

แกซีพีเคชั่นของแบล็กลิเคอร์เร่งปฏิกิริยาด้วยเหล็กบนโคโลไมต์



นางเบญจมาศ ปุຍ้อก

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6898-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CATALYTIC GASIFICATION OF BLACK LIQUOR USING IRON ON DOLOMITE



Mrs.Benjamart Pui-Ock

สถาบันวิทยบริการ

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 974-7-6898-2

เบญจมาศ ปุຍ้อก : แกซไฟเคชันของแบล็กลิเควอร์เร่งปฏิกิริยาด้วยเหล็กบนโดโลไมต์
(CATALYTIC GASIFICATION OF BLACK LIQUOR USING IRON ON DOLOMITE)

อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์, 94 หน้า. ISBN 974-17-6898-2

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาปฏิกิริยาการแกซไฟเคชันของแบล็กลิเควอร์เพื่อให้ได้แก๊สผลิตภัณฑ์ ได้แก่แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทน โดยจะทำการศึกษาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ คือ อุณหภูมิ 600 - 800 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของไอน้ำ 0.03 - 0.10 มิลลิลิตรต่อวินาที และร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือร้อยละ 1, 3, 5 และ 10 โดยน้ำหนัก และหาสภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 2:1 โดยประมาณ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเมทานอลได้

จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิที่ดีที่สุดที่ทำให้เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ คือที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ผลของอัตราการป้อนไอน้ำที่ทำให้เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ดีที่สุด คือที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิลิตรต่อวินาที และร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ดีที่สุด คือ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก สภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 2:1 โดยประมาณ คือที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาที และร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะทำให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่า 1.69:1 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงมากที่สุด

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชาเคมีเทคนิค

สาขาวิชาเคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2547

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

#4572640023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: GASIFICATION / PRODUCER GAS / BLACK LIQUOR / SYNTHESIS GAS

BENJAMART PUI-OCK : CATALYTIC GASIFICATION OF BLACK LIQUOR

USING IRON ON DOLOMITE. THESIS ADVISOR :ASSOC.PROF.THARAPONG

VITIDSANT,PhD,94 pp. ISBN 974-17-6989-2.

This research is to study of gasification of black liquor for producing gas product such as H_2 , CO , CO_2 and CH_4 . The Objective of this research is to study the effect of temperature from $600\text{ }^{\circ}C$ to $800\text{ }^{\circ}C$, steam feed rate from 0.03 to 0.10 ml/s and The percentage of catalyst are 1, 3, 5 and 10 by weight. The another objective is to synthesize gas with the ratio of $H_2:CO$ about 2:1 which will be suitable for methanol production.

From the result found that the best of temperature to produced the gas product was $750\text{ }^{\circ}C$., the best of steam feed rate to produced the gas product was 0.05 ml/s and the best of percentage of catalyst to produced the gas product was 5 percent by weight. The optimum condition which gave the ratio nearest to 2:1 were temperature of $700\text{ }^{\circ}C$, Steam fed rate 0.03 ml/s and the percentage of catalyst was 1 percent by weight.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department Chemical Technology

Field of study Chemical Technology

Academic year 2004

Student's signature.....

Advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่อง "แกซีพีเคชันของแบล็กลิเคอร์เร่งปฏิกิริยาด้วยเหล็กบนโคโลไมต์" สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี โดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ผู้วิจัย ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ชราพงษ์ วิทิตสานต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา และให้การสนับสนุน ช่วยเหลืองานวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.วิทยา ยงเจริญ ผู้อำนวยการสถาบันวิจัยพลังงาน รองศาสตราจารย์ บัณฑิต เอื้ออาภรณ์ และอาจารย์ ชินเทพ เพ็ญชาติ ที่ให้การสนับสนุนและอนุญาตให้ผู้วิจัยลาศึกษาต่อในระดับบัณฑิตศึกษา

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ในสถาบันวิจัยพลังงานทุกท่าน ที่ช่วยแบ่งเบาภาระหน้าที่ในระหว่างที่ผู้วิจัยลาศึกษาต่อ และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ และเพื่อนนิสิตที่ให้การช่วยเหลือ แนะนำจนทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ คุณสิทธิศักดิ์ ปุຍອັອក ที่ช่วยเหลือ สนับสนุนและให้กำลังใจมาโดยตลอด

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา-มารดา ที่ได้ให้กำเนิด เลี้ยงดูอบรม และให้กำลังใจช่วยเหลือและสนับสนุนจนทำให้ผู้วิจัยสำเร็จการศึกษาจนมีความเจริญก้าวหน้าถึงทุกวันนี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.1.1 ทฤษฎีแกซีฟิเคชัน.....	5
2.1.2 กระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	14
2.1.3 ประเภทของกระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	15
2.1.4 ชนิดของเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์.....	22
2.1.5 ชีวมวล.....	25
2.1.6 แก๊สสังเคราะห์.....	30
2.1.7 ทาร์.....	37
2.1.8 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	38
2.2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	43
2.2.1 วัตนาการของกระบวนการแกซีฟิเคชัน.....	43
2.2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	45
3. วิธีดำเนินการวิจัย.....	48
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	48
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้.....	57
3.3 ตัวแปรที่ทำการศึกษา.....	57
3.4 วิธีการทดลอง.....	57
4. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	55
4.1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของแบดส์กัลโคอร์.....	60
4.2 ผลของการวิเคราะห์ Pulse Chemisorption ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	61

4.3	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์.....	62
4.4	ผลของอัตราการป้อนไอน้ำที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์.....	67
4.5	ผลการทดลองการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์....	72
4.6	สภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของ H ₂ :CO เป็น 2:1.....	74
4.7	ผลของการวิเคราะห์ซาร์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาแกซีฟิเคชัน.....	75
4.8	การเปรียบเทียบงานวิจัยที่มีลักษณะใกล้เคียงกัน.....	76
5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	77
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	77
	รายการอ้างอิง.....	79
	ภาคผนวก.....	81
	ภาคผนวก ก วิธีการทดสอบการวิเคราะห์แบล็กลิเกอร์.....	82
	ภาคผนวก ข การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนโคโรไมต์.....	85
	ภาคผนวก ค ข้อมูลการทดลอง.....	86
	ภาคผนวก ง การวิเคราะห์ Pluse Chemisorption	
	การวิเคราะห์แบบประมาณด้วยเครื่อง TGA.....	91
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	94

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 2.1	ปฏิกิริยาเผาไหม้พื้นฐาน.....7
ตารางที่ 2.2	แสดง Major Independent & Dependent Gasifier Characteristic.....15
ตารางที่ 2.3	แสดงลักษณะการดำเนินการของ moving bed gasifiers โดยใช้ถ่านหิน บิทูมินัสมีการป้อนไอน้ำและออกซิเจน หรืออากาศ.....18
ตารางที่ 2.4	แสดงชนิดขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส * เป็นเปอร์เซ็นต์โดยโมล ** จาก กระบวนการแกซิฟิเคชันของถ่านบิทูมินัสใน moving bed gasifier กับไอน้ำ และออกซิเจนหรืออากาศ.....19
ตารางที่ 2.5	แสดงค่าความร้อนของแบล็กกลีเคอร์และเชื้อเพลิงชีวมวลอื่นๆ.....29
ตารางที่ 2.6	อัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการต่างๆ.....30
ตารางที่ 2.7	วิธีการผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยกระบวนการต่างๆ.....36
ตารางที่ 2.8	ส่วนประกอบทางเคมีของ Biomass Tars38
ตารางที่ 2.9	การแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลว และความเป็นกรด – เบส.....42
ตารางที่ 2.10	ตัวรองรับชนิดต่างๆตามพื้นที่ผิว.....43
ตารางที่ 2.11	การทดลองเกี่ยวกับการแกซิฟิเคชันแบบเบดนิ่งในประเทศไทย.....45
ตารางที่ 3.1	แสดงค่า Thermal Conductivity ของแก๊สแต่ละชนิด.....56
ตารางที่ 3.2	รายการทดลองและมาตรฐานวิธีวิเคราะห์..... 58
ตารางที่ 4.1	ผลการวิเคราะห์แบล็กกลีเคอร์แบบประมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก).....60
ตารางที่ 4.2	ผลการวิเคราะห์แบล็กกลีเคอร์แบบแยกธาตุโดยเครื่อง CHNS/O Elemental Analyser (ร้อยละโดยน้ำหนัก).....61
ตารางที่ 4.3	แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สภาวะการทดลองต่างๆ.....74
ตารางที่ 4.4	ผลการวิเคราะห์ซาร์แบบประมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก).....75
ตารางที่ 4.5	การเปรียบเทียบระหว่างงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นๆ.....76
ตาราง ค. 1	ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาที (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....87
ตาราง ค. 2	ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิลิตรต่อวินาที (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....87
ตาราง ค. 3	ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.10 มิลลิลิตรต่อวินาที (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....88

ตาราง	หน้า
ตาราง ค. 4	ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....88
ตาราง ค. 5	ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....88
ตาราง ค. 6	ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....89
ตาราง ค. 7	ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....89
ตาราง ค. 8	ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และอัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่ออนาที.....89
ตาราง ค. 9	ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และอัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาที.....90

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 ระบบการผลิตแก๊สสังเคราะห์.....5

รูปที่ 2.2 Moving bed gasifier.....6

รูปที่ 2.3 Equilibrium constants for selected reactions. Formation reactions.....10

รูปที่ 2.4 Equilibrium constants for selected reactions. Conversion and synthesis reactions.....10

รูปที่ 2.5 Stoichiometric constraints for gasifiers in which all the carbon and oxygen is Consumed.....11

รูปที่ 2.6 (a) Moving bed gasifier (b) Fluidized bed gasifier (c) Entrained flow gasifier (d) Molten salt gasifier.....16

รูปที่ 2.7 Lurgi Dry Ash Gasifier.....19

รูปที่ 2.8 ลักษณะของ Up-draft gasifier.....23

รูปที่ 2.9 ลักษณะของ Down-draft Gasifier.....24

รูปที่ 2.10 ลักษณะของ Crossdraft Gasifier.....25

รูปที่ 2.11 แสดงองค์ประกอบของชีวมวล.....27

รูปที่ 2.12 กระบวนการผลิตเชื้อกระดาษ.....28

รูปที่ 2.13 ผลิตภัณฑ์ขั้นต้นที่ได้จากการใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบ.....34

รูปที่ 2.14 แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา.....39

รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพันธุมที่เกี่ยวข้อง.....40

รูปที่ 3.1 แผนผังการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน.....49

รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์ผลิตแก๊สสังเคราะห์.....50

รูปที่ 3.3 เตาเผาให้ความร้อนแบบท่อกลวง.....50

รูปที่ 3.4 เทอร์โมคัปเปิ้ลวัดอุณหภูมิ.....51

รูปที่ 3.5 เครื่องแปลงสัญญาณจากเทอร์โมคัปเปิ้ล.....51

รูปที่ 3.6 เครื่องผลิตไอน้ำ.....52

รูปที่ 3.7 เครื่องสูบน้ำ.....53

รูปที่ 3.8 เครื่องควบคุมแรงดันของเหลวออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์.....53

รูปที่ 3.9 คอลัมน์ที่บรรจุด้วยสารดูดความชื้น.....54

รูปที่ 3.10 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ.....54

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาที (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....63

รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิลิตรต่อวินาที (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....64

รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.10 มิลลิลิตรต่อวินาที (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....65

รูปที่ 4.4 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....67

รูปที่ 4.5 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....68

รูปที่ 4.6 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....69

รูปที่ 4.7 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก).....70

รูปที่ 4.8 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและอัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาที.....72

รูปที่ 4.9 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสและอัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาที.....73

รูปที่ ค.1 แสดงผลการวิเคราะห์สารมาตรฐานด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....87

รูปที่ ง.1 แสดงโครมาโตแกรมของการวิเคราะห์แบบประมาณด้วยเครื่อง Thermal gravimetric analyzer.....93

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากสถานการณ์พลังงานในปี 2545 มีปริมาณการใช้พลังงานรวมทั้งสิ้น 52,979 พันตัน เทียบเท่าน้ำมันดิบ (ktoe) เพิ่มขึ้นจากปี 2544 ร้อยละ 6.9 มีการใช้พลังงานเชิงพาณิชย์ ประกอบด้วย น้ำมันสำเร็จรูป แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน ไฟฟ้า เป็นสัดส่วนร้อยละ 82.9 และที่เหลือ 17.1 เป็นการใช้พลังงานหมุนเวียน ซึ่งจะเห็นได้ว่าการใช้พลังงานหมุนเวียนในประเทศไทยเมื่อเทียบกับการใช้พลังงานทั้งหมดยังมีสัดส่วนที่น้อยอยู่ จึงมีความพยายามที่จะพัฒนาเทคโนโลยีที่สามารถนำแหล่งพลังงานภายในประเทศในลักษณะของพลังงานหมุนเวียน (renewable source) มาเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญ แหล่งพลังงานจากชีวมวล (biomass) เป็นพลังงานหมุนเวียนชนิดหนึ่งที่น่าสนใจที่จะนำมาใช้งาน จึงได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีที่สามารถนำเชื้อเพลิงชีวมวลโดยส่วนใหญ่ จะอยู่ในรูปเชื้อเพลิงแข็งให้อยู่ในสภาพที่ใช้งานได้สะดวกขึ้น

กระบวนการที่เปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งให้อยู่ในสภาพแก๊สสังเคราะห์ เป็นวิธีการหนึ่งซึ่งได้มีการศึกษาทางด้านทฤษฎีกันอย่างกว้างขวาง และมีการนำมาใช้ในการผลิตแก๊สได้ในระดับหนึ่ง กระบวนการนี้เรียกว่า “แกซิฟิเคชัน” (gasification) แก๊สสังเคราะห์จะเกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงแข็งในที่ที่มีออกซิเจนจำกัด มีกลไกการทำงานไม่ยุ่งยาก โดยการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาทางเคมี ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศอุณหภูมิอยู่ในช่วงประมาณ 700-1,200 องศาเซลเซียส แก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการนี้ สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ได้ โดยที่หากเป็นเครื่องยนต์จุดระเบิด สามารถที่จะใช้แก๊สดังกล่าวเป็นเชื้อเพลิงได้โดยไม่ต้องผสมกับเชื้อเพลิงอื่น กระบวนการแกซิฟิเคชันไม่ใช่เทคโนโลยีใหม่ มีการพัฒนามาตั้งแต่ต้นศตวรรษที่ 20 ระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 เนื่องจากเกิดการขาดแคลนน้ำมันเชื้อเพลิงในระหว่างนั้น จึงมีการติดตั้งเครื่องแกซิฟายกับรถยนต์ประเภทต่างๆทั้งในยุโรปและประเทศที่อยู่ภายใต้การปกครองของญี่ปุ่นรวมทั้งประเทศไทยด้วย แต่เมื่อสงครามยุติ ราคาของน้ำมันต่างๆ มีราคาถูกลงอีกทั้งหาง่ายและการใช้ก็สะดวกกว่ามาก เป็นเหตุให้การใช้แก๊สสังเคราะห์ลดลงอย่างรวดเร็ว ปัจจุบันนี้ราคาน้ำมันในตลาดขยับตัวสูงขึ้น ดังนั้นการศึกษาค้นคว้าวิจัยเพื่อค้นหาแหล่งพลังงานใหม่ หรือเทคนิคในการใช้พลังงานให้มีประสิทธิภาพนั้นจึงมีประโยชน์ต่อประเทศอย่างชัดเจน

จากอุตสาหกรรมผลิตเชื้อและกระดาษได้มีการนำไม้ ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะใช้ไม้ยูคาลิปตัส มาใช้ในการผลิตเยื่อกระดาษ ไม้จะถูกแปรสภาพเป็นเยื่อกระดาษโดยใช้กระบวนการกราฟท์ หรือ

วิธีซัลเฟต โดยการนำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และ โซเดียมซัลไฟด์ มาย่อยสลายเนื้อไม้ซึ่งจะทำให้ได้เส้นใยเพื่อนำไปผลิตกระดาษ และเมื่อทำการแยกเส้นใยออก ก็จะได้สารละลายที่เรียกว่า แบล็กลิเควอร์ (black liquor) มีลักษณะเป็นของเหลวสีดำ ซึ่งมีองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ลิกนินที่ละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และ โซเดียมซัลไฟด์ ร่วมกับเฮมิเซลลูโลส เซลลูโลส เฮกโตส และน้ำตาลเพนโตส ซึ่งเป็นของเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ และทำการกำจัดโดยการเผาไหม้เพื่อให้ได้ความร้อนมาใช้ผลิตไอน้ำในหม้อไอน้ำ ดังนั้นจึงนับได้ว่าสารละลายนี้เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในอุตสาหกรรมการผลิตเยื่อและกระดาษ โดยทั่วไปความเข้มข้นของแบล็กลิเควอร์ จะประมาณ 55-70 % ของแข็ง และใช้เผาโดยตรงในหม้อไอน้ำแบบนำสารเคมีกลับคืน (Tomlinson recovery boiler)

ดังนั้นการนำแบล็กลิเควอร์มาใช้ในกระบวนการแกซิฟิเคชัน เพื่อนำมาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเมทานอลจะเป็นการเพิ่มมูลค่าของการนำแบล็กลิเควอร์ไปใช้ ซึ่งเป็นทางเลือกหนึ่งในการนำแบล็กลิเควอร์ไปใช้ประโยชน์ กระบวนการแกซิฟิเคชันจะแปรสภาพแบล็กลิเควอร์ให้ได้เป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ ซึ่งอิทธิพลที่มีผลต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์เหล่านี้มีหลายปัจจัย ในงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาปฏิบัติการแกซิฟิเคชันของแบล็กลิเควอร์เพื่อให้ได้ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแก๊สมีเทน ผลิตภัณฑ์ที่ได้เหล่านี้สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงเหลวคือ เมทานอล โดยจะทำการศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีอิทธิพลต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราการป้อนไอน้ำ และร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือเหล็กบนโคโลไมต์ ซึ่งโคโลไมต์มีคุณสมบัติในการกำจัดทาร์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ลักษณะของทาร์เป็นของเหลวที่มีความหนืดสูง (High Viscous) และมีฤทธิ์ในการกัดกร่อน (Corrosive) โดยทั่วไปมีสีน้ำตาลเข้มถึงดำ ประกอบไปด้วยสารไฮโดรคาร์บอนจำนวนมาก

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 12.1 ศึกษาสาร และแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแกซิฟิเคชันของแบล็กลิเควอร์
- 12.2 หาสภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ในอัตราส่วน 2:1 โดยประมาณ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา อัตราการป้อนไอน้ำ และ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีผลต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์
- 1.3.2 วิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมให้ได้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊ส คาร์บอนมอนอกไซด์ในอัตราส่วน 2:1 โดยประมาณ เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการ ผลิตเชื้อเพลิงเหลวเมทานอล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาของแบล็กคลิเคอร์จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน
- 1.4.2 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการนำแก๊สผลิตภัณฑ์ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิต เมทานอลเพื่อใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงสำรองในอนาคต
- 1.4.3 ผลที่ได้จะเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมผลิตเชื้อและกระดาษ ทำให้เพิ่มมูลค่า ของการนำแบล็กคลิเคอร์ไปใช้
- 1.4.4 เป็นแนวทางในการพัฒนาศักยภาพการนำชีวมวลไปใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงเหลว

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1.5.1 ค้นคว้ารวบรวมทฤษฎีและข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการกระบวนการแกซีฟิเคชัน ชีวมวล
- 1.5.2 เตรียมตัวอย่างเพื่อใช้ในการวิเคราะห์
 - แบบ Ultimate Analysis เพื่อหาค่า C,H,N,S,O
 - แบบ Proximate Analysis เพื่อหาค่า Moisture, Volatile Matter, Fixed - Carbon,Ash
- 1.5.3 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือเหล็กบนโดโลไมต์
- 1.5.4 ทำการแกซีฟายตัวอย่าง โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ผลิตแก๊สสังเคราะห์แบบเบดนิ่ง
- 1.5.5 วิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สที่เกิดขึ้น โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
- 1.5.6 ทำการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสม โดยจะศึกษาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการเกิด ผลิตภัณฑ์ดังต่อไปนี้

- อุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ที่มีผลต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์
 - อัตราการป้อนไอน้ำที่มีผลต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์
 - ร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์
- 1.5.7 วิเคราะห์ซาร์ที่ได้ โดยการทำการวิเคราะห์แบบประมาณเพื่อหาค่า Moisture, Volatile Matter, Fixed -Carbon,Ash
- 1.5.8 วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง
- 1.5.9 จัดทำวิทยานิพนธ์



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

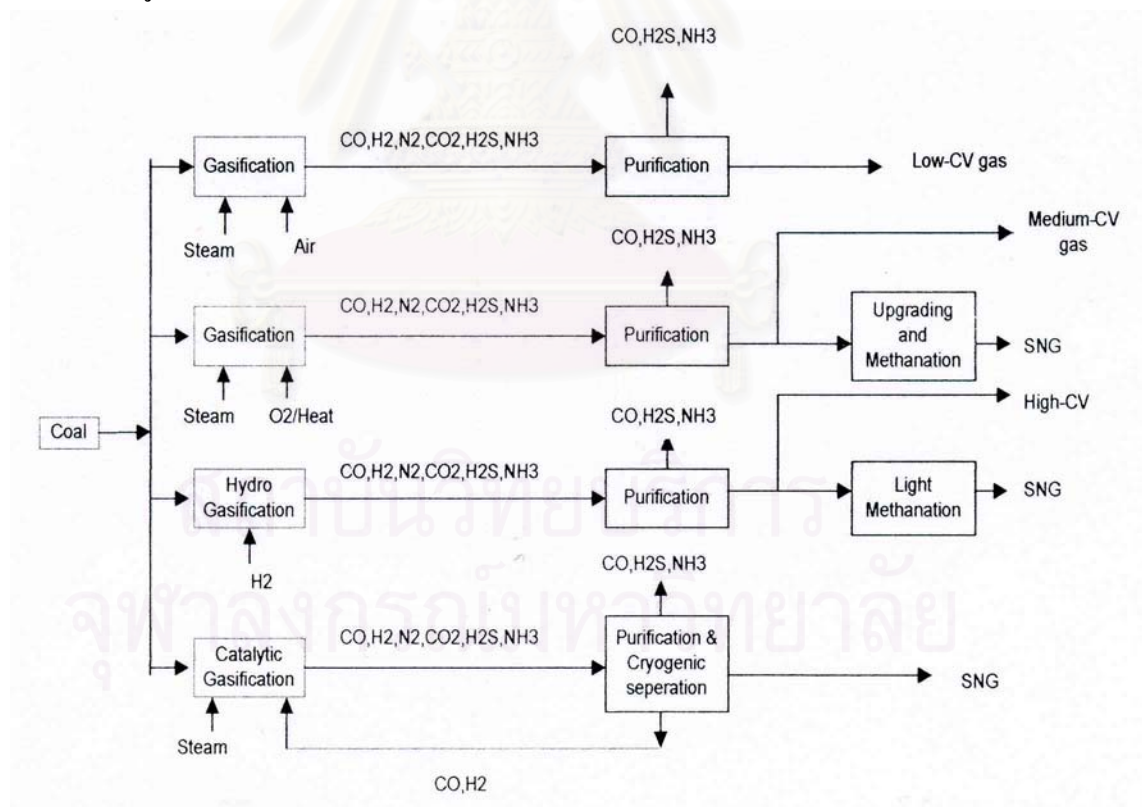
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

2.1.1 ทฤษฎีแก๊สซิฟิเคชัน [1]

แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) หรือกระบวนการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง เป็นกระบวนการแปรรูปเชื้อเพลิงแข็ง เช่น ถ่านหิน ถ่านไม้ เป็นต้น ให้อยู่ในรูปแก๊สเชื้อเพลิงที่เป็นแก๊สดังเช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไฮโดรเจน (H_2) มีเทน (CH_4) ในแง่ของกระบวนการหมายถึง ขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงทั้งหมดที่รวมการไพโรไลซิสในขั้นต้น และการปรับปรุงคุณภาพแก๊สในขั้นถัดไป ดังแสดงในรูปที่ 2.1

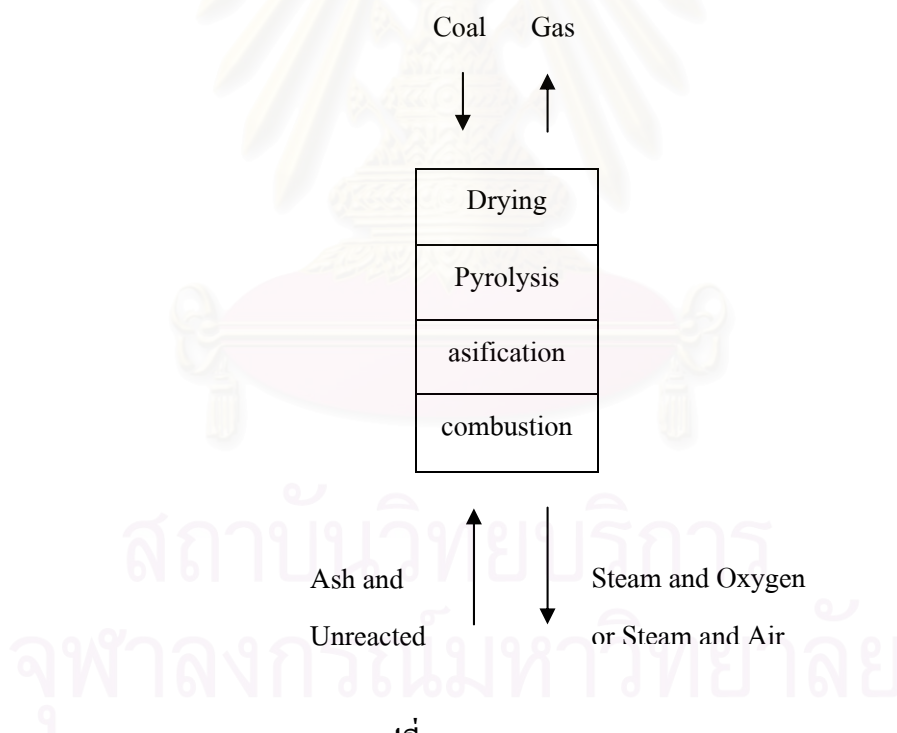


รูปที่ 2.1 ระบบการผลิตแก๊สสังเคราะห์ [1]

กระบวนการแกซิฟิเคชัน เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเทอร์โมเคมีคอล (Thermochemical Conversion Process) ได้จากปฏิกิริยาของคาร์บอน กับออกซิเจน และ/หรือ ไอน้ำที่อุณหภูมิสูงความดันตั้งแต่ 1 บรรยากาศขึ้นไป ปฏิกิริยาเกิดขึ้นหลายขั้นตอนทั้งปฏิกิริยาดูดความร้อน และปฏิกิริยาคายความร้อน แก๊สเชื้อเพลิงประกอบด้วยแก๊สผสมระหว่าง CO และ H₂ เรียกว่า โพรคิวเซอร์แก๊ส (Producer Gas)

โพรคิวเซอร์แก๊ส เกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์ (Incomplete Combustion) ของคาร์บอนไปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ และปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) ของคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ ไปเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน

ลำดับการเปลี่ยนแปลงอาจแสดงได้โดยยกตัวอย่างของ moving bed gasifier ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 moving bed gasifier [1]

ถ่านหินที่เคลื่อนลงมาจะถูกทำให้แห้งด้วยแก๊สร้อนที่สวนทางขึ้นมา เมื่อเคลื่อนต่อลงมา จะร้อนขึ้นจนเกิดการไล่สารระเหย และไพโรไลซิส ในขั้นถัดไปอุณหภูมิจะสูงขึ้นจนเกิดการแกซิฟาย (gasify) ถือได้ว่าเป็นการแกซิฟายซาร์ที่ได้จากการไพโรไลซ์ นั่นก็คือ solid carbon นั่นเอง

ปฏิกิริยาเผาไหม้พื้นฐาน (Fundamental Combustion Reaction)

เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างคาร์บอน กับอากาศ และ/หรือไอน้ำ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ปฏิกิริยาเหล่านี้มีการศึกษามากแล้ว นับว่าเป็นปฏิกิริยาพื้นฐานที่สามารถนำมาอธิบายกระบวนการเผาไหม้ต่างๆได้

ตารางที่ 2.1 ปฏิกิริยาการเผาไหม้พื้นฐาน [2]

ปฏิกิริยา	ลักษณะ ของ ปฏิกิริยา	ΔH		
		Cal/gmole	kJ/kgmole	Btu/lbmole
2.1. $C + O_2 \rightarrow CO_2$	-	94,410	408,632	169,938
2.2. $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	-	27,056	123,092	48,701
2.3. $C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+	40,298	162,448	72,536
2.4. $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	-	67,355	285,540	121,239
2.5. $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+	32,454	118,905	58,917
2.6. $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	+	24,610	75,362	44,298
2.7. $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-	7,844	43,543	14,119

- หมายเหตุ
1. ปฏิกิริยาทดลองที่สถานะ 1,200 องศาเซลวิน (1,700 องศาฟาเรนไฮต์, 927 องศาเซลเซียส) ความดัน 1 บรรยากาศ คาร์บอนที่ใช้เป็นมาตรฐานอยู่ในรูปแกรไฟต์
 2. เครื่องหมายลบ หมายถึง ปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction)
เครื่องหมายบวก หมายถึง ปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic Reaction)

ปฏิกิริยาที่ 2.1 เป็นการเผาไหม้คาร์บอนในบริเวณที่มีคาร์บอนมากเกินไปเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนปฏิกิริยาที่ 2.2 เป็นการเผาไหม้คาร์บอนที่กำลังลุกแดงภายใต้สภาวะที่มีออกซิเจนไม่เพียงพอ เกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์

ปฏิกิริยาที่ 2.3 เรียกว่า “Boundouard Reaction” เป็นปฏิกิริยาพื้นฐานของการผลิตโปรดิวเซอร์แก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่มากเกินไป (Excess Carbon) ในอุณหภูมิของแข็งเกิดเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ มีการศึกษาเกี่ยวกับความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยา (Reactivity) ของเชื้อเพลิงต่างๆ พบว่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา ขึ้นกับธรรมชาติของเชื้อเพลิงและลักษณะเฉพาะของผิว (Surface Characteristic) ของเชื้อเพลิง อัตราการเกิดปฏิกิริยา

เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 950 องศาเซลเซียส เนื่องจากการแตกตัวของคาร์บอนเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นบริเวณผิวของเชื้อเพลิงเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่านี้

ปฏิกิริยาที่ 2.4 จะเกิดขึ้นเมื่อมีออกซิเจนเหลืออยู่ คาร์บอนมอนอกไซด์จะรวมตัวกับออกซิเจนได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์

ส่วนในกรณี 2.5 และ 2.6 เป็นกรณีที่ไอน้ำเข้าไปพร้อมกับอากาศ เกิดการแตกตัวของไอน้ำเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอน ปฏิกิริยาที่ 2.5 เราเรียกว่า Water Gasification และปฏิกิริยาที่ 2.7 เป็นปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไอน้ำ ได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์กับไฮโดรเจน ปฏิกิริยานี้เรียกว่า Water Gas หรือ Shift Reaction ปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible)

ปฏิกิริยาในกระบวนการแก๊สฟิเคชัน

ในชั้นการแก๊สฟาย (Gasification zone) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ การแก๊สฟายคาร์บอน ซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยาที่สำคัญ คือ

1. Oxygenolysis หรือ การทำปฏิกิริยากับออกซิเจน เพื่อรวมตัวกลายเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ ในลักษณะของบรรยากาศที่มีออกซิเจนจำกัด เพราะอากาศที่ป้อนเข้าจากด้านล่างได้เกิดการเผาไหม้ไปส่วนใหญ่แล้ว ปฏิกิริยาในขั้นนี้ คือ



2. Hydrogenolysis คือ reaction with H_2 เพื่อเกิดเป็น CH_4 ในขั้นนี้คือการเติม H_2



H_2 จะทำปฏิกิริยากับ N_2 และ S ในถ่านหินเพื่อให้เกิด NH_3 และ H_2S เนื่องจาก H/C ratio ในแก๊สผลิตภัณฑ์สูงกว่าในถ่านหินจึงต้องเติม H_2 เข้าไป (ในรูปของไอน้ำ)

3. Hydrolysis ปฏิกิริยา คือ



และอาจเกิดปฏิกิริยา

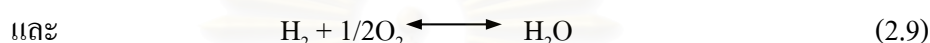
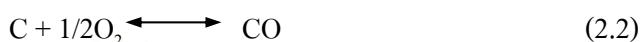


หรือ



Gasification equilibrium [3]

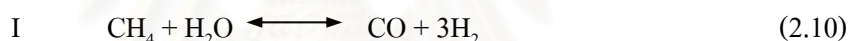
เราสามารถจะแสดง equilibrium yield ของแก๊สที่เคชันได้ โดยทั่วไป gasifier จะทำงานที่ 800-1500 K สารต่างๆ ที่พิจารณา คือ CO, CO₂, H₂, CH₄ และไอน้ำจากสมการ



และตั้งเงื่อนไขว่า

- C ถูกใช้หมดไป และ
- ปริมาณไอน้ำ และ O₂ เพียงพอสำหรับ complete conversion ของ C ดังนั้นถ้าตัด C

หมดไปจากสมการ จะเหลือเพียง 2 สมการที่เป็นอิสระต่อกัน คือ



มีสารทั้งหมด 5 สาร คือ CO, CO₂, H₂, CH₄ และ H₂O

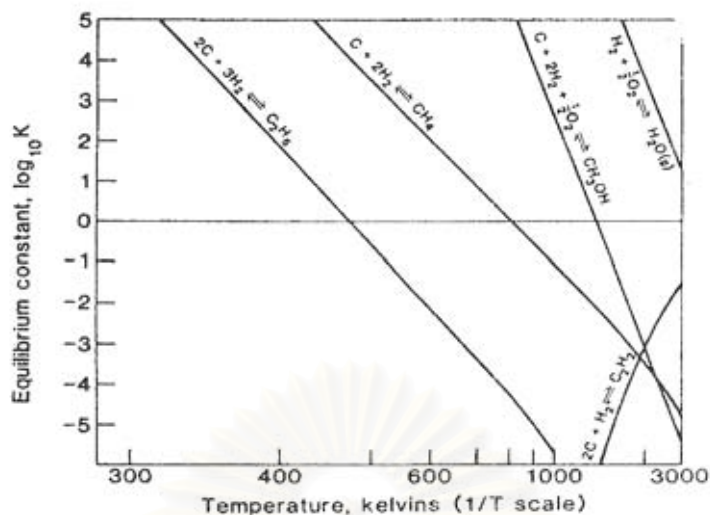
ทั้ง 2 สมการนี้ สามารถเขียนค่า K (equilibrium constant) ในเทอมของความดันย่อยของสารแต่ละตัวได้ คือ

$$K_I = \frac{K_{CO}}{K_{CH_4} K_{H_2O}} \quad (2.12)$$

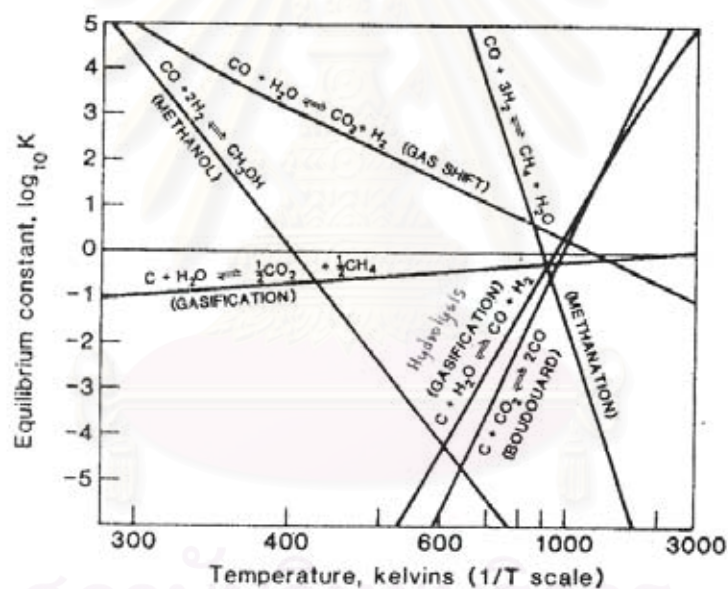
$$K_{II} = \frac{K_{CO}^2}{K_{CO_2} K_{CH_4}} \quad (2.13)$$

และจากการทำสมดุลสาร (material balance) จะสามารถทำนายปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสมดุลกันได้

รูปที่ 2.3 และ 2.4 แสดงค่า K ของปฏิกิริยาการเกิดและการแปรรูปของขั้นตอนการแก๊สฟาย



รูปที่ 2.3 ค่าคงที่สมดุลในการทำปฏิกิริยาพื้นฐาน



รูปที่ 2.4 ค่าคงที่สมดุลในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์

เพื่อให้ได้ equilibrium yield นี้จะต้องไม่มี excess C หรือ excess O_2 อยู่เลย นั่นคือ ต้องมีความสัมพันธ์ในทางทฤษฎี (stoichiometric relation) กันระหว่าง C ใส่น้ำ และ O_2 ซึ่งแสดงได้ดีที่สุด โดยใช้กราฟสามเหลี่ยม ดังรูปที่ 2.5

กำหนด constraints ของสารป้อน เพื่อไม่ให้มี excess C และ excess O_2 คือ

1. ไม่มี excess O_2 หมายความว่า การใช้งาน O_2 สูงสุด คือ



นั่นคือที่จุด E $Y_{O_2} = Y_C = 0.5$

ดังนั้น พื้นที่ที่อยู่ใต้ EB หมายถึงมี O_2 excess

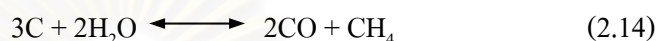
2. ไม่มี excess C หมายถึงว่า การใช้งาน C สูงสุด คือ



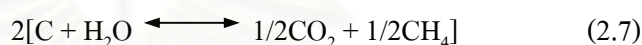
นั่นคือ $Y_{O_2} = 0.5/(1+0.5) = 0.33$ คือจุด F

3. มีการใช้งาน C สูงที่สุดกับไอน้ำ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ดีที่สุด

โดยปฏิกิริยา



ซึ่งได้มาจากการรวมปฏิกิริยาของ ปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน



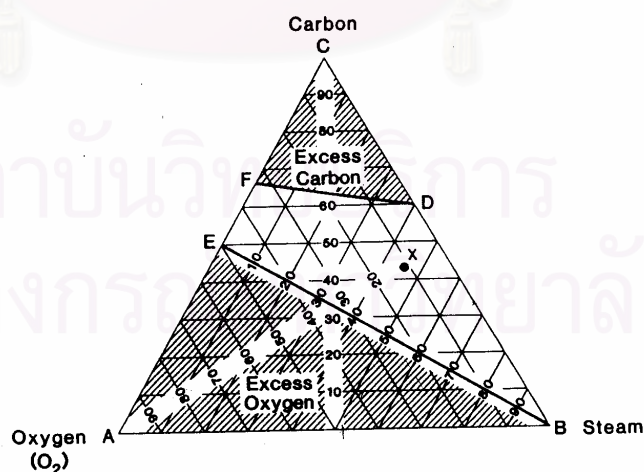
และ Boudouard reaction



นั่นคือ $Y_C = 3/(3+2) = 0.6$ คือจุด D

ดังนั้น พื้นที่ที่อยู่เหนือเส้น DF หมายถึง มีไอน้ำ และ O_2 ไม่พอที่จะเปลี่ยนรูป C (สถานะที่มี excess C)

เพราะฉะนั้นตำแหน่งที่เหมาะสม คือ อยู่ใน region FDBE ดังแสดงในรูปที่ 2.5 นั่นคือ ถ้าใช้ basis เป็น 1 โมลของ C แล้วกำหนดค่า steam/C ratio จะสามารถบอกได้ว่าควรใช้ O_2 ไม่เกินเท่าใดเพื่อไม่ให้ O_2 excess



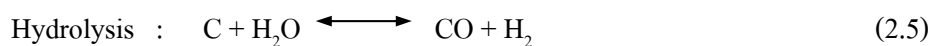
ied.

รูปที่ 2.5 ปริมาณสารสัมพันธ์ของคาร์บอน ไอน้ำ และออกซิเจน ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา [3]

Product gas characteristics

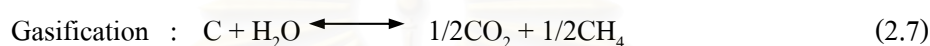
โดยสรุปกล่าวได้ว่า

1. ในกระบวนการแก๊สไฟเคชันที่อุณหภูมิและความดันต่ำ จะให้เกิดสังเคราะห์เป็นส่วนใหญ่ โดยมีปฏิกิริยาควบคุม คือ

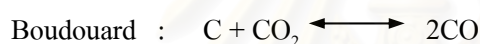


ให้ mole CO และ mole H₂ เท่ากัน

2. ในกระบวนการแก๊สไฟเคชันที่อุณหภูมิต่ำและความดันสูง จะเกิดมีเทนมากขึ้น โดยมีปฏิกิริยาควบคุม คือ



ข้อสรุปข้างต้นได้จากการสมมุติว่า ปฏิกิริยาต่างๆ มีอัตราเร็วพอๆกัน จึงทำให้เกิดสมดุลและสมมุติว่าอุณหภูมิทั่วถึงทุกจุด แต่เมื่อดูในแง่ของอัตราเร็วของปฏิกิริยาจากสมการซึ่ง ถ้าให้อัตราเร็วของปฏิกิริยา



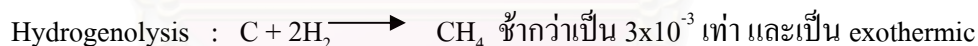
เทียบเป็น 1 และเป็น endothermic จะได้อัตราเร็วของปฏิกิริยา



เร็วกว่าเป็น 3 เท่า และเป็น endothermic และอัตราเร็วของปฏิกิริยา



เร็วกว่าเป็น 1×10^5 เท่า และเป็น exothermic แต่อัตราเร็วของปฏิกิริยา



นั่นคือ

- การเกิดปฏิกิริยา CO และ H₂ มีอัตราเร็วใกล้เคียงกัน (relative rate ≈ 1)
- การเกิด CO₂ จากปฏิกิริยา $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ นั้นเร็วมาก (10^5 เท่า) ดังนั้น สมมุติฐานที่ว่า O₂ อีสระ ถูกใช้หมดไปในนั้นถูกต้องแล้ว และ
- การเกิด CH₄ นั้นช้ามาก (1×10^{-3} เท่า)

ดังนั้นจะเห็นได้ว่าผลได้ของผลผลิต จะถูกจำกัดอย่างน้อยก็โดยสมดุลในทางปฏิบัติ ซึ่งจะจำกัดยิ่งขึ้นไปอีกโดยเวลา และความไม่สม่ำเสมอของอุณหภูมิภายใน gasifier

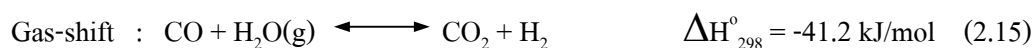
ในหลักการอาจปรับปรุงองค์ประกอบของผลได้ของผลผลิต ได้ด้วยการใช้เทคนิคต่างๆ เช่น

1) ถ้าต้องการเพิ่ม CH₄ อาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วยให้การเกิดเร็วขึ้น (catalytic gasification) โดยใช้ปฏิกิริยา



หรือกระทำได้หลังจากการ gasify แล้ว เรียกว่า methanation

2) ถ้าต้องการปรับอัตราส่วน H_2/CO มักนิยมกระทำหลังจากแก๊สผ่านออกจาก gasifier แล้ว โดยการเติมน้ำเพิ่มเข้าไป จะเกิดปฏิกิริยา gas-shift reaction หรือ water gas shift reaction หรือ shift reaction



เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็น exothermic เล็กน้อย จึงนิยมทำที่อุณหภูมิค่าประมาณ 225°C โดยไม่มีผลจากการเพิ่มความดัน และนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวก Cu-Zn และ Co-Mo catalyst ทำให้เกิดเร็วขึ้น

การคำนวณประสิทธิภาพ

ถ้าจะคำนวณ thermal efficiency ต้องพิจารณาพลังงานที่ระบบต้องการทุกรูปแบบ (ไฟฟ้า, เชื้อเพลิง) จึงนิยมแสดงเป็น cold gas efficiency ซึ่ง define ว่า

ค่าที่ดีกว่านี้ คือค่าที่ใกล้เคียงกับ thermal efficiency แต่ยังคงแสดงหลักการของ cold gas efficiency คือ modified cold gas efficiency

$$\eta_{\text{cold gas}} = \frac{\text{GCV of desired}}{\text{GCV of coal fed to}} \quad (2.8)$$

$$\eta_{\text{mod. cold gas}} = \frac{\text{GCV of desired}}{\text{Net energy to}} \quad (2.9)$$

Gasification Technology

ในหลักการที่กล่าวมาแล้ว สามารถนำมาใช้เป็นแนวทางในการทำนาย หรือตัดสิน ประสิทธิภาพของการแก๊สไฟในอุตสาหกรรมจริงได้ แต่จะไม่ใช่วัดที่แน่นอน เพราะในการ แก๊สไฟจริงนั้นจะมี factors และ constraints อื่นๆ อีกมากมาย ซึ่งส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับชนิดของ gasifiers ที่เลือกใช้ เช่น reactivity & caking characteristic ของถ่านหิน size & channeling, clinkering & ash removal, material & mechanical limitations รวมไปถึง downstream cleanup & process equipment

แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีหลายชนิด

- ถ้าใช้ steam & air หลังการทำความสะอาดแล้ว แก๊สที่ได้เป็น low CV gas เพราะว่แก๊สถูกเจือจางด้วย N₂ จากอากาศ
- ถ้าใช้ O₂ แทนอากาศหลังการทำความสะอาดแล้ว ได้ medium CV gas ซึ่งเหมาะสำหรับเป็น synthesis gas (ประกอบไปด้วย CO และ H₂ เป็นส่วนใหญ่) ซึ่งถ้าทำ methanation ต่อไปจะได้ SNG (Substitute Natural Gas)
- ถ้าทำ hydrogasification (แก๊สฟายในบรรยากาศของไฮโดรเจน) หลังการทำความสะอาดแล้ว จะได้ high CV หรือ SNG
- ถ้าทำ catalytic gasification (แก๊สฟายโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา) หลังการทำความสะอาดแล้ว จะได้ SNG

อย่างไรก็ดี หัวใจสำคัญของการแก๊สฟาย ก็คือ gasifier นั่นเอง

2.1.2 กระบวนการแก๊สฟายแบ่งออกเป็น 3 ระบบคือ

1) สตีมนแก๊สฟาย (Steam Gasification) ใช้ไอน้ำทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงแข็งปกติอุณหภูมิของเตาจะสูงมาก และใช้ความดันในเตาสูง และต้องใช้ความร้อนจากภายนอกระบบมาช่วยให้อุณหภูมิของเตาสูงเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาแก๊สฟาย แก๊สสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นจะมีองค์ประกอบของคาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ แก๊สสังเคราะห์ที่ได้มีค่าความร้อนประมาณ 3.3-3.5 MJ/m³ (90-150 Btu/SCF) หรือเรียกว่าการผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่มีค่าความร้อนต่ำ เกิดจากการเผาไหม้บางส่วนของถ่านกับอากาศ เกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



องค์ประกอบที่สามารถเผาไหม้ได้ (combustion component) ของแก๊สผลิตภัณฑ์คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ซึ่งเจือจางอยู่ในคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน แก๊สจะมีอุณหภูมิเปลวไฟต่ำ ปัจจุบันได้มีการนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการผลิตไฟฟ้าสำหรับความต้องการของอุตสาหกรรมขนาดเล็ก

2) ออกซิเดทีฟแก๊สฟาย (Oxidative Gasification) ใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวทำปฏิกิริยา แก๊สออกซิเจนมาจากการใช้อากาศผ่านเข้าสู่เตา หรืออาจใช้แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์ก็ได้ แก๊สสังเคราะห์ที่เกิดจากการใช้แก๊สออกซิเจนบริสุทธิ์จะมีค่าความร้อน

(Heating Value) สูงกว่าแก๊สที่เกิดจากการใช้อากาศ เนื่องจากไม่มีแก๊สไนโตรเจน จะทำให้ค่าความร้อนสูงขึ้น องค์ประกอบของแก๊สสังเคราะห์ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ การผลิตแก๊สสังเคราะห์ระบบนี้จะได้ค่าความร้อนประมาณ $9.3 - 20.5 \text{ MJ/m}^3$ ($250-550 \text{ Btu/SCF}$) หรือเรียกว่าการผลิตแก๊สสังเคราะห์ที่มีค่าความร้อนปานกลาง

3) ไฮโดรแกซิฟิเคชัน (Hydrogasification) ใช้ไฮโดรเจน ทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงแข็งความร้อนภายในเตาสูงมาก และใช้ความดันในเตาสูงถึง 20 เมกะปาสคัล แก๊สสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น มีเทน ค่าความร้อนของแก๊สสังเคราะห์ที่ได้เทียบเท่ากับ synthesis gas (SNG) ซึ่งจากแก๊สสังเคราะห์ที่มีค่าความร้อนปานกลางสามารถเปลี่ยนเป็น SNG ได้โดยกระบวนการ methanation ที่อุณหภูมิต่ำ catalytic process เกิดปฏิกิริยาของคาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนเป็นแก๊สมีเทนและน้ำ ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



เมื่อผ่านการทำให้แห้งก็จะได้แก๊สซึ่งมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับแก๊สบริสุทธิ์

2.1.3 ประเภทของกระบวนการแกซิฟิเคชัน ชั้น (Classification of Gasification) [1]

ประเภทของกระบวนการแกซิฟิเคชันอาจแยกออกตามลักษณะการให้ความร้อนหรือชนิดของ Gasifying medium เช่น ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งถือเป็น independent characteristic หรือแยกออกไปตามปฏิกิริยา อุณหภูมิ คุณสมบัติแก๊ส หรืออากาศของแข็งที่เหลือ ซึ่งถือเป็น dependent characteristic ดังตารางที่ 2.2

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

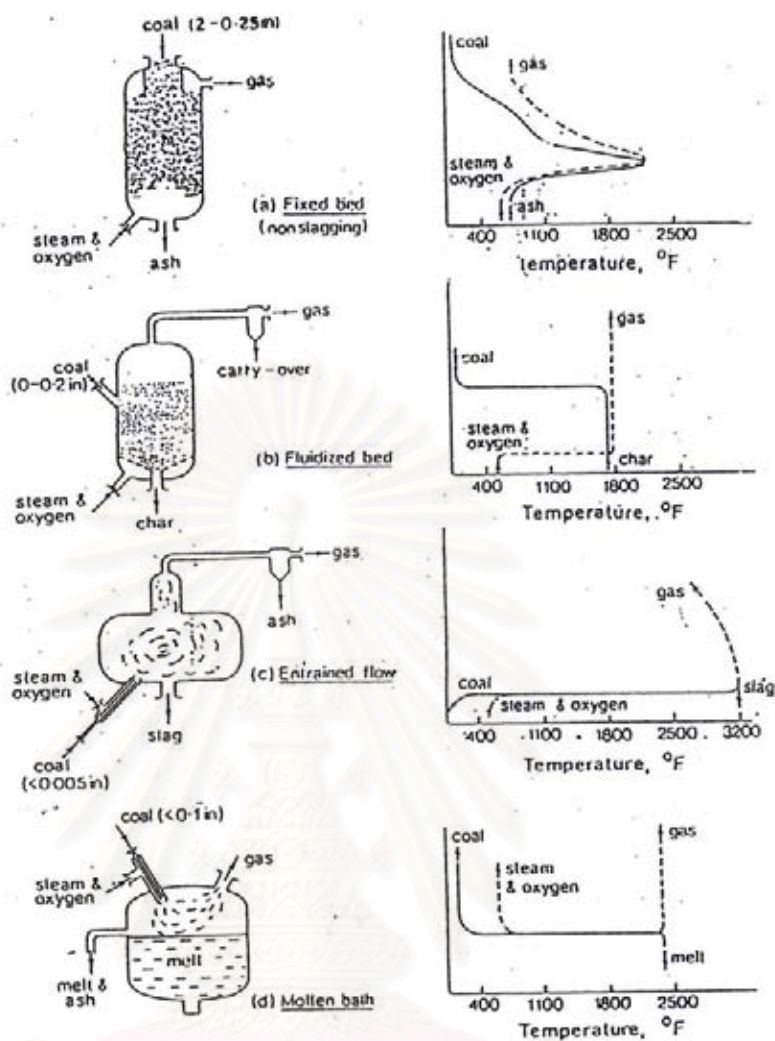
ตารางที่ 2.2 แสดงการจำแนกลักษณะที่สำคัญของแก๊สไฟเออร์แบบ Independent และ Dependent [1]

Independent	Dependent
1. Method of Supplying heat - Direct - Indirect	1. Reaction temperature - High - Medium - Low
2. Gasifying medium and amount - Steam with air or O ₂ - Air - H ₂ with catalyst - Steam with catalyst	2. Raw gas properties - Composition - H ₂ /CO ratio - Tar & Oil content - CV
3. Reactor type - Moving packed bed - Fluidized bed - Entrained flow - Molten media	3. Solid residue - Ash - Slag - Unconverted carbon

เนื่องจากแบบของ gasifier (reactor) ถือเป็นลักษณะที่สำคัญของกระบวนการซึ่งมีอยู่ 4 แบบใหญ่ คือ

- แบบ Moving bed gasifier หรือ Fixed bed gasifier
- แบบ Fluidized bed gasifier
- แบบ Entrained flow gasifier
- แบบ Molten salt gasifier

ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 (a) แบบเบดอยู่นิ่งกับที่
(b) แบบฟลูอิดไดเซชัน
(c) แบบเอ็นทรานโฟลล์
(d) แบบมอลเทนซอลท์

(1) แบบ Moving bed gasifier หรือเบดนิ่ง (Fixed bed gasifier) [4]

โดยทั่วไปลักษณะ gasifier จะป้อนวัตถุดิบจากด้านบนและเคลื่อนลงด้านล่าง ด้วยแรงดึงดูดของโลกซึ่งถูกแกชไฟและเผาไหม้หมดไปกลายเป็นเถ้าในช่วงล่างสุด แต่เนื่องจากกระบอกและล่างของเบดอยู่นิ่งกับที่ จึงอาจเรียกว่า fixed bed gasifier ก็ได้ ดังรูปที่ 2.6 (a) ขณะที่วัตถุดิบเคลื่อนตัวลงมา สิ่งที่เกิดขึ้น คือ

- การ drying เมื่อสัมผัสกับแก๊สร้อนที่ลอยตัวขึ้น
- การ devolatilization สารระเหยในวัตถุดิบจะระเหยออกมาแตกตัวให้แก๊สไฮโดรเจน มีเทน และไฮโดรคาร์บอนหนักอื่นๆ ลอยปะปนไปกับผลิตภัณฑ์แก๊ส

- เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนทั้งออกซิเดชันและรีดักชัน ส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาที่เหลือก็จะถูกปล่อยออกมาทางส่วนล่างของเบด

ข้อดีของ moving bed คือ การมีการสัมผัสโดยตรงกับแก๊สร้อน ทำให้ได้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนสูงสุด และมีการสูญเสียความร้อนน้อย

ปัญหาที่พบ คือ การเกาะติดกันเป็นก้อนของเบด ทำให้เกิดการอุดตันในเบด จำเป็นต้องมี preoxidative treatment และภายใน gasifier อาจต้องมีใบพัดกวนเพื่อให้เบดแตกเป็นก้อนไม่ติดกัน และไม่สามารถใช้กับวัตถุดิบที่มีความละเอียดสูงได้

ลักษณะการดำเนินการของ moving bed gasifiers และชนิดขององค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ โดยมีการป้อนไอน้ำ และออกซิเจนหรืออากาศ ดังแสดงในตารางที่ 2.3 และ 2.4 ตารางที่ 2.3 แสดงลักษณะการดำเนินการของ moving bed gasifiers โดยใช้ถ่านหิน บิทูมินัส มีการป้อนไอน้ำและออกซิเจน หรืออากาศ [1]

Characteristic	Steam/Oxygen		Steam/Air	
	Lurgi Slagging	Lurgi Dry Ash	Woodhall Duckham/Gas Integrate	Wellman-Galusha
Pressure,MPa	2.1	2.5	0.1	0.1
Temperature, * °C				
Combustion zone	~2,000	980 - 1,370	N/A	~1,300
Gasifier zone	~1,475	650 – 815	1,200	N/A
Gas exit	350 – 450	370 – 540	650	590-650
Steam/Oxidant,kg/kg	1	4	0.11	0.12
Oxidant,kg/GJ gas	20	17	110	130
Raw coal through put, ton/m ² .hr	5.9	2.9	0.37	0.44
Bed velocity , m/hr *	8.2	4.0	0.51	0.61
Coal residence time ,hr**	0.4	1	23	3
Coal gas efficiency,%***	90	80	77	75

* Dependent on Coal

** Assuming coal bed density of 720 kg/m³

*** Based on estimated coal bed heights N/A Not available

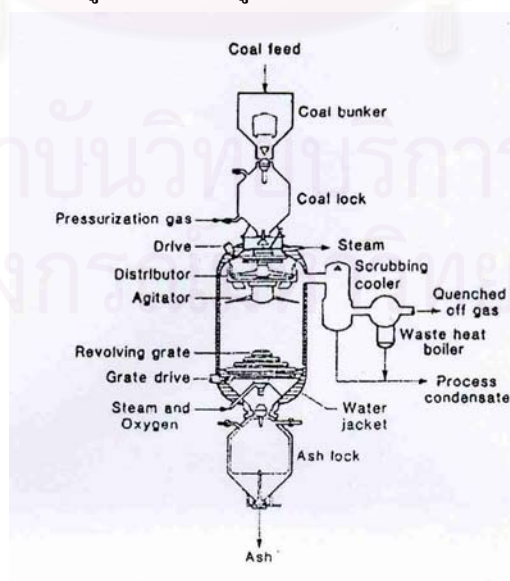
ตารางที่ 2.4 แสดงชนิดขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส * เป็นเปอร์เซ็นต์โดยโมล ** จากกระบวนการแก๊สฟิเคชันของถ่านหินบิทูมินัสใน moving bed gasifier กับไอน้ำและออกซิเจนหรืออากาศ [1]

Constituent	Steam/Oxygen		Steam/Air	
	Lurgi Slagging	Lurgi Dry Ash	Woodhall Duckham/Gas Integrate	Wellman-Galusha
CO	61	18	28	29
CO ₂	3	30	5	3
H ₂	28	40	17	15
CH ₄	7	9	3	3
N ₂	1	1	47	50
Other	-	2	-	-
Total	100	100	100	100
GCV, MJ/m ³	13.8	11.3	6.5	6.3

* Dry basis after scrubbing and cooling

** Identical with volume percent

ตัวอย่างการทำงานของ moving bed gasifier คือ Lurgi Dry Ash Gasifier ซึ่งเป็น gasifier ที่ความดันสูงตัวแรกและยังคงใช้อยู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 Lurgi Dry Ash Gasifier [1]

Gasifier นี้ ใช้ได้กับถ่านหินที่มีความชื้นได้ถึง 35% และเถ้าสูงถึง 35% มีความดันภายในเบด 3.2 เมกะปาสคาล และมี coal residence time ประมาณหนึ่งชั่วโมง อุณหภูมิที่เริ่มแก๊สฟายประมาณ 650-815 °C และอุณหภูมิของเถ้าอาจอยู่ในช่วง 980-1,370 °C โดยไม่หลอมละลาย ซึ่งจะถูทำให้เย็นลงถึง 400-500 °C โดยพ่นไอน้ำและอากาศเข้ามา ส่วนแก๊สขาออกทำให้เย็นลงถึง 200-540 °C โดย waste heat boiler ใน Gasifier แบบนี้ให้ไอน้ำสูงถึง 50% มากเกินพอ ซึ่งมีประโยชน์ในแง่ทำให้อุณหภูมิใน combustion zone ลดลง และทำให้สมดุลของคาร์บอน-ไอน้ำ gas shift reaction เลื่อนออกไป เกิดไฮโดรเจนมากขึ้น gasification zone temperature ในช่วงกลางๆทำให้เกิดมีเทนน้อย (แต่มีเทนส่วนใหญ่ได้จากการ devolatilization) นอกจากแก๊สแล้วยังได้ทาร์ และน้ำมันซึ่งแยกออกโดยการล้างใน Scrubber หรือ cooler ด้วยน้ำ

ใน dry ash gasifier ต้องป้องกันไม่ให้อุณหภูมิใน combustion zone สูงเกินไปจึงทำให้ต้องใช้ไอน้ำปริมาณมาก ส่งผลให้ประสิทธิภาพต่ำ จึงต้องพัฒนา slagging gasifier ขึ้นเพื่อลดการใช้ไอน้ำ และต้องใช้อุณหภูมิสูงเพื่อลดการเกิดมีเทนและเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา



Lurgi slagging gasifier หรือ slagger ที่ใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์นั้นทางด้านบนเหมือนกับแบบ dry bottom (รูปที่ 2.7) ปรับเปลี่ยนแต่ด้านล่างเพื่อให้ทนอุณหภูมิสูงในการดำเนินการที่ประมาณ 2,000 °C slag ไหลลงสู่ quench vessel ซึ่งมีน้ำหล่อเย็นทำให้ slag กลายเป็นของแข็งทันทีโดยมี coal residence time ประมาณ 20 นาที ซึ่งมีค่าเพียงหนึ่งในสามเท่าของ dry ash gasifier ส่วนการ decompose ของไอน้ำสูงมากเกือบ 100% การดำเนินการที่อุณหภูมิสูง ทำให้ปฏิกิริยา Boudouard เกิดเพิ่มขึ้น คือ



แก๊สผลิตภัณฑ์ยังคงมีมีเทนอยู่แต่เกิดจากการ devolatilization ของถ่านหินในช่วงการไพโรไลซ์มากกว่า

(2) แบบฟลูอิดไดเซชัน (Fluidized – bed gasifier) [4]

ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในเตาชนิดนี้จะเป็นปรากฏการณ์แบบฟลูอิดไดเซชันซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่ของแข็งขนาดเล็กถูกทำให้อยู่ในสภาพคล้ายของไหลด้วยการพุง โดยแก๊สที่ไหลผ่านเบดของของแข็งขึ้นไปด้านบนด้วยอัตราการไหลค่าหนึ่งโดยอาจจะมีการถ่ายเทมวลสารและหรือความร้อน เตาประเภทนี้เหมาะสำหรับใช้ในการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าโดย

เครื่องยนต์กังหันแก๊ส (Gas Turbine Engines) เมื่อเปรียบเทียบกับเตาผลิตแก๊สแบบนี้กับเตาผลิตแก๊สแบบ Entrained Flow Gasifier พบว่าเตาผลิตแก๊สแบบฟลูอิด ไคซ์เบคจะมีความร้อนและฝุ่น เล็ก ๆ ซึ่งสูญเสียไปกับแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ออกจากตัวเตามากกว่า แต่มีความสามารถในการเดินเครื่องได้อย่างต่อเนื่อง และมีประสิทธิภาพของเตาสูงกว่าอีกทั้งการถ่ายเทมวลสารและความร้อนเกิดขึ้นได้เป็นอย่างดี ทำให้สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ง่ายและทั่วถึง

ระบบนี้สามารถทำงานได้ทั้งในภาวะที่แห้ง หรือเปียกก็ได้ การฟลูอิด ไคซ์เบคแบบแห้งสามารถทำงานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดอ่อนตัวของถ่าน อนุภาคของเศษถ่านและถ่านจะถูกดึงออกทางด้านล่างโดยกรรมวิธีทางกล ในขณะที่บางส่วนถูกพัดติดมากับแก๊สเชื้อเพลิงทางด้านบน ทำให้ต้องมีการติดตั้งไซโคลน(Cyclone) เพื่อคัดเก็บถ่านไว้ การผลิตแก๊สที่มีถ่านอยู่ และอุณหภูมิสูงกว่าจุดอ่อนตัวของถ่าน ทำให้ถ่านรวมตัวกันมีขนาดใหญ่ขึ้น จะตกลงมายังส่วนล่างของเบคและถูกดึงออก ดังรูปที่ 2.6 (b)

(3) แบบเอ็นทรานโฟล์ (Entrained flow gasifier) [4]

เป็นการใช้ส่วนผสมของวัตถุดิบกับแก๊ส (อากาศ/ไอน้ำ หรือ ออกซิเจน/ไอน้ำ) เพื่อนำเอาผงละเอียดเล็ก ๆ ของวัตถุดิบเข้าสู่เตาผลิตแก๊ส โดยที่ขนาดของวัตถุดิบ และความเร็ว ของแก๊สที่เข้าจะต้องพอดีกัน การทดลองเรื่องนี้ได้รับการพัฒนามาจากระบบการเผาไหม้แบบผงละเอียด (Pulverized – Coal) ถ่านและถ่าน (Char) จะออกจากเตาพร้อมกับแก๊สผลิตภัณฑ์ซึ่งต้องมีการแยกออกอีกครั้งหนึ่ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาของถ่านหินและอุณหภูมิภายใน จะมีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับเบคนี้ ถ้าหากอุณหภูมิภายในเตาสูงมากจะเกิดถ่านหลอม (Slag) ดังรูปที่ 2.6 (c)

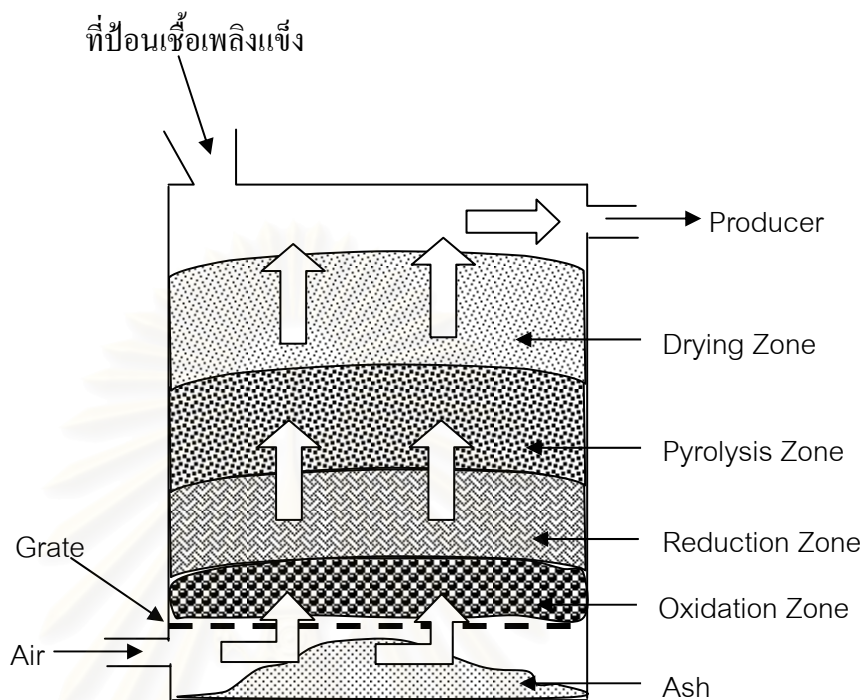
(4) แบบมอลเทนซอลท์ (Molten salt gasifier) [4]

สารหลอมเหลวสามารถใช้ในการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงเพื่อที่จะถ่ายเทความร้อนและเป็นคะตะลิสต์ของกระบวนการ สารที่เป็นสารหลอมเหลวนอกจากเกลือแล้วอาจจะเป็นเหล็กหรือโลหะอื่น ๆ รวมทั้งถ่านเอง การผลิตแก๊สที่ใช้ตัวกลางที่หลอมเหลวได้นั้นทำให้ผลิตแก๊สได้มากขึ้น เพราะการเร่งปฏิกิริยาของสารหลอมเหลวกำมะถันจะอยู่ในส่วนที่หลอมเหลว ทำให้กรรมวิธีที่ใช้ในการทำความสะอาดแก๊สน้อยลง ผลเสียที่สำคัญคือเกิดการกัดกร่อน เนื่องจากการใช้สารหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูง ดังรูปที่ 2.6 (d)

2.1.4 ชนิดของเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์ (Gasifier) แบบเบดนิ่ง [4,5]

(1) เตาแบบแก๊สไหลขึ้น (Up-draft gasifier)

Up-draft gasifier เป็นเตาที่แก๊สผลิตภัณฑ์จะไหลออกมาทางด้านบนของเตา ซึ่งเตาแบบนี้อาจเรียกว่า Counter Current Gasifier เนื่องจากเชื้อเพลิงแข็งและโปรคิวเซอร์ ก๊าซไหลสวนทางกัน โดยเชื้อเพลิงจะถูกป้อนเข้าทางด้านบนของเตา ส่วนอากาศจะป้อนเข้า ผ่านตะแกรงทางด้านล่างของเตาได้บริเวณการเผาไหม้และไหลขึ้นผ่านชั้นของการเผาไหม้ (Combustion Zone) เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนขึ้น ก๊าซที่ได้คือ CO_2 และ H_2O ซึ่งไหลขึ้นผ่านชั้น Reduction, Pyrolysis และ Drying ตามลำดับโดยจะเกิดปฏิกิริยาในแต่ละชั้นส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนจนได้แก๊สผลิตภัณฑ์ไหลออกมาทางด้านบนของเตา ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเตาผลิตก๊าซชนิดนี้จะมีประสิทธิภาพทางความร้อนสูง เนื่องจากก๊าซที่ออกมาจากเตามีอุณหภูมิไม่สูงนักใช้ได้ดีกับชีวมวลชนิดต่าง ๆ เช่น กะลามะพร้าว ชีลื้อย เป็นต้น จึงสามารถสร้างเตาให้ขนาดเล็กลงได้แต่เตาแบบนี้ก็มีข้อเสีย คือ แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจากเตาแบบนี้จะสกปรก เพราะมีพวกสารระเหย (Volatile Matter) ที่เกิดจากชั้นไพโรไลซิส (Pyrolysis Zone) ปนออกมาด้วย โดย Volatile Matter บางส่วนสามารถควบแน่นได้ในบริเวณที่เย็นจะกลายเป็นของเหลวที่เรียกว่า น้ำมันดิน (Tar) ทำให้เกิดปัญหาขึ้นเมื่อนำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากเตาแบบนี้มาใช้ในเครื่องยนต์สันดาปภายใน (Internal Combustion Engine : I.C. Engine) เพราะเมื่อเดินเครื่องไปนาน ๆ แล้วจะเกิดการอุดตันที่หัวฉีด เนื่องจากพวกสารระเหย (Volatile Matter) ดังนั้นหากต้องการนำแก๊สผลิตภัณฑ์มาใช้กับเครื่องยนต์สันดาปภายในจะต้องมีระบบการกรองที่ดีเพื่อกำจัดสารระเหย และ Tar นอกจากนี้บริเวณตะแกรงที่มีอุณหภูมิสูงอาจทำให้เกิดเถ้าหลอม (Slag) บนตะแกรงโดยเฉพาะเมื่อใช้ชีวมวลพวกข้าวเปลือก ชังข้าวโพด เป็นต้น ด้วยเหตุนี้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากเตาแบบนี้จึงเหมาะที่จะนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับกระบวนการที่ต้องการเผาไหม้โดยตรง (Direct Combustion) เช่น กระบวนการอบแห้ง กระบวนการทางอุตสาหกรรมบางชนิด เป็นต้น ซึ่งพวกสารระเหยบางชนิดที่เป็นเชื้อเพลิงจะถูกเผาได้ง่าย ทำให้เพิ่มค่าความร้อน (Calorific Value) ของแก๊สผลิตภัณฑ์ให้สูงขึ้นดังรูปที่ 2.8

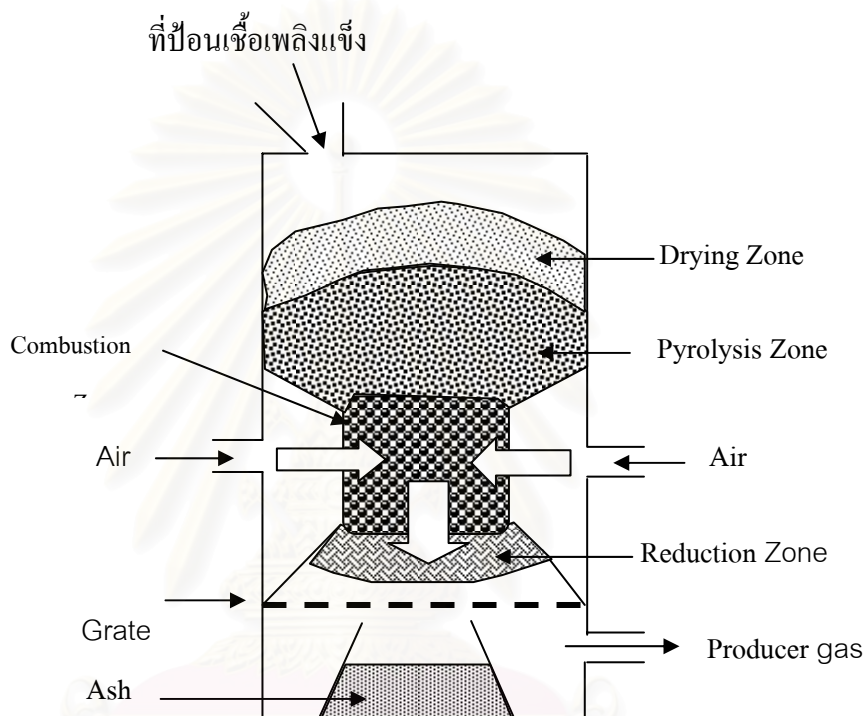


รูปที่ 2.8 ลักษณะของ Up-draft gasifier [4]

(2) เตาแบบแก๊สไหลลง (Down-draft gasifier)

เตาแบบนี้อาจเรียกว่า Co – Current Gasifier เป็นเตาที่ป้อนเชื้อเพลิง ทางด้านบนของเตาส่วนอากาศจะป้อนเข้ากลางเตาสู่บริเวณชั้นของการเผาไหม้ เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนได้ CO_2 และ H_2O ไหลลงสู่ด้านล่างผ่านชั้นของคาร์บอนร้อนที่อยู่เหนือตะแกรงเล็กน้อย คือ Reduction Zone ซึ่งส่วนใหญ่จะเกิดปฏิกิริยาคูดความร้อนได้แก๊สผลิตภัณฑ์ออกมาทางด้านล่างของเตา ในขณะที่บริเวณชั้นของเชื้อเพลิงแข็ง คือ Pyrolysis และ Drying Zone ที่อยู่ด้านบนภายในเตาเหนือบริเวณการเผาไหม้จะเกิดปฏิกิริยาคูดความร้อนเนื่องจากมีปริมาณ O_2 อยู่จำกัดจะเกิดการระเหยความชื้นในชั้นของ Drying เกิดการกลั่นสลายในชั้น Pyrolysis ได้สารระเหย และเมื่อสารระเหยไหลผ่านชั้นของการเผาไหม้ก็จะถูกเผาก่อนออกจากเตาทำให้มีปริมาณน้อยลง ซึ่งแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเตาแบบนี้จึงเหมาะที่จะใช้ในเครื่องยนต์สันดาปภายในมากกว่าแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากเตาแบบไหลขึ้นเนื่องจากว่าก๊าซที่ผลิตได้มีความสะอาดกว่า และมีพวกสารระเขยน้อย แต่เตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลลงนี้ จะต้องออกแบบและเลือกใช้วัสดุทนไฟอย่างดี เพราะความร้อนที่

เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ในเตาแบบนี้ จะสูงกว่าเตาผลิตก๊าซแบบก๊าซไหลขึ้นมาก ปัญหาสำคัญในการนำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเตาแบบ Downdraft Gasifier ไปใช้ ก็คือ จะมีพวกเถ้าถ่าน (Ash) ปนออกมากับแก๊สผลิตภัณฑ์ด้วย เนื่องจากบริเวณทางออกของก๊าซอยู่ทางด้านล่างของเตาผ่านชั้นการเผาไหม้จึงทำให้เถ้าถ่านที่เหลือจากการเผาไหม้ในชั้นของการเผาไหม้ปลิวออกมากับก๊าซนี้ด้วยจึงทำให้ต้องมีระบบการกรองก๊าซ เช่น ไซโคลน (Cyclone), Filter ที่มีประสิทธิภาพ ดังรูปที่ 2.9

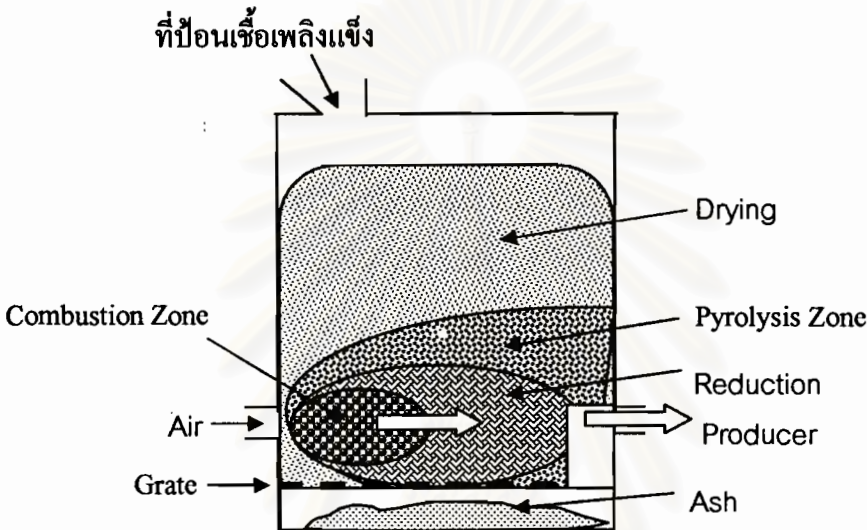


รูปที่ 2.9 ลักษณะของ Down-draft Gasifier [4]

(3) เตาแบบแก๊สไหลขวาง (Cross-draft gasifier)

เตาแบบนี้อาจเรียกว่า Crossflow Gasifier เป็นเตาที่ป้อนเชื้อเพลิงเข้า ทางด้านบนของเตา ส่วนอากาศจะป้อนเข้ากลางเตาซึ่งเป็นชั้นของการเผาไหม้เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนได้ CO_2 และ H_2O ไหลเข้าสู่ชั้นถัดไปซึ่งอยู่ใกล้ทางออกคือ Reduction Zone เกิดปฏิกิริยาคูดความร้อนจนได้แก๊สผลิตภัณฑ์ไหลออกจากบริเวณกลางเตาโดยผ่านตะแกรง ซึ่งอยู่ในแนวตั้งตรงบริเวณใกล้ทางออกของเตา ซึ่งชั้นของ Combustion และ Reduction จะเป็นส่วนเล็ก ๆ ภายในเตา โดยบริเวณรอบ ๆ ทั้ง 2 ชั้นนี้จะเป็นบริเวณของชั้น Pyrolysis ซึ่งสารระเหยที่ได้จากการกลั่นสลายของชั้นนี้ (ปฏิกิริยาคูดความร้อน) จะ

ผ่านชั้น Combustion และ Reduction ก่อนที่จะออก จากเตา ทำให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มี Volatile Matter น้อยและอุณหภูมิของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ ได้ค่อนข้างสูง แต่วัสดุทนไฟที่ใช้ในการก่อสร้างเตาอาจไม่ต้องมีคุณภาพดีมากเหมือนเตาแบบ Downdraft ซึ่งเตาแบบ Crossdraft จะมีลักษณะเขาสามารถผลิตแก๊สผลิตภัณฑ์ได้รวดเร็วกว่า เตา 2 แบบแรก และมีผลตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงของภาระ ได้อย่างรวดเร็วเมื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์ แต่เชื้อเพลิงที่ใช้กับเตาชนิดนี้ควรมีคุณภาพสูง ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ลักษณะของ Crossdraft Gasifier [4]

2.1.5 ชีวมวล [6,10]

2.1.5.1 สมบัติของชีวมวล

สารชีวมวลมีส่วนประกอบที่สำคัญ คือ คาร์โบไฮเดรต และลิกนิน

ก. คาร์โบไฮเดรต คือ สารพวก Saccharides, เซลลูโลส, แป้ง และ hemicellulose

- เซลลูโลส เป็นเส้นใย polysaccharide ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญของผนังเซลล์ของพืชและมีอยู่มาก เซลลูโลสเป็นตัวที่ไม่ละลาย และไม่ค่อยทำปฏิกิริยาโดยเฉพาะไฮโดรไลซิส

- แป้ง เป็นเม็ด polysaccharide ถูกเก็บไว้ในส่วนต่างๆของพืช ได้แก่พวก เมล็ด,ราก,หัวและลำต้น ประกอบด้วย 10 -20 % α -amylose ซึ่งละลายน้ำ และ 80-90 % amylopectin ซึ่งไม่ละลายน้ำ
- ข. Hemicellulose เป็น polysaccharide ที่พบอยู่ร่วมกับเซลลูโลส แตกต่างกันที่เป็น amorphous และมีมวลโมเลกุลต่ำกว่า จึงละลายได้ดีกว่าเซลลูโลส
- ค. ลิกนิน เป็นกลุ่มสำคัญที่มีในชีวมวลที่ไม่ใช่คาร์โบไฮเดรต เป็นองค์ประกอบพิเศษของผนังของ woody cell ทำหน้าที่เป็นกาวเชื่อมเกาะให้เกิดความแข็งแรงเชิงกล เป็น amorphous และละลายได้ดีกว่าเซลลูโลส สามารถแยกจากเนื้อไม้โดยใช้ไอน้ำ ลิกนินต้านทานปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และไม่สามารดย่อยโดยแบคทีเรียได้

2.1.5.2 องค์ประกอบของชีวมวล [6]

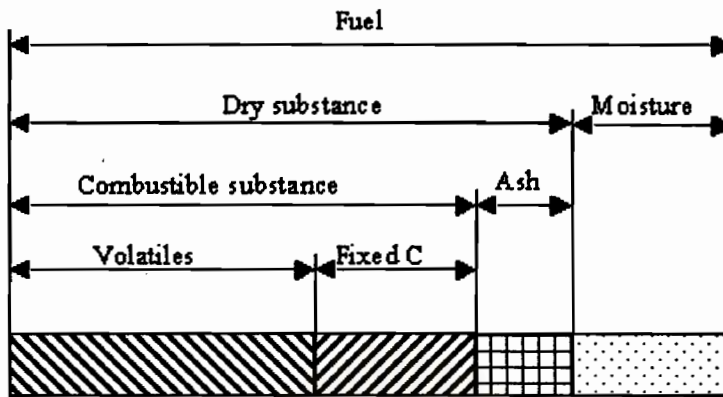
องค์ประกอบของชีวมวลหรือสสารทั่วไปจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลัก คือ

- ความชื้น (Moisture) ความชื้นหมายถึงปริมาณน้ำที่มีอยู่ ชีวมวลส่วนมากจะมีความชื้นค่อนข้างสูง เพราะเป็นผลผลิตทางการเกษตร ถ้าต้องการนำชีวมวลเป็นพลังงานโดยการเผาไหม้ ความชื้นไม่ควรเกิน 50 เปอร์เซ็นต์

- ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustible substance) ส่วนที่เผาไหม้ได้จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ Volatiles matter และ Fixed Carbon

Volatiles matter คือส่วนที่ถูกเผาไหม้ได้ง่าย ดังนั้นชีวมวลใดที่มีค่า Volatiles matter สูงแสดงว่าติดไฟได้ง่าย

- ส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ คือขี้เถ้า (Ash) ชีวมวลส่วนใหญ่จะมีขี้เถ้าประมาณ 1 -3 เปอร์เซ็นต์ ยกเว้นแกลบและฟางข้าว จะมีสัดส่วนขี้เถ้าประมาณ 10 -20 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะมีปัญหาในการเผาไหม้และกำจัดพอสสมควรรูปร่างที่ 2.11

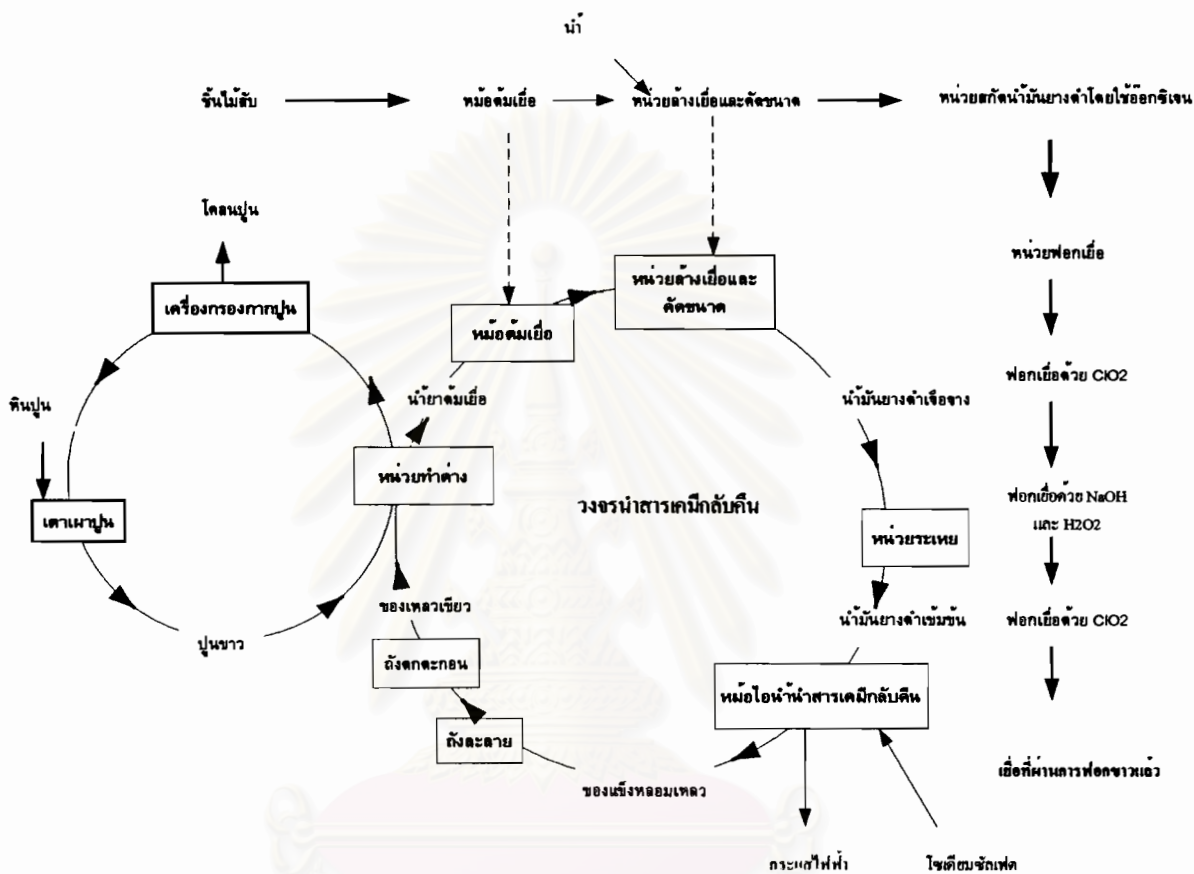


รูปที่ 2.11 แสดงองค์ประกอบของชีวมวล [6]

2.1.5.3 ชีวมวลจากกระบวนการผลิตกระดาษ [7]

ในอุตสาหกรรมผลิตกระดาษมักมีการนำไม้ ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะใช้ไม้ยูคาลิปตัส มาใช้ในการผลิตเยื่อกระดาษ ไม้จะถูกแปรสภาพเป็นเยื่อกระดาษโดยใช้กระบวนการกราฟท์ หรือ วิธีการซัลเฟต (Sulfate Method) โดยการนำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และ โซเดียมซัลไฟด์ มาย่อยสลายเนื้อไม้ซึ่งจะได้ เส้นใย สารอินทรีย์จากไม้ ลิกโนเซลลูโลส ซึ่งเป็นสารประกอบของลิกนิน และเมื่อทำการแยกเส้นใยที่จะนำไปทำกระดาษออก ก็จะได้ สารละลายที่เรียกว่า แบล็กลิเควอร์ (black liquor) หรือที่รู้จักกันในนามน้ำมันยางดำ มีลักษณะเป็นของเหลวข้นสีดำ ซึ่งมีองค์ประกอบคือ สารเคมีและสารที่เผาไหม้ได้ (combustible substance) โดยสารที่เผาไหม้ได้นี้จะประกอบด้วย ลิกนินที่ถูกสารเคมีชะล้างให้ออกมาจากใยไม้ และเศษไม้ ขนาดเล็ก แบล็กลิเควอร์นี้มีค่าความร้อนสูงสุดประมาณ 14.3-16.2 เมกะจูล/กิโลกรัม และจะถูกทำให้มีความเข้มข้นสูงถึง 73-77% โดยน้ำหนักของแข็ง แล้วส่งเข้าเตาเผาโดยพ่นให้เป็นละออง จะทำให้แบล็กลิเควอร์ถูกไหม้ สารอินทรีย์ที่อยู่ในแบล็กลิเควอร์ คือ โซเดียมจะทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เปลี่ยนองค์ประกอบเป็น โซเดียมคาร์บอเนต ซัลเฟอร์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและโซเดียมเป็น โซเดียมซัลเฟต ที่ฐานของเตาเผาจะมีกองของน้ำมันยางดำที่ทำปฏิกิริยากองอยู่ที่สภาวะนี้ โซเดียมซัลเฟตจะถูกเปลี่ยนเป็น โซเดียมซัลไฟด์ สารเคมีเหล่านี้จะก่อดัวอยู่ในรูปของแข็งหลอมเหลว และจะถูกส่งไปที่ถังที่มีน้ำล้างน้ำยาเขียวเจือจางอยู่เพื่อทำให้เป็นน้ำยาเขียวเข้มข้น น้ำยาเขียวนี้ได้แก่สารละลาย Na_2CO_3 และ Na_2S จะถูกส่งต่อไปที่ถังทำน้ำยาขาวโดยการเติมปูนขาว น้ำยาขาวคือสารละลาย NaOH และ Na_2S น้ำยาขาวที่ได้จะ

ถูกส่งไปใช้งานภายในกระบวนการผลิตเยื่อต่อไป ดังนั้นจึงนับได้ว่าสารละลายนี้เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตเส้นใยกระดาษ ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงหลักในอุตสาหกรรมผลิตเยื่อและกระดาษในปัจจุบัน ดังแสดงในรูปที่ 2.12 เป็นกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษและวัฏจักรของการผลิตแบล็กลิเตอร์หรือน้ำมันยางดำ



รูปที่ 2.12 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ [7]

ที่มา : บริษัท แอ็ควานซ์ อะโกร (มหาชน) จำกัด.

2.1.5.4 การวัดค่าความร้อนของเชื้อเพลิงชีวมวล [8]

มีวิธีการวัด 3 แบบคือ

(1) ค่าความร้อนต่ำ หรือ Lower Heating Value (LHV)

หมายถึงการนำชีวมวลหนัก 1 กิโลกรัม มาหาค่าความร้อน ค่าที่วัดได้คือ ค่าความร้อนต่ำ (LHV) ต่อ กิโลกรัม.

(2) ค่าความร้อนสูง หรือ Higher Heating Value (HHV)

หมายถึงการนำชีวมวลหนัก 1 กิโลกรัม มาลดความชื้นหรือกำจัดน้ำออกให้หมด จากนั้นนำมาหาค่าความร้อน ค่าที่วัดได้คือ ค่าความร้อนสูง (HHV) ต่อกิโลกรัม และมีความสัมพันธ์กับค่าความร้อนต่ำดังนี้

$$\text{HHV} = \text{LHV} + 5.72(9\text{H} + \text{M}) \text{ kcal/kg หรือ}$$

$$\text{HHV} = \text{LHV} + 23.95(9\text{H} + \text{M}) \text{ kJ/kg}$$

เมื่อ H เท่ากับปริมาณเปอร์เซ็นต์ของธาตุไฮโดรเจนในชีวมวล และเมื่อ M เท่ากับปริมาณเปอร์เซ็นต์ของความชื้นในชีวมวลหรือหาได้ จากการวิเคราะห์แบบ Ultimate Analysis ซึ่งจะได้ค่าเปอร์เซ็นต์ของ C,H,N,S,O และเปอร์เซ็นต์ Ash นำมาคำนวณหา HHV จากสูตร

$$\text{HHV (kJ/g)} = 0.3491\text{C} + 1.1783\text{H} - 0.1034\text{O} - 0.0211\text{A} + 0.1005\text{S} - 0.0151\text{N}$$

ซึ่งค่า Higher Heating Values ของแบล็กกลีเคอร์เปรียบเทียบกับชีวมวลอื่นๆ ได้ดัง

ตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 แสดงค่าความร้อนของแบล็กกลีเคอร์และเชื้อเพลิงชีวมวลอื่นๆ[9]

เชื้อเพลิง	ค่าความร้อน (MJ/kg)
แบล็กกลีเคอร์	14.3-16.2
วัสดุที่เหลือทิ้งจากครัวเรือน	16.8
ฟาง	17.3
ไม้เนื้อแข็ง	19.1
ไม้เนื้ออ่อน	19.8
ถ่านหิน	32.6
น้ำมันพืช	37.2-40.5

(3) ค่าความร้อนแห้ง หรือ Dry Heating Value

หมายถึงการนำชีวมวลจำนวนหนึ่งมาลดความชื้นหรือกำจัดน้ำออกให้หมด จากนั้นแบ่งมา 1 กิโลกรัม เพื่อนำมาหาค่าความร้อน ค่าที่วัดได้คือ ค่าความร้อนแห้งต่อกิโลกรัม และมีความสัมพันธ์กับค่าความร้อนสูงดังนี้

$$\text{Dry Heating Value} = \text{HHV} / (100 - \text{M})$$

เมื่อ M เท่ากับปริมาณเปอร์เซ็นต์ของความชื้นในชีวมวล

2.1.6 แก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas หรือ Syngas) [10,11]

แก๊สสังเคราะห์ คือ แก๊สผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ใช้ในอุตสาหกรรมเคมีหลายอย่าง หรือในกระบวนการถลุงเหล็ก แก๊สสังเคราะห์สามารถใช้ประโยชน์ ได้ทั้งในรูปของแก๊สผสม หรือแยกไปเป็นแก๊สไฮโดรเจน หรือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์บริสุทธิ์ โดยการนำประโยชน์ในรูปของแก๊สผสมนั้นจะใช้ในกระบวนการสังเคราะห์เมทานอล (Methanol) ไดเมทิลอีเธอร์ หรือใช้เป็นแก๊สรีดิวซ์ (Reducing Gas) ในการถลุงเหล็ก ส่วนในการแยกใช้จะใช้อย่างมากในกระบวนการกลั่นแยก การผลิตแอมโมเนีย และใช้เป็นวัตถุดิบในการทำสารเคมีหลายชนิด

2.1.6.1 กระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์

แก๊สสังเคราะห์โดยทั่วไปจะผลิตจากไฮโดรคาร์บอน เช่น แก๊สธรรมชาติ น้ำมัน ถ่านหิน และชีวมวลโดยวิธีการ

- 1) การรีฟอร์มแก๊สธรรมชาติหรือไฮโดรคาร์บอนเหลวด้วยไอน้ำ หรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หรือทั้งไอน้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์
- 2) การออกซิไคซ์บางส่วนของน้ำมันหนัก
- 3) การแก๊ซิฟิเคชันถ่านหิน ถ่านโค้ก หรือชีวมวล

วิธีการต่างๆข้างต้นจะให้สัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนต่อคาร์บอนไดออกไซด์แตกต่างกันไป ซึ่งสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 อัตราส่วนของแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการต่างๆ [11]

Method of Manufacture	H ₂ /CO Ratio
Oxygen-coke-steam	0.6
Air-coke-steam	0.9
Oxygen-coal-steam	1.0
Oxygen-fuel oil steam	1.0
Propane-steam	1.33
Methane-oxygen	1.7
Methane-oxygen-steam	2.3
Methane-steam	3.0-5.0

จากตารางที่ 2.6 จะเห็นว่าแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จะมีสัดส่วนของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่แตกต่างกันขึ้นกับกระบวนการที่ใช้สังเคราะห์ระบบการผลิตแก๊สสังเคราะห์

2.1.6.2 ปฏิริยาเคมีความร้อนของการเกิดแก๊สสังเคราะห์จากชีวมวล [6]

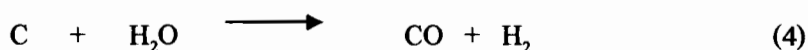
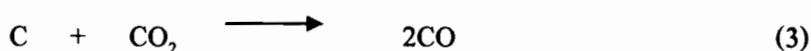
กระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์แบบใช้อากาศ เป็นกระบวนการเปลี่ยนเชื้อเพลิงแข็งให้อยู่ในรูปเชื้อเพลิงแก๊ส โดยการเผาไหม้ในที่ที่มีอากาศปริมาณน้อยไม่เพียงพอต่อการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ แต่จะเกิดความร้อนเพื่อก่อให้เกิดปฏิริยา ประเภทต่างๆ มากมาย เช่น ปฏิริยารีดักชัน โพโรไลซิส และการอบแห้งขึ้น โดยจะแยกเป็น โซนของปฏิริยาต่างๆ ได้ดังนี้

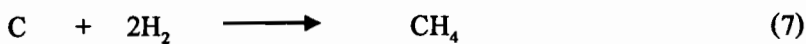
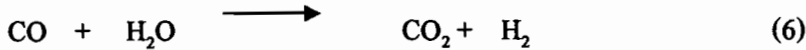
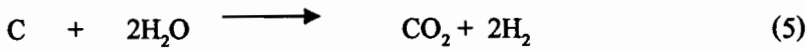
- โซนการเผาไหม้ (combustion zone) หรือบางที่อาจเรียกว่า โซนออกซิเดชัน (oxidation zone) อากาศจะถูก ส่งผ่านเข้ามาในบริเวณนี้ และสัมผัสกับเชื้อเพลิงทำให้เกิดปฏิริยาเคมีระหว่างแก๊สออกซิเจนในอากาศกับคาร์บอน และไฮโดรเจนในเชื้อเพลิง ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำดังสมการ



ปฏิริยา (1) และ (2) เป็นปฏิริยาคายความร้อน และความร้อนที่เกิดขึ้นในโซนนี้จะถูกนำไปใช้ในปฏิริยาแบบดูดความร้อนในโซนรีดักชัน และโซนการกลั่นสลายต่อไป อุณหภูมิในโซนการเผาไหม้จะอยู่ระหว่าง 1,100-1,500 °C

- โซนรีดักชัน (reduction zone) เมื่ออากาศผ่านเข้าสู่โซนการเผาไหม้ และทำปฏิริยากับคาร์บอนและไฮโดรเจน ได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำแล้ว ก็จะไหลผ่านสู่โซนรีดักชัน ดังนั้นปฏิริยาหลักในโซนนี้จะเป็นปฏิริยาแบบปฏิริยาดูดความร้อน (reduction reaction) อุณหภูมิโซนนี้จะอยู่ระหว่าง 500-900 °C โซนการเผาไหม้นี้จะเปลี่ยนบางส่วนของแก๊สที่เผาไหม้ไม่ได้ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ให้เป็นแก๊สที่สามารถเผาไหม้ได้ โดยที่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำที่เกิดขึ้นไหลผ่านคาร์บอนที่กำลังถูกไหม้อยู่ จะได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน ดังสมการต่อไป

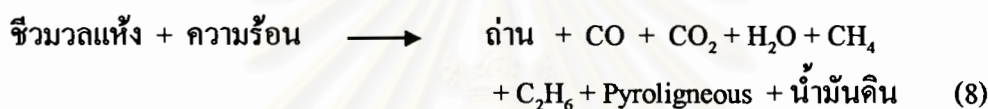




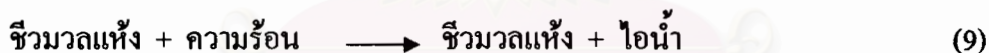
ปฏิกิริยา (3) เรียกว่า boudouard reaction และปฏิกิริยา (4) เรียกว่า watergas reaction เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 900 °C และแก๊สที่ได้จากสองปฏิกิริยานี้เป็นแก๊สที่สามารถเผาไหม้ได้ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในแก๊สผสมที่ได้จากเตาผลิตแก๊ส แก๊สหลักนี้ก็คือแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งในหลักการแล้วควรมีให้มากที่สุดเท่าที่จะทำได้ ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ในแก๊สสังเคราะห์นี้ขึ้นอยู่กับว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้มากแค่ไหนในโซนรีดักชันการเปลี่ยนแปลงนี้จะขึ้นอยู่กับความเร็วระหว่างแก๊สกับเชื้อเพลิงแข็ง และพื้นที่ที่แก๊สสัมผัส ดังนั้นขนาดของเชื้อเพลิงที่ใส่ในเตาผลิตแก๊สจึงมีผลต่อการเกิดแก๊สสังเคราะห์ กล่าวคือ ถ้าขนาดของเชื้อเพลิงใหญ่เกินไปอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรจะมีค่าต่ำ เมื่อจะทำการจุดเตาจึงยากกว่าปกติ และช่องว่างระหว่างชั้นของเชื้อเพลิงมีขนาดใหญ่เกินไปทำให้เกิดช่องว่างมาก แก๊สออกซิเจนบางส่วนจะไหลผ่าน บริเวณช่องว่างระหว่างเชื้อเพลิงนี้โดยไม่สัมผัสกับเชื้อเพลิงเป็นผลให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดน้อยลง ทำให้ประสิทธิภาพ ในการผลิตแก๊สต่ำ แต่ถ้าขนาดของเชื้อเพลิงเล็กเกินไป จะเกิดความดันสูญเสียในเตามาก จึงต้องใช้พัดลมขนาดใหญ่ ทำให้สิ้นเปลืองพลังงานในการขับพัดลม และแก๊สที่ผลิตได้ก็จะมีฝุ่นมากกว่าปกติ นอกจากนี้การใช้เชื้อเพลิงที่ชื้นเกินไปทำให้เกิดโพรงเล็กๆ ขึ้นในตัวเตาผลิตแก๊สสังเคราะห์ อากาศจะพยายามแทรกขึ้นตามโพรงเหล่านี้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นอากาศที่ไหลขึ้นตามโพรงนี้จึงไม่ค่อยทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงซึ่งเป็นสาเหตุให้แก๊สที่ได้มีคุณภาพต่ำลงจากปฏิกิริยา (3) ถ้าอุณหภูมิในโซนรีดักชันสูงกว่า 900 °C แล้วแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จะสามารถเปลี่ยนเป็น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ประมาณ 90% และถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 1,100 °C แล้วแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จะเปลี่ยนเป็นแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์หมด ดังนั้นประสิทธิภาพของเตาผลิตแก๊ส จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของโซนรีดักชัน ในเตาผลิตแก๊สเมื่อแก๊สอุณหภูมิสูงจากโซนการเผาไหม้ไหลเข้าสู่โซนนี้ อุณหภูมิจะลดลงเนื่องจากปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนในปฏิกิริยา (3) และ (4) ปฏิกิริยาไอน้ำกับคาร์บอนเพื่อที่จะผลิตแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในปฏิกิริยา (5) โดยเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ คือประมาณ 500-600 °C ปฏิกิริยานี้มีความสำคัญ เพราะทำให้ส่วนผสมของไฮโดรเจน ในแก๊สมีมากขึ้น ซึ่งมีผลทำให้แก๊สมีค่าพลังงานความร้อนสูงขึ้น แต่ถ้ามมีไอน้ำมากเกินไป ไอน้ำอาจทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไฮโดรเจนตามปฏิกิริยา (6) ปฏิกิริยานี้เรียกว่า water shift reaction ทำให้ความร้อนของแก๊สที่ได้ลดลง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีถังระมัดระวัง

เกี่ยวกับความชื้นของเชื้อเพลิงที่จะเข้าเตาผลิตแก๊ส ส่วนใหญ่แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในโซนรีดักชันนี้จะยังคงเป็นรูปไฮโดรเจน แต่อย่างไรก็ตาม บางส่วนของไฮโดรเจน ก็จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนทำให้เกิดแก๊สมีเทนได้เล็กน้อยดังในปฏิกิริยา (7) ที่เรียกว่า การผลิตมีเทน (methane production)

- โซนการกลั่นสลาย (pyrolysis zone) ในโซนนี้จะได้รับความร้อนจากโซนรีดักชันเพื่อที่จะสลายสารอินทรีย์ในเชื้อเพลิง ทำให้ได้ เมทานอล กรดน้ำส้ม และน้ำมันดิน (tar) อุณหภูมิในโซนนี้จะประมาณ 200-500 °C ของแข็งที่เหลืออยู่หลังจากผ่านกระบวนการนี้แล้วคือ คาร์บอนในรูปของถ่าน ซึ่งจะ去做ปฏิกิริยาต่อในโซนรีดักชัน และโซนการเผาไหม้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในโซนนี้สามารถเขียนได้ดังนี้

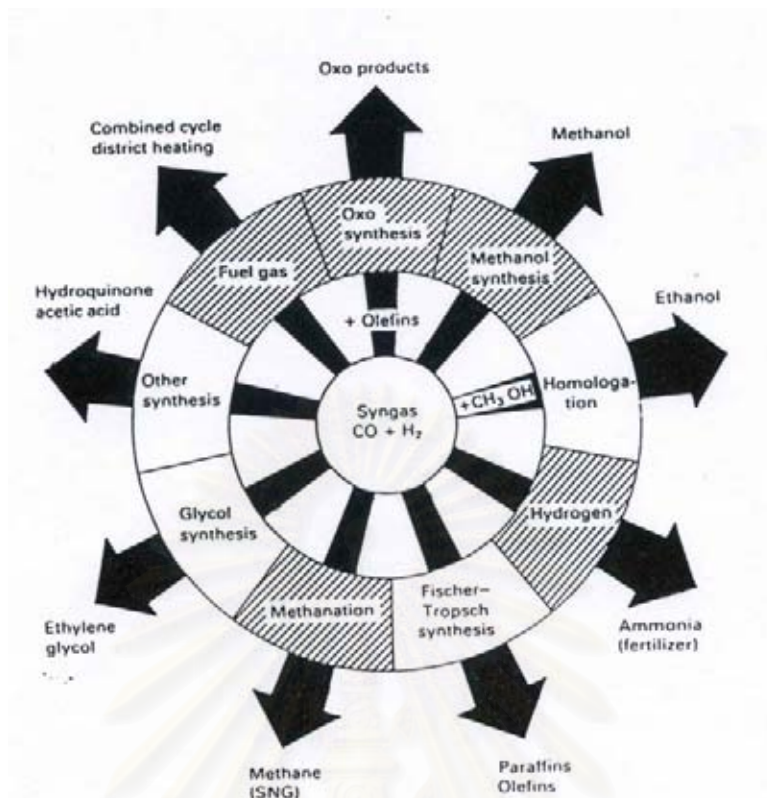


- โซนการอบแห้ง (drying zone) ในบริเวณ โซนนี้อุณหภูมิไม่สูงพอที่จะทำให้เกิดการสลายตัวของสารระเหย แต่ความชื้นในเชื้อเพลิงจะถูกความร้อนทำให้ระเหยออกมาในรูปของไอน้ำ โซนนี้จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 100-200 °C ดังสมการต่อไปนี้



2.1.6.3 การนำแก๊สสังเคราะห์ไปใช้ประโยชน์

ผลิตภัณฑ์ขั้นต้น (Primary product) ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบสามารถนำมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้แก่ เมทานอล เอทานอลซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาร่วมกับเมทานอล แอมโมเนียจากไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับไนโตรเจน เชื้อเพลิงเหลวจากปฏิกิริยาฟีดเซอร์-ทรอปส์ซ์ มีเทนจากกระบวนการมีเทนเนชั่น เอทิลีนไกลคอลจากกระบวนการสังเคราะห์ไกลคอล ไฮโดรควิโนน หรือนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงแก๊สในกระบวนการผลิตไฟฟ้าและความร้อนร่วม ฯลฯ แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ผลิตภัณฑ์ขั้นต้นที่ได้จากการใช้แก๊สสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบ [11]

แก๊สสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตสารเคมีอินทรีย์อื่นๆ ได้อย่างมากมายซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารพวกปิโตรเคมี ในตอนต้นของทศวรรษที่ 1920 นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันได้ค้นพบว่า แก๊สสังเคราะห์สามารถเปลี่ยนไปเป็นเมทานอลได้เป็นอย่างดีโดยใช้ ซิงค์โครเมียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบอัลเคน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโคบอลต์ที่มีเหล็กเป็นโปรโมเตอร์และตัวรองรับปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ให้เป็นอัลเคนและแอลกอฮอล์ เป็นที่รู้จักกันทั่วโลกคือปฏิกิริยาฟิชเชอร์-ทรอปส์ช (Fischer-Tropsch reaction) โดยจุดประสงค์ของปฏิกิริยานี้เพื่อที่จะผลิตเชื้อเพลิงเหลว (Liquid Fuel) ซึ่งเป็นสารอัลเคนที่มีโมเลกุลสูง

สำหรับการผลิตเมทานอลนั้น นอกจากจะนำไปใช้ประโยชน์โดยตรงแล้ว ยังนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารปิโตรเคมีอื่นๆ ได้อีกมากมาย เช่นฟอร์มัลดีไฮด์ กรดแอสซิติค เมทิลคลอไรด์ เป็นต้น นอกเหนือจากนี้ยังใช้เป็นตัวเติม (Additive) .ในแก๊สโซลีนในรูปของ Methyl tertiary butyl ether (MTBE)

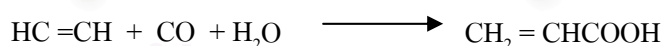
นอกจากนั้นแก๊สสังเคราะห์ยังสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเหล็กกล้า แร่เหล็กที่ขุดจากเหมืองในตอนแรกจะเป็นเหล็กออกไซด์ เมื่อสัมผัสกับแก๊สสังเคราะห์ในอัตราส่วนที่เหมาะสมจะทำหน้าที่เป็นแก๊สรีดิวซ์ (Reducing gas) ซึ่งพร้อมจะถูกนำไปผ่านกระบวนการต่างๆ เพื่อให้ได้เป็นเหล็กกล้าตามต้องการ

แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

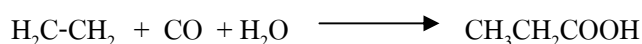
นอกจากการใช้ประโยชน์แก๊สสังเคราะห์ในลักษณะรวมแล้ว ยังสามารถแยกแต่ละแก๊สมาใช้ประโยชน์ในการสังเคราะห์สารเคมีตัวอื่นๆ ได้อีก จึงจำเป็นต้องพิจารณาถึงประโยชน์ของแก๊สแต่ละชนิด

แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็นแก๊สพิษที่ติดไฟได้ ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น เกิดขึ้นได้จากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ สามารถที่จะนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย โดยสามารถที่จะแยกออกจากแก๊สสังเคราะห์ได้โดยวิธีการดูดซับด้วยทองแดงหลอมเหลว โดยมากแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะนำไปใช้ในปฏิกิริยาพื้นฐานที่สำคัญ 2 ปฏิกิริยาคือคาร์บอนิลเลชัน (Carbonylation) และไฮโดรฟอร์มมิเลชัน (Hydroformylation) สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มมิเลชันนั้นอาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าปฏิกิริยาออกโซ (Oxo Reaction)

ในกระบวนการโอเลฟิน คาร์บอนิลเลชัน โดยทำปฏิกิริยากับน้ำ แอลกอฮอล์ เอมีน กรดคาร์บอกซิลิก โดยใช้โลหะกลุ่ม VIII เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้สารประกอบตัวใหม่ที่สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้ เช่น การผลิตกรดอะคริลิก (Acrylic acid) โดยใช้อะเซทิลีนทำปฏิกิริยากับน้ำ และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยใช้ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 30 บาร์ จะได้ปริมาณของกรดอะคริลิกมากกว่าร้อยละ 90 ดังปฏิกิริยา



ในการผลิตกรดโพรพิโนอิกจากเอทิลีน สามารถทำได้โดยกระบวนการไฮดรอกซีคาร์บอนิลเลชัน (Hydroxycarbonylation) โดยใช้ निकเกิดโพรพิเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 270 ถึง 320 องศาเซลเซียส ความดัน 200 ถึง 300 บาร์จะได้กรดโพรพิโนอิกมากกว่าร้อยละ 90 ดังปฏิกิริยา



นอกจากนี้ยังสามารถนำแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปใช้ในอุตสาหกรรมอื่นๆ เช่น อุตสาหกรรมการผลิตกรดฟอร์มิก และกรดโพรพิโนอิก ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรฟอร์มมิเลชัน หรือในอุตสาหกรรมการผลิตอัลดีไฮด์ต่างๆ

แก๊สไฮโดรเจน

กระบวนการผลิตแก๊สไฮโดรเจนมีอยู่มากมาย โดยใช้วัตถุดิบเริ่มต้นต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์และปริมาณแก๊สที่ต้องการผลิต ทั้งนี้ต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆด้วยเช่น ราคาและความเหมาะสม วิธีการผลิตแก๊สไฮโดรเจนอย่างง่าย คือ การแยกสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (Electrolysis of an aqueous solution) เช่นการแยกน้ำเกลือด้วยไฟฟ้า นอกจากนี้ยังสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้โดยการผ่านไอน้ำไปบนบนเหล็กสปองจ์ ที่อุณหภูมิประมาณ 650 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศ และในปัจจุบันพบว่าแก๊สไฮโดรเจนเนผลิตผลพลอยได้จากโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยพลังงานนิวเคลียร์ ส่วนในอุตสาหกรรมที่มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเป็นสารตั้งต้นนั้นจะนิยมใช้กระบวนการรีฟอร์มมิง ดังแสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 วิธีการผลิตแก๊สไฮโดรเจนด้วยกระบวนการต่างๆ [12]

Method	Temp	Pressure	Catalyst	Remarks
1. Electrolysis of Brine	-	-	-	This method is employed where 100-500 tons/annum of gas are required
2. Reaction of steam with spongy iron	650 °C	Atmospheric pressure	-	-
3. Reaction of natural gas with steam	900 °C	-	Ni catalyst promoted by magnesia or alumina	-

ในปัจจุบันมีการใช้ประโยชน์แก๊สไฮโดรเจนในกระบวนการต่างๆ เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนียนิยมใช้กระบวนการฮาเบอร์ (Haber Process) โดยใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยจะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิห้องและจากหลักของ เลอ ชาเตอ็อง (Le Chatelier's Principle) พบว่าควรทำที่ความดันสูงและอุณหภูมิต่ำๆ และ

ยังมีการใช้โปรโมเตอร์เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_4) ร่วมกับออกไซด์ของโลหะอื่นๆ ในการเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้มีค่าร้อยละการเปลี่ยนที่สูงขึ้น

การนำแก๊สไฮโดรเจนไปใช้ในอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันปิโตรเลียมจะใช้เพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันและผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีอื่นๆ โดยใช้กระบวนการไฮโดรซัลเฟอร์ไรซิง (Hydrosulfurizing) และกระบวนการรีฟอร์มมิงไปใช้เพื่อเป็นสารตั้งต้นในเซลล์เชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้าซึ่งต้องมีการกำจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ให้มีปริมาณต่ำกว่า 10ppm

2.1.7 ทาร์ [8,10]

2.1.7.1 คำจำกัดความของทาร์

ทาร์ (Tar) หมายถึง ผลิตภัณฑ์ที่เราไม่ต้องการที่เกิดจากแก๊สฟิเคชัน หรือเกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ลักษณะของทาร์เป็นของเหลวที่มีความหนืดสูง (High Viscous) และมีฤทธิ์กัดกร่อน (Corrosive) โดยทั่วไปมีสีน้ำตาลเข้มถึงดำประกอบด้วยสาร -ไฮโดรคาร์บอนจำนวนมาก คำที่มีความหมายคล้ายๆกัน ได้แก่ Pyrolysis Oil, Pyrolytic Tar

2.1.7.2 สมบัติทางเคมีของทาร์

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิพบว่าปริมาณทาร์ที่เกิดจากการเผาไหม้ และองค์ประกอบของทาร์เกิดการเปลี่ยนแปลง จากการวิเคราะห์ทาร์ดิบ (Crude Tar) ที่ได้จากเตาผลิตแก๊สแล้วคำนวณองค์ประกอบของทาร์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการสูงขึ้น ปริมาณออกซิเจนจะลดลงและสัดส่วนของ H/C อะตอมก็ลดลงเช่นกัน ซึ่งแสดงถึงการผันกลับของ Highly Oxygenate Pyrolyzate ไปเป็น Less Oxygenate Pyrolyzate และมีความคงที่ทางอุณหภูมิมากกว่า (Thermally Highly Aromatic Structure Stable) ซึ่งในที่สุดจะไม่มีออกซิเจน (Deoxygenate) และคงเหลือแต่โครงสร้างที่เป็นอะโรมาติก (Aromatic) ความสัมพันธ์ขององค์ประกอบของทาร์กับอุณหภูมิแสดงดังตารางที่ 2.8

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

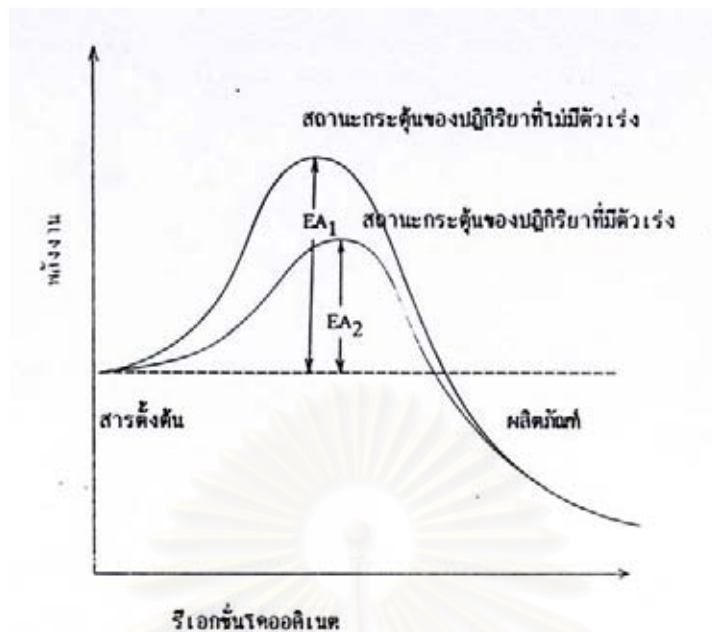
ตารางที่ 2.8 ส่วนประกอบทางเคมีของ Biomass Tars [8]

Conventional Flash Pyrolysis (400-500 °C)	Hi-Temperature Flash Pyrolysis(600-650 °C)	Conventional Steam Gasification (700-800°C)	Hi-Temperature Steam Gasification (900-1,000°C)
Acids	Benzenes	Naphthalenes	Napthalene
Aldehydes	Phenols	Acenaphthalenes	Acenaphthalene
Ketones	Catechols	Fluorenes	Phenanthrene
Furans	Naphthalenes	Phenanthrenes	Fluoranthene
Alcohols	Biphenyls	Benzaldehydes	Pyrene
Complex Oxygenate	Phenanthrenes	Phenols	Acephenanthrylene
Phenols	Benzofurans	Naphthofurans	Benzanthracenes
Guaiacols	Benzaldehydes	Benzanthracenes	Benzopyrenes
Syringols			226 MW PAHs
Complex Phenolics			276 MW PAHs

2.1.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst) [5,9,12,13]

คำว่า “ ตัวเร่งปฏิกิริยา” มาจากภาษากรีก 2 คำ ได้แก่คำว่า คตะตะ(cata) หมายถึง หัก(down) และไลไซน์ (lysein) หมายถึง แยกหรือแตก (split or break) ดังนั้น “ ตัวเร่งปฏิกิริยา” จึงหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักของแรงที่เกิดขึ้นบนโมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในเลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นที่เกิดขึ้นข้างเคียง การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมาใช้ ยังคงต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลัก

ความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว ตัวอย่างเช่น ทฤษฎีภาวะทรานสิชัน (Transition-State-Theory) อธิบายว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานกั้นขวางกั้น (Potential energy barrier) ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ คือ ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ต่ำลงนั่นเอง ดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [13]

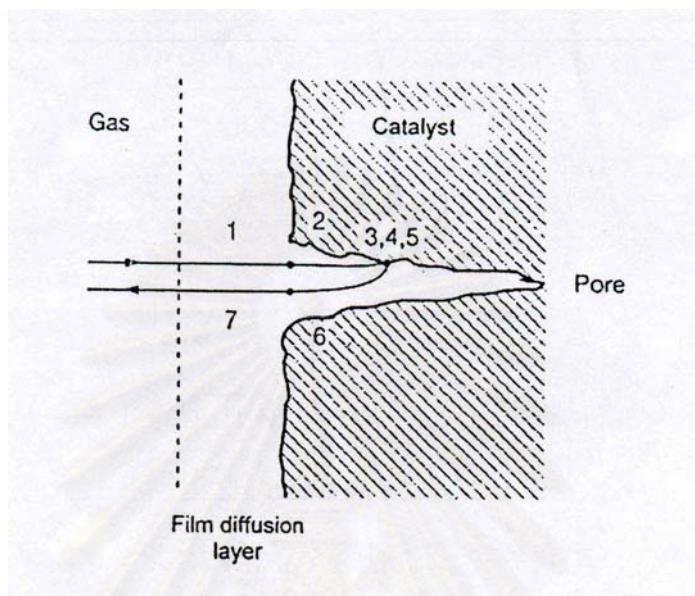
ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาหรือเศษส่วนการเปลี่ยน ซึ่งควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์เพียงอย่างเดียว

2.1.8.1 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เป็นสารช่วยควบคุมอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา โดยไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเคมี แบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ

- (1) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว (Homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้น โดยทั่วไปจะอยู่ในสถานะของเหลว
 - (2) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม (Heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างกับสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ส่วนใหญ่เป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปแก๊ส หรือของเหลว ซึ่งนิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม
- การเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีแบบเนื้อผสมนี้เนื่องจากความว่องไว และความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง สารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงควรมีพื้นผิวต่อปริมาตรมาก โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเคลือบบนวัสดุ (support) ที่มีรูพรุนสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากที่ใช้ไปช่วงระยะเวลาหนึ่งที่จะเสื่อมสภาพลงจะต้องมีกระบวนการปรับสู่สภาพเดิมอีกเป็นระยะๆ เรียกว่า activation

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่เคลือบบนวัสดุที่มีความพรุนสูง (high porosity) จะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ และสามารถที่จะแสดงได้ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาวิหิรพันธุ้มาเก็วข้อง [5]

2.1.8.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับ (Supported metal catalysis)

ปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ พื้นที่ผิว ความมีรูพรุน ลักษณะทางเรขาคณิตของพื้นที่ผิว ความสามารถในการด้านการเชื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยเหล่านี้ในปฏิกิริยาบางชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฉพาะโลหะอย่างเดียว อาจไม่สามารถทำหน้าที่ได้ดี ถึงแม้ว่าจะทำได้แต่ก็ไม่คุ้มกับการลงทุน จึงมีการนำเอาสารชนิดหนึ่งมาใช้ เรียกว่าตัวรองรับ (Support)

ข้อดี หรือข้อได้เปรียบของตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะชนิดที่มีตัวรองรับ ได้แก่

- (1) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถจัดการ หรือเตรียมขึ้นได้ง่าย และปลอดภัย
- (2) สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้กับเครื่องปฏิกรณ์หลายชนิด และถ้าในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวกลางเป็นของเหลวแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังสามารถนำมาใช้ได้อีกโดยวิธีการกรอง
- (3) อนุภาคที่เป็นโลหะสามารถถูกแยกจากกันได้อย่างดี โดยการกรองแบบซินเทอร์ริง (Sintering)

สำหรับข้อดีอื่น ๆ นั้นขึ้นอยู่กับสมบัติเฉพาะของระบบตัวเร่งปฏิกิริยา อันได้แก่ ธรรมชาติของโลหะ และสารที่ใช้เป็นตัวรองรับ

สมบัติที่สำคัญของตัวรองรับ มีดังนี้

ก. แข็งแรงทางกลศาสตร์

- 1) เพื่อลดต้นทุน โดยการขยายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง

ข. แข็งกล

- 1) เพื่อให้ความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical strength)
- 2) เพื่อปรับให้ความหนาแน่นของบัลค์ดีขึ้น (Optimize bulk density)
- 3) เพื่อเป็นแหล่งความร้อน
- 4) เพื่อเจือจางบริเวณที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากเกินไป

ค. แข็งลักษณะทางเรขาคณิต

- 1) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) เพื่อทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนสูงขึ้น
- 3) เพื่อปรับขนาดของผลึก และอนุภาค
- 4) เพื่อทำให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยามีสภาพที่เหมาะสมที่สุดในปฏิกิริยา

ง. แข็งเคมี

- 1) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี ทั้งนี้จะได้เพิ่มความว่องไว จำเพาะในการเกิดปฏิกิริยา และลดกระบวนการซินเทอร์ริง
- 2) เพื่อยอมรับความเป็นไปได้ทางเคมีในการเกิดปฏิกิริยาตามกลไกของการหมุน

จ. การเสื่อมสภาพ

- 1) เพื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพต่อการซินเทอร์ริง
- 2) เพื่อลดความเป็นพิษลง

ตัวรองรับแต่ละชนิดที่นำมาใช้ต้องมีสมบัติตามข้างต้นมาก หรือน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับชนิดของตัวรองรับ จึงแล้วแต่ผู้ที่จะนำไปใช้ว่าจะยอมรับตัวรองรับชนิดไหน ในปฏิกิริยานั้นๆ ดังรองรับที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมี 3 ชนิด คือ อลูมินา ซิลิกา และถ่านกัมมันต์

สิ่งสำคัญที่สุดของตัวรองรับที่ต้องมีอยู่ คือ ความสามารถในการต้านทานภาวะการรวมตัว อันเนื่องมาจากความร้อน อุณหภูมิที่โครงผลึก (Lattice) เริ่มเกิดการเคลื่อนที่ เรียกว่า อุณหภูมิฮัตติง (Huttig temperature) มีค่าประมาณ 0.3 ของจุดหลอมเหลวของโลหะ

ในตารางที่ 2.9 แสดงถึงจุดหลอมเหลวของตัวรองรับชนิดต่างๆ และยังแสดงว่าตัวรองรับเหล่านี้มีคุณสมบัติเป็น กรด เบส หรือกลาง ซึ่งสิ่งเหล่านี้เป็นปัจจัยหนึ่งในการเลือกชนิดของตัวรองรับ ส่วนตารางที่ แสดงถึงตัวรองรับชนิดต่างๆ โดยแบ่งตามพื้นที่ผิวของตัวรองรับ

ตารางที่ 2.9 การแบ่งตัวรองรับตามจุดหลอมเหลว และความเป็นกรด – เบส [13]

Bases	Amphoters	Neutral	Acids
MgO (2800)	Al ₂ O ₃ (2015)	MgAl ₂ O ₄ (2135)	SiO ₂ (1713)
CaO (1975)	TiO ₂ (1825)	CaAl ₂ O ₄ (1600)	SiO ₂ .Al ₂ O ₃
ZnO (1975)	ThO ₂ (3050)	CaAl ₂ O ₄ (d 1535)	Zeolites
MnO (1600)	Ce ₂ O ₃ (1692)	MgSiO ₂ (1910)	Al phosphates
	CeO ₂ (2600)	Ca ₂ SiO ₄ (2130)	Carbon
	Cr ₂ O ₃ (2435)	CaTiO ₃ (1975)	
		CaZnO ₃ (2550)	
		MgSiO ₃ (d1557)	
		Ca ₂ SiO (1540)	
		Carbon	

d = decompose

ตารางที่ 2.10 ตัวรองรับชนิดต่างๆตามพื้นที่ผิว [13]

Low surface area <math>< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}</math>	Essentially Non- porous Porous	ground glass Alundum (-Al ₂ O ₃) Silicon carbide Kieselguhr Pumice
High surface area >math>> 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}</math>	Essential Porous	Natural silica-alumina Carbon black Titania Zinc-oxide Natural clays Synthesis silica-aluminas Alumina Magnesia Activated carbon Silica Asbestos

2.2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.2.1 วิวัฒนาการของกระบวนการแกซีฟิเคชัน [8]

การค้นพบแก๊สสังเคราะห์เริ่มมีบันทึกไว้เมื่อ Clayton (พ.ศ. 2242) ทดลองกลั่นสลายถ่านหินแล้วพบว่าก๊าซที่ปล่อยออกจากเตาผลิตก๊าซ สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ ต่อมา Gardner and Barker (พ.ศ. 2334) ค้นพบว่าก๊าซร้อนที่ปล่อยออกมาจากปล่องควันของหม้อไอน้ำที่ใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงสามารถนำกลับมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเผาไหม้สำหรับหม้อไอน้ำได้อีกครั้งหนึ่ง ในระยะแรกนั้น ประมาณปี พ.ศ. 2343 มีการนำผลิตก๊าซผลิตภัณฑ์จากเชื้อเพลิงแข็ง ต่อมาจึงมีการใช้แกซีฟิเคชันจากวัตถุดิบอย่างอื่น จำพวกชีวมวลมาใช้งาน เช่น ไม้ Labon (พ.ศ. 2341), ถ่านไม้ Lampadius (พ.ศ. 2344) เป็นต้น กรรมวิธีที่ใช้ในการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงก็คือ การไพโรไลซิส (Pyrolysis) เชื้อเพลิงแข็งที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก ในระหว่างปี พ.ศ.2358-2382 เป็นช่วงที่พัฒนาเกี่ยวกับ

แกซีฟิเคชันเน้นไปที่การออกแบบเตาปฏิกรณ์ เช่น J.Taylor (พ.ศ. 2358) และ Biscof (พ.ศ. 2383) เป็นต้น เตาผลิตก๊าซในระยะแรกเป็นแบบใช้อากาศ (Air Blown Type) โดยการใส่ถ่านโค้ก ถ่านหิน หรือไม้ ลงไปในท่อทรงกระบอกเหนือแผ่นรองรับที่มีรูพรุน (Perforated Grate) และเป่าอากาศผ่านขึ้นไป ผลผลิตก๊าซที่ได้เป็นส่วนใหญ่เป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ นอกจากนั้นจะเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน และมีเทน อีกเล็กน้อย เครื่องมือนี้มีปัญหาสำคัญในการใช้งานคือ น้ำมันทาร์ (Tar) จำนวนมากปะปนอยู่กับก๊าซผลิตภัณฑ์ ทำให้ไม่สามารถนำก๊าซนั้นไปใช้กับเครื่องยนต์ได้ จึงมีการพัฒนารูปแบบเตาผลิตก๊าซเป็น Down-Draught Unit กล่าวคือการดึงก๊าซผลิตภัณฑ์ออกทางด้านล่างของเตา โดยผ่านเบดของคาร์บอน (Bed Carbon) หรือถ่านที่เป็นเชื้อเพลิงเพื่อกำจัดน้ำมันทาร์ ทำให้ก๊าซที่ได้สะอาดขึ้น

ในช่วงปี พ.ศ. 2423-2463 ที่ประเทศเยอรมัน มีการปรับปรุงเครื่องมือให้สามารถใช้งานกับถ่านหินเกรดต่ำ โดยการออกแบบเตาผลิตก๊าซที่พิจารณาถึงการนำเอาถ่านออกด้วย การพัฒนาครั้งนี้ทำให้เกิดรูปแบบเตาที่มีชื่อเสียงคือ Rotating Grid Type ซึ่งออกแบบโดย Kerpely ในปี พ.ศ. 2447

ระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 เกิดการขาดแคลนน้ำมันเชื้อเพลิง ทำให้มีการหันมาค้นคว้ารูปแบบของเตาผลิตก๊าซให้ดีขึ้น ในช่วงนั้นก๊าซเชื้อเพลิงถูกนำไปใช้น้ำมันในรถยนต์ รถบรรทุก รถแทรกเตอร์ เรือยนต์ รถมอเตอร์ไซค์ และเครื่องสับเปลี่ยนรางรถไฟ เตาผลิตก๊าซได้รับการพัฒนาเพื่อให้สามารถนำไปใช้ได้ทั้งเครื่องยนต์ดีเซลและเครื่องยนต์ Otto โดยมาผลิตก๊าซที่นำไปใช้กับรถยนต์มีขนาดเล็กและส่วนใหญ่จะใช้ Fisher Tropsch Process เป็นขั้นตอนในการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากถ่านหิน

หลังสงครามโลก ในช่วงปี พ.ศ. 2493-2503 ผลผลิตก๊าซทางด้านปิโตรเลียมหาง่ายขึ้นอีกทั้งราคาถูกลงการใช้งานสะดวกเป็นเหตุให้การใช้ก๊าซเชื้อเพลิงจากกระบวนการแกซีฟิเคชันลดลงจนแทบจะหมดไป ที่ยังเหลืออยู่ก็ไม่มีการพัฒนากระบวนการให้ดีขึ้นแต่อย่างใด

สำหรับประเทศไทยแม้ว่าความรู้ทางด้านก๊าซชีววมวลยังมีเหลืออยู่บ้างจากสงครามโลกครั้งที่ 2 และได้มีการทดลองเกี่ยวกับการใช้ก๊าซชีววมวลในเครื่องยนต์มาบ้างแล้ว แต่ก็ยังไม่ได้มีการวิจัยและพัฒนาอย่างจริงจังและเป็นระบบ สำหรับการทดลองการแกซีฟิเคชันแบบเบดนิ่งในประเทศไทย มีดังแสดงในตารางที่ 2.11

ตารางที่ 2.11 การทดลองเกี่ยวกับการแกซซิฟิเคชันแบบเบดนิ่งในประเทศไทย [8]

Institute	Type of Gasifier	Type of Biomass	End Use
Chulalongkorn University, Bangkok	Updraft	Charcoal	500 W
	Downdraft	Charcoal	500 W
	Downdraft	Crop residues	7 hp
	Downdraft	Wood	16 hp
	Downdraft	Diesel and Wood	25 kW
Prince of Songkhla University, Songkhla	Downdraft	Biomass	15 kW
	Open Core	Rick Husk	
Asian Institute of Technology, Bangkok	Open Core	Pyrolyzed and Briquetted groundnut shell	3.8 kVA
	Open Core	Corn Cob	Direct heat
	Downdraft	Biomass	-
	Downdraft	Charcoal	-
	Open Core	Biomass	Irrigation
Kong-Mongkut Institute of Technology, Bangkok	Updraft	Wood	-
	Downdraft	Charcoal	25 kW
National Energy Administration, Bangkok	Downdraft	Wood	45 kW
	Downdraft	Wood	75 kW

2.2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

V.Sricharoenchaikul et al.(2001) [14] ได้ศึกษาปริมาณผลผลิตของชาร์(Char) คาร์บอนคงตัว(Fixed Carbon) และสารอนินทรีย์คาร์บอเนต(Inorganic Carbonate) ในการออกซิไดซ์ชาร์ที่เหลือจากการเผาไหม้แบบสตีกลีเคอร์ในเตาปฏิกรณ์ชนิด Larminar entrain flow ที่อัตราการป้อนความร้อน 4,000-13,000 องศาเซลเซียส/วินาที เมื่อสิ้นสุดกระบวนการ Devolatilization ชาร์ที่เหลือจะลดลงเกือบเป็นเส้นตรงกับอุณหภูมิ จากอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสมีปริมาณชาร์ 70% เป็น 50% ที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าปริมาณผลผลิตชาร์ที่เหลือไม่ขึ้นกับอัตรา

การป้อนความร้อนแต่จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ ปริมาณคาร์บอนคงตัวเมื่อสิ้นสุดกระบวนการ Devolatilization จะลดลงจาก 67% ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็น 45% ที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส และปริมาณคาร์บอนเตินในแบล็กลิเคอร์ จะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากทั้งก่อนและหลังกระบวนการ Devolatilization

Ayhan Demirbas (2001) [15] ได้ศึกษาปริมาณผลผลิตที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสแบล็กลิเคอร์ พบว่าถ้าเพิ่มอุณหภูมิจาก 600 องศาเซลวิน ไปเป็น 800 องศาเซลวิน ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการนี้จะมีผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 17.2% เป็น 26.5% และปริมาณผลผลิตที่ได้จากกระบวนการสตีมนแกซิฟิเคชันแบล็กลิเคอร์ พบว่าถ้าเพิ่มอุณหภูมิจาก 975 องศาเซลวิน ไปเป็น 1,325 องศาเซลวิน ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการนี้จะเป็นแก๊ส (ไฮโดรเจน + พาราฟิน) เพิ่มขึ้นจาก 38.0% เป็น 50.3% และการที่จะได้แก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุดจะต้องใช้กระบวนการแคตตาไลติกสตีมนแกซิฟิเคชัน (Catalytic steam gasification) ที่อุณหภูมิ 1,325 องศาเซลวิน

M.Olezar et al. (2002) [16] ได้ศึกษาพฤติกรรมของแบล็กลิเคอร์ที่เหลือจากกระบวนการเผาไหม้ กระบวนการไพโรไลซิส และกระบวนการแกซิฟิเคชัน เพื่อการปรับปรุงประสิทธิภาพการเผาไหม้ให้ได้กระบวนการที่สะอาด โดยการศึกษารวมอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไหม้ในหม้อไอน้ำ (Recovery Boiler) ที่อุณหภูมิสูงกว่า และ ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของแบล็กลิเคอร์ พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 600 องศาเซลเซียส ดังนั้นในการทดลองนี้จะใช้สภาวะที่อุณหภูมิในการดำเนินการต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของแบล็กลิเคอร์ ซึ่งไม่ก่อให้เกิดการหลอมตัวของแบล็กลิเคอร์ จากการทดลองใน Fluidized Bed Reactor จะเกิดปัญหาเบดมีการรวมตัวกันเป็นก้อน ซึ่งเป็นปัญหาหลักของการใช้ ปฏิกรณ์ชนิดนี้ ดังนั้นจึงได้มีการสร้างปฏิกรณ์ชนิดที่ 2 ขึ้นเป็นแบบชนิดฉีดพ่นของเหลวเข้าไปในปฏิกรณ์ (Spouted Bed Reactor) ซึ่งมีลักษณะแตกต่างจาก Fluidized Bed Reactor โดยใช้แก๊สไนโตรเจน และแก๊สผสมของไนโตรเจน-ออกซิเจน เป็นบรรยากาศในการทดลอง

R. Puertolas et al. [17] ได้ศึกษาพฤติกรรมของแบล็กลิเคอร์ระหว่างที่อยู่ในกระบวนการไพโรไลซิสและการแกซิฟิเคชัน ซึ่งจะมีคุณสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก เป็นสาเหตุสำคัญของปัญหาในการดำเนินงาน เนื่องจากจะทำให้เกิดการหลอมละลายเมื่อโดนความร้อน การทำงานในปัจจุบันจะมุ่งไปที่การศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของอัลคาไลน์ แบล็กลิเคอร์จากฟางข้าว อิทธิพลที่มีผลต่อการหลอมตัวของแบล็กลิเคอร์ได้แก่ Specific Surface area ของซาร์ และ Oxidation Stage จึงมีการศึกษาตัวแปร คือเวลาในการออกซิเดชัน และอุณหภูมิสุดท้ายของการไพโรไลซิส

โรไลซิส โดยใช้วัตถุดิบเป็นแบดลิกเคอร์จากฟางข้าวอบแห้ง ผลที่ได้พบว่าระดับการหลอมตัวของแบดลิกเคอร์จะลดลงเมื่อ Specific Surface area ของซาร์เพิ่มขึ้น ภายใต้อุณหภูมิของการไฟโรไลซิส และเวลาในการทำ PreOxidation โดยมี Specific Surface area ตั้งแต่ 2 – 500 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งสามารถเลือกสภาวะในการทดลองที่ถูกต้องได้ จากผลการวิจัยอิทธิพลของสภาวะ Oxidation Stage อาจนำไปสู่ความเข้าใจที่ดียิ่งขึ้น ในการพัฒนาคัดแปลงกระบวนการใหม่



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการทดลอง เพื่อศึกษาปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน และทำการศึกษาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์เพื่อให้ได้องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมที่สุด จะทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาแกซีฟิเคชัน แบบเบดนิ่ง

3.1.2 ชุดควบคุมอุณหภูมิสำหรับเครื่องปฏิกรณ์ ประกอบด้วย

- เตาเผาให้ความร้อนแบบท่อกลวง (Turbular Furnace) ยี่ห้อ Carcolite รุ่น GSC 12/110/300
- เทอร์โมคัปเปิลชนิด K (Thermocouple Type K) และขดลวดให้ความร้อน
- เครื่องแปลงสัญญาณจากเทอร์โมคัปเปิลเพื่อแสดงผล (Recorder) ยี่ห้อ Yokogawa รุ่น 4173

3.1.3 เครื่องผลิตไอน้ำ (Steam Generator)

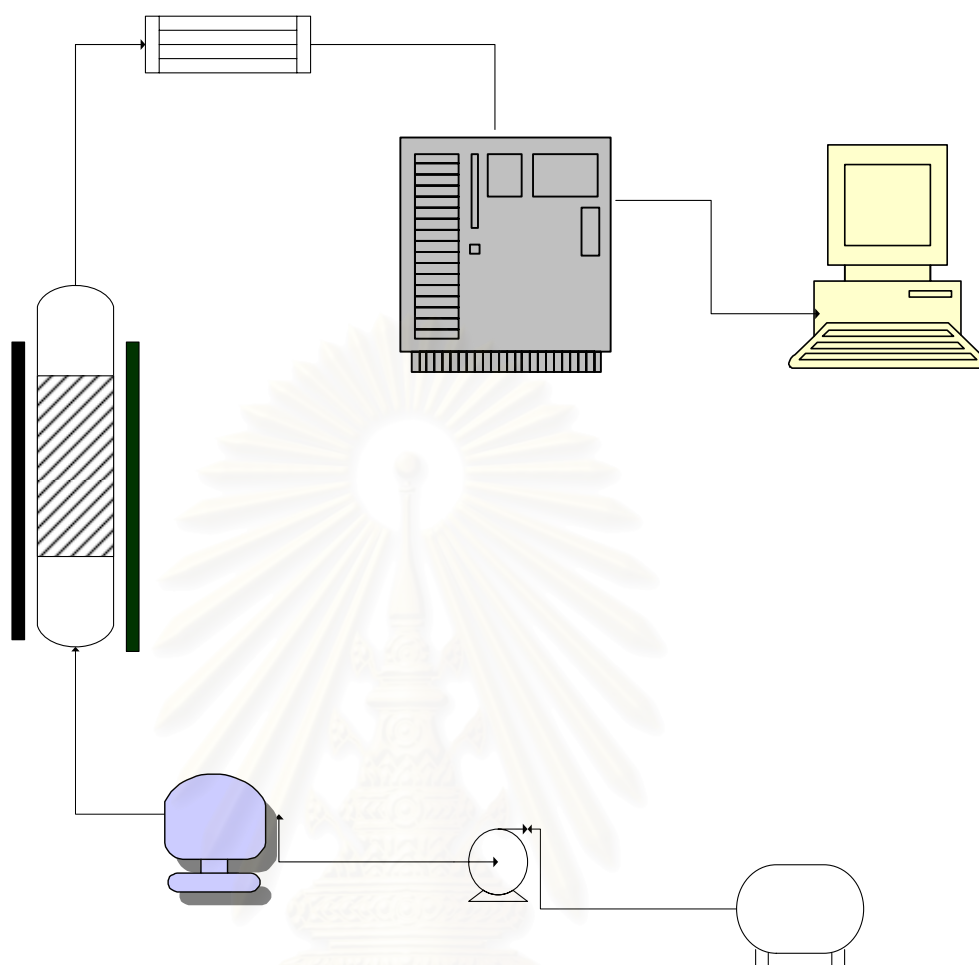
3.1.4 เครื่องสูบน้ำ (Peristaltic Pump) ยี่ห้อ Master Flex รุ่น 77200-60

3.1.5 เครื่องควบแน่นของเหลวออกจากผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้

3.1.6 เครื่องดูดความชื้น

3.1.7 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph; GC) ยี่ห้อ Thermofinnigan รุ่น KA000023

3.1.8 เครื่อง Auto Chem II 2920 v1.00



รูปที่ 3.1 แผนผังการผลิตแก๊สสังเคราะห์จากกระบวนการแกซีฟิเคชัน

3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับผลิตแก๊สสังเคราะห์แบบเบดนิ่ง

เป็นอุปกรณ์ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์สร้างจากเหล็กกล้า เครื่องปฏิกรณ์มีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 เซนติเมตร และมีความสูง 80 เซนติเมตร โดยมีการติดตั้งตระแกรงที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมเพื่อรองรับชีวมวลไว้ในบริเวณส่วนล่างของเครื่องปฏิกรณ์ และมีการป้อนไอน้ำเข้าทางด้านล่างด้วยท่อส่ง แก๊สผลิตภัณฑ์จะออกจากเครื่องปฏิกรณ์ทางด้านบน ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์ผลิตแก๊สสังเคราะห์

3.1.2 ชุดควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์

ทำหน้าที่ควบคุมอุณหภูมิภายในปฏิกรณ์ให้คงที่ ประกอบไปด้วย

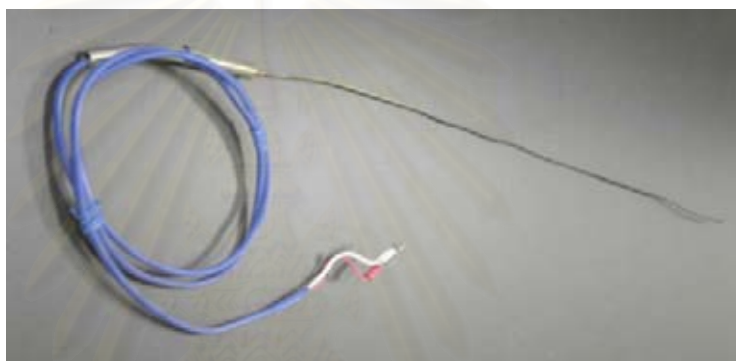
- 3.1.2.1 เตาเผาให้ความร้อนแบบท่อกลวง (Tubular Furnace) ทำหน้าที่ให้ความร้อนและควบคุมอุณหภูมิภายใน ของปฏิกรณ์ให้คงที่ ตามสภาวะที่ต้องการ โดยจะแปรค่าจากพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน



รูปที่ 3.3 เตาเผาให้ความร้อนแบบท่อกลวง (Tubular Furnace)

3.1.2.2 เทอร์โมคัปเปิ้ลวัดอุณหภูมิ

เทอร์โมคัปเปิ้ลชนิดนี้เหมาะสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 1,300 องศาเซลเซียส โดยอาศัยหลักการทำงานของความต่างของค่าอุณหภูมิที่วัดได้ระหว่างขั้วทั้งสอง เมื่อความแตกต่างของอุณหภูมิมากก็จะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ส่งมาจากเทอร์โมคัปเปิ้ลจะเข้าเครื่องขยายสัญญาณไฟฟ้า ซึ่งจะขยายสัญญาณได้ประมาณ 40 เท่า สัญญาณที่ถูกขยายจะถูกส่งเข้าไมโครคอมพิวเตอร์จากนั้นไมโครคอมพิวเตอร์จะประมวลผลของสัญญาณที่ได้เป็นค่าของอุณหภูมิภายหลัง ซึ่งจะปรากฏให้เห็นบนเครื่องแปลงสัญญาณจากเทอร์โมคัปเปิ้ล



รูปที่ 3.4 เทอร์โมคัปเปิ้ลวัดอุณหภูมิ

3.1.2.3 เครื่องแปลงสัญญาณจากเทอร์โมคัปเปิ้ลเพื่อแสดงผล



รูปที่ 3.5 เครื่องแปลงสัญญาณจากเทอร์โมคัปเปิ้ล

3.1.3 เครื่องผลิตไอน้ำ (Steam Generator)

เครื่องผลิตไอน้ำมีรูปร่างเป็นทรงกระบอกทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม ซึ่งควบคุมการให้ความร้อนจากเครื่องให้ความร้อน (Heater) โดยภายนอกหุ้มด้วยฉนวนกันความร้อนแบบใยแก้ว (Asbestos) รอบเครื่องผลิตไอน้ำ เพื่อลดการสูญเสียความร้อน และทำให้เปลี่ยนสถานะของน้ำที่อุณหภูมิห้องให้กลายเป็นไอน้ำได้ทันที



รูปที่ 3.6 เครื่องผลิตไอน้ำ (Steam Generator)

3.1.4 เครื่องสูบน้ำ

ในการผลิตไอน้ำเพื่อใช้ในการทดลองจะนำน้ำกลั่นมาป้อนเข้าอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องสูบน้ำ (Peristaltic Pump) ด้วยอัตราคงที่ น้ำจะกลายเป็นไอน้ำภายในเครื่องผลิตไอน้ำทันที จากนั้นไอน้ำจะออกสู่ด้านบนของเครื่องซึ่งเป็นช่องเปิดที่ต่อกับท่อทองแดง ซึ่งรอบท่อจะมีการพันขดลวดให้ความร้อนเพื่อรักษาอุณหภูมิของไอน้ำให้คงตัว เพื่อป้อนไอน้ำเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ต่อไป



รูปที่ 3.7 เครื่องสูบน้ำ (Peristaltic Pump)

3.1.5 เครื่องควบคุมแรงดันของเหลวออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์

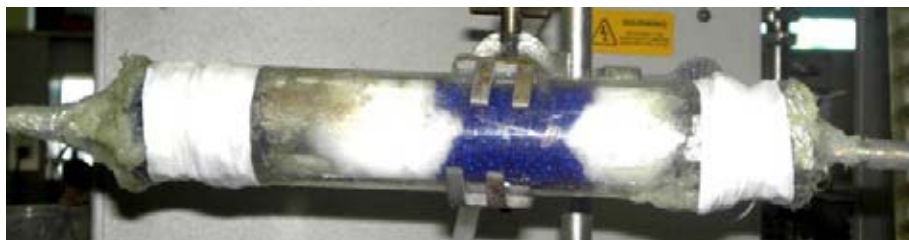
เป็นอุปกรณ์ในการควบคุมแรงดันแก๊สผลิตภัณฑ์บางส่วนที่สามารถควบคุมแรงดันได้ ให้กลายเป็นของเหลว เช่น น้ำ และทาร์ เพื่อให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความสะอาดขึ้น



รูปที่ 3.8 เครื่องควบคุมแรงดันของเหลวออกจากแก๊สผลิตภัณฑ์

3.1.6 เครื่องดูดความชื้น

มีลักษณะเป็นคอลัมน์ที่บรรจุด้วยสารดูดความชื้นคือ ซิลิกาเจล เพื่อดูดความชื้นที่มีอยู่ในแก๊สผลิตภัณฑ์ก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี



รูปที่ 3.9 คอลัมน์ที่บรรจุด้วยสารดูดความชื้น

3.1.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph; GC)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊ส ซึ่งใช้ในการแยกสารที่ระเหยง่าย โดยสารผสมจะถูกฉีดเข้าไปในคอลัมน์ (column) ที่บรรจุด้วยสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยึดจับเรียกว่า Stationary Phase และมีแก๊สพา (Carrier Gas) เป็น mobile Phase เคลื่อนที่ไปตามคอลัมน์เข้าสู่เครื่องตรวจจับสัญญาณ (Detector) และจะถูกส่งไปบันทึกเป็น Chromatogram ยังเครื่องบันทึก(Recorder) ต่อไป



รูปที่ 3.10 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph; GC)

ส่วนประกอบภายในเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟประกอบด้วย

1. แก๊สพา (Carrier Gas)
2. ตัวควบคุมการไหล (Flow Controller)
3. ระบบการฉีด (Injector Port)
4. คอลัมน์ (Column)
5. เครื่องตรวจจับสัญญาณ (Detector)
6. เครื่องบันทึก (Recorder)

รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญ มีดังนี้

ก) แก๊สพา (Carrier Gas)

เป็นแก๊สที่ใช้สำหรับพาสารตัวอย่างที่ถูกทำให้เป็นไอที่ injector port ให้เข้าสู่คอลัมน์ โดยจะต้องมีการควบคุมอัตราการไหลให้คงที่เสมอ แก๊สพาโดยทั่วไปจะเป็นแก๊สเฉื่อยที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง มีความบริสุทธิ์สูง และง่ายต่อการซื้อหา โดยทั่วไปแก๊สที่นิยมใช้ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน ฮีเลียม อาร์กอน ไฮโดรเจน ฮีเลียม ในการทดลองนี้จะใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สพา

ข) คอลัมน์

เป็นส่วนที่สำคัญในการใช้แยกแก๊สที่จะวิเคราะห์ โดยในแต่ละคอลัมน์จะมีความเฉพาะกับสารที่จะแยกแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับ Packing material ที่บรรจุภายใน โดยในการทดลองนี้จะใช้ คอลัมน์บรรจุแบบคาร์บอกเซน (Carboxan) เป็นตัวดูดซับแก๊สต่างๆไว้ระหว่างที่จะทำการวิเคราะห์

ค) ดีเทคเตอร์

เป็นเครื่องมือที่สามารถบ่งบอกว่ามีสารที่ต้องการวิเคราะห์ หรือมีสารอื่นที่แตกต่างไปจากแก๊สพาออกมาจากคอลัมน์หรือไม่ ถ้ามีจะสามารถวัดได้ว่ามีปริมาณเท่าใดด้วย ดังนั้นเครื่องตรวจจับจึงต้องเป็นเครื่องมือที่มีลักษณะเฉพาะสามารถให้สัญญาณกับสารต่างๆได้ ให้สภาพไวที่สูงพอ มีการตอบสนองที่ดีในช่วงความเข้มข้นของสารที่กว้างพอ และอาจจะมีหลากหลายชนิดตามความเหมาะสมของงาน

ลักษณะเฉพาะที่ต้องการของดีเทคเตอร์นั้นควรมีลักษณะเฉพาะในการตอบสนองต่อสารเคมีที่ต้องการวิเคราะห์ ดังต่อไปนี้

- ให้สภาพความไวสูง(High Sensitivity)
- มีความเฉพาะต่อการตรวจหาสาร (Selectivity)
- มี Dynamic Range ที่กว้าง
- มีเสถียรภาพ (Stability)

การทดลองนี้ใช้ดีเทคเตอร์ชนิด เทอร์มอลคอนดักติวิตีดีเทคเตอร์ (TCD) ในการวิเคราะห์

ดีเทคเตอร์แบบ TCD จะวัดสารที่ออกมาจากแก๊สพาโดยใช้หลักการทำงานดังนี้ แก๊สพาบริสุทธิ์ (Reference Gas) กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างอยู่ด้วยจะมีสมบัติในการนำความร้อน (Thermal Conductivity) ที่ต่างกันซึ่งค่า Thermal Conductivity ของแก๊สแต่ละชนิดแสดงดังตารางที่ 3.1 เมื่อสารตัวอย่างที่ถูกแยกจากคอลัมน์พร้อมด้วยแก๊สพาผ่านเข้าไปในเครื่องตรวจวัดและผ่านขดลวด (Filament) ซึ่งทำให้ร้อนด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณหนึ่ง ขดลวดจะเสียความร้อนให้กับแก๊สพาที่มีสารตัวอย่างที่เข้ามาในดีเทคเตอร์แล้ว ดีเทคเตอร์ก็จะทำการปรับกระแสไฟฟ้าเพื่อให้ขดลวดมีความร้อนเท่าเดิม กระแสไฟฟ้าที่ใช้ในการปรับความร้อนนี้ จะเป็นสัญญาณส่งเข้าเครื่องบันทึกออกมาเป็นโครมาโทแกรม (Chromatogram)

ตารางที่ 3.1 แสดงค่า Thermal Conductivity ของแก๊สแต่ละชนิด

Type of Gas	Thermal Conductivity (10^{-5} cal/sec-cm- $^{\circ}$ C)
He	34.31
H ₂	41.81
CO	5.43
O ₂	5.70
CO ₂	3.39
CH ₄	7.20

3.2 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้

1. แก๊สฮีเลียม 99.999% จากบริษัทลินเด
2. ซิลิกาเจล
3. โดโลไมต์ (CaO.MgO)
4. เฟอร์ริกไนเตรตไนไฮเดรต ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
5. แบล็กลิเกอร์จากบริษัท แอ็ดวานซ์อะโกร จำกัด
6. แก๊สมาตรฐาน (Scotty Analyzed gases) จากบริษัท Supelco No.501697
7. น้ำกลั่น

3.3 ตัวแปรที่ทำการศึกษา

3.3.1 อุณหภูมิภายในเตาปฏิกรณ์ เพื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 600, 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส

3.3.2 อัตราการป้อนไอน้ำ เพื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราการป้อนไอน้ำที่ทำให้เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์โดยทำการเปลี่ยนแปลงอัตราการป้อนไอน้ำที่ 0.03, 0.05 และ 0.10 มิลลิลิตรต่อวินาที

3.3.3 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์โดยทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 1, 3, 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การวิเคราะห์สมบัติของแบล็กลิเกอร์

3.4.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) นำแบล็กลิเกอร์มาวิเคราะห์ตามวิธีมาตรฐานของ ASTM D3172 ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 รายการทดลองและมาตรฐานวิธีวิเคราะห์

รายการทดลอง	วิธีวิเคราะห์
ความชื้น (Moisture)	ASTM D3173
เถ้า (Ash)	ASTM D3174
สารระเหย (Volatile Matter)	ASTM D3175

หมายเหตุ : รายละเอียดขั้นตอน วิธีการวิเคราะห์ แสดงในภาคผนวก ก

3.4.1.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ ด้วยเครื่อง CHNS/O Analyser (Perkin Elmer PE 2400 Series II)

3.4.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนโคโลไมต์ รายละเอียดวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในภาคผนวก ข และทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Pulse Chemisorption Analysis

3.4.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.4.3.1 นำแบล็กลิเกอร์ความเข้มข้น 72 % by wt ไปอบที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน

3.4.3.2 ชั่งแบล็กลิเกอร์น้ำหนัก 15 กรัม คลุกเคล้ากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

3.4.3.3 ใส่ตัวอย่างที่ได้จากข้อ 3.4.3.2 ลงในเตาปฏิกรณ์ ซึ่งตั้งอุณหภูมิไว้ประมาณ 600 องศาเซลเซียส และปริมาณน้ำกลั่นที่ปล่อยเข้าเครื่องผลิตไอน้ำ ประมาณ 0.01 มิลลิลิตรต่อวินาที จากนั้นจะสังเกตเห็นฟองอากาศลอยตัวขึ้นมาจากท่อข้างที่ต่อกับอุปกรณ์ที่วัดความชื้นและผ่านเข้าไปยังเครื่องโครมาโทกราฟี ทำการตรวจวิเคราะห์แก๊สที่เกิดขึ้น โดยทำการตั้งสถานะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีตามชนิดของคอลัมน์ที่ใช้ ทำการบันทึกโครมาโทแกรมที่ได้เพื่อนำไปเปรียบเทียบกับโครมาโทแกรมที่ได้จากการฉีดแก๊สผสมมาตรฐานที่ทราบองค์ประกอบที่แน่นอน (ภาคผนวก ค)

3.4.3.4 ทำการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จนกระทั่งปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์คงที่

- 3.4.3.5 ทำการทดลองซ้ำจากข้อ 3.4.3.3. ถึงข้อ 3.4.3.4 โดยการเปลี่ยน อัตราการการป้อนไอน้ำเป็น 0.03 และ 0.1 มิลลิลิตรต่อวินาที
- 3.4.3.6 ทำการทดลองซ้ำจากข้อ 3.4.3.3. ถึงข้อ 3.4.3.5 และเปลี่ยน สภาวะของอุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์เป็น 700 750 และ 800 องศาเซลเซียสตามลำดับ
- 3.4.3.7 ทำการทดลองซ้ำจากข้อ 3.4.3.3. ถึงข้อ 3.4.3.4 โดยให้อุณหภูมิ ในเตาปฏิกรณ์คงที่ที่ 600 และ 700 องศาเซลเซียส และเปลี่ยน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 3, 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ
- 3.4.4 เปรียบเทียบปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้ กับแก๊สมาตรฐาน ซึ่งมีความเข้มข้น หรือปริมาตรที่แน่นอน ซึ่งได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ 5.00% คาร์บอนมอนอกไซด์ 5.03% ไฮโดรเจน 3.97 % มีเทน 4.03 % เพื่อนำมา เปรียบเทียบองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์
- 3.4.5 นำซาร์หรือกากของแข็งที่เหลือจากการเผาไหม้มาวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากการวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยาการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแกซีฟิเคชันของ - แบล็กลิเคอร์ โดยตัวแปรที่จะทำการศึกษา ได้แก่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา อัตราการป้อนไอน้ำ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอิทธิพลต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์ เพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือเหล็กบนโคโลไมต์

4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแบล็กลิเคอร์

จากการศึกษาสมบัติทางเคมีของแบล็กลิเคอร์ โดยการวิเคราะห์แบบประมาณตามวิธี ASTM D3173, D3175, D3174 และแบบแยกธาตุซึ่งได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.1 และตารางที่ 4.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์แบล็กลิเคอร์แบบประมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)	
องค์ประกอบ	ร้อยละ
ความชื้น	15.8
สารระเหย	38.7
คาร์บอนคงตัว	15.0
เถ้า	30.5

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์แบบสีกลิเคอร์แบบแยกธาตุ โดยเครื่อง CHNS/O Elemental Analyser (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)	
องค์ประกอบ	ร้อยละ
คาร์บอน	27.89
ไฮโดรเจน	5.14
ไนโตรเจน	0.10
ซัลเฟอร์	1.28
ออกซิเจน	31.37
เถ้า	34.20
รวมทั้งหมด	100

จากผลการวิเคราะห์แบบประมาณ ซึ่งได้ค่าปริมาณเถ้าประมาณ 30.5 % ซึ่งเป็นส่วนของสารประกอบอนินทรีย์ที่เจือปนอยู่ในแบล็กลิเคอร์ ได้แก่ สารละลาย Na_2CO_3 , Na_2S และน้ำ ซึ่งในส่วนนี้จะเป็นส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้ ส่วนสารประกอบอินทรีย์ได้แก่สารประกอบลิแกนด์ที่ถูกสกัดออกมาจากเนื้อไม้และความชื้น ประกอบด้วยสารระเหย คาร์บอนคงตัว และความชื้นที่สามารถสลายกลายเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ได้ ซึ่งมีค่ารวมกันได้ 69.5 %

และจากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุพบว่าได้ค่าคาร์บอน 27.89% ไฮโดรเจน 5.14% และออกซิเจน 31.37% นั้นแสดงให้เห็นว่าแบล็กลิเคอร์มีความเหมาะสมสำหรับการผลิตแก๊สสังเคราะห์ เนื่องจากแบล็กลิเคอร์มีคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นจึงสามารถให้แก๊สผลิตภัณฑ์ที่มีคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบได้

4.2 ผลของการวิเคราะห์ Pulse Chemisorption ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนโดโลไมต์ด้วยเครื่อง Auto Chem II 2920 V1.00 ได้ผลดังต่อไปนี้ (ภาคผนวก ง)

Cumulative Volume	3.28	mL/g STP
Metal Dispersion	27.26	%
Metallic Surface Area of sample	5.41	m ² /g
Metallic Surface Area of metal	180.20	m ² /g
Active Particle Diameter	33.30	nm

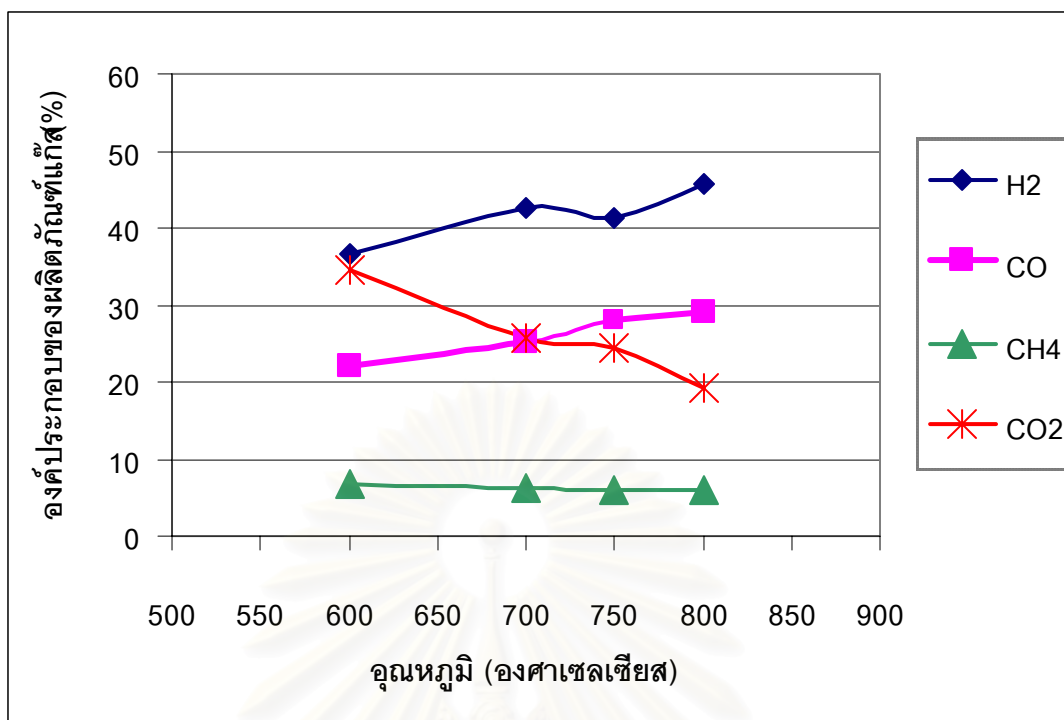
ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าปริมาณโดยรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนโคโลไมต์ที่สามารถดูดซับเพื่อทำปฏิกิริยาได้มีค่า 3.28 มิลลิลิตรต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม และการกระจายตัวของเหล็กที่อยู่บนโคโลไมต์มีค่า 27.26 % พื้นที่ผิวของเหล็กที่สามารถทำปฏิกิริยาได้มีค่า 5.41 ตารางเมตรต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม และพื้นที่ผิวของเหล็กที่สามารถทำปฏิกิริยามีค่า 180.22 ตารางเมตรต่อปริมาณของเหล็ก 1 กรัม ขนาดของอนุภาคโลหะที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทำปฏิกิริยาได้มีขนาด 33.30 นาโนเมตร

4.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์

การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ ทำการทดลองที่สภาวะดังนี้ คือ อัตราการป้อนไอน้ำ 0.03, 0.05 และ 0.1 มิลลิลิตรต่อวินาที และใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

โดยการทดลองนี้ ทำการเปลี่ยนค่าอุณหภูมิภายในเตาปฏิกรณ์ 4 ค่า คือ 600, 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส พบว่า องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ แสดงได้ดังรูปที่ 4.1, 4.2 และ 4.3 จากรูปจะเห็นได้ว่า ผลการทดลองมีแนวโน้มเดียวกันทุกอัตราการป้อนไอน้ำ โดยที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาที เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 600 เป็น 800 องศาเซลเซียส พบว่า องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการเปลี่ยนแปลง คือ ไฮโดรเจนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 36.63% เป็น 45.84% คาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 22.03% เป็น 29.03% ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงจาก 34.66% เป็น 19.15% ในขณะที่แก๊สมีเทนค่อนข้างคงที่ โดยลดลงเล็กน้อยจาก 6.68% เป็น 5.98% ดังแสดงในรูปที่ 4.1

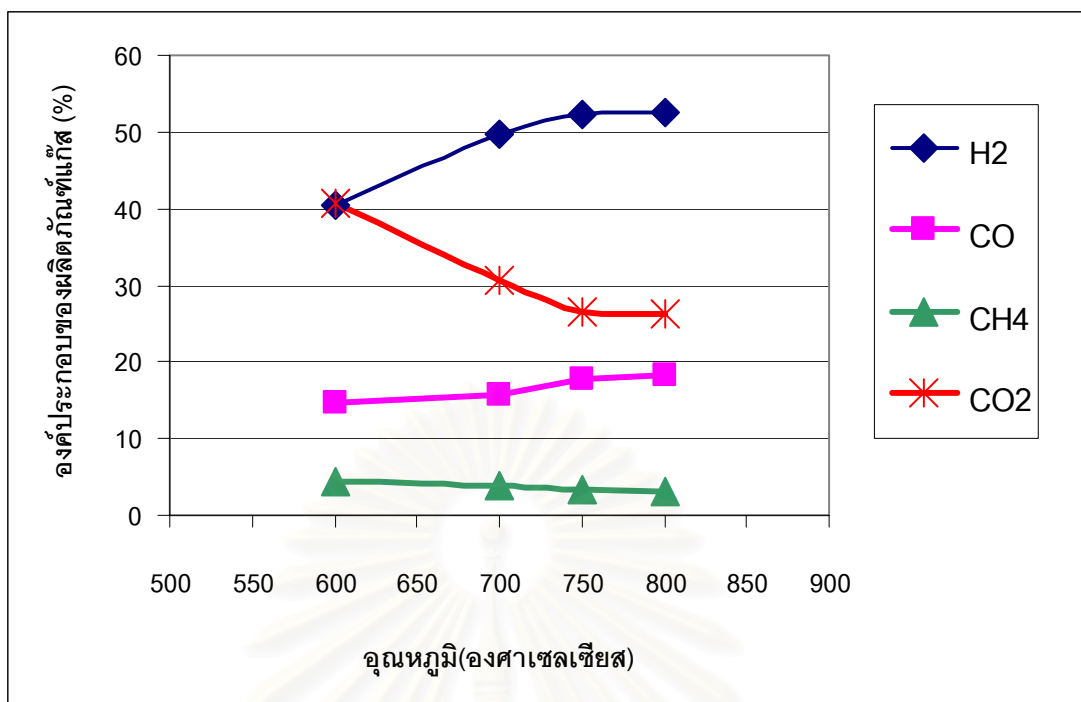
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาที (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

การทดลองที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิลิตรต่อวินาที ผลการทดลองเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 600 เป็น 800 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณแก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 40.44% เป็น 52.42% และ 14.61% เป็น 18.20% ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงจาก 34.66% เป็น 19.15% ในขณะที่แก๊สมีเทนค่อนข้างคงที่ โดยลดลงเล็กน้อยจาก 6.68% เป็น 5.98% ดังแสดงในรูปที่ 4.2

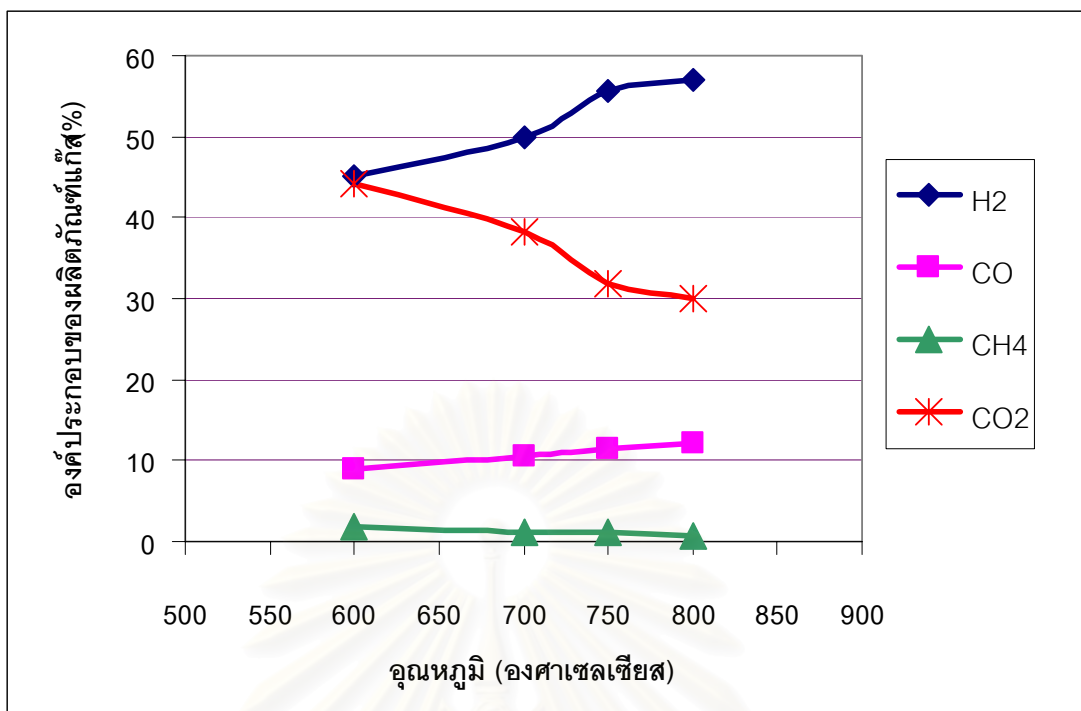
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิลิตรต่อวินาที (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

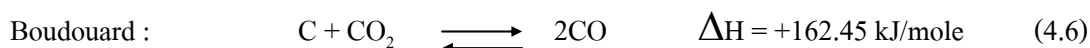
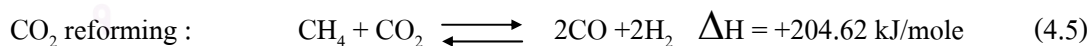
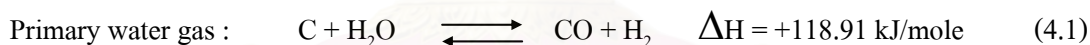
และที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.10 มิลลิลิตรต่อวินาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.3 ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 และ 0.05 มิลลิลิตรต่อวินาที กล่าวคือ พบว่า แก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 45.02% เป็น 57.11% และ 8.95% เป็น 12.10% ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงจาก 44.29% เป็น 30.01% ในขณะที่แก๊สมีเทนค่อนข้างคงที่ โดยลดลงเล็กน้อยจาก 1.74% เป็น 0.78%

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.1 มิลลิลิตร ต่อวินาที (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ สามารถอธิบายผลการทดลอง จากสมการดังต่อไปนี้



พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 600 เป็น 800 องศาเซลเซียส ร้อยละของปริมาณแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา Primary water gas, Secondary water gas, Steam reforming และ CO₂ reforming ดังสมการที่ (4.1),(4.2),(4.3) และ (4.6) ตามลำดับ เนื่องจากปฏิกิริยา (4.1) ถึง (4.3) และ (4.5) เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน จากค่าความร้อนของการเผาไหม้ (ΔH) เป็นบวก ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้า (ไปทางขวา) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนจึงเพิ่มขึ้น แต่จะถูกใช้ไปในปฏิกิริยา Water gas shift ดังสมการที่ (4.4) มีค่าความร้อนของการเผาไหม้ (ΔH) เป็นลบเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (ไปทางซ้าย) ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนจะลดลง แต่เนื่องจากค่าความร้อนของการเผาไหม้มีค่าน้อยกว่าปฏิกิริยาอื่นๆ เป็นผลให้ปริมาณไฮโดรเจนมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น

ร้อยละของปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา Primary water gas, Steam Reforming, CO₂ reforming และปฏิกิริยา Boudouard ดังสมการที่ (4.1),(4.3),(4.5) และ (4.6) ตามลำดับ เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จะทำให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า ปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จึงเพิ่มขึ้น และถูกใช้ไปในปฏิกิริยา Water-gas shift ดังสมการที่ (4.4) จากการทดลอง พบว่า ในช่วงแรก (600-700 องศาเซลเซียส) ร้อยละของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (700 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป) ร้อยละของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยา Primary water gas, Steam reforming, CO₂ reforming และปฏิกิริยา Boudouard จะเกิดได้ดี เพราะว่าเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ในขณะที่ปฏิกิริยา Water-gas shift เกิดได้ไม่ดี เพราะว่าเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา Secondary water gas และ Water-gas shift ดังสมการที่ (4.2) และ (4.4) ตามลำดับ และถูกใช้ไปในปฏิกิริยา CO₂ reforming และ Boudouard ดังสมการที่ (4.5) และ (4.6) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น พบว่า ร้อยละของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยา Water-gas shift จะเกิดได้ไม่ดี เพราะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง ขณะเดียวกันก็ถูกใช้ในปฏิกิริยา CO₂ reforming และ Boudouard มากขึ้น เพราะว่าเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

ร้อยละของปริมาณแก๊สมีเทนเกิดขึ้นจากปฏิกิริยา Methanation ดังสมการที่ (4.7) และถูกใช้ไปในปฏิกิริยา Steam Reforming และ CO₂ Reforming ดังสมการที่ (4.3) และ (4.5) ตามลำดับ

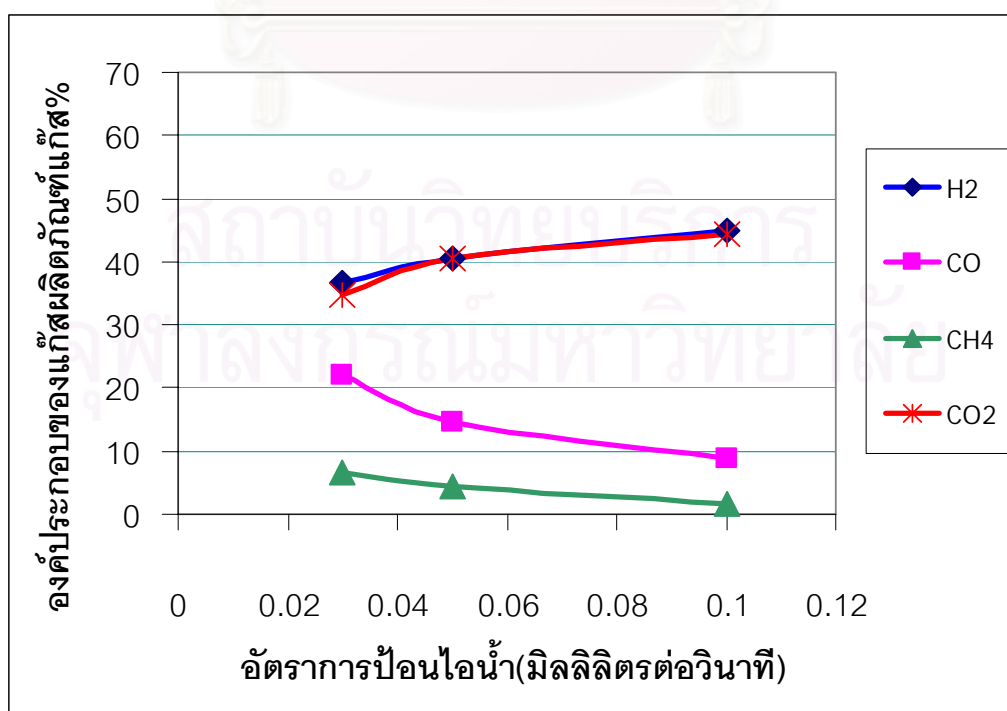
ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ดี แก๊สมีเทนจึงถูกใช้ไป เป็นผลให้ปริมาณแก๊สมีเทนลดลง

จากรูปที่ 4.1-4.3 จะเห็นว่า ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส จะทำให้ร้อยละของแก๊สผลิตภัณฑ์เริ่มคงที่ ดังนั้นที่อุณหภูมินี้เหมาะสมที่สุดที่จะทำให้แก๊สผลิตภัณฑ์เกิดสมดุลที่สุด

4.4 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์

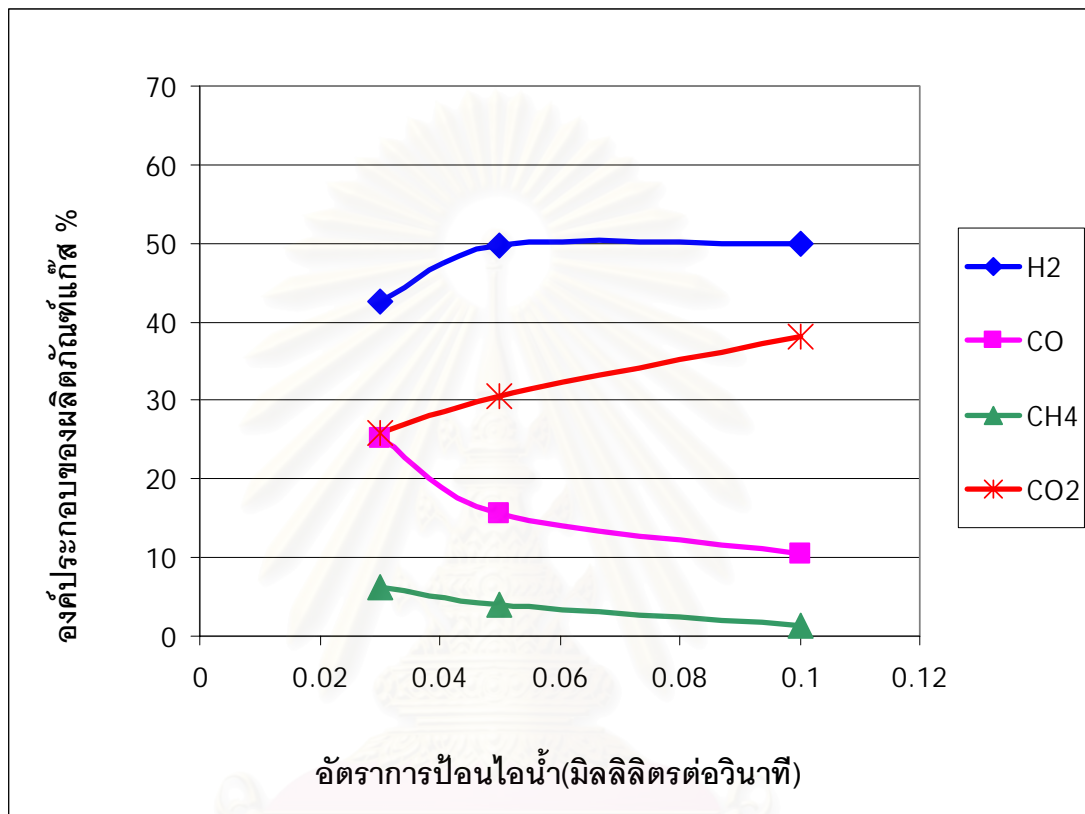
การทดลองเพื่อศึกษาผลของอัตราการป้อนไอน้ำทำที่สภาวะดังนี้ คือ อุณหภูมิ 600, 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียส และใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

โดยการทดลองนี้ ทำการเปลี่ยนค่าอัตราการป้อนไอน้ำ 3 ค่า คือ 0.03, 0.05 และ 0.10 มิลลิลิตรต่อวินาที พบว่า การกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ และองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ แสดงได้ดังรูปที่ 4.4, 4.5, 4.6 และ 4.7 จากรูปจะเห็นได้ว่า ผลการทดลองมีแนวโน้มเดียวกันทุกอุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มอัตราการป้อนไอน้ำจาก 0.03 เป็น 0.1 มิลลิลิตรต่อวินาที พบว่า องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการเปลี่ยนแปลง คือ ไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 36.63% เป็น 45.02% และ 34.66% เป็น 44.29% ตามลำดับ ในขณะที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทนมีค่าลดลงจาก 22.03% เป็น 8.95% และ 6.68% เป็น 1.74% ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.4



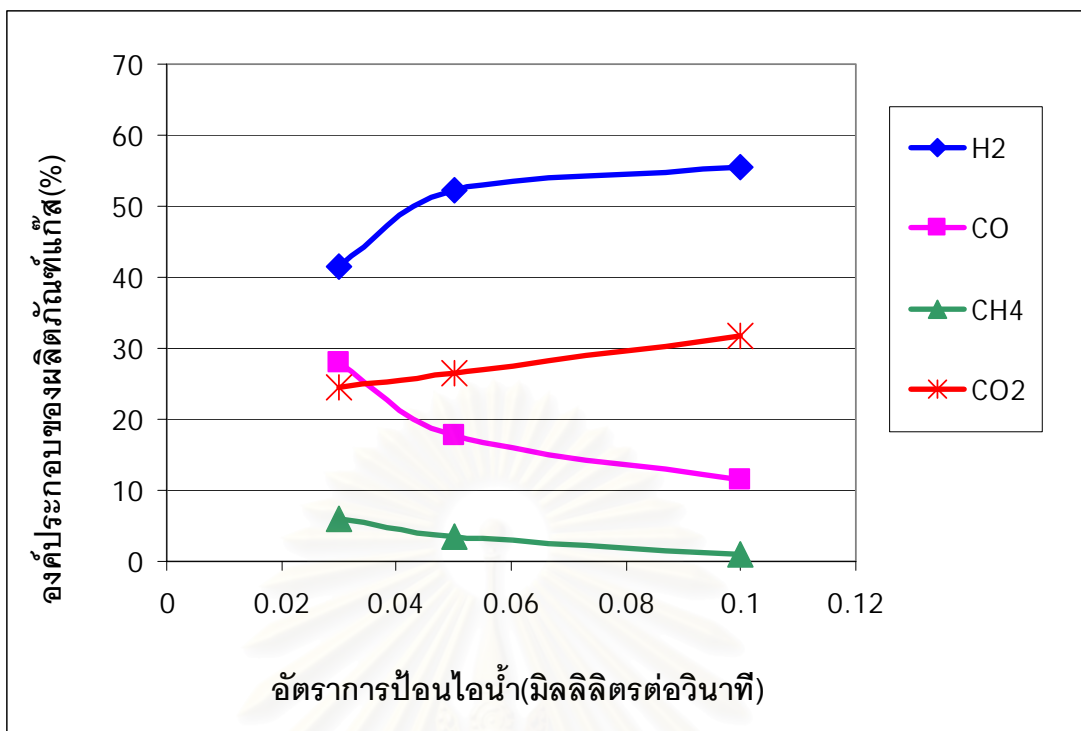
รูปที่ 4.4 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

การทดลองที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ผลการทดลองเมื่อเพิ่มอัตราการป้อนไอน้ำจาก 0.03 เป็น 0.10 มิลลิลิตรต่อวินาที พบว่าปริมาณแก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 42.66% เป็น 50.03% และ 25.80% เป็น 38.22% ตามลำดับ ในขณะที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทน มีค่าลดลงจาก 25.20% เป็น 10.50% และ 6.32% เป็น 1.26% ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

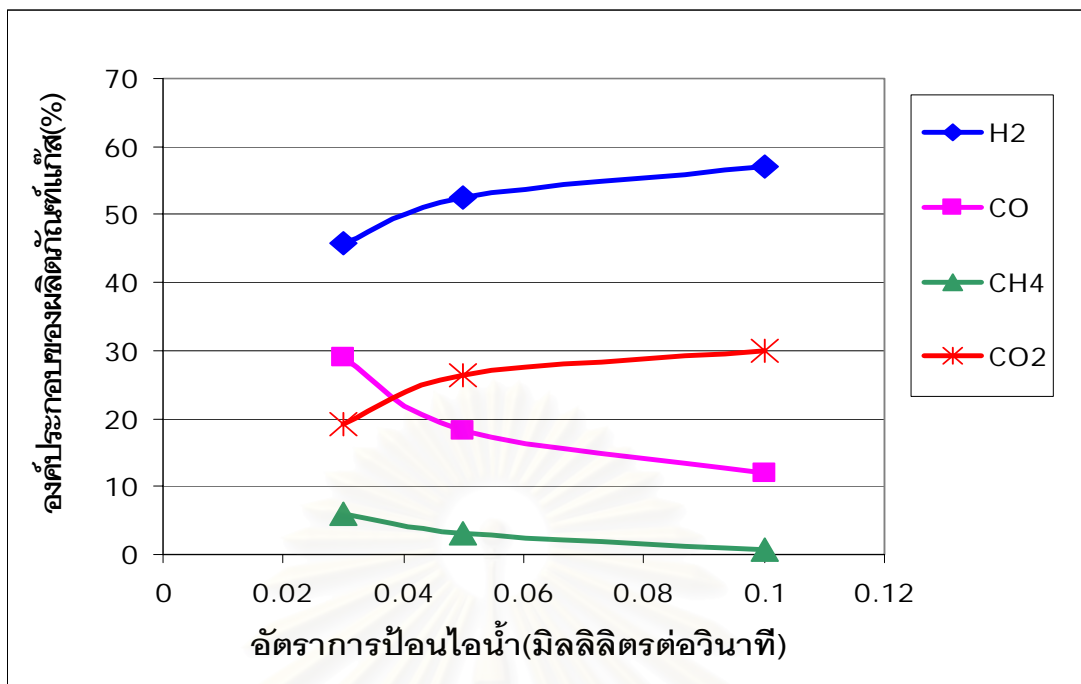
การทดลองที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ผลการทดลองเมื่อเพิ่มอัตราการป้อนไอน้ำจาก 0.03 เป็น 0.10 มิลลิลิตรต่อวินาที พบว่าปริมาณแก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 41.40% เป็น 55.62% และ 24.47% เป็น 31.84% ตามลำดับ ในขณะที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทนมีค่าลดลงจาก 28.03% เป็น 11.46% และ 6.10% เป็น 1.08% ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

และที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.7 ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับที่อุณหภูมิ 600, 700 และ 750 องศาเซลเซียส กล่าวคือ ไฮโดรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 45.84% เป็น 57.11% และ 19.15% เป็น 30.01% ตามลำดับ ในขณะที่แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีเทนมีค่าลดลงจาก 29.03% เป็น 12.10% และ 5.98% เป็น 0.78% ตามลำดับ

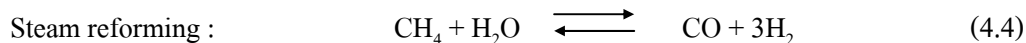
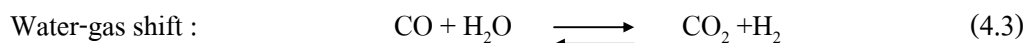
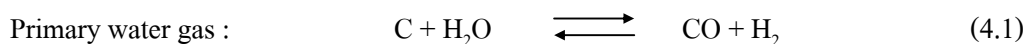
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

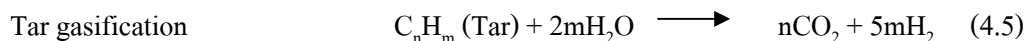


รูปที่ 4.7 ผลของอัตราการผลิตแก๊สต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

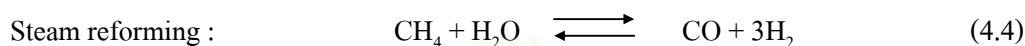
จากการศึกษาอิทธิพลของอัตราการผลิตแก๊สต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ พบว่า เมื่ออัตราการผลิตแก๊สเพิ่มขึ้นจาก 0.03 เป็น 0.10 มิลลิกรัม/วินาที สามารถอธิบายผลการทดลองจากปฏิกิริยาเคมีของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันได้ดังนี้

จากการศึกษาอิทธิพลของอัตราการผลิตแก๊สต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ พบว่า เมื่ออัตราการผลิตแก๊สเพิ่มขึ้นจาก 0.03 เป็น 0.10 มิลลิกรัม/วินาที ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนในแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น โดยอธิบายได้จากปฏิกิริยา Primary water gas, Secondary water gas, Water-gas shift, Steam reforming และ Tar gasification ดังสมการที่ (4.1) (4.2) (4.3) (4.4) และ (4.5) ตามลำดับ เห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณไอน้ำ ปฏิกิริยาจะเกิดไปข้างหน้า (ทางขวามือ) ได้ดีขึ้น ส่งผลให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ปฏิกิริยา Secondary water gas ยังเกิดได้ดี ที่อัตราการผลิตแก๊สสูง ดังสมการที่ (4.2) ทำให้แก๊สไฮโดรเจนที่ได้เพิ่มขึ้น



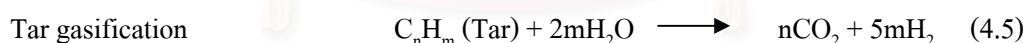
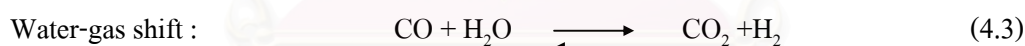
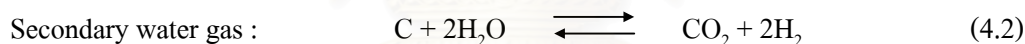


แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา Primary water gas และ Steam reforming ดังสมการที่ (4.1) และ (4.4)

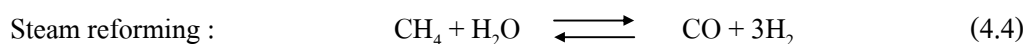
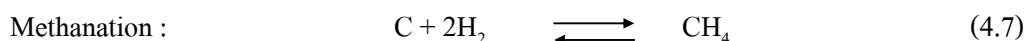


แต่ในขณะเดียวกันจะเกิดปฏิกิริยา Water-gas shift ดังสมการที่ (4.3) ซึ่งจะเปลี่ยนแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลง นอกจากนี้ที่อัตราการป้อนไอน้ำสูง จะเกิดปฏิกิริยา Secondary water gas ได้ดีกว่าปฏิกิริยา Primary water gas ดังนั้น เมื่อเพิ่มอัตราการป้อนไอน้ำสูงขึ้น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้จึงลดลง ขณะที่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กลับเพิ่มขึ้น

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดจากปฏิกิริยา Secondary water gas, Water-gas shift และ Tar gasification ดังสมการที่ (4.2) (4.3) และ (4.5) โดยปฏิกิริยา Secondary water gas จะเกิดได้ที่อัตราการป้อนไอน้ำสูง ดังนั้น เมื่อเพิ่มอัตราการป้อนไอน้ำ ร้อยละของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จึงมีค่าเพิ่มขึ้น



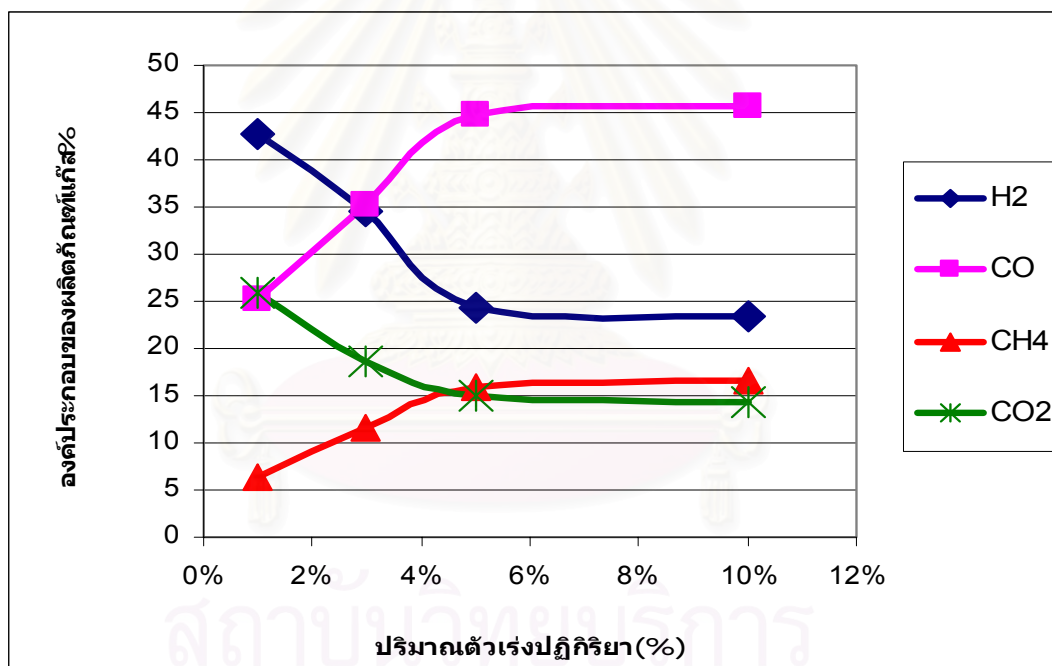
แก๊สมีเทนเกิดจากปฏิกิริยา Methanation และ Hydrolysis ดังสมการที่ (4.7) และ (4.8) จากสมการที่ (4.8) เห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มอัตราการป้อนไอน้ำ ปฏิกิริยาจะเกิดไปข้างหน้า ซึ่งจะส่งผลให้แก๊สมีเทนเพิ่มขึ้น แต่จากการทดลอง พบว่า แก๊สมีเทนมีค่าลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะว่า แก๊สมีเทนที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับไอน้ำที่ป้อนเข้ามาเพิ่ม ทำให้กลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังสมการที่ (4.4)



จากรูปที่ 4.4 - 4.7 จะเห็นว่าที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิลิตรต่อวินาที จะทำให้ร้อยละของแก๊สผลิตภัณฑ์เริ่มคงที่ ดังนั้นที่อัตราการป้อนไอน้ำนี้เหมาะสมที่สุด ที่จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เกิดสมมูลที่สุด

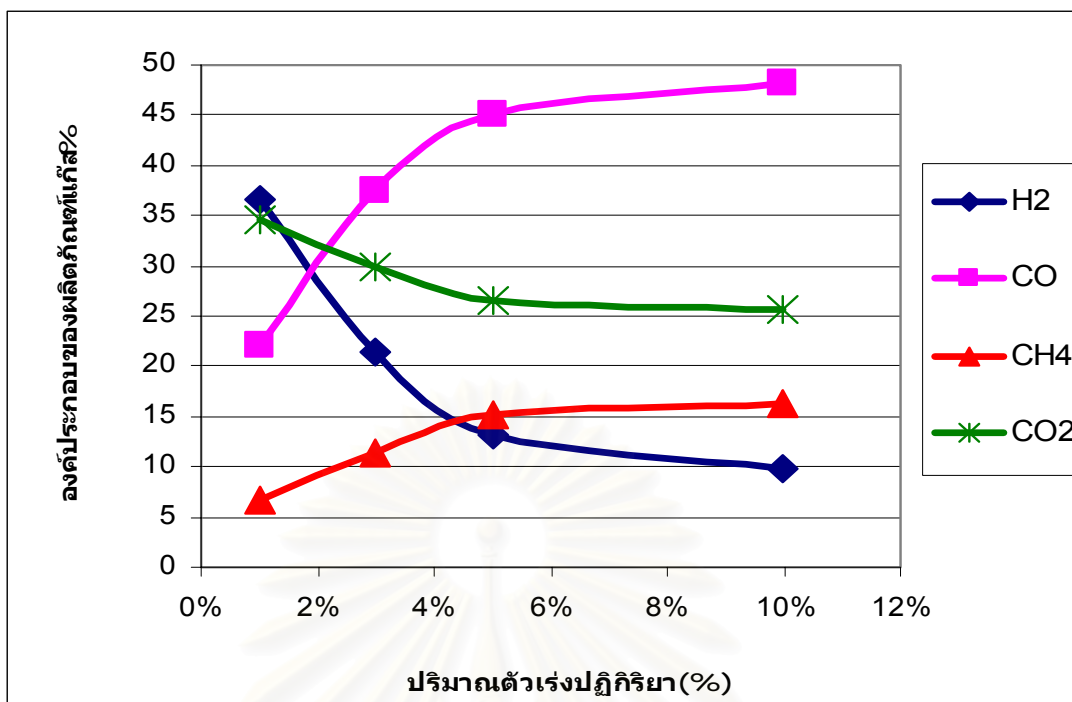
4.5 ผลการทดลองการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดแก๊สผลิตภัณฑ์

การศึกษาผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ ทำการทดลองที่สภาวะดังนี้ คือ อัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิลิตรต่อวินาที และใช้อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส โดยการทดลองนี้ ทำการเปลี่ยนค่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ค่า คือร้อยละ 1, 3, 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่า การกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ และองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ แสดงได้ดังรูปที่ 4.8 และ 4.9 (ภาคผนวก ค)



รูปที่ 4.8 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและอัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิลิตรต่อวินาที

จากการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์นั้นสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้น เป็นผลให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนลดลงจาก 42.66% เป็น 23.50% เช่นเดียวกับปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะลดลงจาก 25.82% เป็น 4.30% ส่วนปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้นจาก 25.20% เป็น 45.60% เช่นเดียวกับปริมาณแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้นจาก 6.32% เป็น 16.60%



รูปที่ 4.9 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสและอัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิลิตรต่อวินาที

จากการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์นั้นสามารถอธิบายได้ว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้น เป็นผลให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนลดลงจาก 36.63% เป็น 9.80% เช่นเดียวกับปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะลดลงจาก 34.66% เป็น 25.60% ส่วนปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้นจาก 22.03% เป็น 48.30% เช่นเดียวกับปริมาณแก๊สมีเทนเพิ่มขึ้นจาก 6.68% เป็น

จากการศึกษาอิทธิพลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาจากร้อยละ 1 ถึงร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก พบว่า ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้มีค่าลดลง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเร่งการแตกตัวของน้ำมันทาร์ร่วมกับแก๊สไฮโดรเจนเกิดเป็นแก๊สมีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้ร้อยละของแก๊สมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น

จากรูปที่ 4.8- 4.9 จะเห็นว่าที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จะทำให้ร้อยละของแก๊สผลิตภัณฑ์เริ่มคงที่ ดังนั้นที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานี้เหมาะสมที่สุด ที่จะทำให้แก๊สผลิตภัณฑ์เกิดสมดุลที่สุด

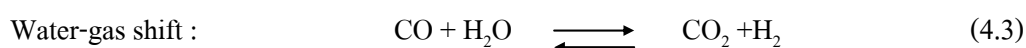
4.6 สภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 2:1

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสม ที่ทำให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 2:1 โดยทำการทดลองที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาทีถึง 0.10 มิลลิลิตรต่อวินาที อุณหภูมิ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แสดงได้ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่สภาวะการทดลองต่างๆ

อัตราการป้อนไอน้ำ (ml/s)	อัตราส่วน H ₂ :CO ที่อุณหภูมิในการทดลอง (°C)			
	600	700	750	800
0.03	1.66	1.69	1.48	1.58
0.05	2.77	3.16	2.95	2.88
0.10	5.03	4.76	4.85	4.72

จากตารางที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ ไม่สามารถดูแนวโน้มได้ แต่อัตราการป้อนไอน้ำมีผลต่ออัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ เมื่ออัตราการป้อนไอน้ำเพิ่มขึ้นอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราการป้อนไอน้ำจะทำให้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา Primary water gas ดังสมการที่ (4.1) ปฏิกิริยา Secondary water gas ดังสมการที่ (4.2) ปฏิกิริยา Steam Reforming ดังสมการที่ (4.3) และปฏิกิริยา Water gas shift ดังสมการที่ (4.4) ปฏิกิริยาเหล่านี้ส่งผลให้ปริมาณไฮโดรเจนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเนื่องจากปฏิกิริยา Water gas shift



ดังนั้นสภาวะของอุณหภูมิ และอัตราการป้อนไอน้ำที่ทำให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ คือที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิเมตรต่อวินาทีและร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่มีค่า 1.69:1 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงอัตราส่วน 2:1 มากที่สุด

4.7 ผลของการวิเคราะห์สารที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาแกซิฟิเคชัน

จากการวิเคราะห์สารที่ได้หลังจากการแกซิฟายแบล็กลิเคอร์ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 800 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิเมตรต่อวินาทีโดยทำการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) โดยใช้เครื่อง Thermal gravimetric analyzer ได้ผลดังตารางที่ 4.4 (ภาคผนวก ง)

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์สารแบบประมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

อุณหภูมิ	องค์ประกอบ (%)			
	ความชื้น	สารระเหย	คาร์บอนคงตัว	เถ้า
600	15.2	27.1	27.0	30.8
700	14.7	26.4	28.0	30.5
750	14.2	25.2	30.0	31.1
800	13.7	24.2	31.9	30.2

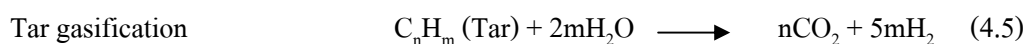
จากตารางที่ 4.4 พบว่า เมื่ออุณหภูมิของการแกซิฟายเพิ่มขึ้น จะทำให้สารระเหยที่อยู่ในแบล็กลิเคอร์มีค่าลดลง เช่นเดียวกับความชื้น เนื่องจากเกิดเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ และของแข็งที่เหลือจะเป็นคาร์บอนคงตัวที่ยังไม่ถูกเผาไหม้เนื่องจากเกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ส่วนเถ้าที่หลงเหลือจะมีองค์ประกอบของสารอนินทรีย์ที่ใช้ในการย่อยสลายเนื้อไม้ ซึ่งสามารถนำไปเข้าสู่กระบวนการนำสารเคมีกลับคืนสู่กระบวนการย่อยสลายเนื้อไม้ได้อีก

4.8 การเปรียบเทียบงานวิจัยที่มีลักษณะใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 4.5 การเปรียบเทียบระหว่างงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นๆ

	S.T.Chaudhari (2001)[16]	C.Franco (2003)[19]	Supatra (2004)[11]	งานวิจัยนี้
Type of substance	Biomass-derived char	Holm-oak	Eucaliptus	Black Liquor
Type of gasifier	Fixed bed	Fluidized bed	Fixed bed	Fixed bed
Gasifying medium	Steam	Steam	Steam	Steam
Steam flow rate	2.5 g/h/g of char	0.6 g/g of biomass	0.15 g/h/g of biomass	7 g/h/g of black liquor
Temperature (°C)	650- 800	700- 900	550- 800	600 -800
Catalyst	-	-	Dolomite	Fe/Dolomite
Gas composition (% by mole)				
H ₂	27.1	42.0	31.3	42.66
CO	22.9	29.8	32.5	25.20
CH ₄	19.3	19.2	18.8	6.32
CO ₂	30.7	9.0	17.4	25.80
Ratio H ₂ : CO	1.33:1	1.60:1	0.96:1	1.69:1

จากตารางที่ 4.5 จะเห็นว่าสภาวะที่ใช้ในการทดลองที่ใกล้เคียงกัน เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นๆ พบว่าร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้มีค่าสูงสุด เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนโคโคไมต์ช่วยทำให้เกิดการแตกตัวของน้ำมันทาร์ดังสมการ (4.5) ได้เป็นแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และปฏิกิริยา Water gas shift จะทำให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้ถูกใช้ไปเป็นผลให้ร้อยละของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ได้น้อยที่สุด ดังสมการ (4.3)



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษา การเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สของกระบวนการแกซีฟิเคชันแบบลิกเกอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนโคโรไมต์โดยตัวแปรที่จะทำการศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา อัตราการป้อนไอน้ำ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

- 5.1.1 ผลของการเปลี่ยนอุณหภูมิภายในเตาปฏิกรณ์ คือ 600, 700, 750 และ 800 องศาเซลเซียสที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ได้แก่ ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่ร้อยละการเกิดของแก๊สมีเทนมีแนวโน้มที่ลดลง เช่นเดียวกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการทำปฏิกิริยาคือที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส จะทำให้ร้อยละของแก๊สผลิตภัณฑ์เกิดสมดุลที่สุด
- 5.1.2 ผลของการเปลี่ยนอัตราการป้อนไอน้ำ คือ 0.03, 0.05 และ 0.1 มิลลิลิตรต่อวินาทีที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราการป้อนไอน้ำเพิ่มขึ้นองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ได้แก่ ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แต่ร้อยละการเกิดของแก๊สมีเทนมีแนวโน้มที่ลดลง เช่นเดียวกับร้อยละของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และอัตราการป้อนไอน้ำที่ดีที่สุดในการทำปฏิกิริยาคือที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิลิตรต่อวินาที จะทำให้ร้อยละของแก๊สผลิตภัณฑ์เกิดสมดุลที่สุด
- 5.1.3 ผลของการเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา คือร้อยละ 1, 3, 5 และ 10 โดยน้ำหนักที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้นองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ ได้แก่ ร้อยละของแก๊สไฮโดรเจนมีแนวโน้มลดลง เช่นเดียวกับร้อยละของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แต่ร้อยละของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์จะเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับร้อยละของแก๊สมีเทน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่แตกตัวน้ำมันทาร์ร่วมกับแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แล้วเกิดเป็นแก๊สมีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้ปริมาณแก๊สมีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณสูงขึ้น

และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักจะทำให้ร้อยละของแก๊สผลิตภัณฑ์เกิดสมดุลที่สุด

- 5.1.4 สภาวะที่เหมาะสม ที่ทำให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เป็น 2:1 เพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเมทานอล คือ ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาที และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ได้อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์มีค่า 1.69 :1 ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 2:1 มากที่สุด

ข้อเสนอแนะสำหรับพัฒนางานวิจัยต่อไป

เนื่องจากการวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา อัตราการป้อนไอน้ำ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีผลต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ซึ่งเป็นงานวิจัยพื้นฐานในการนำแก๊สสังเคราะห์ที่ได้ไปใช้ประโยชน์ ดังนั้นการที่จะนำงานวิจัยนี้ไปใช้ประโยชน์ได้มากกว่านี้อาจต้องมีการจำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากผลที่ได้ หรือนำแก๊สสังเคราะห์ที่ได้มาผลิตเป็นเชื้อเพลิงแก๊สเพื่อให้ได้เชื้อเพลิงที่สะอาดเหมาะที่จะนำมาใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเชื้อและกระดาษต่อไป

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

1. Ronald F. Probst and R.Edwin Hicks. Synthetic Fuels. USA:McGraw-Hill,1982
2. Breag G.R. and Chittenden.Publication of Tropical Product Institute,1979 :3-15.
3. กัญญา บุญเกียรติ. เอกสารประกอบการเรียนการสอน เทคโนโลยีถ่านหิน. กรุงเทพมหานคร, 2547 (อัครา).
4. พร้อมพงษ์ ตาลเสวต. การศึกษาความเป็นไปได้ของการนำพลังงานที่ได้จากเศษยางล้อรถที่ไม่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ภายในโรงงาน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเทคโนโลยีพลังงาน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2544.
5. จิระศักดิ์ แสงพุ่ม. การผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากถ่านไม้ในฟลูอิดไคซ์เบด. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2530.
6. ศูนย์ส่งเสริมพลังงานชีวมวล. ข้อมูลชีวมวล.,2547 แหล่งที่มา: <http://www.effe.or.th> (พฤษภาคม 2547).
7. แอ๊ดวานซ์ อะโกร, บริษัท(มหาชน)จำกัด. เอกสารเผยแพร่โครงการส่งเสริมผู้ผลิตไฟฟ้ารายเล็กที่ใช้พลังงานหมุนเวียน (SPP). ปราจีนบุรี, 2547 (อัครา).
8. อาภาณี เหลืองนฤมิตรชัย. การผลิตก๊าซชีวมวลจากแกลบในเครื่องกำเนิดเบดนิ่ง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย , 2538.
9. Demirbas Ayhan. Pyrolysis and steam gasification process of black liquor. Energy Conversion and Management. 43(2002) : 877-884.
10. วสิน กาญจนภู. การทำไฮโดรเจนให้บริสุทธิ์จากแก๊สสังเคราะห์โดยวอเตอร์แก๊สชิฟต์และตัวดูดซับทางเคมี. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
11. สุพัตรา ชีวธนาคุปต์. แก๊สสังเคราะห์จากแก๊สซิฟิเคชันของยูคาลิปตัส. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
12. Volken H.K.Chemical Industril. USA :McGraw-Hill,1979.
13. Shukla S.D. and Pandey G.N. A Text Book of Chemical Technology (Inorganic). New Delhi:Vikas Publishing House PUL, 1977
14. Satterfield C.N. Heterogeneous Catalysis in Practice. USA: McGraw-Hill, 1980
15. V.Sricharoenchaikul., Hicks A.L. and Frederick W.J. Carbon and char residue yields from rapid pyrolysis of black liquor . Energy and Fuel. 16(2002) : 1417 -1424.

16. Chaudhari S.T.,Bej S.K.,Bakhshi N.N.,Dalai A.K.,Steam Gasification of biomass-derived char for the production of carbon monoxide-rich synthesis gas. Energy and Fuels. 15 (2001):736-742.
17. Olazar M., Aguado R., Sanchez J.L., Bilbao R. and Arauzo J. Thermal Processing of Straw Black Liquor in Fluidized and Spouted Bed . Bioresource Technology, 2001, 77:131-138
18. R.Puertolas,G.Gea,M.B.Murillo,J.Arauzo. Pyrolysis of black liquors from alkaline pulping of straw.Influence of a preoxidation stage on the char characteristics. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 58-59(2001) : 955-966
19. Franco C.,Pinto F.,Gulyurtlu I.,Cabrita I. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. Fuel . 82(2003): 835-842.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

วิธีการทดสอบการวิเคราะห์แบล็กลิเคอร์

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

1.1 การวิเคราะห์ปริมาณความชื้น (Moisture Analysis): ASTM D3173

อุปกรณ์ที่ใช้

1. ตู้อบ
2. ถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาปิด
3. Desiccator

วิธีการทดลอง

1. อบถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาในเตาอบที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที นำไปไว้ในเคซิเคเตอร์จนเย็น แล้วนำไปชั่งเพื่อบันทึกน้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาปิด
2. ใส่สารตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 1 กรัม ลงในถาด นำไปชั่งน้ำหนักที่แน่นอน แล้วปิดถาดอลูมิเนียมทันที
3. นำถาดอลูมิเนียมไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 – 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (หรือจนกระทั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างคงที่)
4. นำถาดอลูมิเนียมออกจากตู้อบ นำไปไว้ในเคซิเคเตอร์จนเย็น แล้วนำไปชั่งเพื่อบันทึกน้ำหนักของถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาปิด และตัวอย่างถ่านหิน

สูตรที่ใช้คำนวณ

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

M = ปริมาณความชื้นในสารตัวอย่าง (%)

W₁ = น้ำหนักถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาปิด และสารตัวอย่างก่อนอบ (กรัม)W₂ = น้ำหนักถาดอลูมิเนียมพร้อมฝาปิด และสารตัวอย่างหลังอบ (กรัม)

W = น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

1.2 การวิเคราะห์ปริมาณสารระเหย (Volatile Matter): ASTM D3175

อุปกรณ์ที่ใช้

1. เตาเผาแบบท่อ (Turbular Furnace)
2. Crucible พร้อมฝาปิด
3. Desiccator

วิธีการทดลอง

1. เผาครุชิเบิ้ลพร้อมฝาในเตาเผาแบบท่อที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที นำออกจากเตาเผาแล้วนำไปไว้ในเดซิเคเตอร์จนเย็น แล้วนำไปชั่งเพื่อบันทึกน้ำหนักของครุชิเบิ้ลพร้อมฝาปิด
2. ใส่สารตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 1 กรัม ลงในครุชิเบิ้ล นำไปชั่งน้ำหนักที่แน่นอน
3. ปิดฝาครุชิเบิ้ลให้สนิท แล้วนำครุชิเบิ้ลไปเผาในเตาเผาแบบท่อโดยให้ความร้อนเป็น 2 ช่วงๆ โดยช่วงแรกเป็นการเริ่มต้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นจึงให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาที
4. นำครุชิเบิ้ลออกจากเตาเผาแล้วทิ้งไว้จนเย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วจึงนำไปไว้ในเดซิเคเตอร์ต่ออีกระยะหนึ่ง แล้วนำไปชั่งเพื่อบันทึกน้ำหนักของครุชิเบิ้ลพร้อมฝาปิด และสารตัวอย่าง

สูตรที่ใช้คำนวณ

$$V = (W_a - W_b) / W \times 100 - M$$

$$V = \text{ปริมาณสารที่ระเหยได้ (\%)}$$

$$M = \text{ปริมาณความชื้นในสารตัวอย่าง (\%)}$$

$$W_a = \text{น้ำหนักครุชิเบิ้ลพร้อมฝาปิด และสารตัวอย่างก่อนการเผา (กรัม)}$$

$$W_b = \text{น้ำหนักครุชิเบิ้ลพร้อมฝาปิด และสารตัวอย่างหลังการเผา (กรัม)}$$

$$W = \text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)}$$

1.3 การวิเคราะห์ปริมาณเถ้า (Ash):ASTM D3174

อุปกรณ์ที่ใช้

1. Crucible พร้อมฝาปิด
2. เตาเผา Muffle Furnance
3. Desiccator

วิธีการทดลอง

1. เผาครุชิเบิ้ลพร้อมฝาในเตาเผา(Muffle Furnance) ที่อุณหภูมิ 700-750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำออกจากเตาเผาแล้วนำไปไว้ในเดซิเคเตอร์จนเย็น แล้วนำไปชั่งน้ำหนักเพื่อบันทึกน้ำหนักของครุชิเบิ้ลพร้อมฝาปิด
2. เผาครุชิเบิ้ลที่บรรจุสารตัวอย่างเพื่อไล่ควันด้วยตะกั่วขี้ผึ้ง โดยใช้ไฟอ่อนๆ โดยขณะเผาให้เปิดฝาครุชิเบิ้ลไว้จนหมดควัน แล้วจึงยกครุชิเบิ้ลออกจากไฟแล้วปิดฝา

3. นำครุชชีเบิ้ลเข้าเตาเผา โดยเปิดเผาออก ทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วเพิ่มอุณหภูมิเป็น 750 องศาเซลเซียสหรือเผาจนได้น้ำหนักที่คงที่
4. นำครุชชีเบิ้ลออกจากเตาเผาแล้วทิ้งไว้จนเย็นในเดซิเคเตอร์ แล้วจึงนำไปชั่งเพื่อ บันทึก น้ำหนักของครุชชีเบิ้ลพร้อมฝาปิด และตัวอย่างถ่านหิน

สูตรที่ใช้คำนวณ

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

$$A = \text{ปริมาณเถ้า (\%)}$$

$$W_3 = \text{น้ำหนักครุชชีเบิ้ลพร้อมฝาปิด และสารตัวอย่างก่อนการเผา (กรัม)}$$

$$W_4 = \text{น้ำหนักครุชชีเบิ้ลพร้อมฝาปิด และสารตัวอย่างหลังการเผา (กรัม)}$$

$$W = \text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)}$$

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)

สามารถคำนวณได้จากการวิเคราะห์ปริมาณร้อยละของความชื้นในสารตัวอย่าง ร้อยละสารระเหยในสารตัวอย่าง และร้อยละของเถ้า โดยใช้สูตรในการคำนวณคือ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว(\%)} = 100 - \text{ร้อยละของความชื้นในสารตัวอย่าง} - \text{ร้อยละสารระเหยในสารตัวอย่าง} - \text{ร้อยละของเถ้า}$$

ภาคผนวก ข

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนโคโรไมต์

1. เตรียม 3 % ของเหล็ก ในโคโรไมต์ปริมาณ 100 กรัม
2. หาปริมาณ 3 % ของเหล็กใน $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
3. ละลาย $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ในน้ำกลั่นให้พอละลาย
4. อบโคโรไมต์ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน
5. นำโคโรไมต์ ละลายในสารละลาย $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ในข้อ 3. กวนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จนกระทั่งสารละลายแห้ง
6. ปิดภาชนะที่ใส่สารในข้อ 5. ด้วยกระดาษฟอยด์เจาะรูเล็กๆ อบที่ อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน
7. นำสารที่ได้ไปเผาที่ อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
8. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการอิมแพกเนต (Impregnate) แล้วไป reduction ด้วยแก๊สไฮโดรเจนอัตราการไหล 7-8 มิลลิลิตรต่ออนาที ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

1. สภาพของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้ในการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ที่มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

แก๊สพา : ซีเลียม 99.999 %

อุณหภูมิอินเจกเตอร์ : 70 °C

อุณหภูมิคอลัมน์ - ช่วงแรก : อุณหภูมิคงที่ 40°C เป็นเวลา 5 นาที
- ช่วงที่ 2 : อัตราการให้ความร้อน 20 °C/min จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 220°C

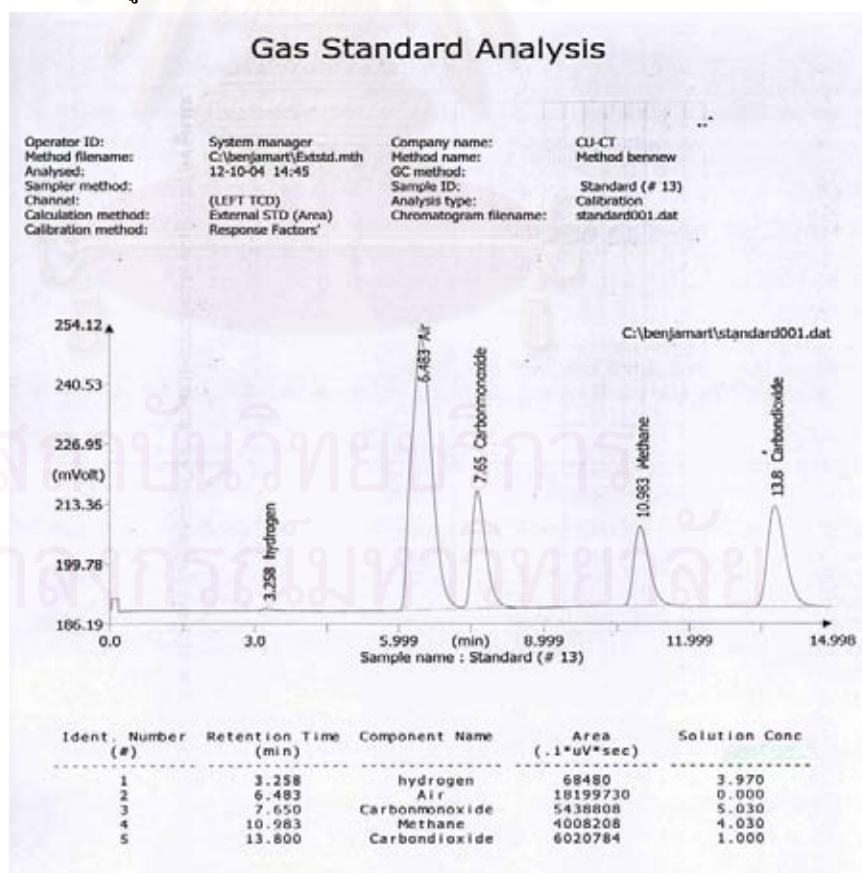
- ช่วงที่ 3 : อุณหภูมิคงที่ 220 °C เป็นเวลา 5 นาที

อุณหภูมิดีเทคเตอร์ : 150 °C

คอลัมน์ : Carboxen-1000 (60/80 mesh size, 0.5 g/ft packing density)

อัตราการไหลของแก๊สพา : 30 ml/min

โดยโครมาโตแกรมของสารมาตรฐานที่สามารถนำไปคำนวณเปรียบเทียบกับความเข้มข้นของแก๊สผลิตภัณฑ์แสดงดังรูปที่ ค.1



รูปที่ ค.1 แสดงผลการวิเคราะห์สารมาตรฐานด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

2. ข้อมูลผลการทดลอง

ตาราง ค. 1 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาที (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

อุณหภูมิ (°C)	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
600	36.63	22.03	6.68	34.66
700	42.66	25.20	6.32	25.80
750	41.40	28.03	6.10	24.47
800	45.84	29.03	5.98	19.15

ตาราง ค. 2 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.05 มิลลิลิตรต่อวินาที (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

อุณหภูมิ (°C)	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
600	40.44	14.61	4.33	40.62
700	49.66	15.70	3.98	30.62
750	52.30	17.74	3.45	26.51
800	52.42	18.20	3.00	26.38

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ค. 3 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อัตราการป้อนไอน้ำ 0.1 มิลลิลิตรต่อวินาที (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

อุณหภูมิ (°C)	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
600	45.02	8.95	1.74	44.29
700	50.03	10.50	1.26	38.22
750	55.62	11.46	1.08	31.84
800	57.11	12.10	0.78	30.01

ตาราง ค. 4 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

อัตราการป้อนไอน้ำ (ml/s)	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.1	45.02	8.95	1.74	44.29
0.05	40.44	14.61	4.33	40.62
0.03	36.63	22.03	6.68	34.66

ตาราง ค. 5 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

อัตราการป้อนไอน้ำ (ml/s)	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.1	50.03	10.50	1.26	38.22
0.05	49.66	15.70	3.98	30.62
0.03	42.66	25.20	6.32	25.80

ตาราง ค. 6 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

อัตราการป้อนไอน้ำ (ml/s)	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.1	55.62	11.46	1.08	31.84
0.05	52.30	17.74	3.45	26.51
0.03	41.40	28.03	6.10	24.47

ตาราง ค. 7 ผลของอัตราการป้อนไอน้ำต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)

อัตราการป้อนไอน้ำ (ml/s)	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0.1	57.11	12.10	0.78	30.01
0.05	52.42	18.20	3.00	26.38
0.03	45.84	29.03	5.98	19.15

ตาราง ค. 8 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และอัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาที

ร้อยละปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1%	42.66	25.20	6.32	25.82
3%	34.60	35.20	11.50	18.70
5%	24.30	44.78	15.93	15.00
10%	23.50	45.60	16.60	14.30

ตาราง ค. 9 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และอัตราการป้อนไอน้ำ 0.03 มิลลิลิตรต่อวินาที

ร้อยละปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา	องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ (%)			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
1%	36.63	22.03	6.68	34.66
3%	21.40	37.50	11.30	29.80
5%	13.23	45.09	15.18	26.50
10%	9.80	48.30	16.30	25.60

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

1. ผลการวิเคราะห์ Pulse Chemisorption ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบน โดโลไมต์ด้วยเครื่อง

Auto Chem II 2920 V1.00

Sample: Fe/Dolomite
 Operator: Benjmart
 Submitter:
 File: C:\2920\DATA\000-016.SMP

Started: 2/13/2004 11:52:41AM
 Completed: 2/13/2004 1:50:02PM

Sample Weight: 0.0240 g
 Report Time: 7/12/2004 11:15:38AM

Pulse Chemisorption Report

Experiment 1: chemisorption

Analysis Type: Pulse Chemisorption
 Calibration: None
 Measured Flow Rate: 15.00 mL STP/min
 Signal Offset: 0.00000
 Signal Inverted: No

Peak Table

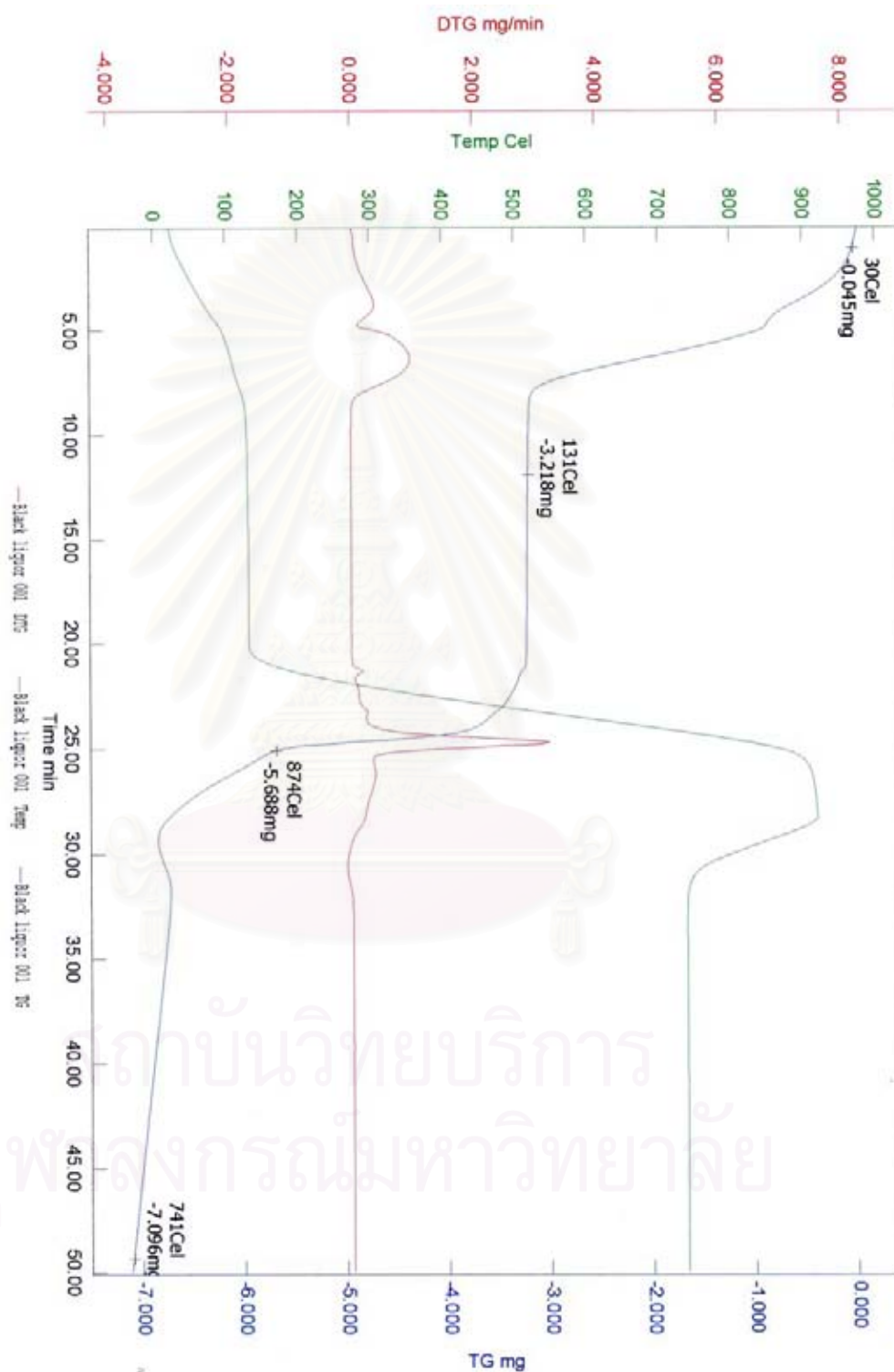
Peak Number	Retention (s)	Temperature at Maximum (°C)	Volume Adsorbed (mL/g STP)	Cumulative Volume (mL/g STP)
1	42.0	699.9	0.61041	0.61041
2	39.0	699.2	0.38738	0.99780
3	39.0	699.5	0.22987	1.22766
4	40.0	699.7	0.14302	1.37068
5	39.0	699.8	0.09207	1.46275
6	37.0	699.9	0.20165	1.66440
7	38.0	700.0	0.51077	2.17517
8	37.0	698.9	0.74370	2.91887
9	38.0	699.2	0.36307	3.28194
10	39.0	699.2	0.00000	3.28194

Pulse Chemisorption Analysis Summary

Element	Percent of Sample Weight (%)	Atomic Weight (g)	Stoichiometry Factor	Atomic Cross-Sectional Area (nm ²)	Density (g/cm ³)
iron	3.00	55.847	1.000	0.0613	1.000

Active Loop Volume at 110.4 °C: 0.04135 mL STP
 Cumulative Volume: 3.28194 mL/g STP
 Metal Dispersion: 27.2577%
 Metallic Surface Area: 5.4061 m²/g sample
 Metallic Surface Area: 180.2034 m²/g metal
 Active Particle Diameter: 33.2957 nm

2. แสดงผลการวิเคราะห์สารแบบประมาณด้วยเครื่อง Thermal gravimetric analyzer



รูปที่ ง.1 โคจรมาโตรแกรมของการวิเคราะห์สารแบบประมาณด้วยเครื่อง Thermal gravimetric analyzer

จากรูปที่ ง.1

- การคำนวณหาปริมาณ|ความชื้น จากโครมาโตแกรมในช่วงเวลา 0-15 นาที

$$\begin{aligned} \% \text{ ความชื้น} &= (\text{น้ำหนักที่หายไป/น้ำหนักทั้งหมดของสารตัวอย่าง}) \times 100 \\ &= (3.218/23.479) \times 100 \\ &= 13.7 \% \end{aligned}$$
- การคำนวณหาสารระเหย จากโครมาโตแกรมในช่วงเวลา 15-25 นาที

$$\begin{aligned} \% \text{ สารระเหย} &= (\text{น้ำหนักที่หายไป/น้ำหนักทั้งหมดของสารตัวอย่าง}) \times 100 \\ &= (5.688/23.479) \times 100 \\ &= 24.2 \% \end{aligned}$$
- การคำนวณหาปริมาณเถ้า จากโครมาโตแกรมในช่วงเวลา 25-50 นาที

$$\begin{aligned} \% \text{ เถ้า} &= (\text{น้ำหนักที่หายไป/น้ำหนักทั้งหมดของสารตัวอย่าง}) \times 100 \\ &= (7.096/23.479) \times 100 \\ &= 30.2 \% \end{aligned}$$
- การคำนวณหาคาร์บอนคงตัว

$$\begin{aligned} \% \text{ คาร์บอนคงตัว} &= 100 - (\% \text{ ความชื้น} + \% \text{ สารระเหย} + \% \text{ เถ้า}) \\ &= 31.9 \% \end{aligned}$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางเบญจมาศ ปุຍอ้อก เกิดเมื่อวันที่ 23 กันยายน 2515 ที่จังหวัดลำปาง สำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิตจากมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เมื่อปี พ.ศ. 2539 ปัจจุบันรับราชการอยู่ที่สถาบันวิจัยพลังงาน จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในตำแหน่งเจ้าหน้าที่วิจัย 5 และได้เข้ารับการศึกษาคือในระดับบัณฑิตศึกษาที่สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ. 2545 และสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2547



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย