}{Wt\ .Sample}$$

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

1. ตัวอย่างโครมาโทแกรมแสดงผลการแยกผลิตภัณฑ์ของเหลว

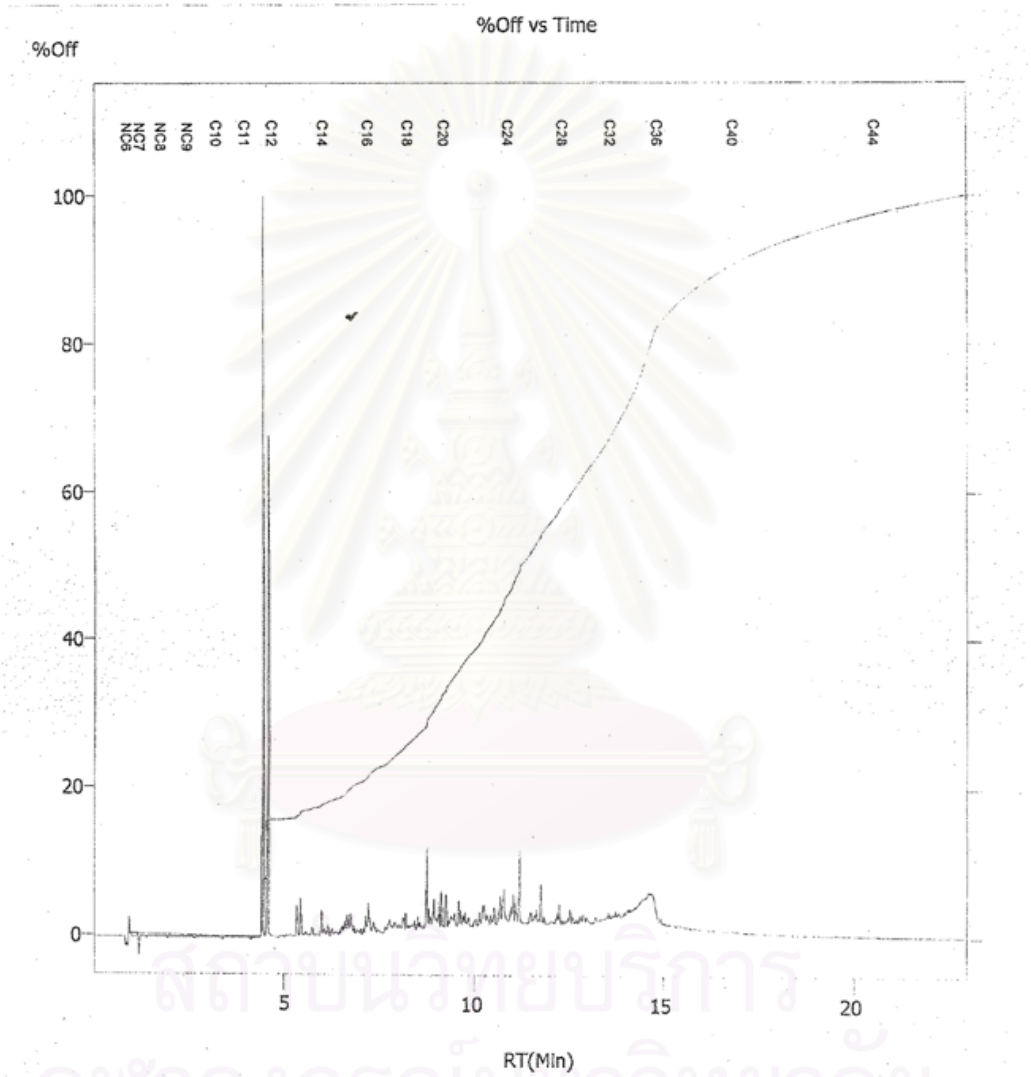
ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะถูกนำมาละลายด้วยคาร์บอนไดซัลไฟด์ในอัตราส่วน 1 ต่อ 100 โดยปริมาตร แล้วนำมาวิเคราะห์องค์ประกอบโดยใช้ Simulated Distillation Gas Chromatography ตามมาตรฐาน ASTM D 2887 จะได้โครมาโทแกรมดังรูปที่ ค1



รูปที่ ค1 โครมาโทแกรมการวิเคราะห์น้ำมันจากการแปรรูปถ่านหินซับบิทูมินัสภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF ที่อุณหภูมิ 490°ซ, ความดัน 10 MPa, เวลา 90 นาที

2. ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือด

โครมาโทกราฟที่ได้จากการแยกสารด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี จะนำไปเปลี่ยนเป็นกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดด้วยโปรแกรม Simulated Distillation โดยจะทำการเทียบกับกราฟโครมาโทแกรมของสารผสมมาตรฐานตาม ASTM D 2887 และโครมาโทแกรมของการทำงานของเครื่องเมื่อไม่มีการฉีดสารใด ๆ (Blank) ดังแสดงในรูปที่ ค2



รูปที่ ค2 ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดของน้ำมันที่ได้จากการแปรรูปถ่านหินถ่านหินซับบิทูมินัสภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $ZnCl_2$ และสารละลายช่วยการบวมตัว THF ที่อุณหภูมิ 490°ซ, ความดัน 10 MPa, เวลา 90 นาที

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว สุอาภา รัตนวราหะ เกิดวันที่ 26 ตุลาคม 2521 เกิดที่จังหวัดลพบุรี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2543 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี พ.ศ. 2544

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย