

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายต่อการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว



นางสาวศิริน เมธาคุปต์

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6051-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF CATALYST AND SOLVENT ON COAL LIQUEFACTION



Miss Sirin Methakhup

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 2004

ISBN 974-17-6051-5

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายต่อการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว
โดย	นางสาวศริน เมธาคุปต์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบุญ)

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

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

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เกี้ยวลี พฤษชาทร)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปดี)

ศิริณ เมธาคุปต์ : ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายต่อการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว (EFFECTS OF CATALYST AND SOLVENT ON COAL LIQUEFACTION)
 อาจารย์ที่ปรึกษา : ศ.ดร.ภัทรพรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : รศ.ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, จำนวน 91 หน้า. ISBN 974 -17- 6051 - 5.

การแปรรูปถ่านหินแม่เมาะลิกไนต์ให้เป็นของเหลวทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยใช้สารละลายโทลูอีน/เตตราลีนเป็นตัวทำละลาย งานวิจัยนี้ศึกษาถึงผลของอุณหภูมิ ความดัน ไฮโดรเจนเริ่มต้น และอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน ร้อยละผลได้ของเหลวและองค์ประกอบของเหลว นอกจากนี้ยังศึกษาถึงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไอโรน(III)ซัลไฟด์ ไอโรนออกไซด์ และนิกเกิลโมลิบดีนัมอีกด้วย ในกรณีที่ไมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 ให้ร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุดคือ 53.8% (daf) ซึ่งประกอบด้วยแนฟทา 3.5% เคโรซีน 61.3% แก๊สออยล์เบา 12.6% แก๊สออยล์ 3.2% และกากน้ำมัน 19.4% ที่ภาวะการทดลองเดียวกันเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมให้ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็น 60.7% (daf) ซึ่งประกอบด้วยแนฟทา 2% เคโรซีน 72.8% แก๊สออยล์เบา 14.9% แก๊สออยล์ 2.4% และกากน้ำมัน 7.9% เมื่อนำเคโรซีนมาวิเคราะห์ด้วย GC/MS พบว่ามีองค์ประกอบได้แก่ Tetralin, Naphthalene, Cycloheptasiloxane dodecamethyl-, Dodecanoic acid methyl ester, Cycloheptasiloxane tetradecamethyl-, Dodecanoic acid ethyl ester, Methyl tetradecanoate และ Dibutyl phthalate.

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ปีการศึกษา.....2547..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4572512423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: COAL LIQUEFACTION / COAL / CATALYST

SIRIN METHAKHUP : EFFECTS OF CATALYST AND SOLVENT ON COAL LIQUEFACTION. THESIS ADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D, THESIS CO-ADVISOR : SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Dr. de l' INPT., 91 pp. ISBN 974-17-6051-5.

Liquefaction of Mae Moh Lignite was performed in a batch reactor apparatus using a mixture of toluene and tetralin as solvent. The experiments were carried out to investigate the effects of temperature, initial hydrogen pressure and solvent/coal ratio on coal conversion, liquid yield and liquid composition. The effect of catalysts Fe_2S_3 , FeNi and NiMo was also studied. In the absence of catalyst, the yield of coal liquid at temperature of $410^\circ C$, initial hydrogen pressure of 12 MPa and solvent/coal ratio of 1, reached a maximum 53.8% (daf) which included naphtha 3.5%, kerosene 61.3%, light gas oil 12.6%, gas oil 3.2% and long residue 19.4%. At the same condition and with the presence of NiMo catalyst, the liquid yield reached 60.7 wt% (daf) which included naphtha 2%, kerosene 72.8%, light gas oil 14.9%, gas oil 2.4% and long residue 7.9%. For GC/MS analysis, the fraction of kerosene composed of Tetralin, Naphthalene, Cycloheptasiloxane dodecamethyl-, Dodecanoic acid methyl ester, Cycloheptasiloxane tetradecamethyl-, Dodecanoic acid ethyl ester, Methyl tetradecanoate and Dibutyl phthalate.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

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

Academic year.....2004..... Co- advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย และให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ยิ่ง รวมทั้งคุณอาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

งานวิจัยเรื่อง “ผลของตัวทำละลายและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี รวมถึงทุนบัณฑิตวิทยาลัย ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย (โรงไฟฟ้าแม่เมาะ) ที่กรุณาอนุเคราะห์ตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและให้คำแนะนำต่าง ๆ ขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ช่วยเหลือตั้งแต่เริ่มดำเนินการวิจัยและเป็นกำลังใจให้จนกระทั่งทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา มีความเจริญก้าวหน้าถึงทุกวันนี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ

บทที่

1	บทนำ.....	1
2	วารสารปริทัศน์.....	3
2.1	ถ่านหิน.....	3
2.1.1	โครงสร้างและองค์ประกอบของถ่านหิน.....	3
2.1.2	การจำแนกถ่านหิน.....	6
2.2	ส่วนประกอบของถ่านหิน.....	8
2.2.1	การวิเคราะห์แบบประมาณ.....	9
2.2.2	การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ.....	11
2.3	วิธีการพัฒนาถ่านหินในปัจจุบัน.....	11
2.4	การใช้ประโยชน์จากถ่านหิน.....	12
2.5	กระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน.....	13
2.6	ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแปรรูปของเหลวจากถ่านหิน.....	14
2.7	แนวทางของกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว.....	14
2.8	กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน.....	20
2.9	กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม.....	20
2.10	การวิเคราะห์น้ำมันดิบ.....	22
2.11	ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
2.11.1	สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
2.11.2	ปฏิกิริยาอะตะไลซิส.....	23
2.11.3	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.11.4	ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา.....26
2.11.5	ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีตัวรองรับ27
2.12	ถ่านกัมมันต์.....27
2.13	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง30
3	เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....34
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง34
3.2	ถ่านหินและสารเคมี35
3.3	การดำเนินการวิจัย35
3.4	ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย37
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....42
4.1	การวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้น42
4.2	ผลของการล้างถ่านหินก่อนการแปรรูป43
4.3	ผลของปริมาณเตตราลิน44
4.4	ผลของอุณหภูมิและความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น.....46
4.4.1	ผลของอุณหภูมิและความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อร้อยละ การเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว46
4.4.2	ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น49
4.4.3	ผลของอุณหภูมิ52
4.5	ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน.....55
4.6	ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา.....59
4.6.1	การใช้ไอร์ออน(III)ซัลไฟด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....60
4.6.2	การใช้ไอร์ออนนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....61
4.6.3	การใช้นิกเกิลโมลิบดีนัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา61
4.7	การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว.....66
4.8	การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วย GC/MS67
4.9	มูลค่าของผลิตภัณฑ์เหลว70
5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....72
5.1	สรุปผลการทดลอง.....72

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	73
รายการอ้างอิง.....	74
ภาคผนวก.....	78
ภาคผนวก ก ตัวอย่างการคำนวณ	79
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์สมบัติถ่านหิน.....	81
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	88
ภาคผนวก ง การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโดยแก๊สโครมาโทกราฟี....	90
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	91

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1	การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา..... 6
2.2	การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย..... 18
2.3	กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 18
2.4	เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาอะคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์และแบบวิวิธพันธ์..... 24
4.1	ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้นแบบประมาณและแบบแยกธาตุ..... 42
4.2	ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินหลังจากล้างเถ้า..... 43
4.3	ผลของการล้างเถ้าของถ่านหินที่มีต่อการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก 10% โดยปริมาตร..... 44
4.4	ผลของปริมาณเตตราลินที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว..... 45
4.5	ผลของอุณหภูมิและความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น..... 47
4.6	ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว..... 57
4.7	ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว..... 63
4.8	การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยอื่นๆกับงานวิจัยนี้..... 66
4.9	ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วย GC/MS..... 69
4.10	ราคาน้ำมันชนิดต่างๆ..... 70
ง1	ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ..... 90

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1	โครงสร้างของถ่านหิน..... 4
2.2	โมเลกุลสมมติของถ่านหิน..... 5
2.3	โครงสร้างบางส่วนของลิกไนต์7
2.4	โครงสร้างบางส่วนของซับบิทูมินัส.....7
2.5	โครงสร้างบางส่วนของบิทูมินัส8
2.6	โครงสร้างบางส่วนของแอนทราไซต์.....8
2.7	การให้ไฮโดรเจนของ Tetrahydronaphthalene (Tetralin)..... 14
2.8	เส้นทางการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน..... 15
2.9	กระบวนการสำหรับการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน 16
2.10	กลไกการแตกตัวโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์แบบ Hydrogenation/ Hydrocracking ในสารละลาย DNM ที่ 400 องศาเซลเซียส.....21
2.11	โครงสร้างถ่านกัมมันต์29
2.12	ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดบนผิวถ่านกัมมันต์30
4.1	ผลของปริมาณเตตราลินต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว.....45
4.2ก	ผลของอุณหภูมิและความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน48
4.2ข	ผลของอุณหภูมิและความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อร้อยละผลได้ของเหลว.....48
4.3ก	ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์50
4.3ข	ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อองค์ประกอบของเหลว50
4.3ค	ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อองค์ประกอบแก๊ส.....50
4.4ก	ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อสมบัติถ่านหินส่วนเหลือ.....51
4.4ข	ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อร้อยละการขจัดกำมะถันและค่าความร้อน ของถ่านหินส่วนเหลือ51
4.5ก	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์.....53
4.5ข	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบของเหลว53
4.5ค	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบแก๊ส53
4.6ก	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติถ่านหินส่วนเหลือ54
4.6ข	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการขจัดกำมะถันและค่าความร้อนของถ่านหิน

สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
ส่วนเหลือ.....	54
4.7 การให้ไฮโดรเจนของเตตราลินแก่ถ่านหิน.....	55
4.8 การถ่ายโอนไฮโดรเจนจากตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน(III)ซัลไฟด์แก่ถ่านหิน.....	56
4.9ก ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละ ผลได้ของเหลว.....	58
4.9ข ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินที่มีต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์.....	58
4.9ค ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินที่มีต่อองค์ประกอบของเหลว.....	58
4.9ง ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินที่มีต่อองค์ประกอบแก๊ส.....	54
4.10 กลไกการแตกตัวโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์แบบไฮโดรจีเนชัน/ ไฮโดรแครกกิง.....	59
4.11ก ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหินที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละ ผลได้ของเหลว.....	64
4.11ข ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหินต่อถ่านหินที่มีต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์.....	64
4.11ค ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหินต่อถ่านหินที่มีต่อองค์ประกอบของเหลว.....	64
4.11ง ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหินต่อถ่านหินที่มีต่อองค์ประกอบแก๊ส.....	64
4.12ก ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์มีต่อองค์ประกอบผลิตภัณฑ์.....	65
4.12ข ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์มีต่อองค์ประกอบของเหลว.....	65
4.12ค ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์มีต่อองค์ประกอบแก๊ส.....	65
4.13ก GC/MS โครมาโตแกรมขององค์ประกอบต่างๆของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการ แปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส.....	68
4.13ข GC/MS โครมาโตแกรมขององค์ประกอบต่างๆของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการ แปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส.....	68
4.13ค GC/MS โครมาโตแกรมขององค์ประกอบต่างๆของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการ แปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส.....	68
4.13ง GC/MS โครมาโตแกรมขององค์ประกอบต่างๆของน้ำมันดิบ.....	68
4.13จ GC/MS โครมาโตแกรมขององค์ประกอบต่างๆของเคโรซีนที่ได้สังเคราะห์ได้.....	68
4.13ฉ GC/MS โครมาโตแกรมขององค์ประกอบต่างๆของเคโรซีนที่ได้จากห้องปฏิบัติการ เชื้อเพลิง.....	68

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
ค1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมการวิเคราะห์น้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatograph.....	88
ค2 ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดของน้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatograph	89



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันเชื้อเพลิงที่สำคัญที่สุดในการนำมาใช้ให้เกิดประโยชน์ทางด้านต่างๆ คือ น้ำมัน แต่ในปัจจุบันปริมาณน้ำมันสำรองของโลกลดลงอย่างมากและคาดว่าอีกไม่นานน้ำมันดิบจะถูกขุดขึ้นมาใช้หมด ซึ่งทำให้เกิดผลกระทบต่างๆ มากมายและไม่สามารถหลีกเลี่ยงการใช้เชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์ทดแทนผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมได้ จึงได้มีการพัฒนาการแปรรูปเชื้อเพลิงแข็งชนิดต่างๆ ให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว ซึ่งได้แก่ การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว (Coal Liquefaction) เพราะถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงราคาถูก และมีปริมาณสำรองภายในประเทศเป็นจำนวนมาก มีการสำรวจพบถ่านหินทุกคุณภาพตั้งแต่คุณภาพต่ำสุดคือ ลิกไนต์จนถึงแอนทราไซต์ แต่ที่พบส่วนใหญ่คือถ่านหินลิกไนต์ การใช้ถ่านหินในประเทศไทยส่วนใหญ่ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า รองลงมาได้แก่อุตสาหกรรมซีเมนต์ ดังนั้นการหาแหล่งพลังงานทดแทนนั้นการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวจึงเป็นทางเลือกหนึ่งซึ่งได้ทั้งเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์และถ่านหินที่มีค่าความร้อนสูงนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวเป็นกระบวนการที่มีการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในถ่านหินเพื่อเพิ่มอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอน โดยได้ผลิตภัณฑ์เป็นเชื้อเพลิงเหลว และยังเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอื่นๆอีกมากมาย

ในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวสูงที่สุด ต้องใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยขึ้นอยู่กับความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา อัตราการให้ความร้อน ตัวเร่งปฏิกิริยา ความดัน เวลาในการสัมผัส และอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา งานวิจัยที่ผ่านมาเป็นการศึกษาการปรับปรุงประสิทธิภาพในการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องทำให้มีการกระจายอนุภาคในถ่านหินอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งมีข้อดี คือ ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่ความดันไม่สูงมาก ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาได้รวดเร็วขึ้น และสามารถควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ได้ ส่วนการใช้ตัวทำละลาย ผลได้น้ำมันที่สูงที่สุดถูกคาดหวังว่าจะได้จากการใช้ตัวทำละลายปริมาณน้อยที่สุดและสามารถนำกลับคืนมาได้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษากระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ศึกษาผลของอัตราส่วนปริมาณตัวทำละลายต่อถ่านหิน คุณหมุมิ ความดัน และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเชื้อเพลิงเหลวและสารตั้งต้นของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและได้ภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

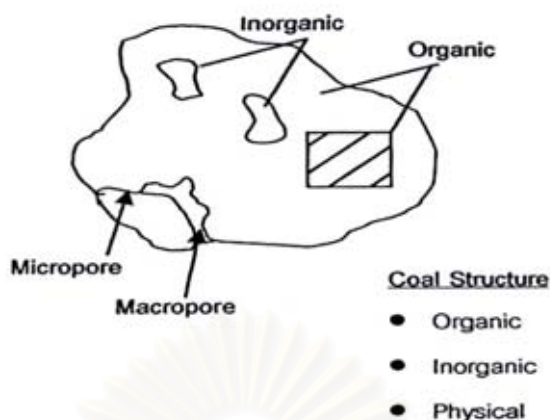
2.1 ถ่านหิน (Coal)

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงแข็งชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีการตั้งสมมติฐานว่าถ่านหินเกิดจากการทับถมของซากพืช พรรณไม้ สิ่งมีชีวิต ชิ้นส่วนของพืช (Vegetable materials) ที่ถูกพัดมา หรือดินโคลนที่มีอินทรีย์วัตถุ (Organic materials) ถูกทับถมอยู่ภายใต้พื้นดินที่มีความกดดันและความร้อนสูงเป็นเวลาหลายล้านปี แล้วเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ฟิสิกส์ และทางชีววิทยาจนกระทั่งเกิดแรงกดดัน บีบอัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ แปรสภาพเป็นชั้นของถ่านหิน โดยมีธาตุที่เป็นองค์ประกอบสำคัญคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน และอาจมีธาตุอื่นเจือปนบ้าง เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน เป็นต้น

ถ่านหินที่มีอายุมากจะมีลักษณะเนื้อแน่น สีดำ ถ้ามีปริมาณธาตุคาร์บอนจะทำให้ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงสูง ถ่านหินชนิดเดียวกันแต่มีแหล่งกำเนิดต่างกัน อาจมีค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงไม่เท่ากันได้ ทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณส่วนประกอบของคาร์บอนและไฮโดรเจนและค่าความชื้น (Moisture) ของถ่านหินนั้นๆ

2.1.1 โครงสร้างและองค์ประกอบของถ่านหิน (Meyers, 1981 ; Sclosburg, 1985)

ถ่านหินโดยทั่วไปมีองค์ประกอบหลักคือ คาร์บอน เป็นธาตุที่เป็นองค์ประกอบมากที่สุด และอยู่เป็นโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินที่เป็นส่วนอินทรีย์ (Organic Coal Matrix) ซึ่งเป็นส่วนของถ่านหินที่ให้พลังงาน นอกจากนี้ยังมีองค์ประกอบที่เป็นไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน เป็นองค์ประกอบอยู่เล็กน้อย เรียกรวมส่วนนี้ว่า Maceral Matter และยังมีธาตุอื่น ๆ ที่รวมเป็นสารประกอบอนินทรีย์แทรกอยู่ในเนื้อถ่านหินหรือรวมตัวเป็นก้อนอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเรียกรวมส่วนนี้ว่า Mineral Matter (Crystalline Inorganic Compound) อยู่กระจัดกระจายทั่วไปในเนื้อถ่านหิน เมื่อนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสารประกอบอินทรีย์จะเกิดการเผาไหม้และให้ความร้อนเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส ส่วนที่เหลือจากการเผาไหม้คือเถ้า (Ash) ซึ่งเป็นส่วนของสารประกอบแร่ธาตุ แต่ส่วนประกอบของแร่ธาตุบางส่วนเมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่เกิดเป็นเถ้า เช่น ที่อุณหภูมิสูง ๆ ไฟไรต์ถูกออกซิไดซ์ กำมะถันจะสลายตัวให้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอนเตตระจะสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนเหล็กจะถูกเปลี่ยนสภาพให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก ซึ่งเป็นส่วนประกอบของเถ้า โครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งออกเป็น 2 ส่วนตามสมบัติเคมี คือ ส่วนโครงสร้างอินทรีย์ (Organic Structure) และส่วนที่เป็นองค์ประกอบแร่ธาตุตามรูปที่ 2.1



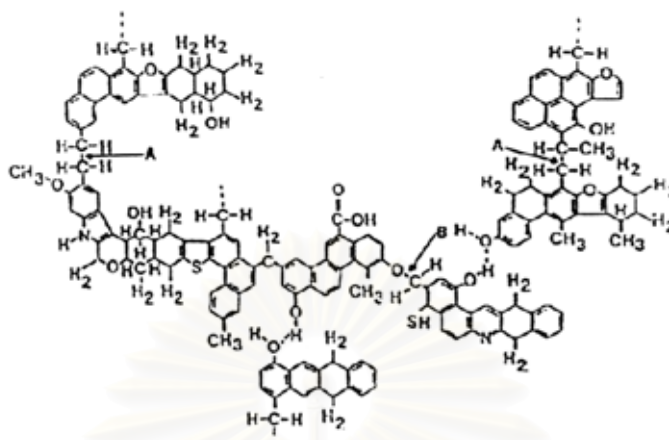
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของถ่านหิน (Meyers, 1981)

1) โครงสร้างอินทรีย์

โครงสร้างทางเคมีของถ่านหินประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และมีปริมาณของกำมะถันและไนโตรเจนเป็นส่วนน้อย เมื่อคิดจากพื้นฐานของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมธาตุ (Atomic Ratio) พบว่าไฮโดรเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในโครงสร้างถ่านหินซึ่งเมื่อศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอนและออกซิเจนต่อคาร์บอนจะลดลง ส่วนกำมะถันและไนโตรเจนมีน้อยมากจนคิดว่าไม่มีส่วนสำคัญ

จากการศึกษาสารประกอบอินทรีย์ในโครงสร้างของถ่านหินโดยใช้ Spectroscopy Chromatography เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินหรือสูตรโมเลกุลของถ่านหินนั้น ยังไม่เป็นที่ทราบแน่นอน ทั้ง ๆ ที่มนุษยรู้จักนำถ่านหินมาใช้ประโยชน์ในรูปแบบต่าง ๆ มาเป็นเวลานาน แต่พอจะทราบว่าโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินประกอบด้วยกลุ่มโมเลกุลวงแหวนแอโรแมติก (Aromatics) และไฮโดรแอโรแมติก (Hydroaromatics) เกาะอยู่ด้วยเป็นกลุ่ม ๆ แต่ละกลุ่มอาจเชื่อมกันอยู่ด้วยแขนของโมเลกุลอะลิฟาติก (Aliphatic) ที่อ่อนแอ ภายในกลุ่มแต่ละกลุ่มยังมีวงแหวนที่มีอะตอมของธาตุออกซิเจนหรือกำมะถันหรือไนโตรเจนประกอบอยู่กับคาร์บอน รวมทั้งกลุ่มที่ทำหน้าที่ความเป็นกรด - เบส อีเทอร์ และอื่น ๆ หมู่ฟังก์ชันซึ่งแทนด้วยไฮโดรเจนในวงแหวน เช่น ไฮดรอกซี คาร์บอกซี อะมิโน และไทออล ดังแสดงเป็นโมเลกุลสมมติในรูปที่ 2.2 ซึ่งโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ จะเชื่อมโยงด้วยพันธะเคมีเป็นพอลิเมอร์เชื่อมขวาง (Crosslinked Polymer) และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างพอลิเมอร์ จากการวัดความสามารถของการเป็นผลึก (Crystallinity) ของถ่านหินโดยใช้ X-ray Scattering Technique พบว่า เมื่อศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น วงแหวนแอโรแมติกจะเชื่อมกันมากขึ้นและผลึกมีลักษณะคล้ายแกรไฟต์ และเมื่อโมเลกุลของถ่านหินได้รับความร้อน จะเกิดการสลายตัวซึ่งปัจจัยที่สำคัญคือ จำนวนไฮโดรเจนที่มี

อยู่ในโมเลกุลวงแหวนไฮโดรเอโรแมติก และแซนอะลิฟาติก ซึ่งแตกตัวออกง่ายที่สุด ทำให้กลุ่มโมเลกุลวงแหวนแตกออกเป็นกลุ่ม ๆ จำนวนมาก



รูปที่ 2.2 โมเลกุลสมมติของถ่านหิน (Schlosburg, 1985)

2) ส่วนประกอบที่เป็นแร่ธาตุ

สารประกอบแร่ธาตุที่พบมากที่สุดที่ถ่านหินคือ ซิลิโคน นอกจากนี้ยังประกอบด้วย อะลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม และโพแทสเซียม รวมตัวกันเป็นสารประกอบหรือ รวมตัวกับอะตอมของธาตุอื่น ๆ เกิดเป็นสารประกอบต่าง ๆ ซึ่งสามารถแบ่งกลุ่มของสารประกอบได้คือ

1. กลุ่มคาร์บอเนต (Carbonate) เช่น แคลไซต์ (Calcite) โดโลไมต์ (Dolomite) และแอนเคอไรต์ (Ankerite) เป็นต้น
2. กลุ่มซัลไฟด์ (Sulfide) ที่พบมากคือ มาร์คาไซต์ (Marcasite) และไพไรต์ (Pyrite)
3. กลุ่มซัลเฟต (Sulfate) เป็นแร่ธาตุที่พบหลังจากการเกิดออกซิเดชันของไพไรต์ ได้แก่ ยิปซัม (Gypsum) แอนไฮไดรต์ (Anhydrite) เป็นต้น
4. กลุ่มซิลิเกต (Silicate) หรือ กลุ่มอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) หรือ ดินเหนียว (Clay) ซึ่งเป็นหมู่แร่ธาตุที่มีมากที่สุดในถ่านหิน เช่น อิลไลต์ (Illite) และเคโอลิไนต์ (Kaolinite) เป็นต้น
5. แร่ธาตุอื่น ๆ เช่น ควอตซ์ (Quartz) เฟลด์สปาร์ (Feldspar) เป็นต้น

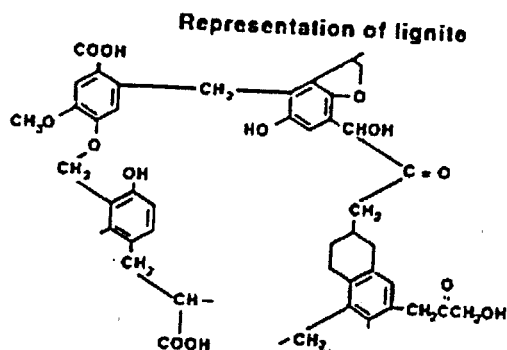
2.1.2 การจำแนกถ่านหิน (ASTM D388, 1994 ; Probstein and Hicks, 1982 ; ักัญจนา 2542)

ถ่านหินถูกแบ่งออกเป็นชนิดต่างๆตามศักดิ์ของถ่านหินที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น คือ ลิกไนต์ (Lignite) ซับบิทูมินัส (Subbituminous) บิทูมินัส (Bituminous) และแอนทราไซต์ (Anthracite) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.1 ตาม ASTM, D388-92A (American Society for testing and Materials)

ตารางที่ 2.1 การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา ASTM D388 (1992)

Class	Group	Fixed Carbon Limited, percent (Dry, mineral Matter -Free Bassis)		Volatile Matter Limits percent (Dry, mineral Matter -Free Bassis)		Calorific Value Limits Btu /pound (moisture, mineral Matter -Free Bassis)		Agglomerating Character
		Equal or Greater Than	Less than	Greater than	Equal or less Than	Equal or Greater Than	Less than	
1.Anthracitic	1. Meta anthracite	98	2	nonagglomerating
	2. Anthracite	92	98	2	8	
	3. Semianthracite	86	92	8	14	
2 Bituminous	1. Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	commonly agglomerating
	2. Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	
	3. High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	14000	...	
	4. High volatile B bituminous coal	13000	14000	
	5.High volatile C bituminous coal	11500	13000	agglomerating
3. Subituminous	1. Subituminous A coals	10500	11500	nonagglomerating
	2. Subituminous B coals	9500	10500	
	3. Subituminous C coals	8300	9500	
4. Lignite	1. Lignite A	6300	8300	nonagglomerating
	2. Lignite B	6300	

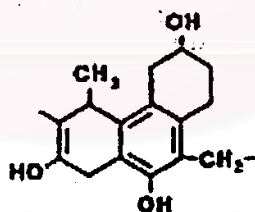
1. ลิกไนต์ (Lignite) มีรากศัพท์มาจากภาษาละติน lignum ซึ่งหมายถึงไม้ ถ่านหิน ลิกไนต์มีความเป็นถ่านหินน้อยที่สุด มีคุณภาพต่ำที่สุด จัดเป็นถ่านหินอ่อน (Soft Coal) จึงมีร่องรอยของเนื้อไม้ มีสีน้ำตาล มีความชื้นและสารระเหยสูง มีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูง มีค่าความร้อนต่ำใกล้เคียงเซลลูโลส โครงสร้างเป็นแผ่น ดังแสดงในรูป 2.3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างบางส่วนของลิกไนต์ (Nowacki, 1979)

2. ซับบิทูมินัส (Subbituminous) เป็นถ่านหินศักดิ์สูงถัดจากลิกไนต์ บางทีเรียกว่า ลิกไนต์ดำ (Black Lignite) มีลักษณะผิวน้ำเรียบไม่เห็นเป็นชั้น สีน้ำตาลคล้ายซีผึ้ง โดยทั่วไปให้ค่าความร้อนประมาณ 8300 – 11500 บีทียู/ปอนด์ มักจะมีความชื้นสูงคือประมาณ 15 – 30 % และมีปริมาณเถ้าสูงด้วย แต่เนื่องจากมีสมบัติจุดไฟติดง่าย และไม่เอี่ยมเกาะเป็นก้อน จึงเป็นที่นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิงในระบบเผาไหม้ขนาดใหญ่ ดังแสดงในรูป 2.4

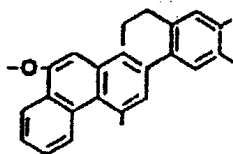
Representation of sub-bituminous



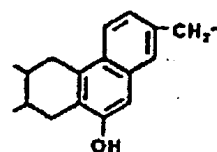
รูปที่ 2.4 โครงสร้างบางส่วนของซับบิทูมินัส (Nowacki, 1979)

3. บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินศักดิ์สูงซึ่งมีความเป็นถ่านหินมากขึ้น จัดเป็นถ่านหินแข็งชนิดหนึ่ง มีความเป็นมันวาวมากขึ้น เนื้อแน่นไม่ปรากฏเป็นชั้นของเนื้อไม้ แต่ยังคงมีปริมาณสารระเหยสูงทำให้เผาไหม้ได้ดี ให้ความร้อนสูง ใช้เวลาในการแปรสภาพค่อนข้างยาวนาน และเป็นวัตถุดิบที่ดีในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ทั้งแก๊สและของเหลว ถ่านหินบิทูมินัสบางกลุ่มมีคุณสมบัติการเอี่ยมเกาะเป็นก้อนเมื่อให้ความร้อนที่เหมาะสมที่จะนำไปผลิตถ่านโค้กคุณภาพดีที่ใช้ถลุงเหล็กและโลหะอื่น ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.5

Representation of low-volatile bituminous



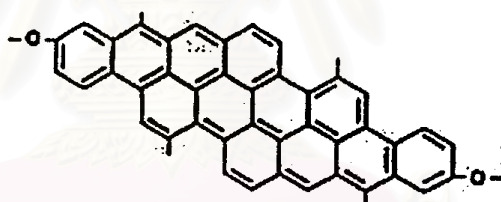
Representation of high-volatile bituminous



รูปที่ 2.5 โครงสร้างบางส่วนของบิทูมินัส (Nowacki, 1979)

4. แอนทราไซต์ (Antracite) เป็นถ่านหินคักดีสูงที่สุด มีความแข็งเปราะ มีสีดำเป็นเนื้อเดียวกัน มีสีที่บ มีปริมาณคาร์บอนสูงใกล้เคียงกับกราไฟต์ และมีความชื้นและสารระเหยต่ำ ถึงแม้จะมีคุณภาพดีแต่ติดไฟได้ยากและอัตราการเผาไหม้ช้าจึงไม่นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรง แต่นำมาใช้ในการถลุงโลหะมากกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.6

Representation of anthracite



รูปที่ 2.6 โครงสร้างบางส่วนของแอนทราไซต์ (Nowacki, 1979)

จากโครงสร้างของถ่านหินพบว่าเมื่อถ่านหินมีคักดีสูงขึ้น จะมีปริมาณคาร์บอนที่สูงขึ้น สัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนลดลง คุณลักษณะความเป็นอะโรมาติกเพิ่มขึ้น และมีส่วนระเหย (Volatile fraction) ลดลง

2.2 ส่วนประกอบของถ่านหิน

ส่วนประกอบของถ่านหินสามารถเสนอได้ 2 รูปแบบ คือ ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) และผลการวิเคราะห์แบบเพื่อหาค่าองค์ประกอบธาตุ (Ultimate analysis) ในหน่วยเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยที่การวิเคราะห์แบบประมาณคือการหาความชื้น (Moisture) สารระเหย (Volatile matter) คาร์บอนคงตัว (Fixed carbon) และเถ้า (Ash)

การวิเคราะห์แบบเพื่อหาองค์ประกอบธาตุเป็นการบอกค่าของ เถ้า คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และออกซิเจน

2.2.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

เป็นการวิเคราะห์กลุ่มองค์ประกอบในถ่านหินออกเป็น ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว ความชื้นและเถ้าเป็นส่วนสารประกอบอินทรีย์ที่เจือปนมากับเนื้อถ่านหินซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ ประกอบด้วยสารระเหยและคาร์บอนคงตัว มักนิยมเรียกสองส่วนนี้รวมกันว่า ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustibles)

1. ความชื้น (Moisture, M)

พบว่าถ่านหินที่มีอายุน้อยที่สุดจะมีความชื้นอยู่มาก เมื่ออายุมากขึ้นแรงดันต่างๆบนผิวโลกที่กดทับลงบนแนวถ่านหินและความร้อนทำให้ความชื้นลดลง ความชื้นในถ่านหินมี 2 แบบ คือ

- ก. ความชื้นที่ติดแน่นอยู่ในถ่านหิน (Inherent Moisture) เกิดจากสมบัติของถ่านหิน การดูดความชื้นเข้าไปในเนื้อถ่านหินเป็นปริมาณมากหรือน้อยขึ้นกับอายุของถ่านหิน อุณหภูมิและความชื้น ณ แหล่งกำเนิด
- ข. ความชื้นอิสระ (Free or Accidental moisture) เป็นความชื้นที่ถ่านหินดูดไว้ที่ผิวซึ่งจะสูญเสียไปเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ

ความชื้นมีผลต่อถ่านหินในแง่ต่างๆ คือ ทำให้ถ่านหินมีน้ำหนักมากขึ้น สิ้นเปลืองค่าขนส่ง เมื่อนำถ่านหินมาเผาไหม้ ความชื้นจะระเหยกลายเป็นไอโดยดึงความร้อนให้สูญเสียไปกับแก๊ส ผลผลิตจากการเผาไหม้ (Flue gas) ในรูปของความร้อนที่ทำให้อุณหภูมิเพิ่ม (Sensible heat) และค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (Latent heat) แต่มีข้อดี คือ เมื่อความชื้นระเหยไป เนื้อถ่านหินจะมีความพรุน ทำให้อากาศแทรกผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ดี

ค่าความชื้นหาได้จากน้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากการอบถ่านหินบดละเอียดจนผ่านตะแกรง ขนาด 250 ไมโครเมตร ภายใต้ภาวะที่กำหนดที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง น้ำส่วนที่เป็นความชื้น (Inherent Moisture) จะระเหยออกมา ส่วนน้ำที่เป็นส่วนประกอบทั้งอินทรีย์และอินทรีย์ (Coherent Moisture) ยังคงอยู่ในถ่านหิน

2. เถ้า (Ash, A)

คือส่วนที่เหลือของสารอนินทรีย์ภายหลังจากการเผาไหม้ สารอนินทรีย์ในถ่านหินแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

- ก. ธาตุที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโตของพืชถูกทับถมพร้อมซากอินทรีย์ และปรากฏเป็นองค์ประกอบในถ่านหินด้วย เช่น ออกไซด์ของโปแทสเซียม โซเดียม แมกนีเซียม แคลเซียม และซิลิคอน เป็นต้น
- ข. สารอนินทรีย์ที่ทับถมลงบนแนวของถ่านหินขณะที่กำลังเกิดการสะสมตัว ได้แก่ ยิปซัม กำมะถันไพไรต์ หินดินดาน และดิน เป็นต้น

โดยทั่วไปพบว่าสารอนินทรีย์มากกว่าร้อยละ 95 ประกอบด้วยแร่ 3 ชนิด คือ คาลิโอนิต (kalionite) แคลไซต์ (calcite) และกำมะถันไพไรต์ (pyrite) ในถ่านหินมากกว่าร้อยละ 95 ประกอบด้วย ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO₂) อะลูมินา (Al₂O₃) เฟอริกออกไซด์ (Fe₂O₃) และแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่เหลืออีกร้อยละ 5 เป็นแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โซเดียมออกไซด์ (Na₂O) โปแตสเซียมออกไซด์ (K₂O) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂)

ถ่านหินเมื่อถูกเผาไหม้จะปล่อยสารระเหยออกมาทำให้เกิดรูพรุนขึ้นรอบๆอนุภาคถ่านหิน แก๊สที่เหลืออยู่ในอนุภาคซึ่งเป็นอินทรีย์ สารพวกเหล็ก แมกนีเซียม โซเดียม และซัลเฟอร์ออกไซด์ของซิลิกอนไดออกไซด์ ไม่สามารถดันออกมาได้ง่าย ภายในอนุภาคถ่านหินจึงเกิดรูพรุนขึ้นภายในไอของสารอนินทรีย์ดังกล่าวจะทำให้อนุภาคของถ่านหินแตกออกเป็นส่วนเล็กๆ ปล่อยไอของสารต่างๆออกมา อนุภาคที่แตกออกมีขนาดต่างๆตั้งแต่ 0.1 – 50 ไมโครเมตร เรียกอนุภาคเหล่านี้ว่า เถ้า ซึ่งบางส่วนจะเกาะบนผิวหน้าของส่วนถ่านหินที่ร้อน และบางส่วนจะเกาะบนผิวหน้าของส่วนถ่านหินที่เย็น และบางส่วนออกสู่บรรยากาศ

ความสัมพันธ์ของร้อยละของแร่ธาตุกับร้อยละของเถ้าโดยประมาณคือ

$$\% \text{ แร่ธาตุ (Mineral Matter) } = 1.08(\% \text{ เถ้า}) + 0.55(\% \text{ กำมะถัน}) \quad (2.1)$$

3. สารระเหย (Volatile Matter, VM)

คือส่วนที่สลายตัวจากถ่านหินเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศอยู่ในช่วงเวลาและอุณหภูมิที่กำหนด องค์ประกอบของถ่านหินที่สลายตัวง่ายจะระเหยออกมาและสลายตัวเป็น 3 องค์ประกอบที่สำคัญ คือ แก๊ส น้ำมันทาร์ และของเหลวแอมโมเนีย (Ammonia liquor) ละลายอยู่ในน้ำจากการแตกตัวของโมเลกุลที่มีองค์ประกอบซึ่งไม่ใช่ความชื้นอิสระ สามารถหาได้จากน้ำหนักที่สูญหายไป (หักความชื้นออกแล้ว) หลังจากการอบถ่านหินบดละเอียดจนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร ภายใต้ภาวะที่กำหนดที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที โดยไม่ให้สัมผัสกับอากาศเพื่อกันสลายถ่านหินให้ส่วนที่ระเหยได้ออกมา

4. คาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon, FC)

เป็นส่วนที่เสถียรของโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินประกอบด้วยคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่แต่ไม่ทั้งหมด ในการวิเคราะห์นี้ได้จากการคำนวณผลต่าง คือ

$$\%FC = 100 - (\%M + \%A + \%VM) \quad (2.2)$$

2.2.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)

เป็นการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ที่สำคัญที่มีอยู่ในถ่านหิน คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน และไนโตรเจน บางครั้งวิเคราะห์ฟอสฟอรัสและคลอรีนด้วย ส่วนออกซิเจนเป็นผลต่างระหว่าง 100 กับผลรวมของร้อยละธาตุองค์ประกอบทั้งหมดกับร้อยละความชื้นและเถ้า การวิเคราะห์ธาตุกระทำโดยการกลั่นสลายถ่านหินในภาวะออกซิไดส์อย่างรุนแรงจนกระทั่งกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ แล้วหาปริมาณออกไซด์ที่เกิดด้วยวิธีทางเคมี หรือทางกายภาพ ปัจจุบันใช้เครื่องมือที่วิเคราะห์ธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน และไนโตรเจน ได้พร้อมกัน คือ เครื่อง CHNS elemental analyzer การรายงานผลแบบแยกธาตุแสดงเป็นร้อยละโดยมวลและรายงานร้อยละความชื้นและร้อยละเถ้าร่วมด้วย

2.3 วิธีการพัฒนาถ่านหินในปัจจุบัน (Probstein and Hicks, 1982)

มีวิธีการอยู่ 2 ประการ คือ

1. การพัฒนาเทคนิคการใช้ถ่านหินโดยตรง

คือการพยายามค้นหาเทคนิคใหม่หรือปรับปรุงเทคนิคการใช้ถ่านหินที่มีอยู่เดิมให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น โดยสามารถนำไปใช้กับถ่านหินที่มีคุณภาพต่างๆกันได้ และสามารถลดมลพิษที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินให้น้อยลงด้วย ซึ่งช่วยให้การนำถ่านหินมาใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงไปได้อย่างกว้างขวางยิ่งขึ้น ปัจจุบันได้มีการทดลองนำเอาถ่านหินบดละเอียดผสมกับน้ำมัน (Coal-oil mixture หรือ COM) เพื่อใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับทดแทนน้ำมันในเตาเผา หรือหม้อต้มน้ำที่มีอยู่เดิมในอุตสาหกรรมต่างๆโดยสามารถใช้ถ่านหินผสมได้ถึง 20 – 50 เปอร์เซ็นต์ แต่วิธีการนี้เป็น การแก้ปัญหาในระยะสั้น ในระยะยาวการพยายามค้นคว้าเทคนิคการใช้ถ่านหินอย่างมีประสิทธิภาพเป็นเป้าหมายที่สำคัญของการพัฒนาการใช้ถ่านหิน จากการค้นคว้าของประเทศสหรัฐอเมริกา ได้มีการสร้างอุปกรณ์การเผาถ่านหินชนิดใหม่ที่เรียกว่า ฟลูอิดิซด์เบด (Fluidized bed combustion) ที่มีการปรับปรุงระบบการเผาถ่านหินให้มีประสิทธิภาพดีกว่าเตาเผาชนิดเดิม

2. การพัฒนาเทคนิคการผลิตแก๊สและน้ำมันสังเคราะห์จากถ่านหิน

เนื่องจากปริมาณไฮโดรเจนในถ่านหินค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงธรรมชาติชนิดอื่นๆ ดังนั้นการแปรสภาพถ่านหินให้เป็นแก๊สหรือน้ำมัน จะต้องอาศัยกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ซับซ้อน เพื่อให้มีการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนพร้อมกับลดปริมาณของออกซิเจน กำมะถัน และไนโตรเจนด้วย ในปัจจุบันนี้การผลิตแก๊สจากถ่านหินมีหลายวิธี วิธีที่ใช้มาตั้งแต่สมัยก่อนสงครามโลกครั้งที่ 2 คือ กระบวนการเลอร์ก (Lurgi process) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้ในประเทศสาธารณรัฐแอฟริกาใต้และประเทศแถบยุโรปตะวันออกในปัจจุบัน ส่วนวิธีฟิงเลอร์ฟลูอิดิซ์เบด (Winkler fluidized bed) และคอปเปอร์ทอตซ์ (Koppers – Totzed; KT) ก็เป็นการนำเอาถ่านหินมาผลิตแก๊สเพื่อนำไปใช้ผลิตปุ๋ยและแอมโมเนีย นอกจากนี้ยังได้มีการค้นคว้าหาวิธีการผลิตแก๊สจากถ่านหินโดยวิธีต่างๆที่จะทำให้การผลิตก๊าซเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วย

2.4 การใช้ประโยชน์จากถ่านหิน

1. การเผาไหม้ถ่านหินเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงในการสันดาปโดยตรง (Direct combustion) หรือใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตและให้ความร้อน
2. กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) เป็นกระบวนการกลั่นสลายถ่านหินในที่ที่ไม่มีอากาศ โดยให้ความร้อนแก่ถ่านหินจนได้ถ่านหินที่กลายสภาพเป็นถ่านหินอบที่มีคุณภาพดี มีความชื้นและสารระเหยลดลง ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ ถ่านโค้ก (Coke) และผลผลิตพลอยได้ คือ แก๊สถ่านหิน และของเหลวจากกรีทอर्थ แต่คุณภาพและปริมาณของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่ได้จากการคาร์บอนไนเซชันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน ความดัน และขนาดของถ่านหินด้วย
3. กระบวนการทำให้เป็นแก๊ส (Gasification) เป็นกระบวนการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากถ่านหิน โดยทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงบางส่วนกับอากาศ และออกซิเจนและ/หรือไอน้ำ
4. กระบวนการทำให้เป็นของเหลว (Liquefaction) เป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ซับซ้อนเพื่อเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนแก่ถ่านหิน เนื่องจากถ่านหินซึ่งมีปริมาณไฮโดรเจนค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่น นอกจากนี้เป็นการลดปริมาณออกซิเจน กำมะถัน และไนโตรเจน ในกระบวนการนี้จะมีการเติมไฮโดรเจนภายใต้ภาวะที่มีอุณหภูมิและความดันสูง รวมถึงอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว และเป็นการควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ด้วย โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสภาพเป็นของเหลว สามารถนำมามากลั่นเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงต่อไปได้

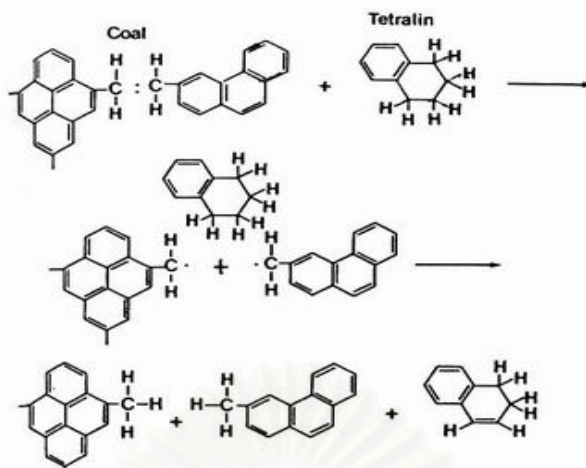
2.5 กระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวมีหลักการคือ การทำให้โมเลกุลของถ่านหินซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่และมีความซับซ้อนเกิดการแตกตัวของพันธะต่าง ๆ ออกเป็นโมเลกุลที่มีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนขนาดเล็ก มีโครงสร้างทางเคมีขนาดเล็กและสามารถจับเข้ากับโมเลกุลของไฮโดรเจนทำให้สามารถได้ผลผลิตเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสภาพเป็นของเหลว โดยจุดประสงค์ทางเคมีเพื่อที่จะทำให้ถ่านหินแปรสภาพเป็นของเหลวมีดังนี้

1. ลดอิทธิพลของพันธะที่อ่อนแอ เช่น แวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) รวมทั้งพันธะไฮโดรเจนด้วย เพื่อแยกหน่วยถ่านหินขนาดใหญ่ให้กลายเป็นหน่วยถ่านหินขนาดเล็ก
2. ทำให้เกิดการแยกสลายของสายโซ่พันธะของ แอโรแมติก-อะลิฟาติก แอโรแมติก-แอโรแมติก และคาร์บอน-เฮเทอโรอะตอม (เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจน และกำมะถัน) ภายในถ่านหินเพื่อที่จะกลายเป็นส่วนที่มีขนาดเล็ก
3. เพิ่มอัตราส่วนอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอนเพื่อเปลี่ยนสภาพเป็นของเหลวซึ่งไฮโดรเจนที่เติมลงไปสามารถที่จะให้ปฏิกิริยาได้ทั้งโมเลกุลของไฮโดรเจนหรือไฮโดรเจนที่ได้จากตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจน

ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยานี้ อนุภาคมูลฐานของถ่านหินสามารถเกิดเสถียรภาพได้โดยการตั้งไฮโดรเจนภายในโครงสร้างถ่านหินเองเพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเช่นการตั้งไฮโดรเจนจากระบบไฮโดรแอโรแมติกภายในโครงสร้างของถ่านหินเพื่อทำให้อนุภาคมูลฐานที่เกิดจากการแตกตัวเสถียรเมื่อไฮโดรเจนของถ่านหินที่สามารถจะให้ได้จำกัดถูกใช้ไป อนุภาคมูลฐานนั้นจะรวมตัวกันเองเกิดเป็นถ่านชาร์ (หรือโค้ก)

ในกรณีที่มีตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจน เช่น เตตราลีน อนุภาคมูลฐานจากส่วนที่แตกตัวจากถ่านหินสามารถจะตั้งไฮโดรเจนจากตัวทำละลายเพื่อจะทำให้เกิดความเสถียรดังแสดงในรูปที่ 2.7 ดังนั้นการเกิดเป็นถ่านชาร์หรือโค้กก็จะลดลง นอกจากนี้ถ้ามีไฮโดรเจนที่เป็นโมเลกุลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมถูกเติมลงไปในระบบ การดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ของไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาก็สามารถจะเพิ่มสปีชีส์ไฮโดรเจนที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับอนุภาคมูลฐานจากถ่านหินได้ และมีความเป็นไปได้ว่าโมเลกุลไฮโดรเจนเองยังสามารถที่จะทำให้อนุภาคมูลฐานจากถ่านหินเสถียรได้ถึงแม้ว่าจะไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจนก็ตาม แต่ทว่าอัตราการทำปฏิกิริยานั้นจะช้ากว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับ การเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวของอนุภาคมูลฐานของถ่านหินเองกลายเป็นโค้ก



รูปที่ 2.7 การให้ไฮโดรเจนของ Tetrahydronaphthelene (Tetralin) (Whitehurst, 1980)

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้การแตกตัวของพันธะมากขึ้นด้วย (การแตกตัวด้วยความร้อนของพันธะที่อ่อนแอ) พันธะที่ถูกทำให้แตกออกที่ดำเนินอยู่นี้จะลดความหนืดของระบบนั้นคือทำให้ขนาดโมเลกุลเฉลี่ยลดลงด้วย แต่เป็นการเพิ่มอัตราการให้ไฮโดรเจนด้วยซึ่งอาจส่งผลทำให้เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้นตาม

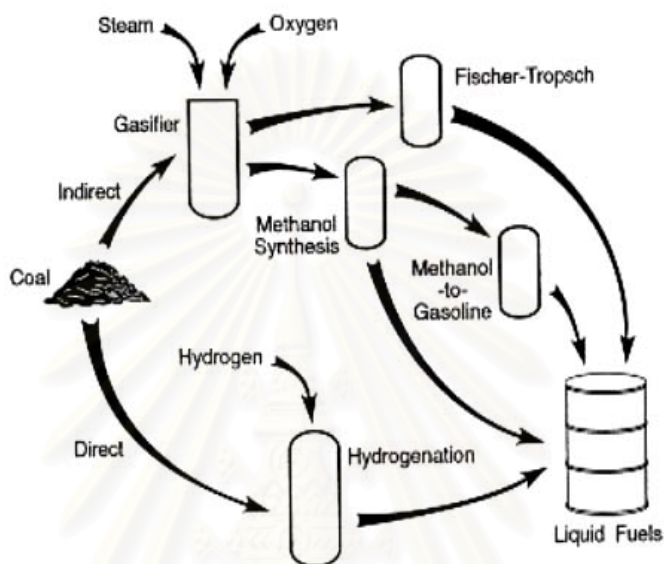
2.6 ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแปรรูปของเหลวจากถ่านหิน (Nowacki, 1979)

1. อัตราการให้ความร้อนกับกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากถ่านหิน เลือกว่าใช้อยู่ที่อุณหภูมิ 400 –500 องศาเซลเซียส และต้องเพิ่มอัตราการเพิ่มความร้อนอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการรวมตัวของพอลิเมอร์ที่แตกตัวแล้วจากการให้ความร้อน
2. เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ต้องไม่นานมากนักเนื่องจากทำให้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนแปลงไปหรือแตกตัวเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลเล็กๆจนเป็นแก๊สไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้
3. ความดันที่ใช้ในปฏิกิริยา อยู่ในระหว่าง 500 – 4000 psig โดยที่ภาวะความดันต่ำๆ ถ่านหินที่มีศักดิ์ต่ำ สามารถเกิดเป็นของเหลวได้แต่ให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ของเหลวต่ำ

2.7 แนวทางของกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว (Manjula and Mohinder, 1996)

สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินสามารถแบ่งออกเป็น 2 เส้นทาง ดังรูปที่ 2.8 คือ การสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินโดยตรง และการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน

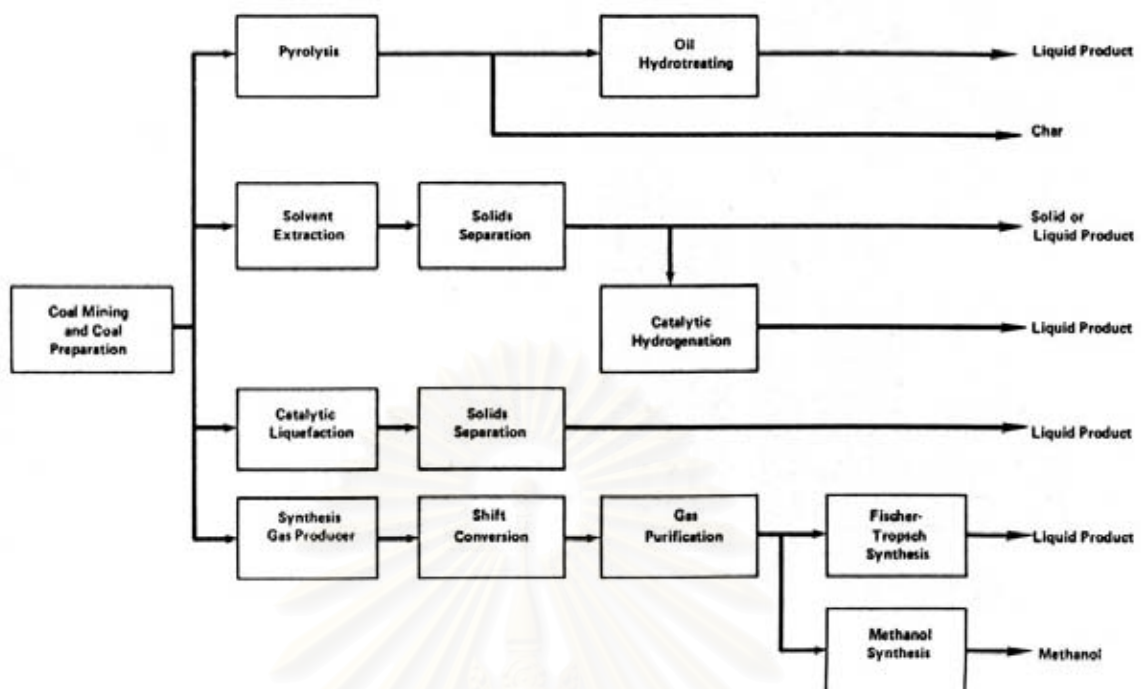
โดยทางอ้อม ซึ่งการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินโดยตรงนั้นจะนำถ่านหินมาผ่านกระบวนการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวเลย ในขณะที่การสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินโดยทางอ้อมนั้นจะนำถ่านหินมาผ่านกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์แล้วนำแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้ผ่านกระบวนการต่าง ๆ เช่น การสังเคราะห์เมทานอล (Methanol Synthesis) หรือ ฟิชเชอร์-ทรอปส์ (Fischer-Tropsch) เพื่อผลิตเป็นของเหลวต่อไป



รูปที่ 2.8 เส้นทางการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน (Speight, 1994)

ถ้าแบ่งในแง่ของกระบวนการ สามารถแบ่งออกเป็น 4 กระบวนใหญ่ ๆ ตามรูปที่ 2.9 ได้ดังนี้ คือ

1. กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis)
2. กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction)
3. กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Liquefaction)
4. กระบวนการผลิตของเหลวโดยทางอ้อม (Indirect Liquefaction)

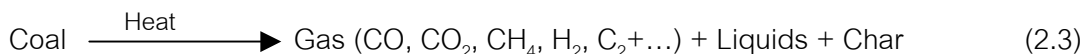


รูปที่ 2.9 กระบวนการสำหรับการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน (Speight, 1994)

1. กระบวนการไพโรไลซิส

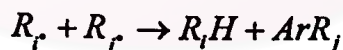
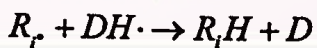
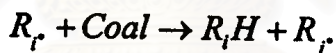
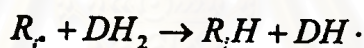
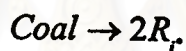
เป็นกระบวนการให้ความร้อนแก่ถ่านหินในระบบที่ปราศจากออกซิเจนที่อุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลทำให้ถ่านหินเปลี่ยนแปลงกลายเป็นแก๊ส ของเหลว และชาร์ แต่ทว่าการเกิดชาร์จะเกิดมากถึงร้อยละ 45 โดยน้ำหนักเทียบกับการป้อนถ่านหิน การแตกสลายเพื่อให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับอัตราการให้ความร้อน ความดัน ชนิดถ่านหิน เวลาในการเกิดปฏิกิริยา อดุลภาคของถ่านหิน รูปแบบของเครื่องปฏิกรณ์ ข้อเสียสำหรับกระบวนการนี้ก็คือ ได้ปริมาณชาร์มากและปริมาณของเหลวที่ต้องการน้อย ข้อดีคือ กระบวนการนี้ไม่ยุ่งยาก และปฏิบัติการที่ความดันไม่สูงมากนัก ซึ่งโดยปกติแล้วจะปฏิบัติการที่ความดันน้อยกว่า 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ส่วนในกรณีที่ใช้ความดันภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่เรียกว่า ไฮโดรคาร์บอนไนเซชัน (Hydrocarbonization) จะทำการปฏิบัติการที่ความดัน 300-1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และโดยปกติแล้วอุณหภูมิที่ใช้ จะมากถึง 600 องศาเซลเซียส ปัจจุบันการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ คือการให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว ขนาดของถ่านหิน ความดันแก๊สไฮโดรเจน โดยภาวะที่ให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ดีที่สุดขึ้นอยู่กับ การเพิ่มความร้อนให้แก่ถ่านหินขนาดเล็กในอัตราที่รวดเร็ว และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาไม่นานมาก

สมการโดยทั่วไปของกระบวนการไพโรไลซิส คือ

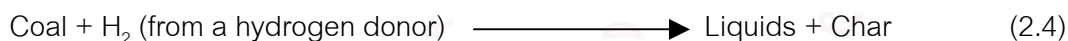


2. กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย

เป็นกระบวนการทำให้ถ่านหินแตกตัวในภาวะที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส เกิดเป็นอนุผลิตภัณฑ์ และเกิดเสถียรภาพโดยไฮโดรเจนที่ได้จากตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจน (Hydrogen donor) กลายเป็นแก๊สและน้ำมันที่เป็นของเหลว ข้อดีและข้อเสียของกระบวนการนี้แสดงดังตารางที่ 2.2 การถ่ายโอนไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น สามารถอธิบายได้ด้วยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ 5 ขั้นตอน คือ การแตกตัวของพันธะคาร์บอน-คาร์บอนของโครงสร้างถ่านหิน จากนั้นจะมีอนุมูลเกิดขึ้นในปฏิกิริยาเริ่มต้น (R_1) และเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลของถ่านหินอื่นหรือกับอะตอมไฮโดรเจนจากโมเลกุลที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจน (DH_2) เกิดเป็นอนุมูลตัวอื่นต่อไป ตามปฏิกิริยาลูกโซ่ดังนี้



สมการทั่วไปสำหรับกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย คือ

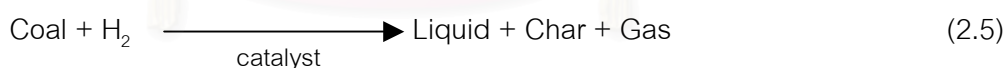


ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Nowacki, 1979)

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

3. กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เป็นกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อเติมไฮโดรเจนให้กับถ่านหิน โดยทั่วไปแล้วกระบวนการนี้มักจะใช้ของเหลว (Liquid Medium) เพื่อเป็นตัวกระจายตัวเร่งปฏิกิริยา หรือบางที่อาจใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) หรือทำการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหินโดยตรง โดยตัวอย่างกระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยาได้แสดงในตารางที่ 2.3 สำหรับข้อดีในกระบวนการนี้ก็คือไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจน แต่ต้องมีไฮโดรเจนเพียงพอจากแหล่งอื่น เช่น แก๊สไฮโดรเจน สำหรับข้อเสียโดยปกติพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำให้สูญเสียความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจาก mineral matter ในถ่านหิน และการเกิดโค้กเกิดขึ้นระหว่างเกิดปฏิกิริยา



ตารางที่ 2.3 กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Braunstein et al., 1977)

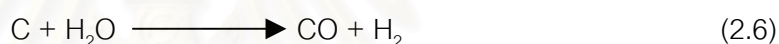
Process	Developer	Reactor	Catalyst	Temperature		Pressure (psi)
				°C	°F	
(a) Catalytic Liquefaction Processes						
H-coal	Hydrocarbon Research Inc.	Ebullated bed	Co-Mo/Al ₂ O ₃	450	840	2250-3000
Synthoil	ERDA	Fixed bed	Co-Mo/Al ₂ O ₃	450	840	2000-4000
CCL	Gulf	Fixed bed	Co-Mo/Al ₂ O ₃	400	750	2000
Multistage	Lummus	Expanded bed	Co-Mo/Al ₂ O ₃	400-430	750-805	1000
(b) Catalytic Hydrogenation Processes						
Bergius	Bergius	Plug flow	Iron oxide	480	895	3000-10,000
University of Utah	University of Utah	Entrained flow	Zinc chloride, tin chloride	500-550	930-1020	1500-2500
Schroeder	Schroeder	Entrained flow	(NH ₄) ₂ MoO ₄	500	930	2000
Zinc chloride	Conoco	Liquid phase	Zinc chloride	360-440	680-825	1500-3500

4. กระบวนการผลิตของเหลวโดยทางอ้อม

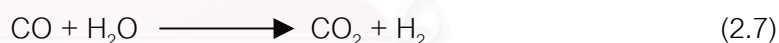
เป็นปฏิบัติการเป็นแบบ 2 ขั้นตอน (Two-stage Conversion Operation) โดยในขั้นตอนแรกจะผลิตแก๊สผสมซึ่งได้มาจากการแตกสลายตัวได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (Syngas; Synthesis Gas) ซึ่งแก๊สเหล่านี้ถูกทำให้บริสุทธิ์ก่อนโดยทำการขจัดเอากำมะถัน ไนโตรเจน และอนุภาคเล็ก ๆ ออกไป หลังจากนั้นขั้นที่สองจึงทำการเปลี่ยนแก๊สเหล่านี้ไปเป็นของเหลวจำพวกไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และบางที่อาจนำมาผลิตเป็นของเหลวอื่น ๆ เช่นแอมโมเนีย และเมทานอล

การสังเคราะห์ไฮโดรคาร์บอนจากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (Fischer-Tropsch Synthesis) ซึ่งในปัจจุบันนี้สามารถขยายขนาดจนสามารถใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ ในอเมริกาได้ใช้กระบวนการฟิชเชอร์-ทรอปส์ ในเชิงพาณิชย์โดยเรียกกระบวนการนี้ว่า SASOL

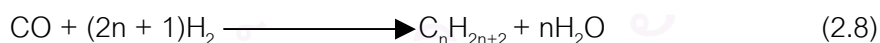
ถ่านหินจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์นั้นจะใช้อุณหภูมิที่มากถึง 800 องศาเซลเซียส และความดันปานกลางดังสมการ



แก๊สไฮโดรเจนจะถูกผลิตเพิ่มเพื่อใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ของเหลว โดยผ่านปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas Shift) ดังสมการ



หลังจากนั้นแก๊สผสมต่าง ๆ จะถูกทำให้บริสุทธิ์ เช่น แก๊สที่มีสมบัติเป็นกรด และอื่น ๆ จึงสามารถเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ ได้ ดังสมการ



ปฏิกิริยาเหล่านี้จะส่งผลให้เกิดสารประกอบจำพวกอะลิฟาติกที่มีจุดเดือดต่ำจนถึงจุดเดือดปานกลาง โดยในทางการค้าแล้วกระบวนการนี้จะใช้ผลิตสารจำพวกโอเลฟิน (Olefin) และสารที่มีออกซิเจนอยู่ในโมเลกุล (Oxygenated Material) ด้วย

2.8 กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน (Thermal cracking) (ปราโมทย์ และนุรักษ์, 2543)

คือการเปลี่ยนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็กๆด้วยอุณหภูมิสูง การแตกตัวนี้ถ้าเป็นไปได้ควรแตกให้พอดี จึงจะเรียกว่ามีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสม ในการแตกตัวด้วยความร้อนจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะส่วนที่มีแขนโอเลฟิน และไดโอเลฟิน ผลิตภัณฑ์เหล่านี้จะทำปฏิกิริยากันเองต่อไป

ปฏิกิริยา Thermal cracking จัดเป็นปฏิกิริยาอนุมูลอิสระ (Free radical) แบบห่วงโซ่ ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ

1. การเริ่มต้น (Initiation) คือการเกิดอนุมูลอิสระ ซึ่งทำให้แขนยึดระหว่างอะตอมคาร์บอนแตกออกจากกัน และเกิดเป็นอนุมูลอิสระอันเป็นต้นกำเนิดของปฏิกิริยาอื่นๆต่อไป
2. การเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ (Chain – carrying) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อเนื่อง คือ เกิดการเปลี่ยนรูปไอโซเมอร์ และแตกเป็นโมเลกุลย่อยๆออกไปพร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้น เช่นเดียวกับอนุมูลอิสระอาจทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น เกิดเป็นอนุมูลอิสระตัวใหม่ และเกิดไฮโดรคาร์บอนที่ย่อยลง
3. การหยุดปฏิกิริยา (Termination) อนุมูลอิสระจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่องโดยการทำปฏิกิริยากันเอง รวมเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้น

2.9 กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydrocracking) (ปราโมทย์ และนุรักษ์, 2543; Julius, 1996)

แบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. non catalyst ในปฏิกิริยาที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ความร้อนกับแก๊สไฮโดรเจนที่เติมลงไป ช่วยในการแตกพันธะ C – C ได้เป็นอนุมูลอิสระของไฮโดรคาร์บอน หรือเรียกว่า hydrolysis
2. monofunctional เป็นการแตกพันธะ C – C โดยแก๊สไฮโดรเจนที่เติมลงไปช่วยในการแตกตัวโดยเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบนพื้นที่ที่ว่างไวของโลหะ ออกไซด์ของโลหะ หรือซัลไฟด์ หรือเรียกว่า hydrogenolysis
3. bifunction เกิดการแตกพันธะ C – C โดยตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนที่เติมเข้าไป โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นประกอบไปด้วยการแตกตัว (Cracking) ที่เกิดบริเวณตัวรองรับที่มี

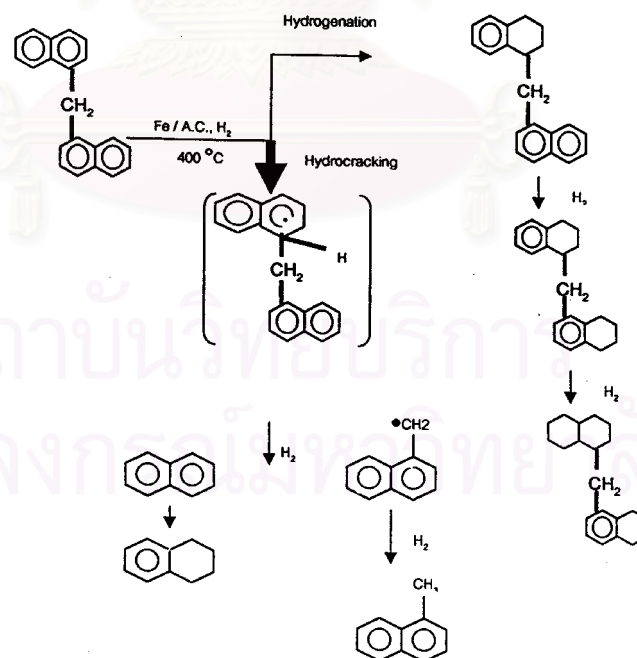
ความเป็นกรด และเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบนโลหะที่กระจายบนตัวรองรับ หรือเรียกว่า hydrocracking

เคมีของไฮโดรแครกกิง

กระบวนการนี้เป็นการรวมเคมีเกี่ยวกับคาร์โบเนียมไอออนของกระบวนการคะตะไลติกแครกกิงเข้ากับเคมีด้านการเติมไฮโดรเจน ผลคือเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีแขนแตกแขนงมาก ปฏิกิริยาของพาราฟิน และแนฟทีน เริ่มต้นจากการเกิดโอเลฟินที่บริเวณที่เป็นโลหะของสารเร่งปฏิกิริยา โอเลฟินไปทำให้เกิดคาร์โบเนียมที่บริเวณกรดต่อไป จากนั้นเกิดการแตกตัวและถูกเติมไฮโดรเจนอิมมิตัวทันที ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ชั้นต่างๆแสดงในรูปที่ 2.10

สารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นประเภททำหน้าที่ 2 อย่าง (Dual function catalyst) ทำหน้าที่ทั้งแตกพันธะ C - C และเติมไฮโดรเจน จึงมักประกอบด้วยสารพวกซิลิกา - อะลูมินาสำหรับแตกตัวพร้อมด้วยโลหะสำหรับเติมไฮโดรเจนร่วมกัน ปฏิกิริยาที่เกิดตรงผิวโลหะเป็นการเติมไฮโดรเจน ซึ่งช่วยให้บริเวณที่มีฤทธิ์เป็นกรด (Acid site) สะอาดไปด้วย เพราะคอยเติมพวกไฮโดรเจนกำจัดพวกที่จะทำให้เกิดโค้กออกไป

ปฏิกิริยาที่เกิดรวมแล้วเป็นประเภทให้ความร้อน จึงทำให้เกิดการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ การออกแบบกระบวนการจึงต้องมีการควบคุมอุณหภูมิขึ้นอย่างดี เพราะถ้าคุมไม่อยู่อาจจะเกิดเป็นโค้ก และสารเร่งปฏิกิริยาเสียไป โดยแสดงกลไกการแตกตัวดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 กลไกการแตกตัวโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ (Fe/A.C.) แบบ hydrogenation / hydrocracking ในสารละลาย DNМ (di-naphthyl-methane) ที่ 400 องศาเซลเซียส (Wei, 1992)

2.10 การวิเคราะห์น้ำมันดิบ (ปราโมทย์ และนุรักษ์, 2543)

การวิเคราะห์หาคุณค่าน้ำมันดิบอย่างละเอียดเป็นการหาองค์ประกอบและสมบัติของส่วนต่างๆในน้ำมันดิบโดยเริ่มต้นหาปริมาณและองค์ประกอบของแก๊สที่มีอยู่โดยวิธี Gas chromatography แล้วนำน้ำมันดิบมากลั่นแยกเป็นส่วนตามคาบจุดเดือด (Boiling range) ของมันอย่างละเอียด นิยมแยกออกเป็นส่วนแคบๆชนิดคาบจุดเดือดเพียง 5 – 10 องศาเซลเซียส วิธีดังกล่าวนี้ใช้ค่าใช้จ่ายแพงมากและเป็นการเปลืองเวลา จึงไม่นิยมใช้ ปัจจุบันจึงได้มีการแยกน้ำมันดิบออกตามคาบจุดเดือดต่างๆให้พอดีกับที่จะนำไปใช้ประโยชน์ในการผลิตน้ำมันสำเร็จรูปสามารถแบ่งอย่างหยาบได้เป็น

1. พวกที่มีคาบจุดเดือดตั้งแต่ IBP จนถึง 200 องศาเซลเซียส เรียกว่าส่วนของแก๊สโซลีน (Gasoline fraction) มักใช้ในการผลิตน้ำมันเบนซิน
2. พวกที่มีคาบจุดเดือดระหว่าง 200 – 250 องศาเซลเซียส เรียกว่าส่วนน้ำมันก๊าด (Kerosene fraction) มักใช้เป็นน้ำมันก๊าดที่ให้แสงสว่าง ถ้าจุดเกิดควันไม่ต่ำจนเกินไป
3. น้ำมันก๊าดที่มีคุณภาพที่ดีและมีจุดเยือกแข็งต่ำจะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงอากาศยานไอพ่นได้ซึ่งต้องขึ้นกับสมบัติอื่นๆด้วย
4. พวกที่มีคาบจุดเดือดระหว่าง 250 – 370 องศาเซลเซียส เรียกว่าส่วนแก๊สออยล์ (Gas oil fraction) เหมาะในการนำมาใช้เป็นน้ำมันเครื่องยนต์ดีเซล
5. พวกที่มีคาบจุดเดือดเหนือกว่า 370 องศาเซลเซียส เรียกว่าส่วนกาก (Residue) อาจนำไปใช้ได้หลายอย่างแล้วแต่สมบัติของมัน เช่น นำมาใช้เป็นน้ำมันเตา หรือนำมาผลิตเป็นยางมะตอย หรือผลิตเป็นน้ำมันเครื่อง หรือนำมาเป็นสารป้อน (Feed stock) อื่นๆตามที่สมควร

2.11 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Alvin and Theadore, 1995)

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สาร (Substance) ที่เติมลงไปในปฏิกิริยาในจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น แล้วทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction rate) เร็วขึ้นโดยสารนั้นจะไม่ถูกใช้ไปเลย

2.11.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ไม่ไปรบกวนสมดุลของปฏิกิริยา
2. ช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา
3. ต้องเป็นสสารเสมอ

การที่บอกว่าเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมาในปริมาณที่เท่าเดิม โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งจริงๆ แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีการเปลี่ยนแปลงไปในโครงสร้างและองค์ประกอบเนื่องจากกลไกของปฏิกิริยาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปเกี่ยวข้อง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบริสุทธิ์ ปกติจะมีการเปลี่ยนแปลงของความหนาของผิวหน้าหรือโครงสร้างของผลึก อัตราส่วนของออกซิเจนต่อโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เป็นโลหะออกไซด์ปกติจะเปลี่ยนไป เนื่องจากอุณหภูมิและองค์ประกอบของสารที่มาสัมผัส

2.11.2 ปฏิกิริยาคะตะไลซิส (Catalytic reaction หรือ Catalysis)

คือปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เข้ามาช่วยเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. ปฏิกิริยาคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Catalytic Reaction)

เป็นปฏิกิริยาที่ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

- ก. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแก๊ส เช่น ไนโตรเจนออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการออกซิเดชันของซัลเฟอร์ไดออกไซด์
- ข. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลว ได้แก่ การใช้กรดและเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเปลี่ยนโครงสร้างของสารละลายน้ำตาลกลูโคส

2. ปฏิกิริยาคะตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์ (Heterogenous Catalytic reaction)

เป็นปฏิกิริยาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ต่างสถานะ หรือไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยส่วนมากตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็ง ในขณะที่สารตั้งต้นเป็นแก๊ส หรือของเหลว หรือแก๊สรวมอยู่กับของเหลว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีคุณสมบัติทางเคมีของผิวที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาคะตะไลซิส โดยการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดเฉพาะที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมักจะเป็นปฏิกิริยาการดูดซับ และไม่เกิดปฏิกิริยาทะลุเข้าไปถึงเนื้อในของแข็งที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับ อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะแปรผันตรงกับพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัมผัสกับสารตั้งต้นและความเข้มข้นของโมเลกุลที่ดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์และแบบวิวิธพันธ์แสดงดังตารางที่ 2.4

3. ปฏิกริยาคะตะไลซิสแบบเอนไซม์

เป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อนที่มีโมเลกุลใหญ่ โดยมีความเกี่ยวข้องกับวิถีของการดำเนินปฏิกริยาชีวเคมี และอยู่ก้ำกึ่งระหว่างตัวเร่งปฏิกริยาแบบเอกพันธ์ และตัวเร่งปฏิกริยาแบบวิวิธพันธ์

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างปฏิกริยาคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์และแบบวิวิธพันธ์ (Alvin and Theadore, 1995)

คะตะไลซิสแบบเอกพันธ์	คะตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์
1) ตัวเร่งปฏิกริยาและสารตั้งต้นมีสถานะเดียวกัน	1) ตัวเร่งปฏิกริยาและสารตั้งต้นมีสถานะที่แตกต่างกัน
2) ตัวเร่งปฏิกริยากระจายเป็นเนื้อเดียวกันกับระบบและการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกริยาเหมือนกับสารประกอบอื่นๆ	2) ตัวเร่งปฏิกริยาไม่ได้เป็นเนื้อเดียวกัน ระบบการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกริยาแตกต่างไปจากสารประกอบตัวอื่นๆ
3) ตัวเร่งปฏิกริยาจะเร่งปฏิกริยาโดยอาศัยโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกริยาทั้งโมเลกุลและอัตราเร็วของปฏิกริยาแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกริยา	3) การเร่งปฏิกริยาของตัวเร่งปฏิกริยาอาศัยพื้นผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกริยาและอัตราเร็วของปฏิกริยาแปรผันโดยตรงกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกริยาที่สัมผัสกับสารตั้งต้นและความเข้มข้นของโมเลกุลที่ดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกริยา

2.11.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยา (Alvin and Theadore, 1995)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาเป็นส่วนสำคัญในการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกริยาวิวิธพันธ์ โดยตัวเร่งปฏิกริยาวิวิธพันธ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกริยา ต้องอยู่ตัวและสามารถไม่ให้เกิดปฏิกริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาเท่านั้น

สำหรับตัวเร่งปฏิกริยาในทางอุตสาหกรรม องค์ประกอบทางเคมีมักจะเป็นส่วนสำคัญในการพิจารณามากที่สุด แต่ปัจจัยอย่างอื่นทางด้านกายภาพปกติก็มีความสัมพันธ์เช่นเดียวกัน คือ

1. พื้นที่ผิว (Surface area) การที่ตัวเร่งปฏิกริยามีความว่องไวสูงจะต้องมีพื้นที่ผิวมาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกริยาโดยทั่วไปจะเป็นพวกที่มีรูพรุน พื้นที่ผิวภายในจะมีค่าอยู่ในช่วง 10 ตารางเมตร/ กรัม – 1000 ตารางเมตร/กรัม อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่มีรูพรุนในตัวเร่งปฏิกริยา และการกระจายขนาดของรูพรุน อาจทำให้เกิดการต้านทานการแพร่

กระจายซึ่งมีผลกระทบต่อความง่ายของสารตั้งต้นที่จะเข้าไปยังตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst site) และการหลุดออกมาของผลิตภัณฑ์ ทำให้มีผลต่ออัตราการเร่งและการเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ความคงทน (Stability) มีความทนทานต่อความร้อน สารพิษ และภาวะที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ได้ใหม่
3. สมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ทนต่อการขัดสี มีความแข็งแรงทนต่อการแตกและแรงดัน

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะมี 2 แบบ คือ

1. วิธีการตกตะกอน (Precipitation method)

เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ใน ทางอุตสาหกรรมน้อยกว่าวิธีการแบบฝังตัว แต่มีข้อได้เปรียบคือสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์สูงขึ้นไปได้ โดยวิธีการตกตะกอนมี 2 วิธี คือ

- ก. วิธีการตกตะกอน เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงไปในสารละลายพวกอัลคาไลด์ไฮดรอกไซด์
- ข. การตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) คล้ายกับวิธีการตกตะกอน แต่แทนที่จะใช้โลหะเกลือเพียงชนิดเดียว ต้องใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ที่เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (Catalyst precursor) ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน คือ การควบคุมภาวะในการเตรียม เช่น pH ในสารละลาย อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมาก

2. วิธีการแบบฝังตัว (Impregnation method)

เป็นวิธีที่ง่ายและใช้กันมากที่สุด ทำได้โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายเกลือของโลหะ เกลือโลหะจะแพร่เข้าสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือของโลหะร้อน เพื่อให้เกลือของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัวให้ออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งการเตรียมสามารถแบ่งได้ 2 วิธี คือ

- ก. การฝังตัวแบบเปียก (Wet impregnation) วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณเกลือโลหะที่เกาะอยู่บน

ตัวรองรับจะรู้จักต่อเมื่อรู้ปริมาณเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่สะดวกนัก

- ข. การฝังตัวแบบแห้ง (Dry impregnation หรือ impregnation to incipient wetness) นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัว และพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ต้องใช้ต้องมีปริมาณเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับ หรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุมปริมาณองค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสารหลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้ง และนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง ปริมาณและการแจกแจงของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของเกลือที่เข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปประกอบด้วย 2 ส่วนที่สำคัญ คือ

- 1) ตัวรองรับ (Support) เป็นส่วนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจริงๆ มาเกาะอยู่ เช่น ซิลิกา อะลูมินา และถ่านกัมมันต์ เป็นพวกที่มีรูพรุนเป็นจำนวนมาก และพื้นที่ผิว (Surface area) ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูพรุน พื้นที่ผิวข้างนอกของตัวรองรับมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ตัวรองรับสามารถมีพื้นที่ผิวในรูพรุนได้ตั้งแต่ 1-1000 ตารางเมตร/กรัม
- 2) ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นส่วนที่มีหน้าที่เร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้รวดเร็ว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปกระจายตัวอยู่บนตัวรองรับทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น

2.11.4 ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst support)

ความคิดเริ่มต้นของตัวรองรับ คือ เป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง เช่น โลหะ Pt สำหรับการใช้ประโยชน์สูงสุด คือ ปรับปรุงสมบัติด้านเชิงกลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อ่อน แต่อย่างไรก็ตามตัวรองรับอาจแสดงความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และภาวะของปฏิกิริยา และอาจทำให้ปฏิกิริยาบางส่วนกับสารประกอบอื่นๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการผลิต เช่นเดียวกับตัวรองรับสามารถทำให้โครงสร้างที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยามีความเฉื่อย

การเลือกตัวรองรับพิจารณาจากกรณีลักษณะที่ต้องการของตัวรองรับ รวมถึงผลทางด้านเคมี และสมบัติทางกายภาพก็มีความสำคัญ ซึ่งประกอบไปด้วย

1. เฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ

2. มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ ทนต่อแรงกด มีความแข็งแรง ทนต่อการขัดสี
 3. เสถียรภายใต้ภาวะของการทำปฏิกิริยา และภาวะที่ใช้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ (Regenerate)
 4. พื้นผิวสูง
 5. มีรูพรุน ประกอบด้วย ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และการกระจายของขนาดรูพรุน
 6. ราคาถูก
- ตัวรองรับที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมีหลายชนิด เช่น อะลูมินา ซิลิกา และถ่านกัมมันต์

2.11.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีตัวรองรับ (Supported metal catalyst) (Charless, 1996)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะจะใช้ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับไฮโดรเจนไม่ว่าจะเป็นสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ โดยโลหะที่สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โลหะหมู่ VIII แถวแรก และหมู่ IB

ความว่องไวของโลหะ (Metal activity)

ความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด คือ การเข้าร่วมตัวอย่างรวดเร็ว แต่ไม่เกิดการดูดซับทางเคมีที่แข็งแรงจนเกินไปของสารตั้งต้น โลหะทรานสิชันในหมู่ VIII แถวแรกค่าความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาจะเป็นไปตามลำดับดังนี้ $Fe > Co > Ni$ โลหะทรานสิชันหมู่ VIII แถวสองและแถวสามถูกเรียกว่าโลหะหมู่แพลตตินัม (pgm) ในหกธาตุนี้ Pt และ Pd จะมีความสำคัญสุดในปฏิกิริยาอะตอมไฮโดรเจน

2.12 ถ่านกัมมันต์ (Active carbon) (วรารูดี, 2541)

หมายถึงสารดูดซับชนิดหนึ่งที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีดำ อาจอยู่ในรูปของผงหรือเม็ดก็ได้ ใช้ประโยชน์ในการกำจัดกลิ่น สี หรือแก๊ส โดยทั่วไปมีลักษณะดังนี้ มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก มีพื้นผิวมาก มีรูพรุนขนาดเล็กสูง มีความว่องไว และความจุในการดูดซับสูง โดยวัสดุที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์ควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

1. เป็นของเหลือทิ้ง หรือมีราคาถูก
2. มีปริมาณคาร์บอนสูง
3. มีปริมาณสารอินทรีย์ต่ำ
4. มีความสะดวกในการนำมาใช้งาน เช่น ไม่สลายตัวเมื่อเก็บไว้นานๆ
5. สามารถใช้ผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีค่าสูงได้

1. วิธีการผลิตถ่านกัมมันต์

การผลิตถ่านกัมมันต์ทำโดยใช้วิธีการกระตุ้น คือการทำให้คาร์บอนหรือถ่านมีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเพิ่มพื้นที่ผิว และการทำให้พื้นที่ผิวมีความว่องไวมากขึ้น Mukher พิจารณาความหมายของการกระตุ้นไว้เป็น 3 ลักษณะ คือ

- ก. เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวที่ว่องไว (Active surface area) โดยเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ทำให้โมเลกุลบางกลุ่มหลุดไป และเกิดส่วนที่มีอำนาจดูดซับขึ้นแทน
- ข. เป็นการเพิ่มความว่องไวในการดูดซับให้ผิวที่มีอยู่แล้ว ซึ่งหมายถึงการทำให้อะตอมของคาร์บอนมีพลังงานศักย์สูงขึ้น โดยจัดเปลี่ยนโครงสร้างใหม่ให้มีความว่องไวในการดูดซับสูงขึ้น
- ค. เป็นการกำจัดอินทรีย์วัตถุต่างๆที่เป็นสารปนเปื้อนออกจากบริเวณที่ทำหน้าที่ดูดซับ (Active centers)

2. โครงสร้างทางเคมีของผิวถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์มักเตรียมจากถ่านที่ได้จากการเผาผลาญสารอินทรีย์ด้วยความร้อน (Pyrolysis) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่าการคาร์บอนไนเซชัน ในระหว่างการเผาผลาญอะตอมต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน และไฮโดรเจน จะถูกกำจัดออกไปในรูปของแก๊ส อะตอมคาร์บอนที่เหลืออยู่จะจัดเรียงเป็นชั้นๆ แต่ละชั้นประกอบด้วยวงแหวนหกเหลี่ยม (Aromatic ring) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิดช่องว่างหรือโพรง ซึ่งจะเป็นที่อยู่ของพวกทาร์ และสารอื่นๆที่ได้จากการเผาผลาญ ช่องว่างเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่าการกระตุ้น โดยการล้างพวกทาร์และสารต่างๆที่ได้จากการเผาผลาญ ออกจากช่องว่างหรือโพรง และสร้างหมู่ฟังก์ชันขึ้นมาแทน ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์จึงเป็นผลต่อเนื่องจากโครงสร้างทางเคมีด้วย

ถ่านกัมมันต์มีโครงสร้างคล้ายผลึกแกรไฟต์ กล่าวคืออะตอมคาร์บอนจะเรียงตัวเป็นชั้น ดังรูปที่ 2.11 แต่ละชั้นห่างกันประมาณ 0.335 นาโนเมตร แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นคือแรงแรงแวนเดอร์วาล แต่แต่ละชั้นประกอบด้วยกลุ่มอะตอมคาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายรูปหกเหลี่ยม อะตอมคาร์บอนแต่ละตัวจะซิกมาอิลิक्टรอนสร้างพันธะเดียวกับอะตอมข้างเคียง 3 อะตอม ความยาวระหว่างอะตอมภายในชั้นประมาณ 0.144 นาโนเมตร อิลิक्टรอนที่เหลืออีก 1 ตัวเป็นไพอิลิक्टรอน ที่ใช้ในการสร้างพันธะที่ไม่อิ่มตัว คือพันธะคู่ (Double bond) แต่โดยทั่วไปแล้วถ่านกัมมันต์จะมีอิลิक्टรอนไม่ครบคู่ อะตอมคาร์บอนบางตัวจึงต้องรับอิลิक्टรอนดังกล่าวไว้ ทำให้มีความหนาแน่นประจุสูง อะตอมดังกล่าวจะปล่อยให้อิลิक्टรอนเคลื่อนที่ไปยังอะตอมข้างเคียง (Resonance) เพื่อลดความหนาแน่นของประจุ เพื่อให้โครงสร้างเสถียรยิ่งขึ้น

โครงสร้างของถ่านกัมมันต์มี 2 แบบ คือ แบบที่มีลักษณะแกรไฟต์ แต่การวางตัวระหว่างชั้นไม่ตั้งฉากกัน ช่องว่างระหว่างชั้นจึงชิดมาก ทำให้แรงกระทำน้อยกว่าของผลึกแกรไฟต์ สำหรับอีกแบบหนึ่งเป็นแบบที่มีลักษณะไม่เป็นระเบียบ คือการเชื่อมโยงระหว่างอะตอมที่ไม่อยู่ในตำแหน่งที่ตั้งฉากกัน โครงสร้างแบบนี้จะเสถียรมากขึ้นเมื่อมีอะตอมออกซิเจน

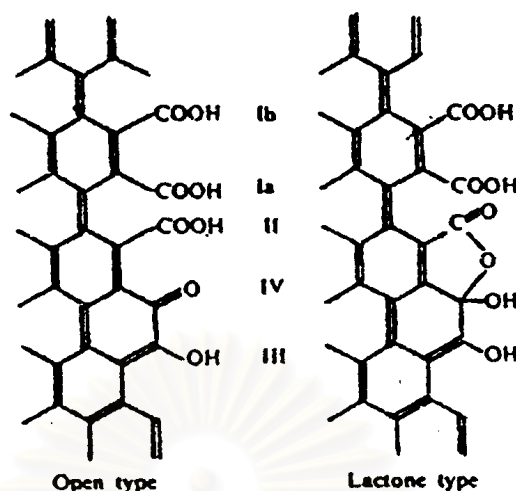


รูปที่ 2.11 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์ (Suzuki, 1990)

ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์เกิดจากอิเล็กตรอนอิสระในวงโคจรนอกสุดมีไม่ครบ 2 หรือ 8 ตัว (Unsaturated valencies) ตามกฎออกเตต (Octate law) จึงพยายามที่จะเกาะกลุ่มกับอะตอมอื่น เช่น อะตอมต่างๆที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การเกาะกันของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่นกลายเป็นพันธะทางเคมีที่แข็งแรง มักเกิดกับอะตอมที่อยู่ที่ขอบของวงแหวนเหลี่ยมถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับทางเคมี (Chemisorb) กับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส และกลายเป็นออกไซด์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจน ดึงอะตอมซัลเฟอร์ออกจากโมเลกุลไฮโดรเจนซัลไฟด์ และดึงอะตอมกลุ่มฮาโลเจนออกจากโมเลกุลฮาโลเจนที่อยู่ในสภาพแก๊สหรือของเหลวก็ได้ เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนผิวของถ่านกัมมันต์ ที่สำคัญคือผิวที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนหรือที่เรียกว่า ผิวออกไซด์ นั้นมี 2 ชนิด คือ ชนิดที่เป็นกรด และชนิดที่เป็นด่าง

ชนิดที่เป็นกรด มักเกิดในถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นที่อุณหภูมิไม่สูงมาก หมู่ฟังก์ชันหลักที่เกาะอยู่บนผิวของถ่านกัมมันต์จะมีสมบัติคล้ายกรด ได้แก่ carbonyls, phenols, lactone, aldehyde, ketones, quinones, hydroquinones และ anhydride เป็นต้น โครงสร้างของถ่านกัมมันต์แบบนี้ค่อนข้างเสถียรแม้จะอยู่ในสูญญากาศ โดยทั่วไปโครงสร้างเหล่านี้จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้เล็กน้อยจะสลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้มากๆจะเกิดการสลายตัวเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน แสดง

ดังรูป 2.12



รูปที่ 2.12 ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดบนผิวถ่านกัมมันต์ (Suzuki, 1990)

3. ประโยชน์ของถ่านกัมมันต์

ในอุตสาหกรรมต่างๆมีการนำถ่านกัมมันต์มาใช้อย่างแพร่หลาย โดยส่วนมากนิยมนำมาใช้ในการดูดซับกลิ่นและสีที่ไม่พึงปรารถนาออกไป เนื่องจากถ่านกัมมันต์เหล่านี้ราคาไม่แพง เพราะสามารถใช้เศษวัสดุเหลือทิ้งมาใช้ จึงช่วยในการลดต้นทุนการผลิต

2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Prinyanto และคณะ (2000) ศึกษาการแปรรูปถ่านหิน Adaro ให้เป็นของเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอนิกเกิดและนิกเกิลโมลิบดีนัมรองรับบน Ketjen Black (KB) เพื่อหาปริมาณตัวทำละลายที่เหมาะสม โดยใช้อัตราส่วนปริมาณตัวทำละลายต่อปริมาณถ่านหินเท่ากับ 0 ถึง 2 ทั้งในการแปรรูปให้เป็นของเหลวแบบขั้นตอนเดียวและแบบสองขั้นตอน ภายใต้ภาวะความดันไฮโดรเจน 15 เมกะพาสคัล พบว่าทั้งในกระบวนการแบบขั้นตอนเดียวและแบบสองชั้น เมื่อใช้ไฮดรอนิกเกิดรองรับบน KB ให้ผลได้น้ำมันสูงสุดคือ ร้อยละ 68 จากการใช้อัตราส่วนปริมาณตัวทำละลายต่อปริมาณถ่านหินเท่ากับ 1 ขณะที่อัตราส่วนเท่ากับ 0.5 ให้ผลได้น้ำมันน้อยที่สุดคือ ร้อยละ 38 และเมื่อไม่ใช้ตัวทำละลายให้อัตราส่วนแก๊สไฮโดรคาร์บอนต่อผลได้น้ำมันมากที่สุด การใช้เตตราลินซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ให้ไฮโดรเจนในการแปรรูปเป็นของเหลวเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลได้น้ำมันสูง แต่ให้ผลได้น้ำมันต่ำเมื่อใช้ตัวทำละลายเป็น 1-เมทิลแนพทาลิน ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ไม่ให้ไฮโดรเจน ส่วนการใช้นิกเกิลโมลิบดีนัมรองรับบน KB ให้ผลได้น้ำมันต่ำสุดที่อัตราส่วนปริมาณตัวทำละลายต่อปริมาณถ่านหินเท่ากับ 0 สำหรับกระบวนการแบบขั้นตอนเดียว และ

เมื่อใช้ 1-เมทิลเนพทาไลน์ให้ผลได้น้ำมันสูงเท่ากับร้อยละ 73 ซึ่งใกล้เคียงกับเมื่อใช้เตตราลินคือ ร้อยละ 75

Hu และคณะ (2001) ศึกษาผลของการเตรียมไอร์ออน(III)ซัลไฟด์โดยการอิมเพกเนตต่อการเปลี่ยนแปลงของถ่านหิน ผลได้ของน้ำมันและแก๊ส ส่วนประกอบที่เป็นแอมโรมาติก อะลิฟาติก และสัดส่วนสารประกอบที่มีซัลเฟอร์ในน้ำมัน ในการแปรรูปถ่านหิน Daliuta ให้เป็นของเหลว และผลของการเติม surfactant ระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอิมเพกเนต พบว่าการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเติมปริมาณเหล็กร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และเมื่อเติม surfactant มีค่าร้อยละ 43.2, 62.6 และ 68.8 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เมื่อพิจารณาผลได้น้ำมันพบว่า มีค่าร้อยละ 37.4, 54.2 และ 59.5 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระจายในอนุภาคที่มีขนาดเป็นนาโนเมตรใน amorphous phase ซึ่งเปลี่ยนเป็น pyrrolite phase ระหว่างการแปรรูปเป็นของเหลว การเติม surfactant ทำให้ค่า zeta potential ของอนุภาคถ่านหินเปลี่ยนจาก -15 มิลลิโวลต์ เป็น 29 มิลลิโวลต์ และลดขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวถ่านหินจาก 30-40 เป็น 15-20 นาโนเมตร ส่วนน้ำมันที่เป็นผลิตภัณฑ์ประกอบด้วยแอมโรมาติกที่ซับซ้อน 2-3 วง

Sakanishi และคณะ (1997) ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออนนิกเกิลรองรับบนอนุภาคคาร์บอนขนาดนาโนเมตรในกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว ที่ภาวะ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 12 เมกะพาสคัล เวลา 60 นาที โดยอัตราส่วนน้ำหนักเตตราลิน/ถ่านหิน/ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5/1/0.03 พบว่าการเตรียมโดยใช้ไอร์ออน(II)ฟูมาเรต (ปริมาณเหล็กร้อยละ 15 โดยน้ำหนักรองรับบน KB) ให้ผลได้ของเหลวสูงสุด คือร้อยละ 60 เมื่อใช้ปริมาณเพิ่มขึ้น 3 เท่าให้ผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 70 การเติมโมลิบดีนัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก หรือนิกเกิลร้อยละ 10 โดยน้ำหนักลงในตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบน KB ทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 70 ที่น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน

Liu และคณะ (1996) ศึกษาการอิมเพกเนตตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กในการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว ซึ่งใช้ 3 วิธีได้แก่ การผสมกันกับถ่านหินโดยตรง การอิมเพกเนต และการอิมเพกเนตในระหว่างเกิดปฏิกิริยา (in situ impregnate) พบว่าการอิมเพกเนตตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างเกิดปฏิกิริยาให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินสูงสุด การเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาจากปริมาณร้อยละ 0.42 เป็น 1.67 โดยน้ำหนักให้ร้อยละผลได้ของเหลวสูงขึ้น

Shishido และคณะ (1991) ศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมคือเตตราลินและเอทานอลผสมลงในโพลูอินต่อการสกัดถ่านหินที่ภาวะเหนือวิกฤต ในการทดลองใช้ถ่านหิน 11 แหล่งและสกัดด้วยตัวทำละลาย 3 ชนิด ได้แก่ โพลูอิน โพลูอิน-เตตราลิน และโพลูอิน-เอทานอล พบว่าการเติมเตตราลินหรือเอทานอลในโพลูอิน ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินทั้ง 11 ชนิดเพิ่มขึ้น เนื่องจากเสถียรภาพของส่วนที่เป็นอนุโมลที่เกิดจากการถ่ายโอนไฮโดรเจนจากเตตราลิน ไปยับยั้งการรวมตัวของอนุโมลกับถ่านหิน และการเชื่อมของสารสกัดได้ ดังนั้นการเติมเตตราลินจึงช่วยในการเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนและผลได้ที่เป็นของเหลวของถ่านหิน ส่วนเอทานอลนั้นถึงแม้ว่ามีความสามารถในการทำละลายน้อยกว่าเตตราลิน แต่เอทานอลเข้าไปปะทะกับโครงสร้างถ่านหิน ซึ่งผลได้ที่เป็นของเหลวที่ถูกผลิตเพิ่มขึ้นได้มาจากการปะทะนี้ และยังพบอีกว่าการเติมเอทานอลมากขึ้นทำให้ความสามารถในการทำละลายของของผสมโพลูอิน-เอทานอลลดลง ส่วนร้อยละการเปลี่ยนและผลสกัดได้ที่เป็นของเหลวมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุด จากนั้นจึงลดลงตามปริมาณเอทานอลที่เติมลงไป

Rocha และคณะ (1997) ศึกษาผลของอุณหภูมิและความหนาแน่นต่อการสกัดโดยของไหลภาวะเหนือวิกฤตของถ่านหินบราซิลที่มีเถาสูง ซึ่งใช้โพลูอินเป็นตัวทำละลายหลัก และยังได้ศึกษาการเติมเอทานอลร้อยละ 5 โดยการทดลองนี้เป็นการสกัดแบบกึ่งกะ ใช้อุณหภูมิ 593-673 เคลวิน ความดัน 4.7-11.5 เมกะพาสคัล ถ่านหินที่ใช้เป็นถ่านหินบิทูมินัสมีเถาสูง ขนาด 0.85-1.18 มิลลิเมตร สารที่สกัดได้ถูกจำแนกออกเป็น 8 ส่วนทางเคมีโดยวิธี Preparative liquid chromatography คือไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว โมโนแอโรมาติก ไดแอโรมาติก ไตรแอโรมาติก แอโรมาติกแบบหลายวง เรซิน แอสฟัลทีน และแอสฟัลทอล ซึ่งการแบ่งวิธีนี้เหมาะสมในการวิเคราะห์ผลของตัวแปรของกระบวนการต่อการสกัดที่บ่งชี้ถึงส่วนทางเคมีที่ได้มากที่สุด จากการทดลองพบว่าองค์ประกอบที่เบาเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และเติมเอทานอลร้อยละ 5 ลงไป และมีผลในทางกลับกันหากเพิ่มความหนาแน่นของตัวทำละลายที่อุณหภูมิไม่คงที่

สฤกษ์ดี แสงอ่อน (2545) ศึกษาการแปรรูปถ่านหินบ้านปูด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตโพลูอิน/เตตราลินและโพลูอิน/เอทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 370-490 องศาเซลเซียส ความดัน 5-12.2 เมกะพาสคัล เวลา 60-90 นาที ซึ่งตัวแปรกระบวนการที่ศึกษาคืออุณหภูมิ ความดัน และเวลา พบว่าอุณหภูมิและความดันส่งผลกระทบอย่างเป็นนัยสำคัญต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวมากที่สุดตามลำดับ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโพลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ของเหลวสูงสุดร้อยละ 33 ที่อุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะพาสคัล เวลา 90 นาที ซึ่งผลิตภัณฑ์ของ

เหลวประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวร้อยละ 7 แอโรมาติกร้อยละ 13 เรซินร้อยละ 13 และแอสฟัลทีนร้อยละ 64 ส่วนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายหลายโทลูอิน/เอทานอลให้ผลได้ของเหลวสูงสุดร้อยละ 26 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 12.2 เมกะพาสคัล เวลา 90 นาที ซึ่งผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวร้อยละ 8 แอโรมาติกร้อยละ 1 เรซินร้อยละ 24 และแอสฟัลทีนร้อยละ 67



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยดำเนินการทดลองภายในห้องปฏิบัติการเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงเหลวจากถ่านหินลิกไนต์ แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วนคือ การทดลองภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน และการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแปรรูปคือ ของเหลว แก๊ส และกากของแข็ง (ถ่านโค้ก) จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

1. เครื่องบดถ่านหินชนิดหยาบและชนิดละเอียด
2. เครื่องร่อนแยกและตะแกรงร่อนถ่านหินขนาด 250 ไมครอน (เบอร์ 60)
3. เตาอบ (Oven)
4. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ผลิตโดย Parr Instrument Company Model 4842 ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 อุปกรณ์วัดอุณหภูมิประกอบไปด้วยเทอร์โมคัปเปิลพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) อุปกรณ์วัดความดันประกอบด้วยมาตรวัดความดันและอุปกรณ์วัดความดันแบบดิจิตอล (Pressure Transducer) อุปกรณ์การกวนประกอบด้วยใบกวนพร้อมชุดกำหนดและวัดความเร็วรอบของใบกวน เครื่องปฏิกรณ์สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงสุดไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุดไม่เกิน 34 เมกะพาสคัล
5. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) Agilent 3000A Micro GC ประกอบด้วยดีเทคเตอร์ (Detector) แบบ TCD และคอลัมน์แบบ packed column จำนวน 3 ชนิด คือ Molecular sieve, Plot-Q และ OV-1 สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส
6. อ่างอัลตราโซนิก (Ultrasonic Bath) Branson 521 สำหรับทำการสกัดของเหลวด้วยตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) จากกากของแข็งด้วยเทคนิคการสกัดแบบอัลตราโซนิก
7. เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary Evaporator) Bunchi Rotavapor R-200
8. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) และซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น (Simulated Distillation) Varian CP-3800 ประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบ FID และคอลัมน์ CP-SIL

5 CP สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ตามมาตรฐาน ASTM D2887

9. เครื่อง GC/MS Shimadzu
10. อุปกรณ์การกรองพร้อมกระดาษกรอง Whatman glass microfiber filters (GF/C)
11. เครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter) ผลิตโดยบริษัท Parr

Instrument Company model 1341EE

3.2 ถ่านหินและสารเคมี

1. ถ่านหินลิกไนต์บดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 60 (ขนาดน้อยกว่า $250 \mu\text{m}$) จากการไฟฟ้าผลิตแห่งประเทศไทย (โรงไฟฟ้าแม่เมาะ) จังหวัดลำปาง
2. แก๊สไฮโดรเจน 99.99% จากบริษัทเอนไวโรเมต
3. เตตราลิน (Tetralin) จาก Fluka
4. โทลูอีน (Toluene) จาก Fisher Chemicals
5. เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) 99.99% จาก Fisher Chemicals
6. คาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) 99% จาก Merck
7. แก๊สมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส จาก Supelco
8. โซเดียมซัลไฟด์ ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) จาก Panreac Quimica
9. ไอร์ออน (III) คลอไรด์ ($\text{Fe}_2\text{Cl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) จาก APS
10. นิกเกิล (II) ไนเตรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) จาก BDH
11. อะลูมิเนียมโมลิบเดต ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) จาก BDH

3.3 การดำเนินงานวิจัย

1. ผลของการล้างถ่านหิน

ภาวะ : โทลูอีน/เตตราลิน = 70 / 30, อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส, ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล, อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน = 1, ปริมาณสารที่ใช้ล้างถ่าน 500 มิลลิลิตร

ตัวแปร คือ สารที่ใช้ในการล้างถ่าน ได้แก่ น้ำ, กรดซัลฟูริก 5%, ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 5%, กรดไฮโดรคลอริก 5 และ 10%

2. ผลของปริมาณเตตราลิน

ภาวะ : อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส, ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล, อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน = 1

ตัวแปร คือ อัตราส่วนโทลูอิน/เตตราลิน = 100/0, 70/30, 50/50, 30/70 และ 0/100

3. ผลของอุณหภูมิและความดัน

ภาวะ : โทลูอิน/เตตราลิน = 70 / 30, อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน = 1

ตัวแปร คือ อุณหภูมิ 370, 410, 450 และ 490 องศาเซลเซียส, ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 6, 8, 10 และ 12 เมกะพาสคัล

4. ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน

ภาวะ : โทลูอิน/เตตราลิน = 70 / 30, อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส, ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล

ตัวแปร คือ อัตราส่วนตัวทำละลาย/ถ่านหิน = 0, 0.5, 1, 1.5 และ 2

5. ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหิน

ภาวะ : โทลูอิน/เตตราลิน = 70/30, อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส, ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล, อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน = 1

ตัวแปร คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา : ไอร์ออน(III)ซัลไฟด์ (ร้อยละ 1 และ 2 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง), ไอร์ออนนิกเกิล (ปริมาณเหล็กร้อยละ 2 และปริมาณนิกเกิลร้อยละ 1 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง) และนิกเกิลโมลิบดีนัม (ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 1 และปริมาณโมลิบดีนัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง)

6. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์

ภาวะ : โทลูอิน/เตตราลิน = 70/30, อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส, ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล, อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน = 1

ตัวแปร คือ

- ตัวเร่งปฏิกิริยา : ไอร์ออน(III)ซัลไฟด์, ไอร์ออนนิกเกิล และนิกเกิลโมลิบดีนัม
- ปริมาณไอร์ออน(III)ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ = 2, 3 และ 4 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง

- ปริมาณไฮดรอกซิล/นิกเกิลบนถ่านกัมมันต์ = 2/1, 3/1 และ 4/1 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง
- ปริมาณนิกเกิล/โมลลิบดึนัมบนถ่านกัมมันต์ = 1/2, 1/3 และ 1/4 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง

3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1) การเตรียมตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเริ่มต้นและใช้ในการทดลอง

1. ตากถ่านหินทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อไล่ความชื้นอิสระจนกระทั่งน้ำหนักคงที่
2. บดถ่านหินให้มีขนาดเล็กด้วยเครื่องบดหยาบและบดละเอียดตามลำดับ
3. นำถ่านหินที่ผ่านการบดละเอียดมาร้อนผ่านตะแกรงเบอร์ 60 จากนั้นตากถ่านหินจนมีความชื้นสมดุลกับอากาศประมาณ 3 วัน
4. ถ่านหินสำหรับการทดลองจะนำมาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่เพื่อกำจัดความชื้น

2) วิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของถ่านหินเริ่มต้นก่อนการแปรรูปให้เป็นของเหลวได้แก่

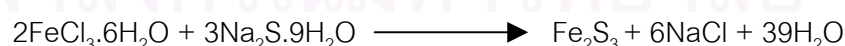
1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)
2. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)
3. ค่าความร้อนและปริมาณกำมะถันรวม

3) การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1) การอิมเพกเนตตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหิน

การเตรียมไฮดรอกซิล(III)ซัลไฟด์ (Fe_2S_3) (Liu, et.al., 1996)

จากปฏิกิริยา



มีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้

1. ปริมาณไฮดรอกซิล(III)ซัลไฟด์บนถ่านหินร้อยละ 2 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง เตรียมโดยชั่งถ่านหิน 20 กรัม $Na_2S \cdot 9H_2O$ 1.39 กรัม และ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 1.04 กรัม
2. นำ $Na_2S \cdot 9H_2O$ และ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ที่เตรียมไว้มาละลายในน้ำ 15 มิลลิลิตร ให้หมด

3. นำถ่านหินใส่ภาชนะพร้อมๆกับเติมสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ กวนส่วนผสมเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติมสารละลาย $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ลงไปในส่วนผสมพร้อมทั้งกวนต่อไปอีก 2 ชั่วโมง
4. กรองถ่านหินออกจากสารละลาย จากนั้นอบถ่านหินที่เตรียมได้เป็นเวลา 1 คืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วเก็บไว้ในเดซิکเคเตอร์
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำการอิมเพกเนตแล้วไปทำการ Reduction ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วเก็บไว้ในเดซิกเคเตอร์สำหรับการทดลองต่อไป

การเตรียมไอร์ออนนิกเกิล (FeNi) (Priyanto, et.al., 2000)

1. ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2 และปริมาณนิกเกิลบนถ่านหินร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ถ่านหินแห้ง เตรียมโดยชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.99 กรัม และ $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.87 กรัม แล้วนำมาละลายในน้ำให้หมด
2. นำถ่านหิน 20 กรัม ใส่ในน้ำแล้วเข้าเครื่องอัลตราโซนิก 15 นาที
3. นำสารละลายที่เตรียมไว้เทลงในถ่านหิน แล้วเข้าเครื่องอัลตราโซนิกอีกครั้งที่ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
4. อบถ่านหินที่เตรียมได้เป็นเวลา 1 คืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วเก็บไว้ในเดซิกเคเตอร์
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำการอิมเพกเนตแล้วไปทำการ Reduction ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วเก็บไว้ในเดซิกเคเตอร์สำหรับการทดลองต่อไป

การเตรียมนิกเกิลโมลิบดีนัม (NiMo) (Priyanto, et.al., 2000)

1. ปริมาณนิกเกิลบนถ่านหินร้อยละ 1 และปริมาณโมลิบดีนัมบนถ่านหินร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ถ่านหินแห้ง เตรียมโดยชั่งถ่านหิน 20 กรัม $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.99 กรัม และ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 5.16 กรัม
2. นำถ่านหิน 20 กรัม ใส่ในน้ำแล้วเข้าเครื่องอัลตราโซนิก 15 นาที
3. นำสารละลายที่เตรียมไว้เทลงในถ่านหิน แล้วเข้าเครื่องอัลตราโซนิกอีกครั้งที่ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4. อบถ่านหินที่เตรียมได้เป็นเวลา 1 คืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ทำการอิมเพกเนตแล้วไปทำการ Reduction ด้วยแก๊สไฮโดรเจนที่ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์สำหรับการทดลองต่อไป

3.2) การอิมเพกเนตตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดใช้วิธีเดียวกับการอิมเพกเนตตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหิน

4) การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว

1. นำถ่านหินปริมาณ 50 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ แล้วเทสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 10% ปริมาณ 500 มิลลิลิตรลงไป กวนทิ้งไว้ 2 วัน จากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำสะอาดหลายๆครั้งจนหมดความเป็นกรดโดยวัดด้วยกระดาษลิตมัส จากนั้นนำถ่านหินที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำหนักคงที่
2. ชั่งถ่านหินที่ผ่านกระบวนการล้างแล้วจำนวน 15 กรัม ตัวทำละลายปริมาณ 0-30 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2, 3 และ 4 โดยน้ำหนักถ่านหินหนึ่งในกรณีที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์
3. ใส่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนพร้อมทั้งอัดแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้องจนถึงความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นที่กำหนด
4. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่ว จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ โดยระบบของเครื่องควบคุมอุณหภูมิมีอัตราการให้ความร้อนประมาณ 6 องศาเซลเซียสต่อนาที ตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 550 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที โดยเริ่มนับเวลาเมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนด
5. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนเหลือประมาณ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อน ใช้พัดลมไฟฟ้าเป่าเครื่องปฏิกรณ์จนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง
6. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยเชื่อมต่อเครื่องปฏิกรณ์กับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีผ่าน gas sampling valve

7. ผลิตภัณฑ์ของเหลวและกากของแข็งที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์นำมาชะล้างด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน จากนั้นนำมาใส่ขวดและปิดฝาขวดให้สนิท เพื่อป้องกันการระเหย
8. ทำการสกัดผลิตภัณฑ์ของเหลวออกจากของแข็งด้วยเตตระไฮโดรฟูแรนด้วยอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
9. กรองสารละลายของเหลวออกจากกากของแข็งด้วยอุปกรณ์การกรองสุญญากาศ
10. นำสารละลายของเหลวที่ได้ไประเหยเพื่อแยกตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนออกจากผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน
11. ชั่งน้ำหนักของเหลวและกากของแข็งที่แยกได้ และเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวไว้ในขวดเพื่อรอการวิเคราะห์ต่อไป

5) การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ คือ Agilent 3000A Micro GC ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบ TCD และคอลัมน์แบบ packed column จำนวน 3 คอลัมน์คือ Molecular sieve Plot-Q และ OV-1 โดยข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แสดงอยู่ในส่วนของ ภาคผนวก ง

6) การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย Simulated Distillation Gas Chromatography (SDGC)

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวไปละลายในคาร์บอนไดออกไซด์ ในอัตรา 1 ส่วนใน 100 ส่วน โดยปริมาตร วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Varian รุ่น CP-3800 พร้อมทั้งดีเทคเตอร์แบบ FID ซอฟต์แวร์ Simulated Distillation รุ่น Star Simulated Distillation Version 5.5 คอลัมน์ที่ใช้เป็น Capillary Column มี Stationary Phase คือ CP-SIL 5CB ยาว 15 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร และความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมครอน ภาวะที่ใช้คือ

อุณหภูมิหัวฉีด (Injector Temperature) เท่ากับ 298 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิคอลัมน์ (Column Temperature or Oven Temperature) ซึ่งจะใช้เป็นแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Program) 1 ขั้นตอน และมีไนโตรเจนเหลวเป็นตัวให้ความเย็นเพื่อควบคุมอุณหภูมิด้วย คือ เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 0.01 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 320 องศาเซลเซียส แล้วคงที่เป็นเวลา 8.50 นาที

อุณหภูมิดีเทคเตอร์ (Detector Temperature) เท่ากับ 320 องศาเซลเซียส

แก๊สตัวพา (Carrier Gas) เป็นแก๊สฮีเลียมโดยมีอัตราการไหล 1.5 มิลลิลิตรต่อนาที ด้วย Split ratio เท่ากับ 2

7) การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย GC/MS

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวไปละลายในคาร์บอนไดออกไซด์ ในอัตรา 1 ส่วนใน 100 ส่วน โดยปริมาตร วิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC/MS ยี่ห้อ Shimadzu ที่อุณหภูมิเตา 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 20 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็น 320 องศาเซลเซียส คงที่ไว้ 10 นาที

8) วิเคราะห์สมบัติต่างๆของถ่านหินหลังการแปรรูปให้เป็นของเหลว ได้แก่

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis, ASTM D 3173 – 3175)
2. ค่าความร้อน และปริมาณกำมะถันรวม (ASTM D 2015 และ ASTM D 3177)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว โดยตัวแปรที่ได้ทำการศึกษาคือ อุณหภูมิ ความดันของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น อัตราส่วนของตัวทำละลายต่อถ่านหิน และตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้สามารถแสดงผลกระทบของตัวแปรแต่ละตัวแปรต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว สัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

4.1 การวิเคราะห์สมบัติของถ่านหินเริ่มต้น

ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) โดยวิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM ดังแสดงไว้ในภาคผนวก ข แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าถ่านหินมีปริมาณเถ้าสูง ดังนั้นก่อนนำถ่านหินมาแปรรูปให้เป็นของเหลวจึงต้องมีกระบวนการล้างเถ้าเพื่อลดปริมาณเถ้าก่อน

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้นแบบประมาณและแบบแยกธาตุ

การวิเคราะห์แบบประมาณ (%Dry basis)	
เถ้า	20.0
สารระเหย	59.0
คาร์บอนคงตัว	21.0
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (%Dry basis)	
คาร์บอน	54.3
ไฮโดรเจน	9.8
ไนโตรเจน	2.3
ออกซิเจน	9.9
ซัลเฟอร์	3.7
ค่าความร้อน (MJ/kg)	21.3

4.2 ผลของการล้างถ่านหินก่อนการแปรรูป

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของการล้างถ่านหินก่อนนำมาเข้ากระบวนการแปรรูปให้เป็นของเหลว ในงานวิจัยนี้ใช้น้ำ, กรดซัลฟูริก 5%, ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 5%, กรดไฮโดรคลอริก 5% และ 10% โดยปริมาตรในการล้างถ่านหิน แสดงผลดังตารางที่ 4.2 พบว่าการใช้กรดไฮโดรคลอริก 10% สามารถลดปริมาณเถ้าได้มากที่สุด โดยปริมาณเถ้าที่เหลืออยู่หลังจากการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริก 10% เรียบร้อยแล้วจะเหลืออยู่เพียง 10.3% เท่านั้น ซึ่งจากเดิม 20% แสดงว่าสามารถลดเถ้าไปได้ถึงร้อยละ 48.5 เมื่อนำถ่านหินที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการล้างเถ้ามาทำการทดลองที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที พบว่าให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน 68.7% และร้อยละผลได้ของเหลว 46.7% และเมื่อนำถ่านหินที่ผ่านกระบวนการล้างเถ้าด้วยกรดไฮโดรคลอริกมาทำการทดลองที่ภาวะเดียวกัน พบว่าให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินเพิ่มขึ้นเป็น 71.9% และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็น 53.8% ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ทั้งนี้เนื่องจากการล้างเถ้าด้วยกรดไฮโดรคลอริกนั้น กรดไฮโดรคลอริกไปทำปฏิกิริยากับ mineral matter ที่อยู่ในเถ้า ทำให้ปริมาณ mineral matter ลดลง ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินหลังจากล้างเถ้า

สารที่ใช้ล้างถ่านหิน	ร้อยละปริมาณ ร้อยละการ	
	เถ้า	ขจัดเถ้า
-	20.0	-
น้ำ (อุณหภูมิห้อง)	19.8	1.1
น้ำ (50 องศาเซลเซียส)	19.6	1.9
กรดซัลฟูริก 5%	13.0	34.9
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 5%	15.9	20.7
กรดไฮโดรคลอริก 5%	11.5	42.5
กรดไฮโดรคลอริก 10%	10.3	48.5

ตารางที่ 4.3 ผลของการล้างแก้วของถ่านหินที่มีต่อการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก 10% โดยปริมาตร

	ไม่ล้าง	ล้าง
การเปลี่ยนถ่านหิน (%)	68.7	71.9
ผลิตภัณฑ์ของเหลว (%)	46.7	53.8
ผลิตภัณฑ์แก๊ส (%)	22.0	18.1
ผลิตภัณฑ์ของแข็ง (%)	31.3	28.1

อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน = 1

4.3 ผลของปริมาณเตตราลิน

การทดลองแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวทำการศึกษาโดยใช้ภาวะในการทดลองคือ อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที โดยใช้ตัวทำละลายคือ โทลูอีน, เตตราลิน, สารละลายร่วมของโทลูอีนและเตตราลิน 30%, 50% และ 70% โดยปริมาตร ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.1 พบว่าสารละลายร่วมของโทลูอีนและเตตราลินให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวมากกว่าการใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลายเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้เนื่องจากเตตราลินเป็นสารละลายที่ให้ไฮโดรเจน (Hydrogen donor solvent) ซึ่งมีประโยชน์ต่อการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว เมื่อถ่านหินได้รับความร้อนทำให้เกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลที่เล็กลงและได้รับไฮโดรเจนที่ปล่อยออกมาจากเตตราลิน ทำให้โมเลกุลที่แตกออกมานั้นเสถียรกลายเป็นของเหลวและแก๊ส จึงเป็นเหตุผลให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวในการใช้สารละลายร่วมของโทลูอีนและเตตราลินมากกว่าการใช้โทลูอีนเพียงอย่างเดียว

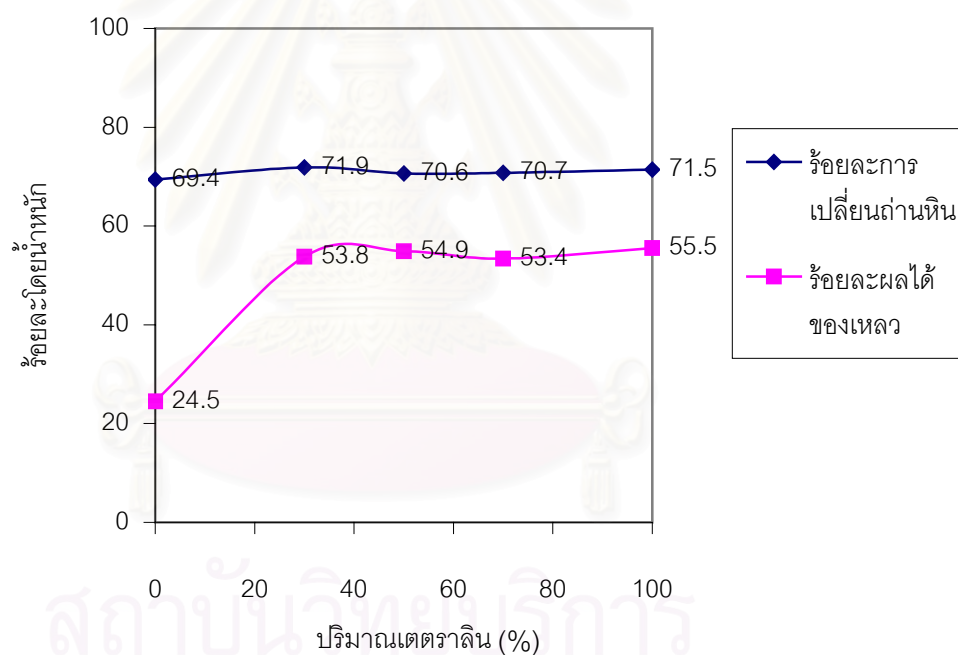
การใช้สารละลายร่วมโทลูอีนและเตตราลิน 30% โดยปริมาตร ให้ผลได้ของเหลวสูงคือ 53.8% และเมื่อเพิ่มปริมาณเตตราลินขึ้น ค่าร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากการใช้ปริมาณเตตราลิน 30% โดยปริมาตร เป็นปริมาณที่เพียงพอในการให้ไฮโดรเจนแล้ว

ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Shishido (1990) ที่ศึกษาผลของการใช้สารละลายร่วมโทลูอีน/เตตราลิน และโทลูอีน/เอทานอลเป็นตัวทำละลายในกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว พบว่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเพิ่มปริมาณเตตราลินจนถึง 30% โดยปริมาตร ถ้าใช้ปริมาณเตตราลินมากกว่านี้ผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเท่านั้น

ตารางที่ 4.4 ผลของปริมาณเตตราลินที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว

	ปริมาณเตตราลิน (%)				
	0	30	50	70	100
การเปลี่ยนถ่านหิน (%)	69.4	71.9	70.6	70.7	71.5
องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ (%)					
แก๊ส	44.9	18.1	15.7	17.3	15.9
ของเหลว	24.5	53.8	54.9	53.4	55.5
ของแข็ง	30.6	28.1	29.4	29.3	28.6

อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน 1.



รูปที่ 4.1 ผลของปริมาณเตตราลินต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว: อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที

4.4 ผลของอุณหภูมิและความดันต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว

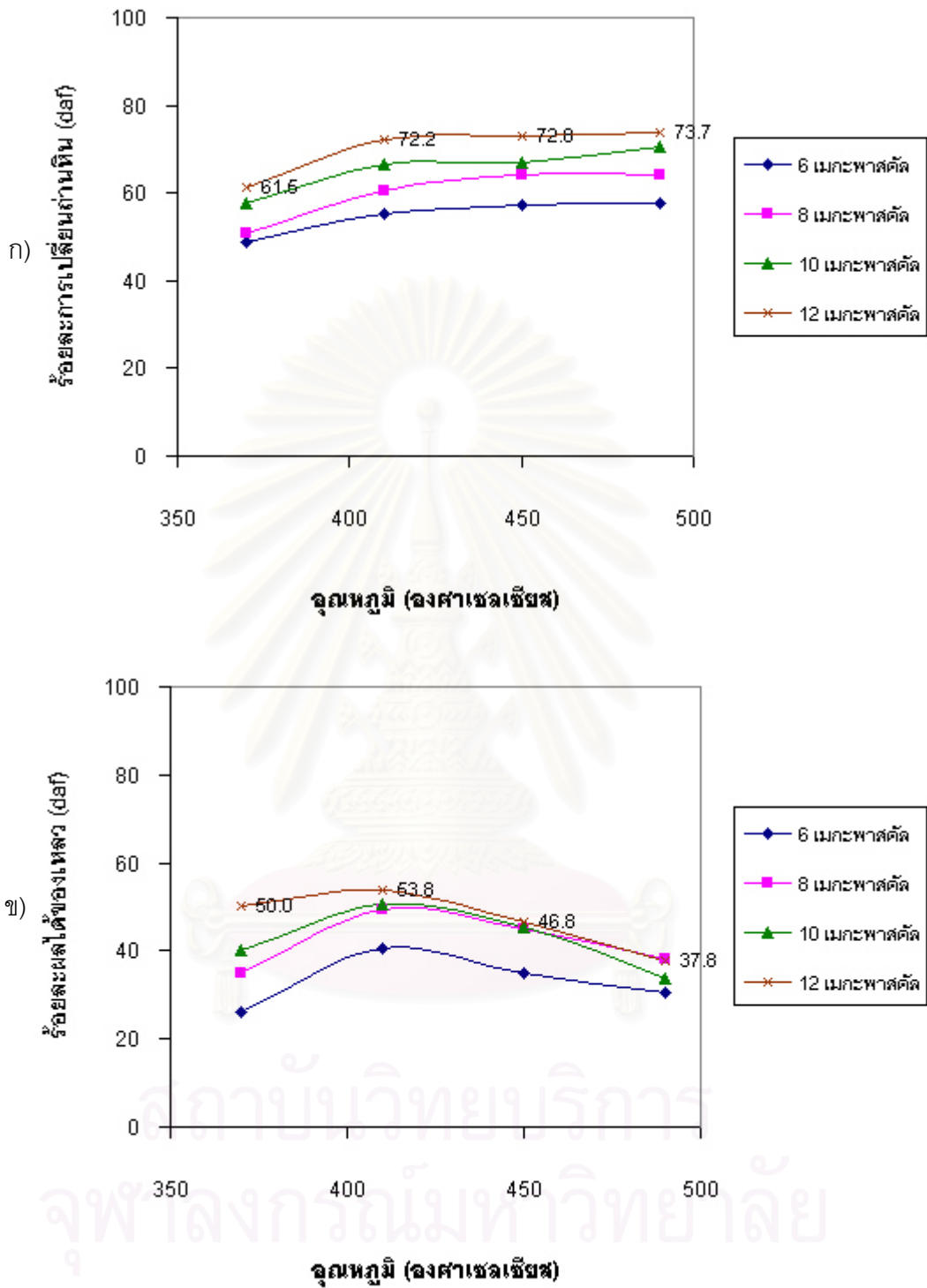
4.4.1 ผลของอุณหภูมิและความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ของเหลว

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยอัตราส่วนตัวทำละลายไฮลูอินและเตตราลิน 30% โดยปริมาตรต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เป็นเวลา 30 นาที โดยแปรอุณหภูมิในช่วง 370 – 490 องศาเซลเซียส และแปรความดันในช่วง 6 – 12 เมกะพาสคัล จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.2ก พบว่าเมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นและอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 410 องศาเซลเซียส ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 410 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินคงที่หรือเปลี่ยนแปลงน้อยมาก โดยที่อุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส ความดัน 12 เมกะพาสคัล ให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินสูงสุดคือ 73.7% เมื่อพิจารณาถึงร้อยละผลได้ของเหลวพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 410 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 490 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเหลวลดลง และเมื่อพิจารณาผลของความดันพบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มความดันมากกว่า 8 เมกะพาสคัล ที่อุณหภูมิมากกว่า 410 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จากรูปที่ 4.2ข พบว่าที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดัน 12 เมกะพาสคัล ให้ผลได้ของเหลวสูงสุดคือ 53.8%

ตารางที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิและความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น

	370 °C				410 °C				450 °C				490 °C			
	P (MPa)				P (MPa)				P (MPa)				P (MPa)			
	6	8	10	12	6	8	10	12	6	8	10	12	6	8	10	12
การเปลี่ยนถ่านหิน (%)	49.0	51.0	57.7	61.5	55.4	60.5	66.5	72.2	57.1	64.0	67.0	72.8	57.9	64.0	70.7	73.7
องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ (%)																
แก๊ส	22.8	16.0	17.5	11.5	15.0	11.0	16.1	18.4	22.0	19.1	21.6	26.0	27.4	25.8	37.0	35.9
ของเหลว	26.2	35.0	40.2	50.0	40.4	49.4	50.4	53.8	35.1	44.9	45.4	46.8	30.5	38.2	33.7	37.8
ของแข็ง	51.0	49.0	42.3	38.5	44.6	39.6	33.5	27.8	42.9	36.0	33.0	27.2	42.1	36.0	29.3	26.3
องค์ประกอบของเหลว (%)																
เนฟทา	-	-	-	4.0	7.5	7.0	7.0	3.5	-	-	-	5.5	-	-	-	4.0
เคโรซีน	-	-	-	58.5	65.4	62.8	57.8	61.3	-	-	-	64.5	-	-	-	72.7
แก๊สออยล์เบา	-	-	-	10.2	9.4	9.1	10.1	12.6	-	-	-	5.5	-	-	-	5.7
แก๊สออยล์	-	-	-	3.1	1.5	1.5	2.0	3.2	-	-	-	4.5	-	-	-	1.1
กากน้ำมัน	-	-	-	24.2	16.2	19.6	23.1	19.4	-	-	-	20.0	-	-	-	16.5
องค์ประกอบแก๊ส (%)																
CO ₂	55.4	62.3	50.6	54.4	37.7	38.2	35.2	35.4	23.3	33.8	22.1	27.8	24.8	19.5	19.0	17.7
CH ₄	28.9	26.5	36.7	31.5	43.5	43.5	45.3	45.6	58.0	46.7	57.0	50.8	56.9	51.2	57.8	57.8
Ethane	9.6	7.7	10.0	9.7	12.5	12.9	13.6	13.9	14.2	13.5	15.8	15.1	15.1	18.8	17.0	17.7
Propane	3.9	1.4	2.0	2.6	4.1	4.2	3.9	4.2	3.8	4.1	4.3	4.9	4.6	8.8	5.2	5.2
n-Butane	1.2	0.5	0.5	0.6	0.8	0.8	0.7	0.8	0.5	0.8	0.6	0.8	0.5	1.4	0.7	0.7
n-Pentane	0.6	1.0	0.1	0.6	0.6	0.3	0.4	0.2	0.1	0.4	0.1	0.4	0.2	0.2	0.2	0.7
n-Hexane	0.3	0.5	0.0	0.5	0.8	0.1	0.7	0.0	0.0	0.7	0.1	0.2	0.1	0.0	0.1	0.1
ผลิตภัณฑ์ของแข็ง																
การวิเคราะห์แบบประมาณ (%)																
เถ้า (%)	-	-	-	11.6	10.8	11.3	10.5	10.7	-	-	-	10.8	-	-	-	11.3
สารระเหย (%)	-	-	-	19.0	33.2	22.8	19.5	16.2	-	-	-	11.8	-	-	-	9.1
คาร์บอนคงตัว (%)	-	-	-	69.5	56.0	65.8	70.0	73.1	-	-	-	77.4	-	-	-	79.6
ซัลเฟอร์ (%)	-	-	-	2.7	2.6	2.5	2.5	2.2	-	-	-	2.1	-	-	-	2.0
ค่าความร้อน (MJ/kg)	-	-	-	32.2	32.1	32.6	32.6	33.0	-	-	-	33.6	-	-	-	33.8

อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน = 1.



รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิและความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหิน เป็นของเหลว: ก) ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน ข) ร้อยละผลได้ของเหลว: อัตราส่วนตัวทำละลายต่อ ถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที.

4.4.2 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น

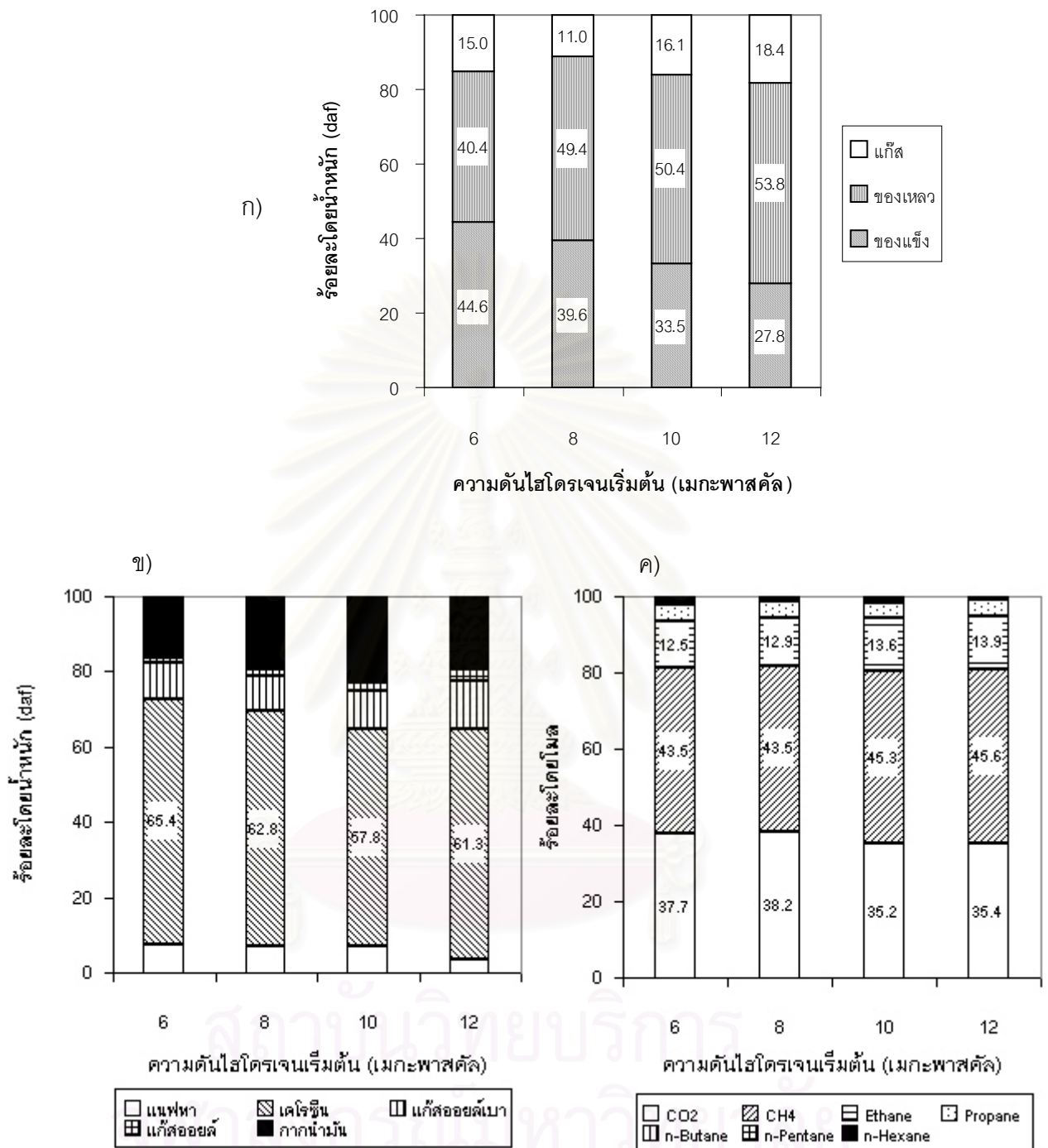
งานวิจัยนี้ทำการศึกษาถึงผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวตั้งแต่ 6 –12 เมกะพาสคัล ที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.3ก พบว่า เมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นจาก 6 เมกะพาสคัล เป็น 12 เมกะพาสคัล ทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น จาก 40.4% เป็น 53.8% ทั้งนี้เนื่องจากความดันส่งผลให้มีแรงกระทำกับถ่านหินมากขึ้น ทำให้ถ่านหินเกิดการแตกตัวออกเป็นโมเลกุลที่เล็กลง และสามารถทำให้ตัวทำละลายแทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างของถ่านหินจึงสามารถสกัดเอาผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวออกมาได้มากขึ้น

ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ สฤษดี แสงอ่อน (2545) ที่ศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการสกัดถ่านหินให้เป็นของเหลว โดยใช้โทลูอีน/เตตราลีนและโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลาย พบว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและความดันมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละผลได้ของเหลวและการแตกตัวของถ่านหิน

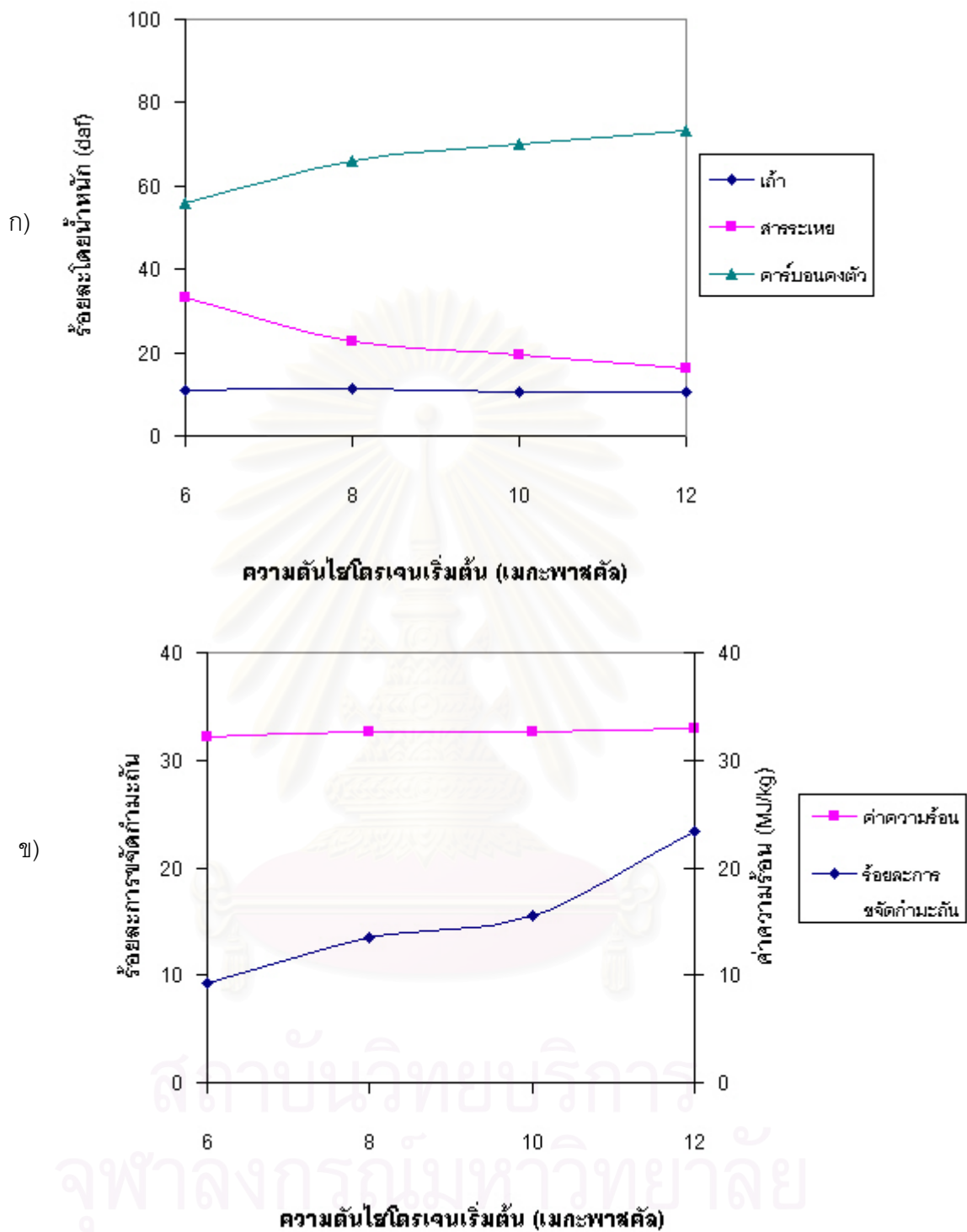
จากรูปที่ 4.3ข พบว่าเมื่อความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นเพิ่มขึ้นทำให้มีการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีโมเลกุลขนาดเล็กค่อนข้างคงที่ คือร้อยละผลได้ของเคโรซีนมีค่าค่อนข้างคงที่ ทั้งนี้เนื่องจากความดันมีผลไม่มากเมื่อเทียบกับอุณหภูมิต่อการทำให้โมเลกุลของถ่านหินเกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง ส่งผลให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลวไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญกับความดัน

จากรูปที่ 4.3ค พบว่าความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นเพิ่มขึ้นทำให้มีการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรคาร์บอนค่อนข้างคงที่ คือร้อยละผลได้ของแก๊สต่างๆมีค่าค่อนข้างคงที่ เนื่องจากความดันมีผลไม่มากนักต่อการแตกตัวของถ่านหินโมเลกุลขนาดเล็ก จึงทำให้ไม่มีผลต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สอย่างมีนัยสำคัญ

เมื่อพิจารณาถ่านหินส่วนเหลือหลังจากกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว ดังแสดงในรูปที่ 4.4ก และ 4.4ข พบว่าเมื่อความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นเพิ่มขึ้น คาร์บอนคงตัว ร้อยละการขจัดกำมะถันและค่าความร้อนเพิ่มขึ้น แต่ถ้ามีค่าคงที่ ส่วนสารระเหยมีค่าลดลง เนื่องจากความดันที่เพิ่มขึ้นทำให้สารระเหยที่อยู่ในถ่านหินถูกสกัดออกมามากขึ้น และเนื่องจากร้อยละคาร์บอนคงตัวมีค่ามากขึ้นจึงทำให้ถ่านหินมีค่าความร้อนมากขึ้นด้วย ส่วนปริมาณการขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น เนื่องจากกำมะถันที่อยู่ในถ่านหินแตกตัวออกไปอยู่ในรูปของแก๊สและของเหลว



รูปที่ 4.3 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว: ก) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ ก) องค์ประกอบของเหลว ค) องค์ประกอบแก๊ส: อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที



รูปที่ 4.4 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว: ก) สมบัติถ่านหินส่วนเหลือ ข) ร้อยละการขจัดกำมะถันและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนเหลือ: อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที

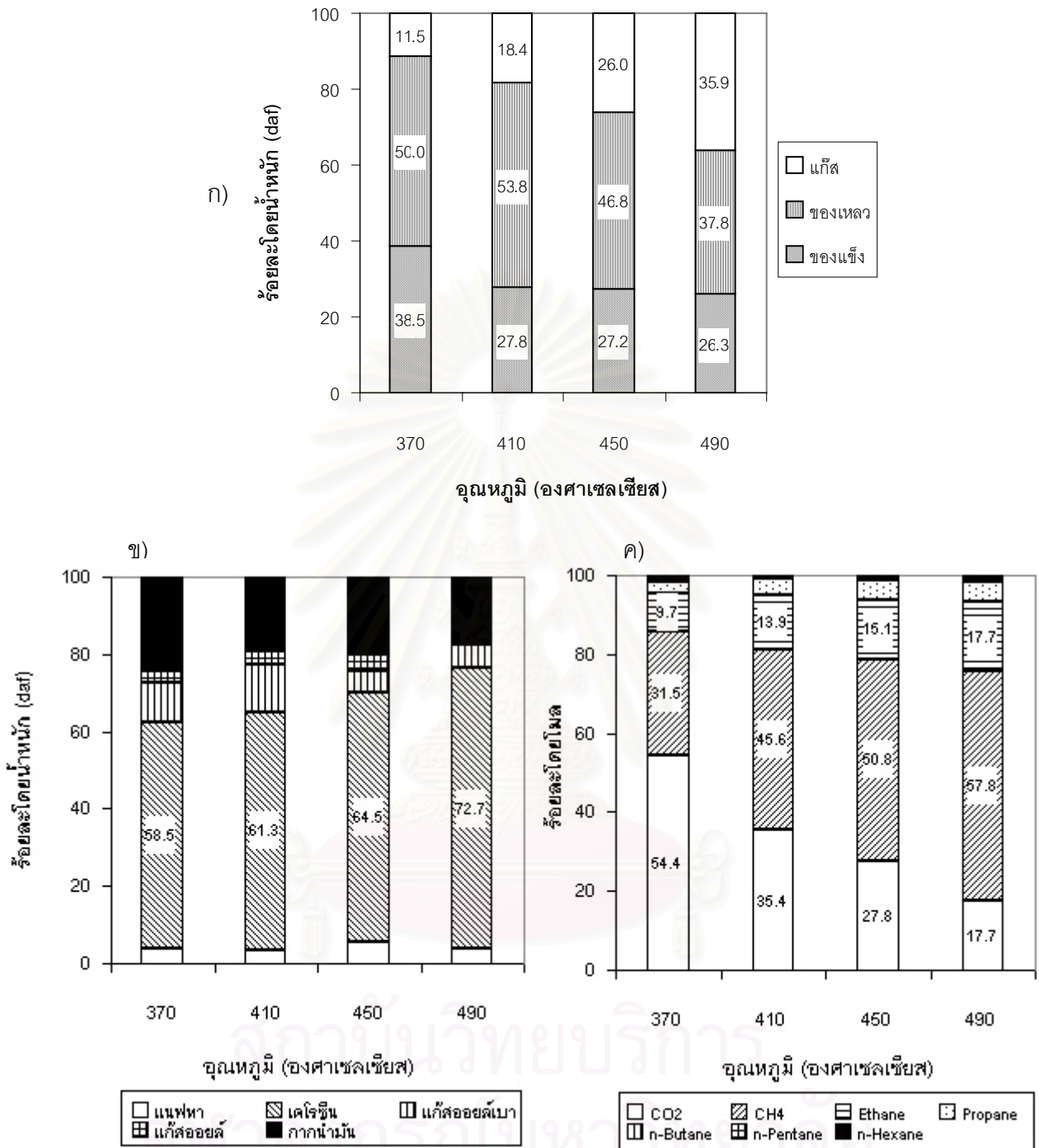
4.4.3 ผลของอุณหภูมิ

งานวิจัยนี้ศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวตั้งแต่ 370 – 490 องศาเซลเซียส โดยทำการทดลองภายใต้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.5ก พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 370 องศาเซลเซียส เป็น 410 องศาเซลเซียส ทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 50% เป็น 53.8% และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 490 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเหลวลดลงเป็น 37.8% ส่วนร้อยละผลได้แก๊สเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Rocha (1997) ซึ่งศึกษาถึงผลของอุณหภูมิและความหนาแน่นต่อการสกัดโดยของไหลภาวะเหนือวิกฤตของถ่านหินบราซิลที่มีค่าสูง พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิมิมีผลต่อการเพิ่มขึ้นขององค์ประกอบเบาและการใช้อุณหภูมิสูงมากเกินไปทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวลดลง ทั้งนี้เนื่องจากถ่านหินเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการแตกตัวเป็นอนุภาคมูลอิสระที่เล็กลงและแตกตัวได้มากขึ้นเมื่อได้รับความร้อนมากขึ้น จากนั้นอนุภาคมูลอิสระที่เกิดขึ้นถูกเติมไฮโดรเจนและทำให้มีเสถียรภาพได้เป็นโมเลกุลที่อยู่ในสถานะของเหลว ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมากขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงมากเกินไปทำให้ของเหลวเกิดการแตกตัวเป็นอนุภาคมูลอิสระเพิ่มมากขึ้น ซึ่งอนุภาคมูลอิสระที่เกิดขึ้นถูกเติมไฮโดรเจนทำให้มีเสถียรภาพเป็นโมเลกุลขนาดเล็กกลายเป็นแก๊สเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ผลได้ของของเหลวลดลง

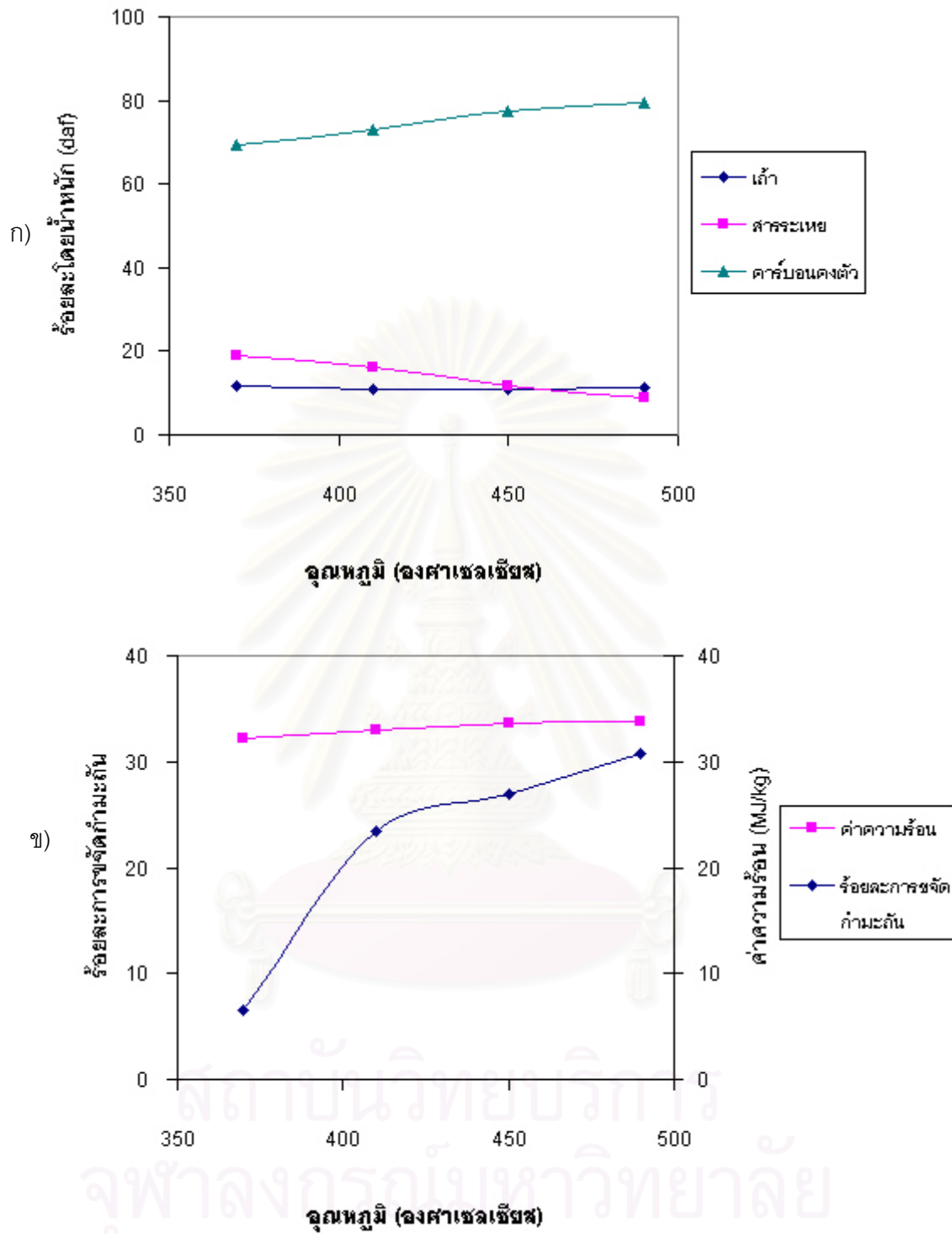
รูปที่ 4.5ข พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้มีการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเพิ่มขึ้น คือร้อยละผลได้ของเคโรซีนเพิ่มขึ้นจาก 58.5% เป็น 72.7% ร้อยละผลได้ของกาน้ำมันมีแนวโน้มลดลงจาก 24.2% เป็น 16.5% ทั้งนี้เนื่องจากอิทธิพลของการแตกตัวด้วยความร้อน อันเป็นผลจากการใช้อุณหภูมิสูงของระบบ

รูปที่ 4.5ค พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น สัดส่วนของแก๊สไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิมิมีส่วนช่วยในการทำให้โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวเกิดการแตกตัวเป็นสายสั้นจนอยู่ในรูปของแก๊สไฮโดรคาร์บอน

รูปที่ 4.6ก และ 4.6ข พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น คาร์บอนคงตัว ร้อยละการขจัดกำมะถัน และค่าความร้อนเพิ่มขึ้น แต่ถ้ามีค่าคงที่ ส่วนสารระเหยมีค่าลดลง เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้สารระเหยที่อยู่ในถ่านหินออกมามากขึ้น และเนื่องจากร้อยละคาร์บอนคงตัวมีค่ามากขึ้นจึงทำให้ถ่านหินมีค่าความร้อนมากขึ้นด้วย ส่วนปริมาณการขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากความร้อนทำให้ถ่านหินแตกตัว ทำให้กำมะถันที่อยู่ในถ่านหินแตกตัวออกไปอยู่ในรูปของแก๊สและของเหลว



รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว ก) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ ข) องค์ประกอบของเหลว ค) องค์ประกอบแก๊ส: ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที

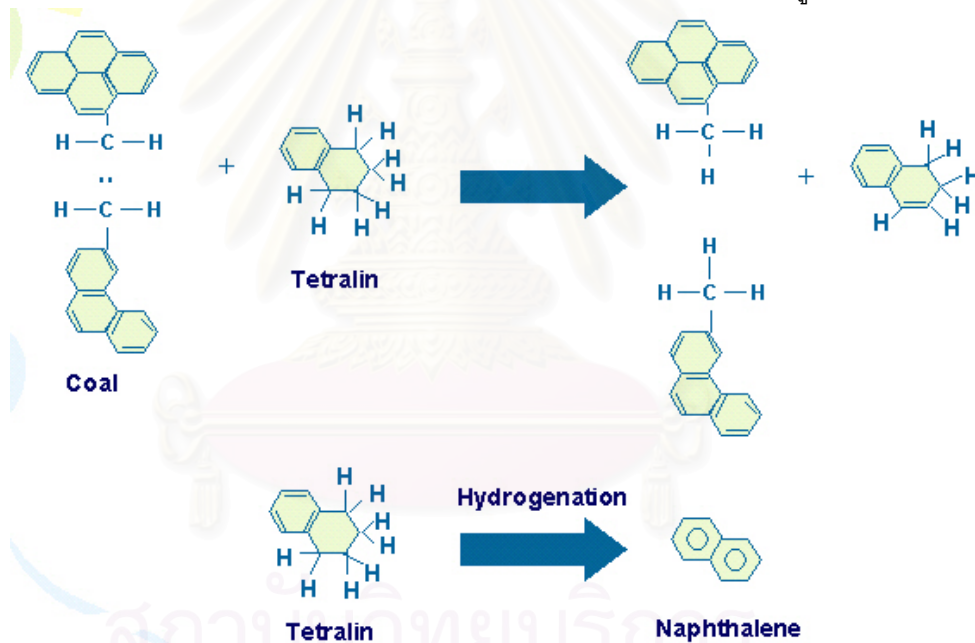


รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว: ก) สมบัติถ่านหินส่วนเหลือ ข) ร้อยละการขจัดกำมะถันและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนเหลือ: ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที

4.5 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน

การทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว ที่ภาวะอุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล จากตารางที่ 4.6 รูปที่ 4.9ก และ 4.9ข พบว่าในกรณีที่ไมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อไม่ใช้ตัวทำละลายให้ร้อยละผลได้ของเหลวต่ำคือ 21.2% แต่เมื่อใช้อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็น 53.8% และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเป็น 2 ทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากที่อัตราส่วนเท่ากับ 1 มีตัวให้ไฮโดรเจนที่เพียงพอสำหรับถ่านหินที่แตกตัวด้วยความร้อน

เมื่อพิจารณาถึงองค์ประกอบของเหลว พบว่าการใช้อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 2 ให้ปริมาณเคโรซีนมากที่สุดคือ 70.3% ดังแสดงในรูปที่ 4.9ค ทั้งนี้เนื่องจากการใช้ตัวทำละลายในปริมาณมาก ทำให้ตัวทำละลายสามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างของถ่านหินและถ่ายโอนไฮโดรเจนได้อย่างทั่วถึง ซึ่งการให้ไฮโดรเจนของเตตราลินแก่ถ่านหินแสดงดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 การให้ไฮโดรเจนของเตตราลินแก่ถ่านหิน (Whitehurst, 1980)

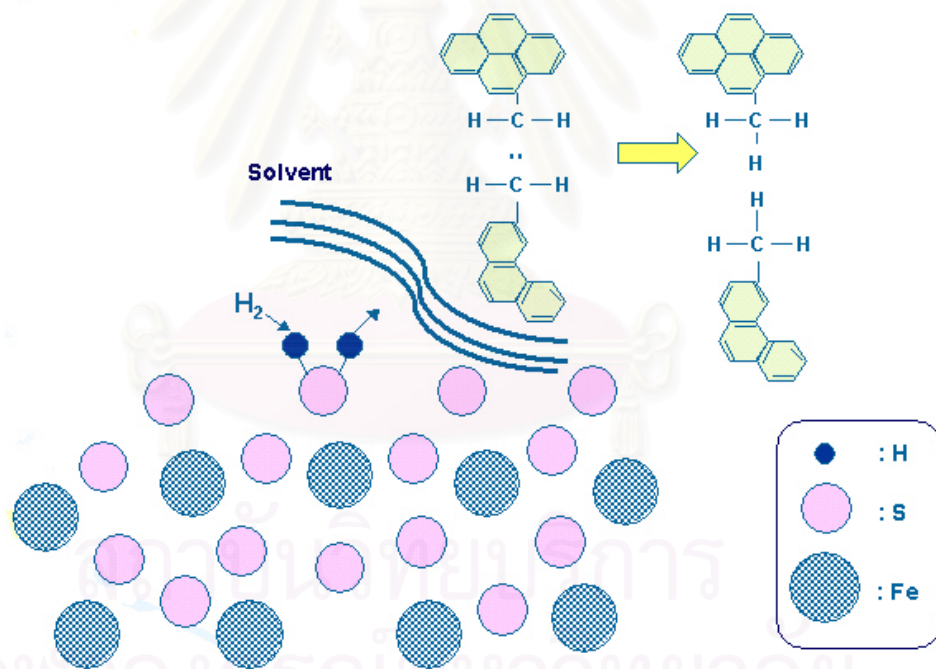
ถ่านหินเมื่ออยู่ในรูปอนุภาคอิสระจะรับไฮโดรเจนจากเตตราลินทำให้มีเสถียรภาพอยู่ในรูปของเหลว ส่วนเตตราลินเมื่อให้ไฮโดรเจนแก่ถ่านหินแล้วจะอยู่ในรูปของเนฟทาลีน

จากรูปที่ 4.9ก พบว่าองค์ประกอบของแก๊สมีการกระจายตัวค่อนข้างคงที่ เนื่องจากอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยามีผลต่อการกระจายตัวของแก๊สมากกว่า

ในกรณีที่ใช้ออร์บอน(III)ซัลไฟด์ 2% โดยน้ำหนักถ่านหินแห้งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากตารางที่ 4.6 พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 2 ร้อยละการเปลี่ยน

ถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวลดลงเล็กน้อย และเมื่อพิจารณาถึงปริมาณเคโรซีน การใช้อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 2 ให้ปริมาณเคโรซีนใกล้เคียงกับที่อัตราส่วนเท่ากับ 1 ดังนั้นอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 มีความเหมาะสมกับกระบวนการเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Priyanto (2000) ศึกษาถึงผลของปริมาณตัวทำละลายเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว พบว่าปริมาณตัวทำละลายที่เหมาะสมคือที่อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 ถ้าใช้ปริมาณตัวทำละลายน้อยหรือมากเกินไปทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวลดลง ทั้งนี้เนื่องจากไฮโดรเจนจากแหล่งต่างๆ มาเกาะบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอยู่ในรูปของ active hydrogen จากนั้นอนุมูลอิสระของถ่านหินมารับไฮโดรเจนไปทำให้เสถียรอยู่ในรูปของเหลว แต่การใช้ตัวทำละลายมากเกินไปทำให้พื้นที่การสัมผัสกันของตัวเร่งปฏิกิริยาและอนุมูลอิสระของถ่านหินลดลง ทำให้การถ่ายโอนไฮโดรเจนเกิดขึ้นน้อยลง จึงทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 การถ่ายโอนไฮโดรเจนจากตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน(III)ซัลไฟด์แก่ถ่านหิน

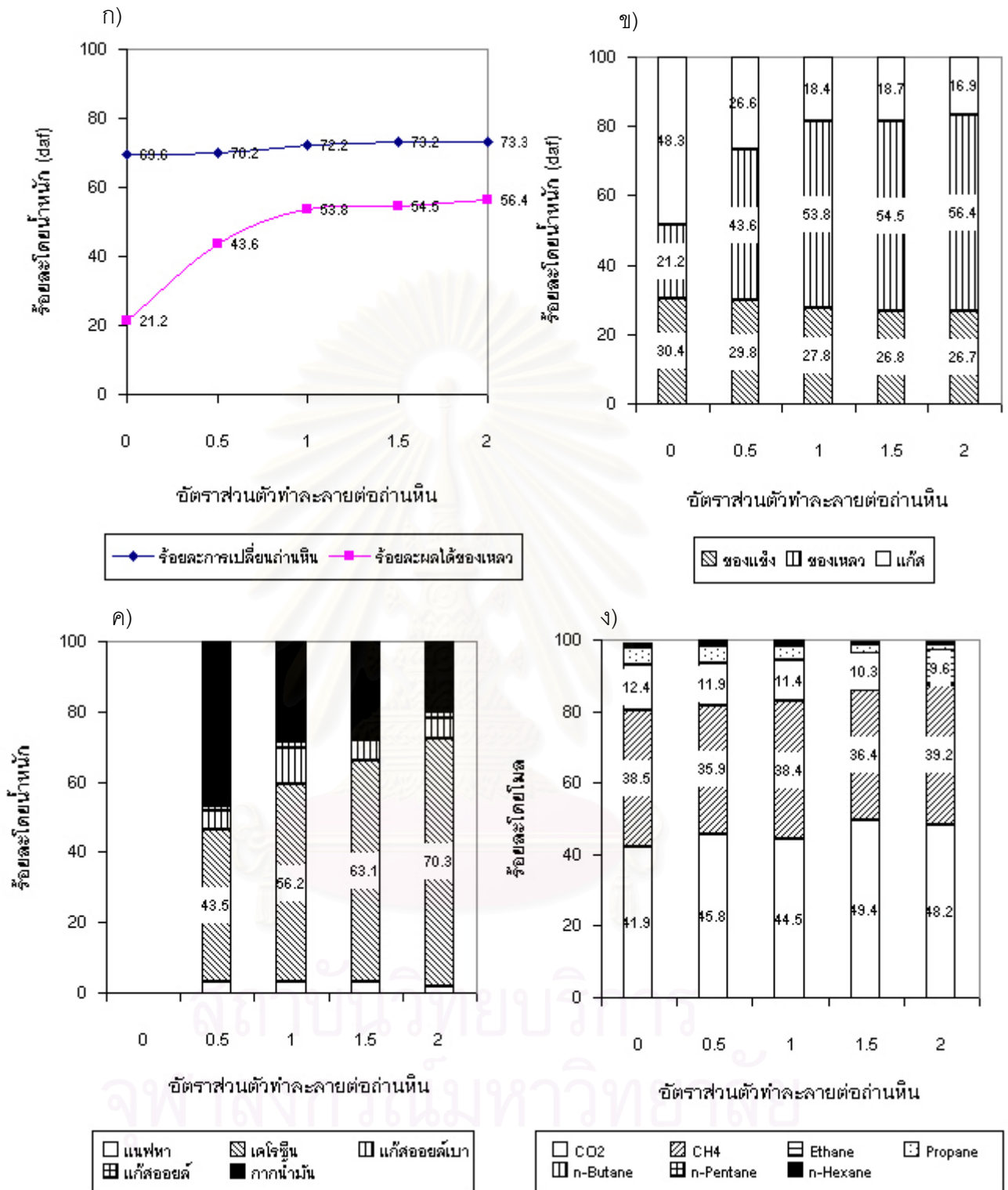
(Mochida, 2000 และ Priyanto, 2000)

ตารางที่ 4.6 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว

	อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน						
	0	0.5	1	1.5	2		
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่มี	ไม่มี	ไม่มี	Fe ₂ S ₃ ⁿ	ไม่มี	ไม่มี	Fe ₂ S ₃ ⁿ
การเปลี่ยนถ่านหิน (%)	69.6	70.2	72.2	70.1	73.2	73.3	67.5
องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ (%)							
แก๊ส	48.4	26.6	18.4	17.2	18.7	16.9	18.3
ของเหลว	21.2	43.6	53.8	52.9	54.5	56.4	49.2
ของแข็ง	30.4	29.8	27.8	29.9	26.8	26.7	32.5
องค์ประกอบของเหลว (%)							
แนฟทา	-	3.0	3.5	2.0	3.0	2	1.5
เคโรซีน	-	43.5	61.3	76.4	63.1	70.3	79.2
แก๊สออยล์เบา	-	5.4	12.6	9.6	5.8	6.0	7.5
แก๊สออยล์	-	1.2	3.2	1.9	0.9	1.6	2.6
กากน้ำมัน	-	46.9	19.4	10.1	27.2	20.1	9.2
องค์ประกอบแก๊ส (%)							
CO ₂	38.2	37.3	35.4	39.3	38.7	40.5	40.5
CH ₄	41.3	43.3	45.6	39.9	44.5	43.9	42.2
Ethane	13.4	13.9	13.9	13.3	12.6	11.9	12.6
Propane	5.2	3.9	4.2	5.3	3.5	3.3	3.3
n-Butane	1.3	1.1	0.8	1.3	0.6	0.4	0.6
n-Pentane	0.5	0.4	0.2	0.4	0.1	0.1	0.5
n-Hexane	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0	0.3

อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที

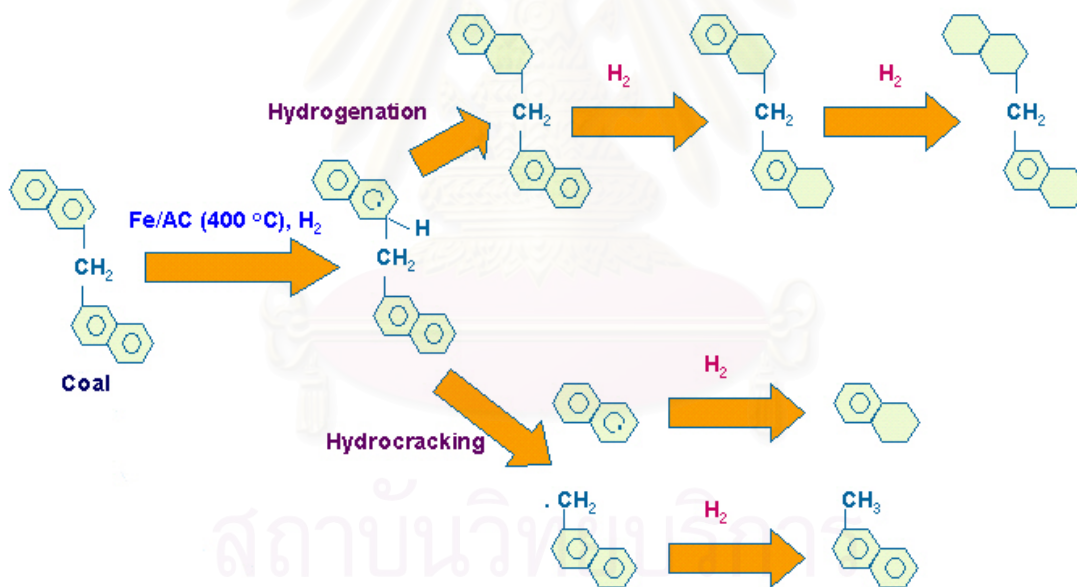
ⁿ ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้งบนถ่านหิน 15 กรัม



รูปที่ 4.9 ผลของอัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา: ก) ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว ข) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ ค) องค์ประกอบของเหลว ง) องค์ประกอบแก๊ส : อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที

4.6 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้ศึกษาถึงผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหิน ได้แก่ ไอร์ออน(III)ซัลไฟด์ (ปริมาณไอร์ออน(III)ซัลไฟด์ร้อยละ 1 และ 2 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง) ไอร์ออนนิกเกิล (ปริมาณเหล็กร้อยละ 2 และปริมาณนิกเกิลร้อยละ 1 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง) และ นิกเกิลโมลิบดีนัม (ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 1 และปริมาณโมลิบดีนัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง) ที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.7 รูปที่ 4.11ก และ 4.11ข พบว่าเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน(III)ซัลไฟด์และไอร์ออนนิกเกิลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินคงที่และร้อยละผลได้ของเหลวลดลงเล็กน้อย ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินคงที่แต่ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 53.8% เป็น 60.7% การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดทั้งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันและไฮโดรแครกกิงของโมเลกุลถ่านหิน ดังแสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 กลไกการแตกตัวโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์แบบไฮโดรจีเนชัน/

ไฮโดรแครกกิง (Wei, 1992)

เมื่อพิจารณาเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออนนิกเกิลและนิกเกิลโมลิบดีนัมในปริมาณการเติมเหล็กเท่ากับโมลิบดีนัม พบว่าการใช้ไอร์ออนนิกเกิลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สน้อยกว่าการใช้

นิกเกิลโมลิบดีนัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กมีความว่องไวต่อปฏิกิริยา dealkylation มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัม

จากรูปที่ 4.11ค เมื่อทำการเปรียบเทียบผลกับกรณีที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้มีการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเพิ่มขึ้น โดยที่การเติมไอร์ออน(III)ซัลไฟด์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้งให้ร้อยละผลได้ของเคโรซีนเพิ่มขึ้นมากที่สุดคือ จาก 61.3% เป็น 76.4% ร้อยละผลได้ของกากน้ำมันลดลงจาก 19.4% เป็น 10.1% ส่วนการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออนนิกเกิลและนิกเกิลโมลิบดีนัมให้ร้อยละผลได้เคโรซีนใกล้เคียงกันคือ 69.6% และ 68.9% ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากอิทธิพลการแตกตัวด้วยความร้อนในช่วงแรกของปฏิกิริยาส่งผลให้โมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่เกิดการแตกตัวเป็นไฮโดรคาร์บอนขนาดกลาง หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทในการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนกลาง ไปเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก เป็นเหตุผลให้เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้อัตราผลได้ของเคโรซีนสูงขึ้น

จากรูปที่ 4.11ง แสดงผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหินที่มีต่อองค์ประกอบแก๊ส พบว่าเมื่อทำการเปรียบเทียบผลกับกรณีที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้มีการกระจายตัวของสัดส่วนแก๊สไฮโดรคาร์บอนค่อนข้างคงที่

4.6.1 การใช้ไอร์ออน(III)ซัลไฟด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงผลของปริมาณไอร์ออน(III)ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว ที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 แสดงดังตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.12ก พบว่าการเติมไอร์ออน(III)ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ร้อยละ 2 ของน้ำหนักถ่านหินแห้งให้อัตราผลได้ของเหลวคือ 52.6% และเมื่อเพิ่มปริมาณไอร์ออน(III)ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์เป็นร้อยละ 4 ของน้ำหนักถ่านหินแห้ง อัตราผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็น 56.9%

ผลที่ได้จากการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Liu (1995) ศึกษาผลของการอิมเพรเกนตตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน(III)ซัลไฟด์ในกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณไอร์ออน(III)ซัลไฟด์จาก 0.42% เป็น 1.67% ทำให้อัตราการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นร้อยละ 17 และ 3 ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของของเหลว ดังแสดงในรูปที่ 4.12ข พบว่าการเพิ่มปริมาณไอร์ออน(III)ซัลไฟด์ให้ปริมาณเคโรซีนเพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณไอร์ออน(III)ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ร้อยละ 4 ของน้ำหนักถ่านหินแห้งให้เคโรซีน 81.1% และนอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ไอร์ออน(III)ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ในปริมาณมากขึ้นทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.12ค

4.6.2 การใช้ไอร้ออนนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงผลของปริมาณไอร้ออนนิกเกิลบนถ่านกัมมันต์ที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว ที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 แสดงดังตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.12ก พบว่าเมื่อเติมไอร้ออนนิกเกิลโดยมีปริมาณเหล็กร้อยละ 2 และนิกเกิลร้อยละ 1 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้งบนถ่านกัมมันต์ให้ร้อยละผลได้ของเหลว 53.9% และเมื่อเพิ่มปริมาณเหล็กบนถ่านกัมมันต์เป็นร้อยละ 4 ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็น 56.6% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการใช้ไอร้ออน(III)ซัลไฟด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและพบว่าการเติมนิกเกิลทำให้ปริมาณแก๊สลดลง

ผลที่ได้จากการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Priyanto (2000) ศึกษาผลของปริมาณตัวทำละลายที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร้ออน(III)ซัลไฟด์ให้อัตราส่วนแก๊สไฮโดรคาร์บอนต่อสัดส่วนน้ำมัน 0.19 ในกรณีใช้ไอร้ออนนิกเกิลให้อัตราส่วนแก๊สไฮโดรคาร์บอนต่อสัดส่วนน้ำมัน 0.14 แสดงว่าการเติมนิกเกิลสามารถลดการเกิดแก๊สได้

เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของเหลว ดังแสดงในตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.12ข พบว่าการเพิ่มปริมาณไอร้ออนนิกเกิลจากปริมาณเหล็ก 2% เป็น 4% ทำให้ปริมาณเคโรซีนเพิ่มขึ้นคือจาก 74.1% เป็น 78.9% ซึ่งปริมาณเคโรซีนที่ได้น้อยกว่าการใช้ไอร้ออน(III)ซัลไฟด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและนอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ไอร้ออนนิกเกิลบนถ่านกัมมันต์ในปริมาณมากขึ้นทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเทียบกับการใช้ไอร้ออน(III)ซัลไฟด์ พบว่าปริมาณแก๊สไฮโดรคาร์บอนลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.12ค

4.6.3 การใช้นิกเกิลโมลิบดีนัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงผลของปริมาณนิกเกิลโมลิบดีนัมบนถ่านกัมมันต์ที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว ที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 แสดงดังตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.12ก พบว่าเมื่อเติมนิกเกิลบนถ่านกัมมันต์ร้อยละ 1 และโมลิบดีนัมบนถ่านกัมมันต์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง ให้ร้อยละผลได้ของเหลว 59.3% และเมื่อเพิ่มปริมาณโมลิบดีนัมบนถ่านกัมมันต์เป็นร้อยละ 4 ของน้ำหนักถ่านหินแห้ง ให้ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็น 64.6% ซึ่งร้อยละผลได้ของเหลวนี้มีปริมาณมากกว่าการใช้ไอร้ออน(III)ซัลไฟด์และไอร้ออนนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลที่ได้จากการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Sakanishi (1997) ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว พบว่าการใช้ไอร้ออนนิกเกิล

(ปริมาณเหล็กร้อยละ 10 และปริมาณนิกเกิลร้อยละ 2 โดยน้ำหนักถ่านหิน) ให้ร้อยละผลได้ของเหลวคือ 57.9% ส่วนการใช้นิกเกิลโมลิบดีนัม (ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 2 และปริมาณโมลิบดีนัมร้อยละ 10 โดยน้ำหนักถ่านหิน) ให้ร้อยละผลได้ของเหลว 67.9%

เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของเหลว ดังแสดงในตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.12 พบว่าการเพิ่มปริมาณนิกเกิลโมลิบดีนัมจะให้ปริมาณเคโรซีนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยที่ปริมาณโมลิบดีนัมร้อยละ 4 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้งให้เคโรซีน 72.8% ซึ่งเคโรซีนที่ได้นั้นมีปริมาณน้อยกว่าการใช้ไอร้ออน(III)ซัลไฟด์และไอร้ออนนิกเกิล นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้นิกเกิลโมลิบดีนัมบนถ่านกัมมันต์ในปริมาณมากขึ้นทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรคาร์บอนค่อนข้างคงที่ และให้ปริมาณน้อยกว่าการใช้ไอร้ออน(III)ซัลไฟด์และไอร้ออนนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.12

เมื่อเปรียบเทียบการอิมเพร็กเนตตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหินและบนถ่านกัมมันต์พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดในปริมาณเท่ากัน ให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวใกล้เคียงกันดังแสดงในตารางที่ 4.7



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

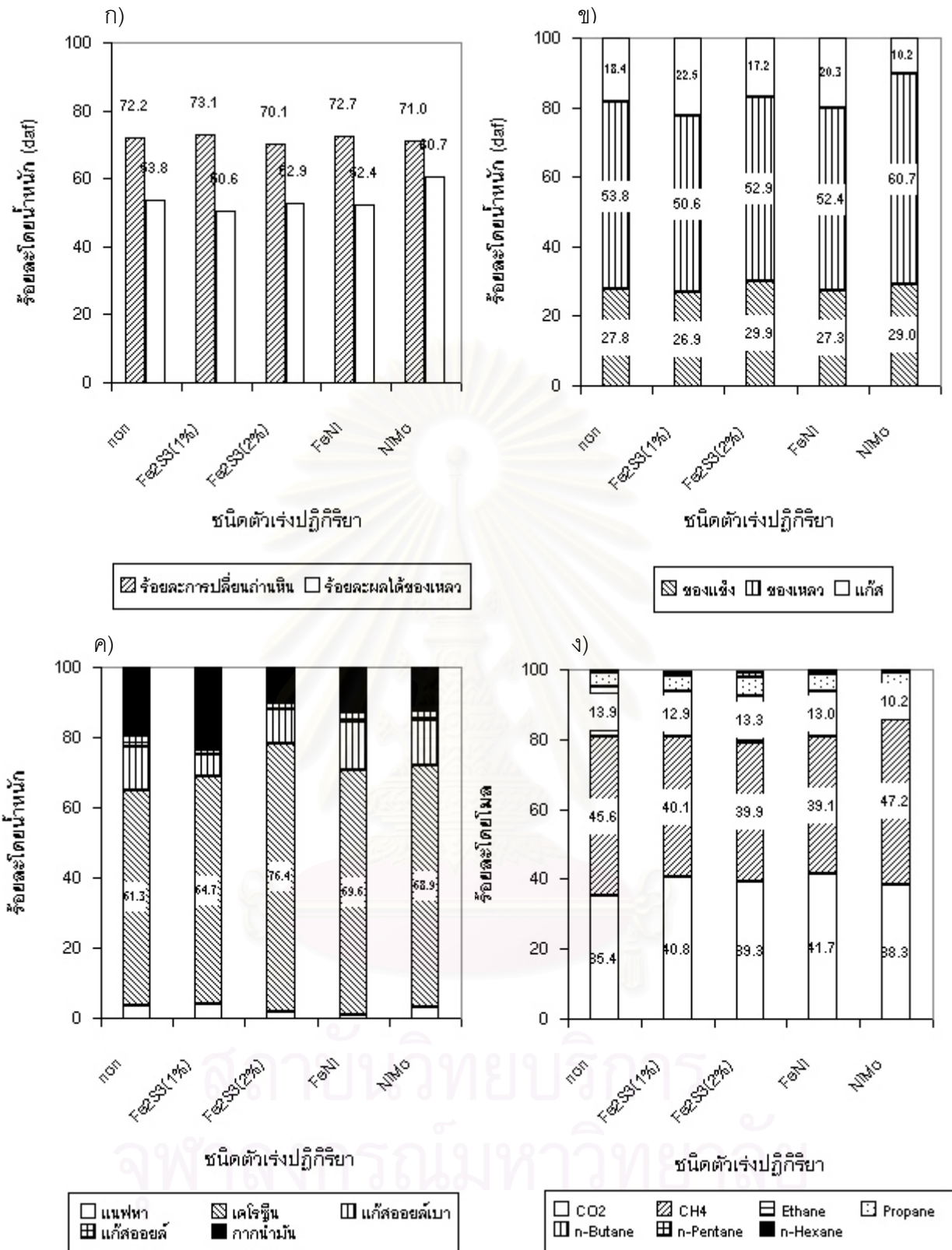
ตารางที่ 4.7 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว

	ไม่มี	ถ่านหิน		ถ่านกัมมันต์			ถ่านหิน				ถ่านกัมมันต์			
		Fe ₂ S ₃	Fe ₂ S ₃	Fe ₂ S ₃	Fe ₂ S ₃	Fe ₂ S ₃	Fe/Ni	Fe/Ni	Fe/Ni	Fe/Ni	Ni/Mo	Ni/Mo	Ni/Mo	Ni/Mo
		1 ^a	2 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	2 / 1 ^a	2/1 ^a	3/1 ^a	4/1 ^a	1 / 2 ^a	1/2 ^a	1/3 ^a	1/4 ^a
การเปลี่ยนถ่านหิน (%)	72.2	73.1	70.1	72.5	74.3	75.9	72.7	71.6	70.0	71.6	71.0	71.0	71.0	69.6
องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ (%)														
แก๊ส	18.4	22.5	17.2	19.9	19.2	19.0	20.3	17.7	15.3	15.0	10.2	11.7	8.8	5.0
ของเหลว	53.8	50.6	52.9	52.6	55.1	56.9	52.4	53.9	54.7	56.6	60.7	59.3	62.2	64.6
ของแข็ง	27.8	26.9	29.9	27.5	25.7	24.1	27.3	28.4	30.0	28.4	29.0	29.0	29.0	30.4
องค์ประกอบของเหลว (%)														
แนฟทา	3.5	4.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	1.0	2.0
เคโรซีน	61.3	64.7	76.4	76.4	79.3	81.1	69.6	74.1	76.2	78.9	68.9	69.2	70.5	72.8
แก๊สออยล์เบา	12.6	6.4	9.6	10.6	9.5	9.1	13.9	14.3	13.9	12.1	13.1	14.5	15.1	14.9
แก๊สออยล์	3.2	1.3	1.9	1.9	2.0	2.2	2.5	2.5	2.6	2.6	2.5	2.4	2.3	2.4
กากน้ำมัน	19.4	23.6	10.1	10.1	8.2	6.6	13.0	8.1	6.3	5.4	12.5	12.9	11.1	7.9
องค์ประกอบแก๊ส (%)														
CO ₂	35.4	40.8	39.3	39.9	36.2	35.1	41.7	43.2	42.6	41.1	49.3	46.1	45.3	45.3
CH ₄	45.6	40.1	39.9	39.3	41.5	42.3	39.1	39.1	40.1	40.9	36.3	36.3	37.2	36.8
Ethane	13.9	12.9	13.3	13.3	10.7	11.3	13.0	12.7	10.2	12.0	10.2	12.2	11.6	12.7
Propane	4.2	4.3	5.3	6.5	10.3	9.9	4.8	3.6	6.5	6.5	3.4	4.2	4.1	4.4
n-Butane	0.8	1.0	1.3	0.6	0.7	0.9	1.1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7
n-Pentane	0.2	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.2	0.4	0.9	0.3	0.2	0.7	1.2	0.2
n-Hexane	0.0	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.3	1.3	0.7	0.1	0.0	0.0	0.0

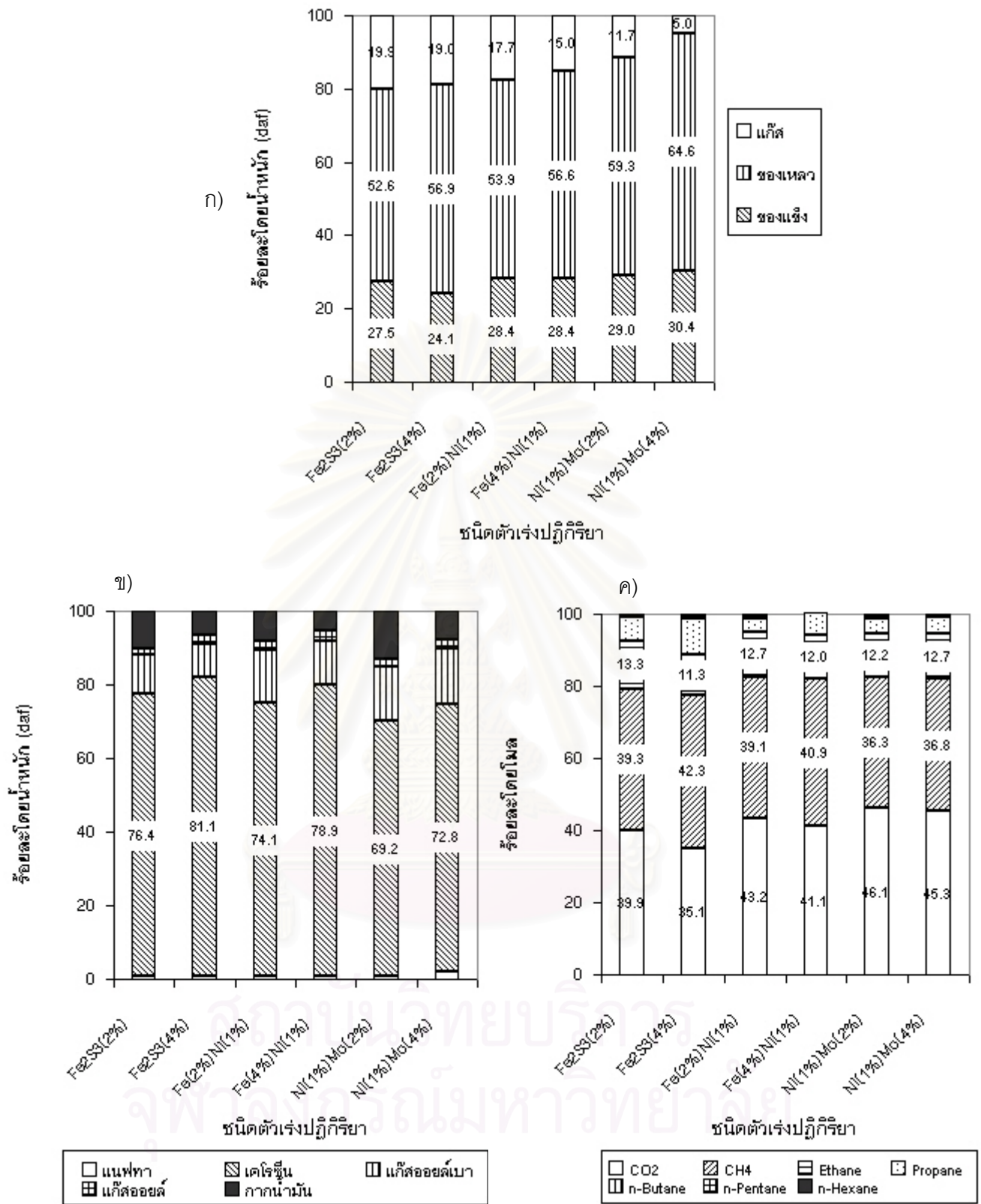
อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที

^a ร้อยละการเติมโลหะโดยน้ำหนักถ่านหินแห้งบนถ่านหิน 15 กรัม

^b ร้อยละการเติมโลหะโดยน้ำหนักถ่านหินแห้งบนถ่านกัมมันต์ 1 กรัม



รูปที่ 4.11 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหินที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว: ก) ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว ข) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ ค) องค์ประกอบของของเหลว ง) องค์ประกอบแก๊ส: อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที



รูปที่ 4.12 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์ที่มีต่อกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว: ก) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ ข) องค์ประกอบของของเหลว ค) องค์ประกอบแก๊ส: อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที

4.7 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว

จากผลของตัวแปรกระบวนการที่มีต่อการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว ได้เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวที่ได้ของงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้แสดงดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยอื่น ๆ กับงานวิจัยนี้

ผู้วิจัย	ชนิดถ่านหิน	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	ตัวทำละลาย	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ร้อยละการ เปลี่ยนถ่านหิน	ร้อยละผลได้ ของเหลว
Shishido และคณะ ^๑	ซับบิทูมินัส	380	20	Toluene/tetralin	None	64	59
				Toluene/ethanol	None	58	54
Priyanto และคณะ ^๑	ซับบิทูมินัส	360, 450	15	Tetralin	NiMo	NA	73
					FeNi	NA	68
Hu และคณะ ^๑	ซับบิทูมินัส	440	6	Cyclohexane/tetralin	Fe ₂ S ₃	63	54
Sakanishi และคณะ ^๑	ซับบิทูมินัส	450	11	Tetralin	FeNi	NA	70
					FeMo	NA	68
สฤชดี แสงอ่อน และคณะ ^๑	ซับบิทูมินัส	490	12	Toluene/tetralin	None	63	33
				Toluene/ethanol	None	38	26
สุอามา รัตนวราหะ และคณะ ^๑	ซับบิทูมินัส ลิกไนต์	450	10	Toluene/tetralin	Zn(Cl) ₂	89	37
					Mo(CO) ₆	56	42
ศิริน เมธาคูปต์ และคณะ ^๑	ลิกไนต์	410	12	Toluene/tetralin	None	72	54
					NiMo	71	61

^๑ เครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ

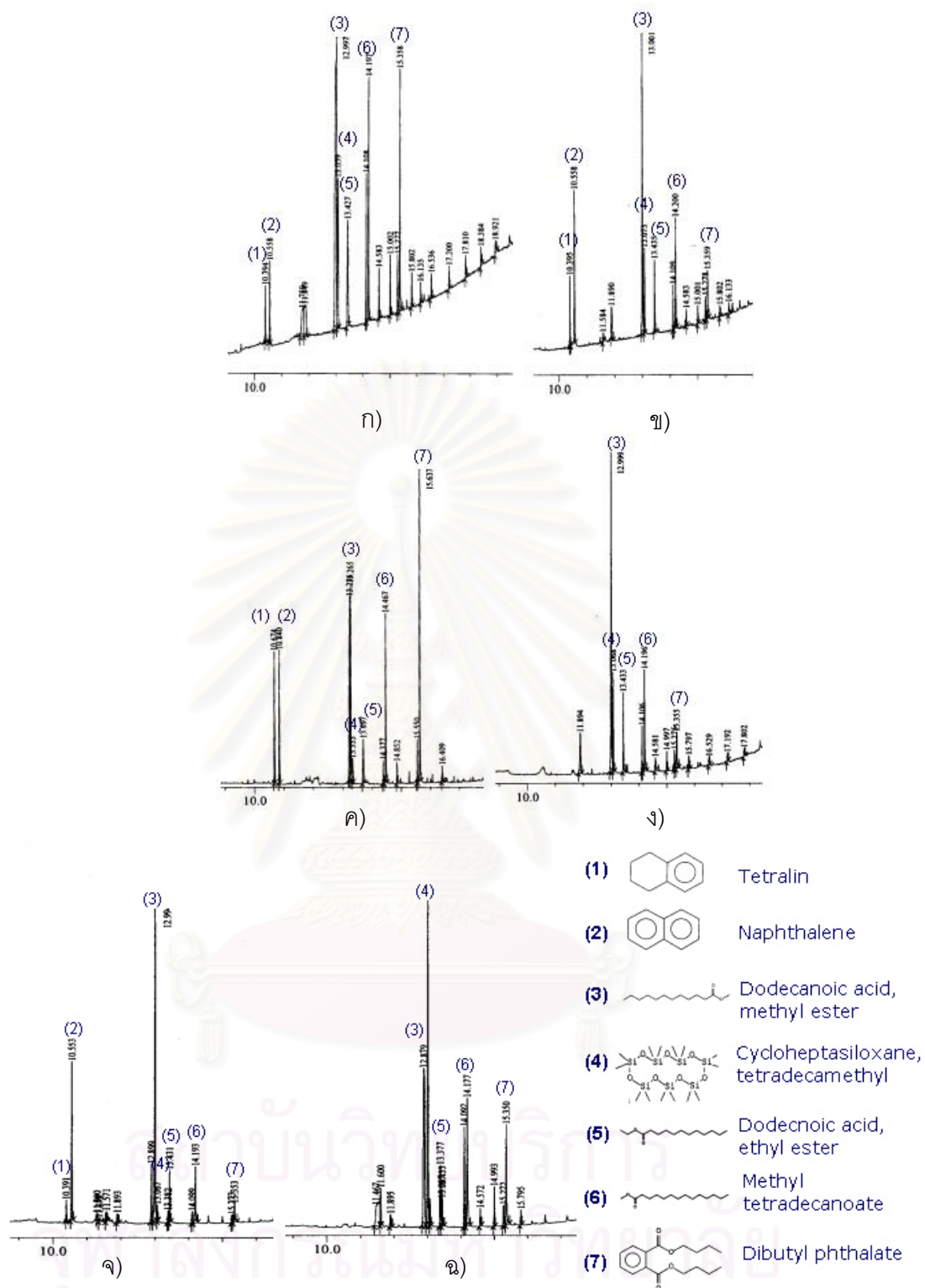
^๑ เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

4.8 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย GC/MS

ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิ 370 – 450 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที นำมาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง GC/MS แสดงดังรูปที่ 4.13ก ถึงรูปที่ 4.13ค พบว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้เหมือนกัน คือ Tetralin ($C_{10}H_{12}$), Naphthalene ($C_{10}H_8$), Cycloheptasiloxane dodecamethyl- ($C_{12}H_{36}O_6Si_6$), Dodecanoic acid methyl ester ($C_{12}H_{26}O_2$), Cycloheptasiloxane tetradecamethyl- ($C_{14}H_{42}O_7Si_7$), Dodecanoic acid ethyl ester ($C_{14}H_{28}O_2$), Methyl tetradecanoate ($C_{15}H_{30}O_2$) และ Dibutyl phthalate ($C_{16}H_{22}O_4$)

จากรูปที่ 4.13ง แสดงองค์ประกอบของน้ำมันดิบ เมื่อนำน้ำมันที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองที่ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.13ค มาเปรียบเทียบ พบว่ามีองค์ประกอบหลักเหมือนกัน แสดงว่าน้ำมันที่สังเคราะห์ได้นั้นมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับน้ำมันดิบ

เมื่อนำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแปรรูปที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที มาแยกเฉพาะเคโรซีนโดยการระเหยและนำมาวิเคราะห์ดังแสดงในรูปที่ 4.13จ พบว่ามีองค์ประกอบหลักเหมือนกันกับผลิตภัณฑ์เหลวที่สังเคราะห์ได้ ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวนี้ได้ผลิตภัณฑ์หลักคือเคโรซีน ดังนั้นองค์ประกอบที่วิเคราะห์ได้จึงเป็นองค์ประกอบในเคโรซีนนั่นเอง และเมื่อเทียบกับเคโรซีนที่นำมาจากห้องปฏิบัติการเชื้อเพลิง ดังแสดงในรูปที่ 4.13ข พบว่ามีองค์ประกอบหลักเหมือนกันแต่ปริมาณแตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.9



รูปที่ 4.13 GC/MS โครมาโตแกรมขององค์ประกอบต่างๆของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว: ก) 370 องศาเซลเซียส ข) 450 องศาเซลเซียส ค) 410 องศาเซลเซียส ง) น้ำมันดิบ จ) เคโรซีนที่สังเคราะห์ได้ ฉ) เคโรซีนจากห้องปฏิบัติการเชื้อเพลิง: ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที

ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วย GC/MS

	Area (%)							
	Tetralin	Naphthalene	Cycloheptasiloxane, dodecamethyl-	Dodecanoic acid, methyl ester	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	Dodecanoic acid, ethyl ester	Methyl tetradecanoate	Dibutyl phthalate
	(C ₁₀ H ₁₂)	(C ₁₀ H ₈)	(C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆)	(C ₁₃ H ₂₆ O ₂)	(C ₁₄ H ₄₂ O ₇ Si ₇)	(C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	(C ₁₅ H ₃₀ O ₂)	(C ₁₆ H ₂₂ O ₄)
MWt.	132	128	444	214	518	228	242	278
BP	207 °C	218 °C	-	> 204 °C	-	272-273 °C	295 °C	340 °C
Run 370 °C	2.2	3.0	12.2	40.1	12.8	8.4	11.5	9.8
Run 410 °C	8.1	8.8	0.0	41.3	2.8	5.0	11.3	22.6
Run 450 °C	7.2	15.4	7.3	35.9	9.6	7.1	11.5	5.9
Run crude oil	0.0	0.0	10.3	43.1	12.8	9.7	16.8	7.2
Run Kerosene	2.0	18.6	3.8	53.3	1.8	8.2	8.5	3.7
Run Kerosene (lab)	0.0	0.0	11.0	28.7	30.9	9.0	11.9	8.4

ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหิน 1 เวลาของปฏิกิริยา 30 นาที

4.9 มูลค่าของผลิตภัณฑ์เหลว

องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวคือ

1. แนฟทา มักใช้ในการผลิตน้ำมันเบนซิน
2. เคโรซีน มักใช้เป็นน้ำมันก๊าดที่ให้แสงสว่าง ถ้าจุดเกิดควันไม่ต่ำเกินไป แต่ถ้าน้ำมันก๊าดมีคุณภาพดีและมีจุดเยือกแข็งต่ำมักนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงอากาศยานไอพ่นได้ ซึ่งขึ้นกับสมบัติอื่นๆด้วย
3. แก๊สฮอยล์ และแก๊สฮอยล์เบา สามารถนำไปผลิตเป็นน้ำมันเครื่องยนต์ดีเซล
4. กากน้ำมัน นำไปใช้ประโยชน์ได้หลายอย่างแล้วแต่สมบัติของมัน เช่น นำมาใช้เป็นน้ำมันเตา ผลิตเป็นยางมะตอย ผลิตเป็นน้ำมันเครื่อง หรือนำมาเป็นสารป้อนมูลค่าของผลิตภัณฑ์แสดงดังตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 ราคาน้ำมันชนิดต่างๆ ณ วันที่ 5 มกราคม 2547

ชนิดน้ำมัน	บาท/ลิตร
แนฟทา	12.55
น้ำมันก๊าดแสงสว่าง	15.65
น้ำมันก๊าดทำละลาย	15.03
น้ำมันก๊าดเชื้อเพลิง	14.39
ดีเซลหมุนเร็ว	13.31
ดีเซลหมุนช้า	11.84
เตาไฮเบา 600 (แยกไข)	10.72
เตาไฮเบา 600 LD	10.63
เตาชนิดที่ 5 (600) HD	8.09
เตาชนิดที่ 5 (1500)	7.82
เตาชนิดที่ 5 (2500)	7.55

กรมพลังงานทหาร

จากตารางที่ 4.10 พบว่าน้ำมันก๊าดมีราคาสูงสุด และเมื่อพิจารณาภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการที่ทำให้ได้มูลค่าผลิตภัณฑ์สูงสุด ได้แก่ ภาวะการทดลองที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอโรออน(III)ซัลไฟด์ร้อยละ 4 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้งบนถ่านกัมมันต์ เนื่องจากให้ผลิตภัณฑ์เหลว 56.9% และให้ปริมาณเคโรซีนสูงสุด คือ 81.1% จึงทำให้มูลค่าของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่า

สูงสุด ถึงแม้ว่าการใช้ निकเกิลโมลิบดีนัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละผลิตภัณฑ์เหลวสูงสุด แต่เนื่องจากโมลิบดีนัมมีราคาแพงจึงไม่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษากระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน/เตตระลิน ในช่วงอุณหภูมิ 370 – 490 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 6 – 12 เมกะพาสคัล อัตราส่วนตัวทำละลายตั้งแต่ 0 – 2 เป็นเวลา 30 นาที โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกซิด (III) ซัลไฟด์ ไฮดรอกซิดนิกเกิล และนิกเกิลโมลิบดีนัม พบว่า

1. การล้างถ่านหินด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตรนั้น เมื่อนำมาทำการแปรรูปเป็นของเหลว ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น
2. สารละลายที่เหมาะสมในการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวคือสารละลายไฮโดรคาร์บอน/เตตระลินร้อยละ 30 โดยปริมาตร
3. การเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นมีผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่สัดส่วนการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊สค่อนข้างคงที่
4. การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มขึ้น ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวน้อยลง แต่สัดส่วนการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดดีขึ้น และปริมาณแก๊สไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น
5. อัตราส่วนตัวทำละลายต่อถ่านหินที่เหมาะสมกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 2 ส่วนกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 1
6. การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ไฮดรอกซิด (III) ซัลไฟด์ (ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 1 และ 2 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง) ไฮดรอกซิดนิกเกิล (ปริมาณเหล็กร้อยละ 2 และปริมาณนิกเกิลร้อยละ 1 โดยน้ำหนักถ่านหินแห้ง) และนิกเกิลโมลิบดีนัม (ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 1 และปริมาณโมลิบดีนัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนักถ่านหิน) พบว่าไฮดรอกซิด (III) ซัลไฟด์ช่วยปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลวได้ดีที่สุด ส่วนนิกเกิลโมลิบดีนัมมีผลทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นสูงที่สุด
7. ผลิตภัณฑ์เหลวที่สังเคราะห์ได้มีองค์ประกอบใกล้เคียงกับน้ำมันดิบ
8. องค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์เหลวที่สังเคราะห์ได้คือ Tetralin, Naphthalene, Cycloheptasiloxane dodecamethyl-, Dodecanoic acid methyl ester,

Cycloheptasiloxane tetradecamethyl-, Dodecanoic acid ethyl ester, Methyl tetradecanoate และ Dibutyl phthalate.

9. ถ่านหินส่วนเหลือมีค่าความร้อนสูงขึ้น และมีกำมะถันรวมลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาหลากหลายวิธี
2. ศึกษาการเตรียมถ่านหินก่อนการทดลอง เช่นการขจัด mineral matter เพื่อลดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดลอง ศึกษาการบวมตัวของถ่านหิน และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลากหลายชนิดขึ้น
3. วิเคราะห์ถ่านหินที่เหลือเทียบกับถ่านกัมมันต์เพื่อนำไปใช้ประโยชน์
4. ศึกษาความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์และเชิงพาณิชย์ สำหรับการผลิตเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์ รวมทั้งศึกษาการนำมาใช้ได้จริง และการขยายขนาดให้ใหญ่ขึ้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

กัญญา บุญยเกียรติ. เชื้อเพลิงและการเผาไหม้. 2542 : 2-21 – 2-24.

ปราโมทย์ ไชยเวช และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.

วราวุฒิ ประชาสิริสกุล. การผลิตถ่านกัมมันต์จากกะลาปาล์มน้ำมันโดยการกระตุ้นด้วยพลังงานไมโครเวฟ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2541

วิทยา เรื่องพรพิสุทธิ. คะตะไลซิสแบบเฮเทอโรโรจีเนียส หลักทฤษฎี & การประยุกต์. กรุงเทพมหานคร : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534

สฤชดี แสงอ่อน. การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

ภาษาอังกฤษ

ASTM Standard, D90-92. Standard Test Method for Petroleum Products : Part 2 Flash and Fire points by Cleveland open cup : American Society for Testing and Materials. U.S.A., 1992

ASTM Standard, D97. Standard Test Method for pour point of Petroleum Products : American Society for Testing and Materials. U.S.A., 1995

ASTM Standard, D189-01. Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products : American Society for Testing and Materials. U.S.A., 2001.

ASTM Standard, D227. Standard Test Method for Kinematics viscosity and viscosity index of Petroleum Products : American Society for Testing and Materials. U.S.A., 1998.

ASTM Standard, D388. Coal by rank : American Society for Testing and Materials. U.S.A., 1989.

ASTM Standard, D482-95. Standard Test Method for Ash from Petroleum Products : American Society for Testing and Materials. U.S.A., 1995.

ASTM Standard, D1298. Standard Test Method for °API Gravity of Petroleum Products : American Society for Testing and Materials. U.S.A., 1998.

ASTM Standard, D2015. Gross Calorific Values of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter : American Standard Society for Testing and Materials. U.S.A., 1989.

ASTM Standard, D2887-93. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. U.S.A., 1993.

ASTM Standard, D3173. Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing and Materials. U.S.A., 1989.

ASTM Standard, D3174. Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing and Materials. U.S.A., 1989.

ASTM Standard, D3175. Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing and Materials. U.S.A., 1989.

ASTM Standard, D3177. Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing and Materials. U.S.A., 1989.

Alvin B. S. and Theodore A. K. Catalyst Manufacture. 2 nd ed. New York : Marcell Dekker, 1995.

Charless N. S. Chemical Engineering Seriwis Heterogenous Catalyst in practice. New York: Mc Graw-Hill, 1996)

Hu H., Bai J., Zhu H., Wang Y., Guo S. and Chen G., Catalytic Liquefaction of Coal with Highly Dispersed Fe₂S₃ Impregnated in-situ. Energy & Fuels 15(2001): 830 - 834.

- Julius Schorzer and A.J. Gruia. Hydrocracking Science and technology. New York : Marcell Dekker, 1996.
- Liu Z., Yang J., Zondlo J. W., Stiller A. H. and Dadyburjor D. B. In situ impregnated iron-based catalysts for direct coal liquefaction. Fuel 75(1996) : 51-57
- Manjula M. Ibraliun and temperature on free radical. Fuel Processing Technology. Vol. 49, 1996 : 197-205
- McHugh M.A. and Krukoni V.J. Supercritical Fluid Extraction. 2nd ed. U.S.A. : Butterworth-Heinemann, 1994.
- Mochida I., Eithehurst D. D. and Sakanishi K. Science of Carbon Materials. Secretariado de Publicaciones, 2000: 637-668.
- Montgomery D.C. Design and Analysis of Experiments. 5th ed. New York : John Wiley & Sons, 2001.
- Perry Nowacki. Coal liquefaction process. New York : 1979
- Prinyanto U., Sakanishi K. and Mochida I., Optimized solvent Amount in the liquefaction of Adaro Coal with Binary Sulfide Catalyst Supported on Carbon Nanoparticles. Energy & Fuels 14(2000) : 801 – 805
- Probstein R.F. and Hicks R.E. Synthetic Fuels. Singapore : McGraw-Hill Book, 1982.
- Saha B.C., Wodward J. Fuel and Chemicals from Biomass. Acs. Symposium series 666. (1997) : 172 – 208
- Sakanishi K., Taniguchi H., Hasuo H. and Mochida I. Iron-Based Catalysts Supported on Carbon Nanoparticles of Hollow Structure for coal Liquefaction. Ind. Eng. Chem. Res. 36(1997) : 306-309
- Speight J.G., The Chemistry and Technology of Coal. 2nd ed., Revised and Expanded, New York : Merceel Dekker, 1994.

Speight J.G., The Chemistry and Technology of Petroleum. 3rd ed., Revised and Expanded, New York : Marcel Dekker, 1998.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการการคำนวณ

1. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน (daf)} = 100 [(W_{\text{daf}} - W_{\text{R}}) / W_{\text{daf}}]$$

3. การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลว

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว (daf)} = 100 [W_{\text{Liq}} / W_{\text{daf}}]$$

4. การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง (daf)} = 100 [W_{\text{R}} / W_{\text{daf}}]$$

5. การคำนวณร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์ (daf)} = 100 - \text{ร้อยละผลได้ของเหลว} - \text{ร้อยละผลได้ของแข็ง}$$

โดย

$$W_{\text{daf}} = \text{น้ำหนักถ่านหินที่ปราศจากความชื้นและเถ้า}$$

$$W_{\text{Liq}} = \text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของเหลว}$$

$$W_{\text{R}} = \text{น้ำหนักกากที่ปราศจากความชื้นและเถ้า}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะของการทดลอง : อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส

ความดัน 12 เมกะพาสคัล

อัตราส่วนของตัวทำละลายต่อถ่านหินเท่ากับ 1

การคำนวณ

$$\text{น้ำหนักถ่านหิน (Dry basis)} = 15.00 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักถ่านหิน (Dry and ash free basis)} = 13.46 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักผลได้ของเหลว} = 7.11 \text{ กรัม}$$

$$\text{น้ำหนักกากของแข็ง (Dry basis)} = 4.56 \text{ กรัม}$$

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน} = [100 \times (13.46 - 4.56)] / 13.46 = 66.12\%$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว} = 100 \times [7.11 / 13.46] = 52.82\%$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} = 100 \times [4.56 / 13.46] = 33.88\%$$

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊ส} = 100 - 52.82 - 33.88 = 13.30\%$$



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์สมบัติถ่านหิน

1. การวิเคราะห์ถ่านหินแบบประมาณ (Proximate Analysis : ASTM D 3173-D 3175)

1.1 ปริมาณความชื้นในตัวอย่างถ่านหิน (Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke : ASTM D 3173)

หลักการ

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส เพื่อให้ไอน้ำระเหยจากถ่านหิน ค่าความชื้นคำนวณได้จากน้ำหนักของถ่านหินที่หายไป

เครื่องมือ

1. ตู้อบ
2. ถ้วยกระเบื้อง (Porcelain Crucible) พร้อมฝาปิด
3. เดซิกเคเตอร์ (Desiccator)

วิธีการทดลอง

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

การคำนวณ

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

เมื่อ M = ร้อยละของปริมาณความชื้น

W_1 = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

W_2 = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

1.2 ปริมาณเถ้าในตัวอย่างถ่านหิน (Standard Test Method for Ash in the Analysis

Sample of Coal and Coke from Coal : ASTM D 3174)

หลักการ

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ ร้อยละปริมาณเถ้าคำนวณจากน้ำหนักที่เหลืออยู่หลังจากเผา

เครื่องมือ

1. เตาเผา
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝา
3. เดซิกเคเตอร์

วิธีการทดลอง

1. ปิดฝา และเผาถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดซิกเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก และบันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน (หรืออาจใช้ตัวอย่างถ่านหินที่ผ่านการอบหาความชื้นแล้ว)
3. นำถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างถ่านหินพร้อมฝา เข้าเตาเผาที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องปิดฝา ค่อย ๆ ให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ทำให้อุณหภูมิของเตาเผาถึง 400-500 องศาเซลเซียส ภายใน 1 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิถึง 750 องศาเซลเซียส เผาถ่านหินจนกระทั่งน้ำหนักคงที่
4. นำถ้วยกระเบื้องและฝาออกจากเตาเผา ทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิกเคเตอร์

การคำนวณ

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

เมื่อ

A	=	ร้อยละของเถ้า
W_3	=	น้ำหนักของครุชีเปิดพร้อมฝาและเถ้า (กรัม)
W_4	=	น้ำหนักของครุชีเปิดพร้อมฝา (กรัม)
W	=	น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

1.3 ปริมาณสารระเหยในตัวอย่างถ่านหิน (Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke : ASTM D 3175)

หลักการ

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร ให้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อ (Tubular Furnace) ปริมาณสารระเหยคำนวณได้จากน้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินที่หายไป เครื่องมือ

1. เตาเผาแบบท่อ
2. ครุชีเบลทำจากนิเกิลพร้อมฝา
3. เดสติกเคเตอร์

วิธีการทดลอง

1. เเผาครุชีเบลพร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
2. นำออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดสติกเคเตอร์ จนถึงอุณหภูมิห้อง ซึ่งน้ำหนักของครุชีเบลพร้อมฝา บันทึกผล
3. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยนิเกิลที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาให้สนิทบันทึกน้ำหนักตัวอย่าง
4. นำถ้วยนิเกิลพร้อมตัวอย่างถ่านหินเผาในเตาเผาแบบท่อ ให้ความร้อนแก่ถ่านหินที่บริเวณด้านบนของเตาเผาแบบท่อนาน 3 นาที และบริเวณกลางเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส อีก 7 นาที ตามลำดับ
5. นำถ้วยนิเกิลออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดสติกเคเตอร์ ซึ่งน้ำหนักของถ้วยนิเกิลพร้อมฝาและถ่านหินที่เหลือ บันทึกผล

การคำนวณ

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

เมื่อ	V	=	ร้อยละของสารระเหย
	M	=	ร้อยละของความชื้น
	W ₅	=	น้ำหนักของครุชีเบลพร้อมฝาและน้ำหนักของถ่านหินก่อนเผา (กรัม)
	W ₆	=	น้ำหนักของครุชีเบลพร้อมฝาและน้ำหนักของถ่านหินหลังเผา (กรัม)
	W	=	น้ำหนักตัวอย่างถ่านหินเริ่มต้น (กรัม)

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัวในตัวอย่างถ่านหิน

การคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = \text{ร้อยละความชื้น} - \text{ร้อยละเถ้า} - \text{ร้อยละสารระเหย}$$

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

หลักการ

เผาตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจน ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ภายในบอมบ์จะถ่ายเทให้กับน้ำที่อยู่รอบ ๆ ค่าความร้อนคำนวณได้จากผลคูณของความแตกต่างของอุณหภูมิ (ก่อนและหลังจุดระเบิด) กับค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ ซึ่งหาได้จากการเผากรดเบนโซอิก (Benzoic acid) ภายใต้ภาวะเดียวกัน

เครื่องมือ

1. Oxygen Bomb Calorimeter

สารเคมี

1. น้ำกลั่น
2. กรดเบนโซอิก (C_6H_5COOH) ควรได้รับมาตรฐานของ National Institute of Standard and Technology
3. เมทิลออเรนจ์ (Methyl Orange) เมทิลเรด (Methyl Red) หรือเมทิลเพอเพิล (Methyl Purple)
4. แก๊สออกซิเจน ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5
5. สารละลายมาตรฐานไฮเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.0709 N (3.76 กรัมต่อลิตร) สารละลายนี้ปริมาตร 1 มิลลิลิตรมีค่าเท่ากับ 1 แคลอรี
6. น้ำล้างบอมบ์ ละลายสารละลายเมทิลออเรนจ์อิ่มตัว 1 มิลลิลิตรในน้ำกลั่น 1 ลิตร

การวิเคราะห์

การหาค่าความจุความร้อนมาตรฐานของบอมบ์แคลอริมิเตอร์

1. ชั่งกรดเบนโซอิกประมาณ 1 กรัม ให้มีความละเอียดถึง 0.0001 กรัม ใส่ในถ้วยใส่ตัวอย่างของเครื่อง
2. ตัดลวด (Fuse Wire) ความยาวประมาณ 10 เซนติเมตร ผูกที่ปลายทั้งสองข้างของส่วนจุดระเบิด ให้ลวดแตะผิวตัวอย่างถ่านหินในถ้วย
3. ล้างภายในบอมบ์ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น และเติมน้ำกลั่นลงในบอมบ์ 1 มิลลิลิตร

4. ประกอบบอมบ์ ปิดฝาให้แน่น อัดแก๊สออกซิเจนมีความดัน 30 บรรยากาศ และต้องเท่ากันทุกครั้ง ระวังอย่าให้ตัวอย่างกระจายจากถ้วยใส่ตัวอย่าง
5. นำบอมบ์ที่อัดแก๊สออกซิเจนแล้ววางลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิ ต่อขั้วไฟฟ้าสำหรับจุดระเบิด
6. เติมน้ำกลั่นลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิปริมาณ 2000 มิลลิลิตร ปรับอุณหภูมิของน้ำโดยการกวนให้อุณหภูมิคงที่และต่ำกว่าอุณหภูมิของห้องประมาณ 1-2 องศาเซลเซียส
7. ทิ้งไว้ 5 นาที เพื่อให้อุณหภูมิคงที่
8. เมื่ออุณหภูมิคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิเริ่มต้น (T_i) กดปุ่มจุดระเบิด
9. จับเวลาทุก ๆ 1 นาทีจนกระทั่งอุณหภูมิคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิสุดท้าย (T_f)
10. ปิดเครื่องและนำบอมบ์ออกจากเครื่อง ค่อย ๆ ลดความดัน ถ้าภายในมีเขม่าหรือเผาไหม้ไม่หมดให้ทำใหม่
11. ล้างภายในบอมบ์ทุกส่วนด้วยน้ำล้างบอมบ์ที่เตรียมไว้ จนหมดความเป็นกรดและมีปริมาตรประมาณ 250 มิลลิลิตร ไตเตรตน้ำล้างด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต บันทึกปริมาตรที่ใช้
12. วัดความยาวหลอดที่เหลือ บันทึกผล

การคำนวณ

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

เมื่อ

- E = ค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ (ปีทีู่้ต่อองศาเซลเซียส)
- H = ความร้อนของการเผาไหม้ของกรดเบนโซอิก (ปีทีู่้ต่อปอนด์)
- g = น้ำหนักกรดเบนโซอิกที่ใช้ (กรัม)
- e_1 = ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตร เทียบเท่ากับ 10 ปีทีู่้
- e_2 = ความยาวหลอดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) \times ค่าความร้อนของหลอด (ปีทีู่้ต่อเซนติเมตร)
- T = $T_f - T_i$ ผลต่างอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)

ทำการทดลองเหมือนที่กล่าวมาทุกประการตั้งแต่ข้อ 1-12 โดยเปลี่ยนจากกรดเบนโซอิก เป็นถ่านหิน แล้วคำนวณค่าความร้อนได้จากสมการต่อไปนี้

$$Q_v(\text{gross}) = \frac{[(TE) - e_1 - e_2 - e_3]}{g}$$

- เมื่อ $Q_v(\text{gross})$ = ค่าความร้อนของถ่านหิน (บีที่ยูต่อปอนด์)
- T = $T_f - T_i$ (องศาเซลเซียส)
- e_1 = ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตร เทียบเท่ากับ 10 บีที่ยู
- e_2 = ความยาวหลอดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) \times ค่าความร้อนของหลอด (บีที่ยูต่อเซนติเมตร)
- e_3 = 23.7 (บีที่ยู) \times ร้อยละกำมะถัน \times น้ำหนักถ่านหินที่ใช้ (กรัม)

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

หลักการ

กำมะถันจากน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์ จะถูกทำให้อยู่ในรูปตะกอนแบเรียมซัลเฟต (BaSO_4)

เครื่องมือ

- เตาเผา (Muffle Furnace)
- ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด
- เดซิเคเตอร์

สารเคมี

- น้ำกลั่น
- แอมโมเนียไฮดรอกไซด์เข้มข้น (conc. NH_4OH) ความถ่วงจำเพาะ 0.90
- สารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เจือจาง (1+10) โดยผสมแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 10 ส่วนโดยปริมาตร
- กรดไฮโดรคลอริก (1+1) โดย ผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 1 ส่วนโดยปริมาตร

5. สารละลายแบเรียมคลอไรด์ (BaCl_2) ละลายแบเรียมคลอไรด์ 100 กรัมในน้ำกลั่นและเจือจางให้ได้ปริมาตร 1 ลิตร
6. สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) ละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.43 กรัมในน้ำกลั่น และปรับปริมาตรสารละลายให้เป็น 100 มิลลิลิตร
7. กระจกกรองเบอร์ 1 และเบอร์ 42

วิธีการทดลอง

1. นำน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์และไตเตรตแล้วมาปรับให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (จาก pH = 5.5 เป็น pH = 7.0)
2. นำไปต้มจนเดือดแล้วกรองด้วยกระจกกรองเบอร์ 1 ล้างกระจกกรองให้ทั่วด้วยน้ำร้อน 5-6 ครั้ง
3. เติมกรดไฮโดรคลอริกที่เตรียมไว้ 1 มิลลิลิตร นำไปต้มและเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตรที่ละลายด้วยปิเปต คนให้ทั่วตลอดเวลา ต้มต่อให้เดือดอีก 15 นาที ตั้งทิ้งไว้ค้างคืนหรืออย่างน้อย 2 ชั่วโมง
4. กรองตะกอนแบเรียมซัลเฟตด้วยกระจกกรองเบอร์ 42 ล้างด้วยน้ำร้อนจนหมดแบเรียมคลอไรด์ (ทดสอบได้ด้วยการหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงในน้ำล้างตะกอน 8-10 มิลลิลิตรแล้วน้ำไม่ขุ่น)
5. นำกระจกกรองที่มีตะกอนแบเรียมซัลเฟตใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ห่อกระจกหลวม ๆ เพื่อป้องกันตะกอนกระเด็นออกจากถ้วย
6. เตาที่อุณหภูมิ 800-850 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ นำออกจากเตาเผา ปิดฝาและทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์
7. ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล

การคำนวณ

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

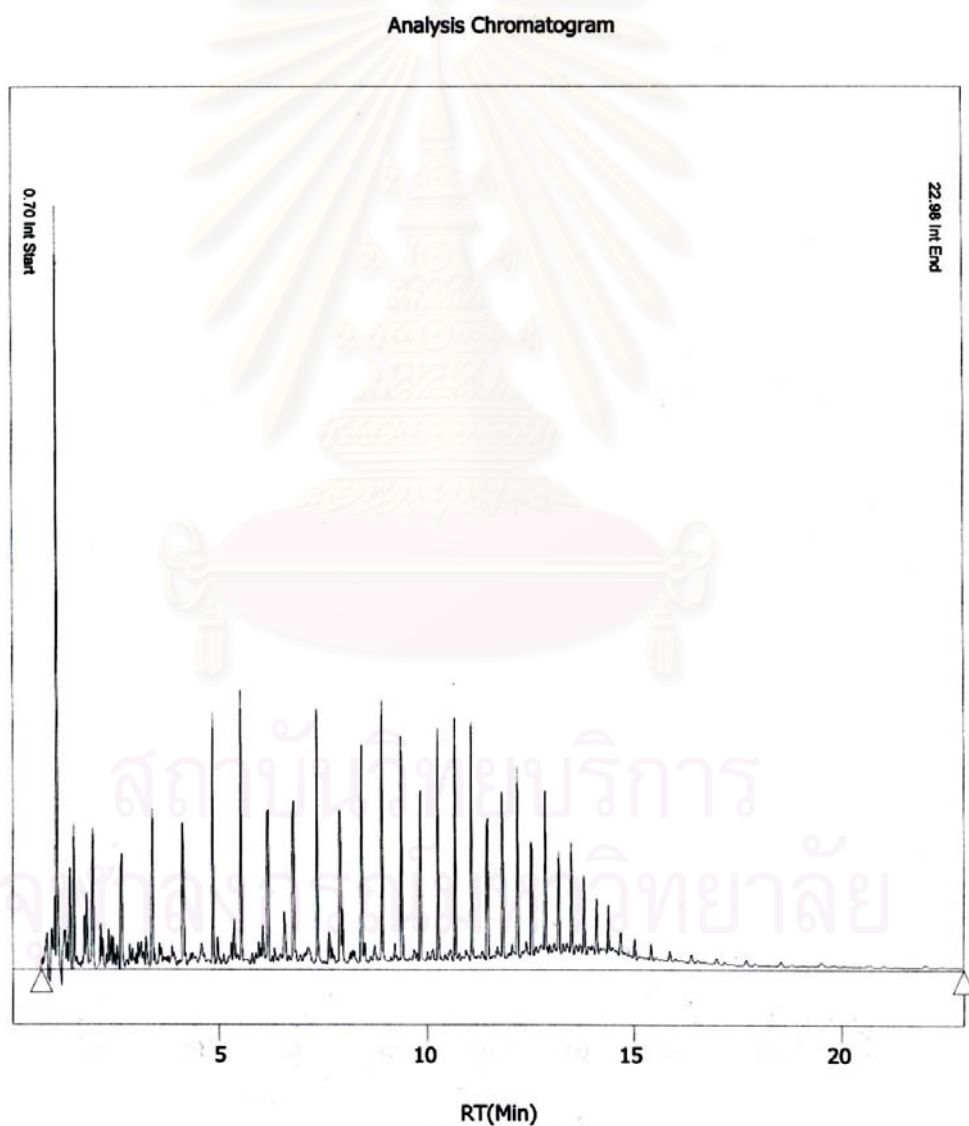
เมื่อ	A	=	น้ำหนักรวมของตะกอนแบเรียมซัลเฟต (BaSO_4) จากตัวอย่างและครุซีเบล (กรัม)
	B	=	น้ำหนักของครุซีเบล (กรัม)
	C	=	น้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น (กรัม)

ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

1. ตัวอย่างโครมาโทแกรมแสดงผลการแยกผลิตภัณฑ์ของเหลว

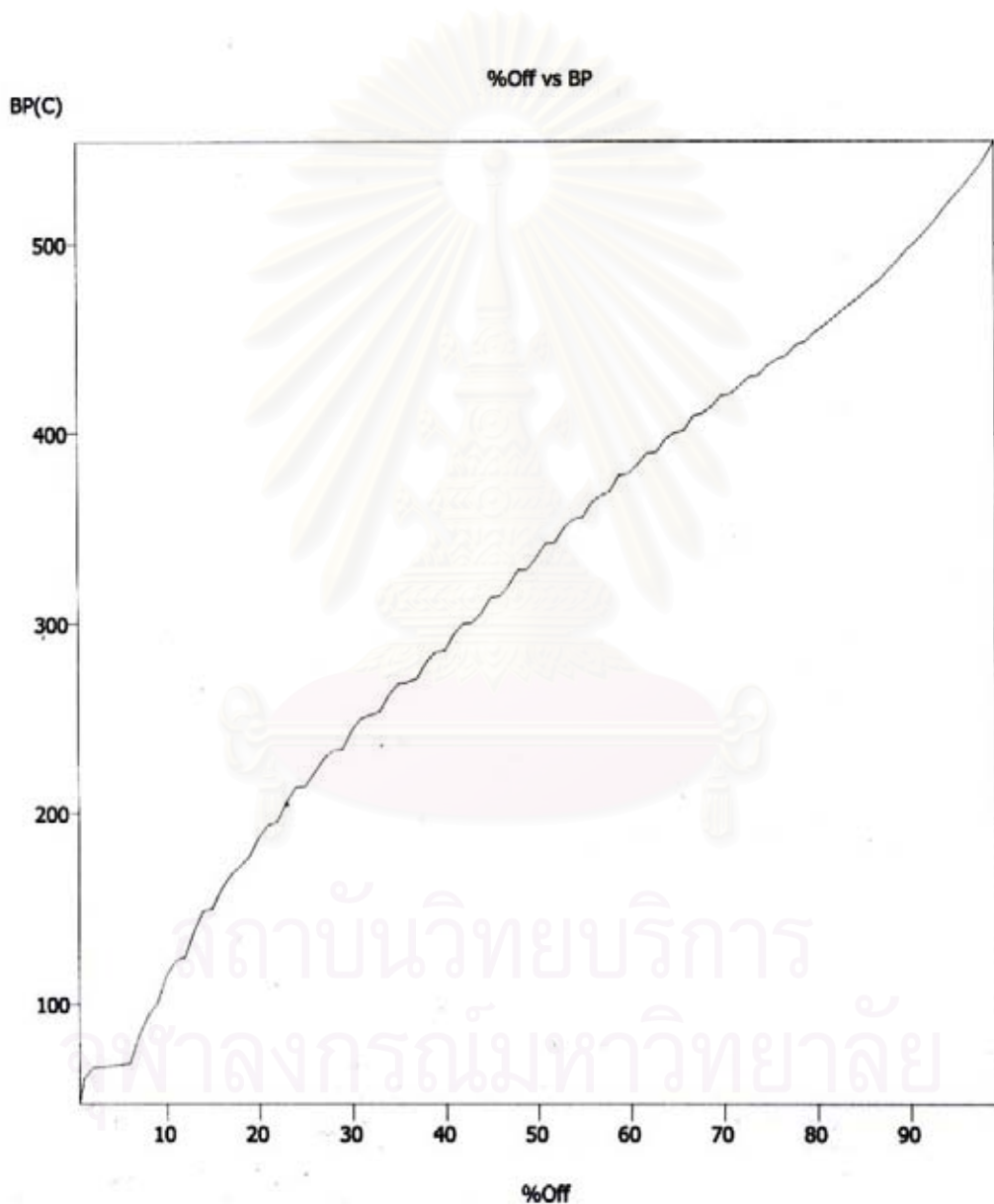
ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะถูกนำมาละลายด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ในอัตราส่วน 1 ต่อ 100 โดยปริมาตร วิเคราะห์องค์ประกอบโดยใช้ Simulated Distillation Gas Chromatograph ตามมาตรฐาน ASTM D 2887 จะได้โครมาโทแกรมดังแสดงในรูปที่ ค1



รูปที่ ค1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมการวิเคราะห์น้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatograph

2. ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือด

โครมาโทแกรมที่ได้จากการแยกสารด้วยแก๊สโครมาโทกราฟ จะนำไปเปลี่ยนเป็นกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดด้วยโปรแกรม Simulated Distillation โดยจะทำการเทียบกับกราฟโครมาโทแกรมของสารผสมมาตรฐานตาม ASTM D2887 และโครมาโทแกรมเมื่อไม่มีการฉีดสารใด ๆ (Blank) ดังแสดงในรูปที่ ค2 จากนั้นจึงทำการแบ่งสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามช่วงจุดเดือด ตามที่ได้อธิบายในบทที่ 2



รูปที่ ค2 ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดของน้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatograph

ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโดยแก๊สโครมาโทกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ คือ Agilent 3000A Micro GC ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบ TCD และคอลัมน์แบบ packed column จำนวน 3 คอลัมน์คือ Molecular sieve Plot-Q และ OV-1 โดยข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แสดงดังตาราง ง1

ตาราง ง1 ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

3000 Micro GC	Molecular sieve	Plot Q	OV-1
Injector Type	Backflush	Timed	Timed
Carrier Gas	Argon	Helium	Helium
Detector Type	TCD	TCD	TCD
Inlet Type	Heated	Heated	Heated
Sample Inlet Temperature (°C)	45	45	45
Injector Temperature (°C)	100	55	85
Column Temperature (°C)	110	60	90
Sampling Time (s)	10	10	10
Inject Time (ms)	10	30	30
Run Time (s)	240	240	240
Post Run Time (s)	10	30	30
Pressure Equilibration Time (s)	10	60	60
Column Pressure (psi)	40.00	20.00	25.00
Post Run Pressure (psi)	40.00	20.00	33.00
Detector Filament	Enabled	Enabled	Enabled
Detector Sensitivity	High	High	High
Detector Data Rate (Hz)	50	50	50
Backflush Time (s)	9.5	-	-

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวศิริิน เมธาคูปต์ เกิดวันที่ 11 พฤศจิกายน 2524 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี
วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2544 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา
เคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2545



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย