

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. แนวคิดและทฤษฎี

2.1.1. ยางธรรมชาติ [1]

ยางธรรมชาติที่นำมาใช้ในทางการค้า เป็นยางซึ่งได้จากต้นไม้ใหญ่ชื่อว่า "ต้นยางพารา" มีชื่อเรียกทางพฤกษศาสตร์ว่า *Heavea brasiliensis* ซึ่งเดิมมีอยู่เฉพาะในทวีปอเมริกาใต้เท่านั้น ต่อมาได้นำมาปลูกในทวีปเอเชียและแอฟริกา ยางสามารถงอกงามดีในภาคใต้และภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย ปกติจะปลูกด้วยพันธ์พื้นเมืองแล้วต่อตาด้วยพันธ์ที่ให้น้ำยางดี ทั้งนี้เพื่อให้ได้รากและโคนต้นที่แข็งแรง ส่วนลำต้นและยอดจะเป็นพันธ์ที่ให้น้ำยางดี เมื่อต้นยางโตได้อายุประมาณ 7 ปีชาวสวนจะเก็บน้ำยางด้วยการกรีดเปลือก (tapping) ของลำต้นให้น้ำยางซึมออกมา ต้นยางจะให้น้ำยางไปจนอายุ 30 ปีชาวสวนก็จะตัดต้นยางเพื่อปลูกใหม่ ไม้ยางนำไปทำเฟอร์นิเจอร์ กิ่งและเศษไม้นำไปทำฟืนและถ่าน

น้ำยางที่ได้เป็นสารคอลลอยด์ มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นคล้ายน้ำนมเรียกว่าน้ำยางสด (rubber latex) ซึ่งมีเนื้อยางประมาณร้อยละ 25 ถึง 45 ตามแต่ชนิดพันธุ์ยาง อายุต้นยาง ฤดูกาลและวิธีการกรีดยาง ฯลฯ

ในการกรีดยางชาวสวนจะทำในช่วงเวลากลางคืนก่อนรุ่งเช้า เพราะต้นยางจะให้น้ำยางมาก ในช่วงกลางวันน้ำยางจะน้อย และในช่วงฝนตกน้ำฝนจะปนไปกับน้ำยางในถ้วยที่รองรับทำให้ชาวสวนกรีดยางไม่ได้ เมื่อได้น้ำยางสดชาวสวนจะเติมแอมโมเนียเพื่อป้องกันไม่ให้น้ำยางจับก้อน หลังจากนั้นน้ำยางจะถูกนำไปผ่านกระบวนการต่าง ๆ เพื่อให้ได้ยางออกมาในลักษณะที่แตกต่างกันคืออยู่ในรูปของน้ำยางข้น (concentrated latex) หรือยางดิบแห้งชนิดต่าง ๆ ได้แก่ยางแผ่นรมควัน (ribbed smoked sheet) ยางแผ่นผึ่งแห้ง (air dried sheet) ยางเครพ (crepe) ยางแท่ง TTR (Thai Tested Rubber) และยางชนิดอื่น ๆ จากนั้นจึงนำยางดิบเหล่านี้ ไปป้อนให้กับโรงงานแปรรูปเพื่อแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์เช่น ยางรถยนต์ ยางล้อเครื่องบิน ยางรัดของ ท่อยาง เบาะ ที่นอนฟองน้ำ รองเท้ายาง ถุงยางอนามัย ลูกโป่ง เป็นต้น ทั้งนี้เพราะยางมีสมบัติจำเพาะแตกต่างจากวัสดุอื่น ๆ คือมีความยืดหยุ่นดี หลังจากดึงให้ยืดออกก็จะหดกลับรูปเดิมได้ทันทีเมื่อปล่อย นอกจากนี้ยังมีเนื้อที่บสามารถกันน้ำและอากาศไม่ให้ผ่านได้โดยง่าย อีกทั้งไม่ยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ดังนั้นยางจึงเป็นวัสดุที่มีคุณค่าในการใช้งานลักษณะนี้

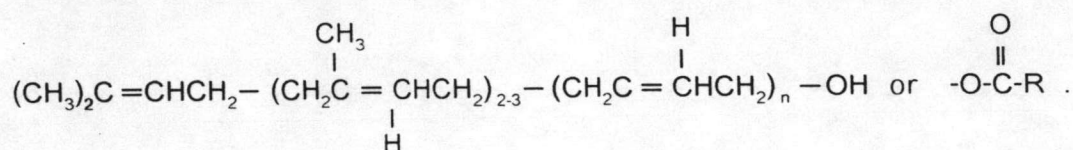
เนื้อยางแห้ง (dry rubber content หรือ DRC) ในน้ำยางมีอยู่ประมาณร้อยละ 20 – 45 โดยน้ำหนัก ประกอบด้วยสารรับเบอร์ไฮโดรคาร์บอน (rubber hydrocarbon) ประมาณร้อยละ 92 ที่เหลือเป็นสารอื่นที่ไม่ใช่ยางปนอยู่สารดังกล่าวได้แก่ โปรตีน ไกลโคไซด์ (glycosides) ไขมัน เกลือแร่ และเอนไซม์ (enzymes) สารที่ไม่ใช่ยางเหล่านี้แม้มีเพียงเล็กน้อย จะมีผลต่อการวัลคาไนซ์ (vulcanization) และสมบัติของยางเป็นอย่างมาก นอกจากนี้ยางที่ได้จะมีส่วนประกอบเปลี่ยนแปลงไปตามฤดูกาล สภาพดินฟ้าอากาศ ชนิดของดิน ภาวะแวดล้อมของแปลงปลูกยาง พันธุ์ยาง การกรี๊ด ความยาวของรอยกรี๊ด อายุของต้นยาง ความถี่ของการกรี๊ด ช่วงเวลาของการกรี๊ดยาง การใช้สารเคมีเร่งน้ำยางและปัจจัยประกอบอื่นเช่นความสะอาดของถังใส่น้ำยาง ในฤดูฝนก็จะมีน้ำฝนปนอยู่ในถ้วยยางเป็นต้น

ยางธรรมชาติเป็นสารประกอบพอลิเมอร์ ในส่วนของเนื้อยางประกอบด้วยสารที่ไม่ใช่ยางประมาณร้อยละ 6 ได้แก่ โปรตีน ไขมัน และคาร์โบไฮเดรต ส่วนสารไฮโดรคาร์บอนเกือบทั้งหมดมีโครงสร้างแบบซิส (cis-configuration) นอกจากนี้ยังมีหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์ (aldehyde) และอีพอกไซด์ (epoxide) เล็กน้อย มีสมมติฐานว่าหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ส่งผลต่อยางที่แข็งขึ้นเมื่อเก็บไว้ (storage hardening) จากการเกิดโครงสร้างแบบกิ่ง (branching) และปริมาณ gel ที่เพิ่มมากขึ้นในเนื้อยางแห้ง

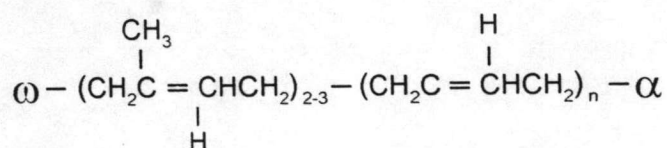
2.1.1.1. หมู่ฟังก์ชันที่ปลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ

การศึกษาทางชีวเคมีในปี 1960 ได้เกิดสมมติฐานว่าโมเลกุลของยางเริ่มต้นจากการเติมไอโซเพนทีนิลไดฟอสเฟต (isopentenyl diphosphate) ลงในไดเมทิลแอลิลไดฟอสเฟต (dimethyl allyl diphosphate) และได้สายโซ่ยาว ๆ ต่อมาโดยเติมไอโซเพนทีนิลไดฟอสเฟต ลงในโพลีไอโซเพนทีนิลไดฟอสเฟต (poly isopentenyl diphosphate) จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ทางชีววิทยาของเทอร์พีนอยด์ (terpenoids) อย่างไรก็ตามกลไกการเกิดสายโซ่ขั้นสุดท้ายนี้ยังไม่เป็นที่แน่ชัด

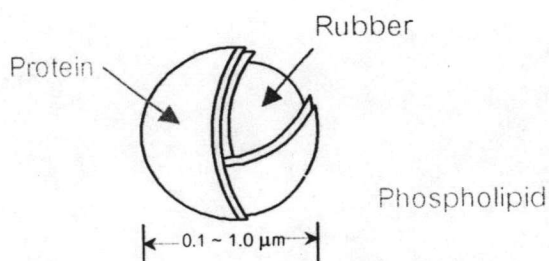
จากการวิเคราะห์โครงสร้างยางโดยใช้ ^{13}C - and ^1H -NMR spectroscopies พบว่าโครงสร้างของยางที่ได้จากเห็ดประกอบด้วยหมู่ไดเมทิลแอลิล หมู่ทรานไอโซพรีน (trans-isoprene) 2-3 หมู่ และที่เหลือเป็นหมู่ซิสไอโซพรีน cis-isoprene ส่วนที่ปลายสุดของโมเลกุลเป็นไฮดรอกซิล (hydroxyl) หรือเอสเทอร์ (ester) ดังนี้



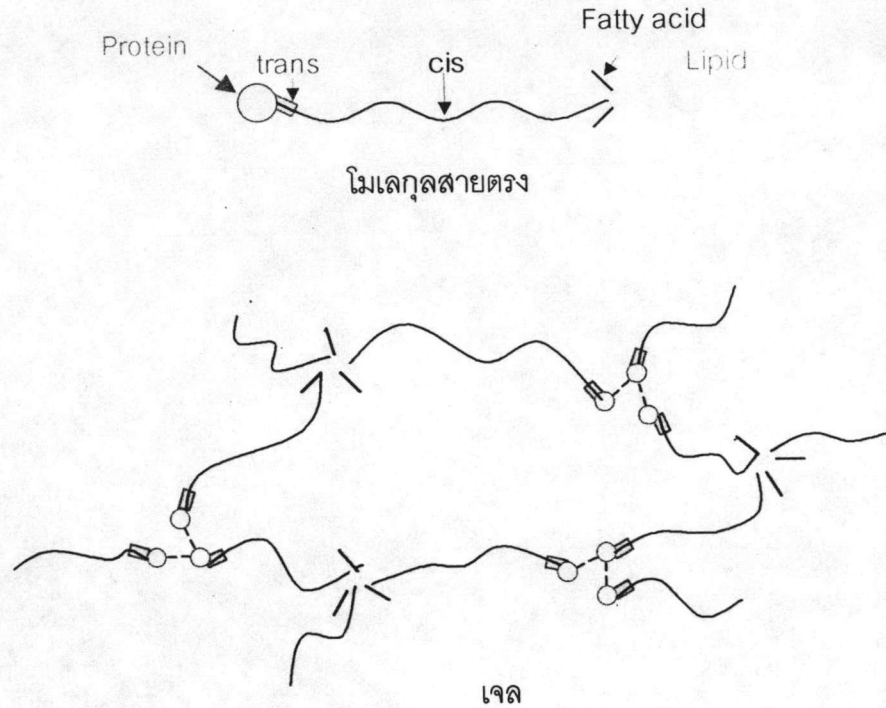
แต่สำหรับยางธรรมชาตินั้นพบว่าสัญญาณจาก ^{13}C -NMR ไม่ได้บ่งบอกแน่ชัดว่าหมู่ไดเมทิลแอลิลและไฮดรอกซิลหรือหมู่เอสเทอร์ อยู่ที่ปลายทั้งสองของยางธรรมชาติ แต่ที่ทราบแน่ชัดคือ โครงสร้างหลักของยางธรรมชาติประกอบด้วยหมู่ทรานไอโซพรีน 2 หมู่ และที่เหลือเป็นซิสไอโซพรีน ดังนั้นโครงสร้างธรรมชาติจึงเป็นดังนี้



โดย ω และ α เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ปลายโมเลกุลที่มีสมมติฐานว่าเป็นโปรตีนและกรดไขมันตามลำดับ รูปที่ 2.1 แสดงลักษณะของอนุภาคยางในน้ำยาง และรูปที่ 2.2 แสดงแบบจำลองอนุภาคของยางธรรมชาติ



รูปที่ 2.1 อนุภาคยางในน้ำยาง [1]



รูปที่ 2.2 แบบจำลองอนุภาคของยางธรรมชาติ [1]

2.1.1.2. น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก ไม่สามารถวัดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีลดจุดเยือกแข็ง (freezing point depression) หรือวิธีการเพิ่มจุดเดือด (boiling point elevation) ให้ใช้วิธีวัดความดันออสโมติก (osmotic pressure) และวิธีวัดความหนืดแทนได้ วิธีการแยกลำดับส่วน (fractionation) ของสารละลายยางธรรมชาติก็มีผู้ใช้หากการกระจายน้ำหนักโมเลกุล

การศึกษาวิเคราะห์หาค่าน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางโดยใช้เครื่อง GPC (Gel permeation chromatography) พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของยางแต่ละพันธุ์เป็นได้ทั้งแบบยูนิมอดัล (unimodal) และไบมอดัล (bimodal)

ยางธรรมชาติพันธุ์ที่มีความหนืดสูง จะมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลเป็นแบบยูนิมอดัล ส่วนยางพันธุ์ที่มีความหนืดต่ำ จะมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลเป็นแบบไบมอดัล

ค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity, D) ของยางพันธุ์ต่างๆ คืออัตราส่วน M_w/M_n แสดงให้เห็นถึงความกว้างของการกระจายโมเลกุล สำหรับสารโมเลกุลใหญ่ที่มีขนาดโมเลกุลเท่าๆ กันจะมีค่า D ประมาณ 1 ในขณะที่สารโมเลกุลใหญ่ที่มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลสูง ก็จะมีค่า D มากกว่า 1

การกระจายน้ำหนักโมเลกุลแบบไบมอดัล มี 2 ลักษณะคือ

- 1) การกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่มีจุดสูงสุด 2 จุดและจุดสูงสุดนั้นมีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน
- 2) การกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่มีจุดสูงสุด 2 จุดและจุดสูงสุดนั้นมีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน

การแยกองค์ประกอบต่าง ๆ ในของผสมพอลิเมอร์ (polymeric mixture) ใช้หลักการแยกขนาดโมเลกุล สมมติว่ามีของผสมประกอบด้วย 3 องค์ประกอบคือ A, B และ C โดย A เป็นองค์ประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุด รองลงมาคือ B ส่วน C เป็นองค์ประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่สุด เมื่อฉีดเข้าไปในคอลัมน์ องค์ประกอบ A จะไม่แพร่กระจายเข้าไปในรูพรุนของอนุภาคของแข็งที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์เพราะมีขนาดโมเลกุลใหญ่ ดังนั้น A จะเคลื่อนที่หลุดออกจากคอลัมน์มีปริมาตรเท่ากับปริมาตรของช่องว่างในคอลัมน์ ส่วนองค์ประกอบ C จะแพร่กระจายเข้าไปในอนุภาคอย่างสมบูรณ์เพราะมีขนาดโมเลกุลเล็กพอที่จะแพร่ผ่านรูพรุนของอนุภาคในคอลัมน์ได้

ดังนั้นลำดับการหลุดออกจากคอลัมน์ขององค์ประกอบต่างๆ เป็นดังนี้คือ A ต่อมา B และ C ตามลำดับ คอลัมน์ที่ใช้แยกขนาดโมเลกุลบรรจุด้วยอนุภาคที่มีสมบัติสามารถแยกขนาดโมเลกุลได้ มีความพรุนสูง และใช้สมมติฐานว่าปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของอนุภาคที่บรรจุในคอลัมน์ มีค่ามากกว่าปริมาตรของแข็งที่เป็นอนุภาคมาก และปริมาตรช่องว่างในคอลัมน์มีค่าน้อย ดังนั้น

$$V_t = V_o + V_p \quad \dots\dots\dots(2.1)$$

V_t = ปริมาตรทั้งหมดของคอลัมน์

V_p = ปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของอนุภาคที่บรรจุในคอลัมน์

V_o = ปริมาตรช่องว่างในคอลัมน์

โมเลกุลเล็กจะแพร่กระจายเข้าไปในรูพรุนของคอลัมน์ซึ่งถือว่ามีปริมาตรใกล้เคียงกับปริมาตรของคอลัมน์ โมเลกุลที่แพร่กระจายเข้าไปในรูพรุนเพียงบางส่วน จะหลุดออกจากคอลัมน์โดยมีปริมาตรอยู่ระหว่าง V_0 และ V_t โดยปริมาตรที่จะคำนวณคือ ปริมาตรอีลูชัน (elution volume) (V_e)

$$V_e = V_0 + K \cdot V_p \quad \dots\dots\dots(2.2)$$

เมื่อ K คือค่าคงที่

ตารางที่ 2.1 แสดงการนิยามน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย [1]

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย	นิยาม
น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (M_w)	$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$
น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n)	$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$
น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย Z (M_z)	$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$

เมื่อ N_i คือจำนวนโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ M_i

2.1.1.3. สมบัติของยางและการใช้งาน

ในปี 1983 Flory, Paul J. ได้ให้ความหมายที่แสดงคุณลักษณะที่สำคัญที่สุด 2 ประการ อันเป็นเอกลักษณ์ของยางเอาไว้ว่า ยางเป็นวัสดุที่มีการเปลี่ยนรูปได้มาก โดยไม่ถูกทำลายหรือฉีกขาด จึงมีสมบัติด้านความเหนียวเหมือนว่ามันเป็นของเหลว ในขณะที่เดียวกันก็มีความสามารถในการคืนตัวสู่ขนาดเดิมได้ในทันทีเมื่อแรงเค้นหยุดกระทำ ทำให้ยางมีสมบัติของของแข็ง คือ มีความยืดหยุ่น เมื่อรวมสมบัติทั้ง 2 ด้านนี้เข้าด้วยกันเราจึงมักเรียกว่า ยางเป็นวัสดุวิสโคอีลาสติก (viscoelastic material) นั้นเอง

2.1.2. ถ่านหิน [2]

ถ่านหินเป็นสารที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของซากพืชโดยกระบวนการทางความร้อนและความดัน ประกอบด้วยสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน ถ่านหินต่างชนิดกันเกิดขึ้นตามธรรมชาติโดยมีลักษณะทางกายภาพและทางเคมีที่แตกต่างกันไป ถ่านหินประพติดัวต่างกันภายใต้สภาพความร้อนและความดันที่ต่างกันซึ่งมีความสำคัญต่อกระบวนการและเครื่องมือที่ใช้ในการผลิตแก๊สเชื้อเพลิง ดังนั้นการรู้ถึงสมบัติของถ่านหินจึงมีความสำคัญต่อการเลือกชนิดของถ่านหินที่จะนำมาใช้ในกระบวนการแปรรูปได้อย่างถูกต้องและเหมาะสม

2.1.2.1. องค์ประกอบทางธรณีวิทยา

ถ่านหินเป็นสารประกอบคาร์บอนซึ่งเกิดจากการทับถมกันของซากพืช โดยขึ้นอยู่กับกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและชีววิทยา การเปลี่ยนแปลงนี้เป็นไปอย่างต่อเนื่องและมีลำดับขั้นตอนแสดงได้ดังนี้

ซากพืช → พีต (peat) → ลิกไนต์ (lignite) → ถ่านหินบิทูมินัส (bituminous coal) → แอนทราไซต์ (anthracite)

กระบวนการเปลี่ยนแปลงซากพืชเป็นถ่านหินนี้เรียกว่า กระบวนการเกิดถ่านหิน (coalification) เป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไปว่าถ่านหินเกิดจากซากพืชแต่กระบวนการเกิดขึ้นอย่างไรนั้นยังเป็นที่ถกเถียงกันอยู่ ในระหว่างกระบวนการเปลี่ยนแปลงซากพืชที่จมอยู่ใต้พื้นผิวโลกจะอยู่ภายใต้ความร้อนและความดันซึ่งทำให้เกิดกระบวนการเกิดถ่านหิน ซากพืชจะถูกเปลี่ยนแปลงไปอย่างต่อเนื่องซึ่งจะอยู่ในลำดับขั้นตอนที่แตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับภาวะทางธรณีวิทยา กระบวนการเกิดถ่านหินจะหยุดเองที่ลำดับขั้นตอนต่างๆกันเป็นผลให้ได้ถ่านหินต่างชนิดกัน

ถ่านหินเป็นสารที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันซึ่งประกอบด้วยสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของถ่านหินขึ้นอยู่กับความหลากหลายในธรรมชาติของพืชที่เป็นต้นกำเนิดและภาวะของกระบวนการเกิดถ่านหิน สารอนินทรีย์ที่ประกอบด้วยดินและทรายจะแทรกซึมเข้าไปในเนื้อของพืชและตรึงอยู่ในโครงสร้างของถ่านหินในระหว่างกระบวนการเกิดถ่านหิน

ถ่านหินก่อตัวเป็นแนวมีความหนาต่างกันจากเป็นนิ้วจนกระทั่งถึงเป็นหลายร้อยฟุต ถ่านหินของประเทศสหรัฐอเมริกาที่อยู่ในความสนใจทางด้านเศรษฐกิจส่วนใหญ่มีความหนาตั้งแต่ 14 นิ้ว ถึง 20 ฟุต และมีส่วนน้อยที่มีความหนา 75 ฟุต หรือมากกว่า แม้ว่าถ่านหินจะมีความหนาแค่เพียงไม่กี่นิ้วหรือฟุต แต่แนวถ่านหินมีพื้นที่ถึงหลายร้อยตารางไมล์ตามแนวพื้นราบ ถ่านหินแต่ละแนวถูกสร้างขึ้นจากถ่านหินบริสุทธิ์เป็นจำนวนหลายชั้นซึ่งถูกแบ่งแยกออกจากกันโดยแถบหินที่มีความหนาต่างกัน

ถ่านหินประกอบไปด้วยองค์ประกอบขนาดใหญ่และเล็กอันเป็นลักษณะทางกายภาพของถ่านหิน แม้ว่าองค์ประกอบขนาดใหญ่ของถ่านหินจะไม่ใช่เนื้อเดียวกัน แต่จากการตรวจสอบอย่างละเอียดพบว่า โครงสร้างขนาดใหญ่เหล่านั้นประกอบไปด้วยองค์ประกอบขนาดเล็กหลากหลายชนิดซึ่งปรากฏว่าเป็นเนื้อเดียวกัน องค์ประกอบขนาดเล็กเหล่านั้นถูกเรียกว่า มาเซอร์ล (macerals) ซึ่งแสดงถึงองค์ประกอบทางอินทรีย์ของถ่านหิน มาเซอร์ลสามารถถูกแยกออกจากถ่านหินจนมีความบริสุทธิ์สูงเพื่อนำไปศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมี ถ่านหินประกอบด้วยมาเซอร์ล 3 ชนิด ซึ่งถูกกำหนดขึ้นโดยคณะกรรมการการตั้งชื่อสากล (International Nomenclature Committee) คือ เอ็กซิไนต์ (Exinite) วิทรีไนต์ (Vitrinite) และอินเนอร์ทีไนต์ (Inertinite) แต่ละชนิดประกอบด้วยองค์ประกอบขนาดเล็กเป็นกลุ่มย่อยๆ ที่มีองค์ประกอบและสมบัติคล้ายกัน

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติของมาเซอร์ลที่ถูกแยกออกมาจากถ่านหินแอฟริกาใต้ ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นถึงปริมาณคาร์บอนและออกซิเจนซึ่งเรียงตามลำดับคือ เอ็กซิไนต์ < วิทรีไนต์ < อินเนอร์ทีไนต์ แต่มีปริมาณสารระเหยได้และไฮโดรเจนในลำดับที่กลับกันคือ เอ็กซิไนต์ > วิทรีไนต์ > อินเนอร์ทีไนต์ เอ็กซิไนต์มีปริมาณไฮโดรเจนและสารระเหยได้สูงและให้น้ำมันทาร์ (tar) มากเมื่อถูกให้ความร้อน (การตรวจสอบแบบฟิชเชอร์ (Fischer Assay)) วิทรีไนต์มีปริมาณไฮโดรเจนและสารระเหยได้น้อยกว่าและให้น้ำมันทาร์น้อยกว่า อินเนอร์ทีไนต์เป็นมาเซอร์ลที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุดและให้น้ำมันทาร์น้อยมาก ในถ่านหินศักดิ์ตำมาเซอร์ลที่มีอยู่เป็นจำนวนมากส่งผลให้เกิดความแตกต่างกันขององค์ประกอบอย่างมีนัยสำคัญ แต่ส่งผลกลับกันในถ่านหินที่มีศักดิ์สูงกว่า

ความหลากหลายขององค์ประกอบทางเคมีมีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของมาเซอร์ลซึ่งสามารถเรียงลำดับได้คือ เอ็กซิไนต์ > วิทรีไนต์ > อินเนอร์ทีไนต์ ถ่าน

หินที่มีเอ็กซีไนต์และวิทรีไนต์มากจะไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่าถ่านหินที่มีปริมาณอินเนอร์ทีไนต์มาก

ตารางที่ 2.2 สมบัติทั่วไปของมาเซอร์ลบริสุทธิ [2]

องค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	เอ็กซีไนต์	วิทรีไนต์	อินเนอร์ทีไนต์	
			ฟูซีนิต์ (Fusinite)	อื่นๆ
คาร์บอน	82.0 – 83.0	83.0	83.0 – 85.0	94.0
ไฮโดรเจน	8.7 – 9.0	5.5	2.7 – 4.0	2.8
ออกซิเจน	6.0 – 7.3	9.0 – 10.1	9 – 12	2.3
ไนโตรเจน	0.5 – 1.4	1.3 – 2.0	1.3 – 1.9	
กำมะถัน	0.5 – 0.6	0.5	0.5	0.9
สารระเหยได้	80	33 – 40	10 – 15	5
การตรวจสอบแบบพีชเชอร์	40 - 50	11 - 14	1 – 4	0

2.1.2.2. ศักดิ์ของถ่านหินและการจัดอันดับ

กระบวนการเกิดถ่านหินทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบและสมบัติที่แตกต่างกัน ผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถจัดเป็นอันดับได้คือ ลิกไนต์ → ถ่านหินบิทูมินัส → แอนทราไซต์ นอกจากนี้ยังมีถ่านหินอื่นๆอีกที่ไม่สามารถจัดรวมอยู่ในอันดับข้างต้นได้เช่น แคนเนล (Cannel) และบ็อกเฮด (Boghead) เนื่องจากมีปริมาณไฮโดรเจนและสารระเหยได้สูงกว่าปกติโดยมีปริมาณไฮโดรเจนและสารระเหยสูงถึงร้อยละ 10 และ 90 ตามลำดับ

ปริมาณคาร์บอนในถ่านหินมักถูกนำมาใช้ในการจัดอันดับศักดิ์ของถ่านหิน ความหลากหลายขององค์ประกอบและสมบัติของถ่านหินซึ่งแสดงถึงสารประกอบถ่านหินที่บริสุทธิ์นำไปสู่วิวัฒนาการของระบบการจัดอันดับถ่านหินที่แตกต่างกัน ถ่านหินถูกจัดอันดับด้วยศักดิ์ซึ่งเป็นเครื่องบ่งชี้ถึงระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดถ่านหิน การจัดอันดับถ่านหินเป็นการบอกถึงความสัมพันธ์ของสมบัติของถ่านหินกับศักดิ์ซึ่งอยู่บนสมมติฐานว่า วิวัฒนาการของถ่านหินเริ่มจาก พีต → ลิกไนต์ → ถ่านหินบิทูมินัส → แอนทราไซต์ โดยศักดิ์จะเพิ่มขึ้นตามลำดับดังกล่าว ลิกไนต์เป็นถ่านหินที่มีศักดิ์ต่ำที่สุด และแอนทราไซต์เป็นถ่านหินที่มีศักดิ์สูงที่สุด

ตารางที่ 2.3 การจัดอันดับถ่านหินของพาร์ (Paar's classification of coal) [2]

ศักดิ์ของ ถ่านหิน	ปริมาณสารระเหยได้ (ร้อยละ)		ค่าความร้อน (บีทียู/ปอนด์)	
	ต่ำสุด	สูงสุด	ต่ำสุด	สูงสุด
แอนทราไซต์	0	8	15,000	16,500
เซมิ-แอนทราไซต์	8	12	15,000	16,500
บิทูมินัส เอ	12	24	15,000	16,500
บิทูมินัส บี	24	50	15,000	16,500
บิทูมินัส ซี	30	55	14,000	15,000
บิทูมินัส ดี	35	60	12,500	14,000
ลิกไนต์	35	60	11,000	12,500
พีต	55	80	9,000	11,000
แคนเนล	60	80	15,000	16,500

ตารางที่ 2.3 แสดงการจัดอันดับถ่านหินโดยอ้างอิงจากปริมาณสารระเหยได้และค่าความร้อนโดยคำนวณบนหลักอ้างอิงปราศจากแร่และความชื้น (dry mineral free basis) ในการจัดอันดับแบบนี้ถ่านหินถูกกำหนดให้เป็นลิกไนต์ ถ่านหินบิทูมินัส เซมิ-แอนทราไซต์ (Semi-anthracites) และแอนทราไซต์ ถ่านหินบิทูมินัสยังถูกแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มย่อยด้วยกัน

ตารางที่ 2.4 แสดงการจัดอันดับถ่านหินแบบเอเอสทีเอ็ม (ASTM classification) โดยอ้างอิงจากปริมาณคาร์บอนคงตัว ปริมาณสารระเหยได้ ค่าความร้อน (บีทียู/ปอนด์) และลักษณะการจับตัวเป็นก้อน (agglomeration character) ของถ่านหินที่ปราศจากเถ้าและความชื้น ถ่านหินถูกแบ่งออกเป็นลิกไนต์ ถ่านหินซับบิทูมินัส (Subbituminous coals) ถ่านหินบิทูมินัส และแอนทราไซต์ ถ่านหินแต่ละชนิดยังถูกแบ่งออกเป็นกลุ่มย่อยๆ อีก ถ่านหินบิทูมินัสที่มีสารระเหยต่ำและปานกลาง และแอนทราไซต์ถูกจัดอันดับโดยอ้างอิงจากปริมาณคาร์บอนคงตัว ถ่านหินบิทูมินัสที่มีสารระเหยสูง ถ่านหินซับบิทูมินัส และลิกไนต์ถูกจัดอันดับโดยอ้างอิงจากค่าความร้อน ลักษณะการจับตัวเป็นก้อนถูกใช้ในการแบ่งแยกระหว่างกลุ่มที่อยู่ติดกัน

เมื่อศักดิ์เพิ่มขึ้นความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของถ่านหินจะลดลง ถ่านหินที่มีศักดิ์ต่ำกว่าจะว่องไวกว่า ดังนั้นจึงถูกทำให้เป็นแก๊สได้ง่ายกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านหินที่มีศักดิ์สูงกว่า แอนทราไซต์เป็นถ่านหินที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาน้อยที่สุดและต้องใช้อุณหภูมิสูงสุด และใช้ไอน้ำและออกซิเจนในปริมาณที่มากกว่าในการทำให้เป็นแก๊ส

2.1.2.3. สารอินทรีย์ (organic matter)

สารอินทรีย์ในถ่านหินเป็นของผสมที่ซับซ้อนของมาเซอรอล และมีสารประกอบอินทรีย์ที่มีธรรมชาติทางเคมีและความซับซ้อนที่แตกต่างกันออกไป สารประกอบบางชนิดที่มีอยู่ในถ่านหินมีขนาดเล็กและสามารถกลั่นตัวออกจากถ่านหินได้โดยไม่มีการแตกพันธะทางเคมี สารเหล่านี้ถูกระบุว่าเป็นอัลเคน (alkanes) เทอร์พีน (terpenes) ไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbons) และเฮเทอโรไซคลิก (heterocyclics) ซึ่งมีอยู่ในปริมาณน้อย ส่วนใหญ่ของสารอินทรีย์ในถ่านหินประกอบด้วยของผสมของโมเลกุลขนาดใหญ่ทั้งที่เป็นเส้นตรงและเชื่อมขวางกัน ซึ่งจะไม่กลั่นตัวออกจากถ่านหินโดยไม่มีการแตกพันธะทางเคมี น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโมเลกุลของถ่านหินเหล่านี้อยู่ในช่วงประมาณตั้งแต่ 500 จนถึงมากกว่า 2,000 และบางชนิดมีสูตรโมเลกุลคือ $C_{100}H_{84.6}O_{9.5}S_{1.6}N_{1.2}$

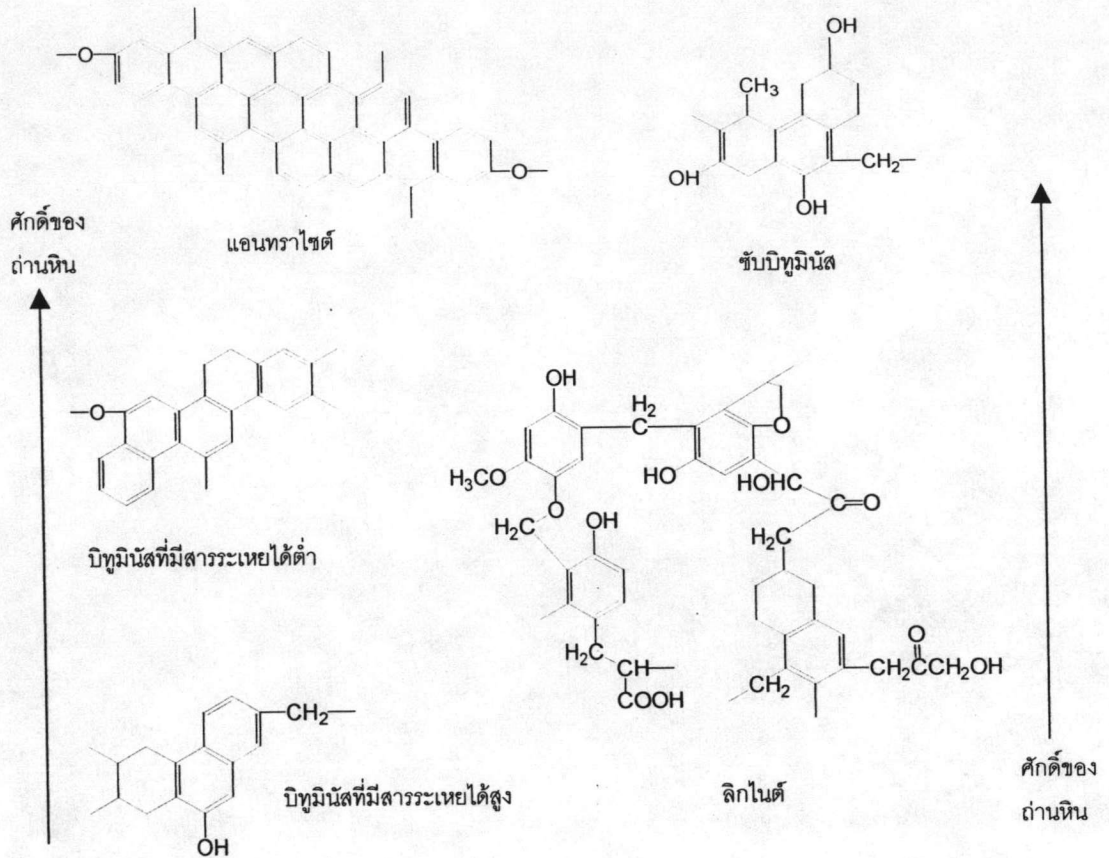
ตารางที่ 2.4 การจัดอันดับถ่านหินแบบเอเอสทีเอ็ม [2]

ศักดิ์ของถ่านหิน	กลุ่มย่อย	ขีดจำกัดของปริมาณคาร์บอนคงตัว (ร้อยละ) (ปราศจากแร่และความชื้น)		ขีดจำกัดของปริมาณสารระเหยได้ (ร้อยละ) (ปราศจากแร่และความชื้น)		ขีดจำกัดของค่าความร้อน (บีทียู/ปอนด์) (ปราศจากแร่และความชื้น)		ลักษณะการจับตัวเป็นก้อน
		เท่ากับหรือมากกว่า	น้อยกว่า	มากกว่า	เท่ากับหรือน้อยกว่า	เท่ากับหรือมากกว่า	น้อยกว่า	
แอนทราไซต์	เมตาแอนทราไซต์ (Meta-anthracite)	98			2			ไม่จับตัวเป็นก้อน
	แอนทราไซต์	92	98	2	8			
	เซมิแอนทราไซต์	86	92	8	14			
บิทูมินัด	ถ่านหินบิทูมินัดที่มีสารระเหยได้ต่ำ	78	86	14	22			จับตัวเป็นก้อนปกติ
	ถ่านหินบิทูมินัดที่มีสารระเหยได้ปานกลาง	69	78	22	31	14,000	14,000	
	ถ่านหินบิทูมินัดที่มีสารระเหยได้สูง เอ		69	31		13,000	14,000	
	ถ่านหินบิทูมินัดที่มีสารระเหยได้สูง บี					11,500	14,000	
	ถ่านหินบิทูมินัดที่มีสารระเหยได้สูง ซี					10,500	11,500	
ซับบิทูมินัด	ถ่านหินซับบิทูมินัด เอ					10,500	11,500	ไม่จับตัวเป็นก้อน
	ถ่านหินซับบิทูมินัด บี					9,500	10,500	
	ถ่านหินซับบิทูมินัด ซี					8,300	9,500	
ลิกไนต์	ลิกไนต์ เอ					6,300	8,300	
	ลิกไนต์ บี						6,300	

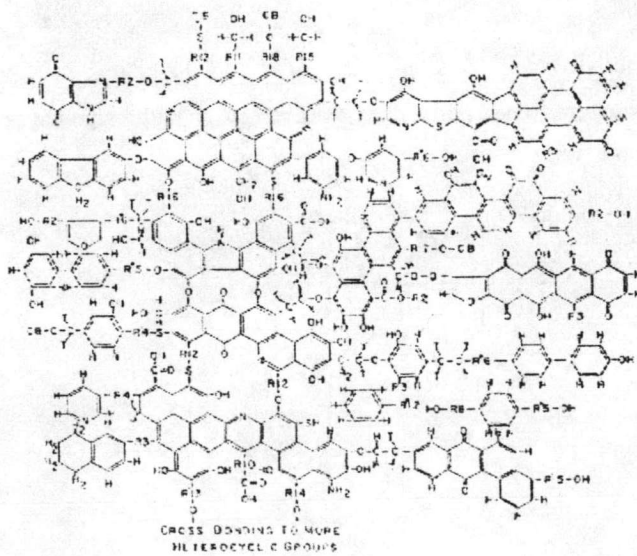
มีงานที่ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของถ่านหินโดยใช้วิธีการแตกตัวด้วยออกซิเจน (oxidative fragmentation) และเทคนิคการกระเจิงของลำแสงเอ็กซ์เรย์ (x-ray scattering techniques) ซึ่งให้เห็นว่าถ่านหินมีลักษณะเป็นอะโรมาติกโดยธรรมชาติและประกอบด้วยวงแหวนอะโรมาติกที่ควบแน่น (condensed aromatic rings) และมีงานที่ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของถ่านหินโดยใช้เทคนิคซอลิดสเตท ครอสโพลาไรเซชัน-13ซี เอ็นเอ็มอาร์ (solid state cross-polarization-13C NMR techniques) พบว่าถ่านหินศักดิ์ต่ำจะมีความเป็นอะโรมาติกต่ำ แต่จะเพิ่มขึ้นเมื่อศักดิ์เพิ่มขึ้น จากการวัดปริมาณอะโรมาติกคาร์บอนโดยใช้เทคนิค เอ็นเอ็มอาร์ พบว่าปริมาณอะโรมาติกคาร์บอนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 40-50 ในถ่านหินซับบิทูมินัสเป็นประมาณร้อยละ 60-70 ในถ่านหินบิทูมินัสและเป็นร้อยละ 100 ในแอนทราไซต์ แอนทราไซต์มีโครงสร้างที่คล้ายกับแกรไฟต์ ดังนั้นปริมาณอะโรมาติกคาร์บอนร้อยละ 100 ที่ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค เอ็นเอ็มอาร์ จึงทำให้ข้อมูลของถ่านหินบิทูมินัสเป็นที่เชื่อถือได้ จึงเป็นไปได้ว่าประมาณร้อยละ 40-50 ของคาร์บอนในถ่านหินศักดิ์ต่ำอยู่ในรูปของโครงสร้างอะลิฟาติก (aliphatic structures) และมีปริมาณลดลงเมื่อศักดิ์เพิ่มขึ้น ธรรมชาติของโครงสร้างคาร์บอนในถ่านหินจึงขึ้นอยู่กับศักดิ์ของถ่านหิน ถ่านหินที่มีศักดิ์ต่ำถึงปานกลางจะมีความเป็นอะโรมาติกน้อยกว่าหรือมีความเป็นอะลิฟาติกมากกว่าข้อมูลที่เคยได้จากการใช้เทคนิคการแตกตัวด้วยออกซิเจนและการกระเจิงของลำแสงเอ็กซ์เรย์

ขนาดและธรรมชาติทางเคมีของโมเลกุลของถ่านหินจะเปลี่ยนแปลงไปตามศักดิ์ของถ่านหิน โดยขนาดจะเพิ่มขึ้นเมื่อศักดิ์เพิ่มขึ้นและทำให้โครงสร้างมีความเป็นอะโรมาติกมากขึ้นและมีการเชื่อมขวางมากขึ้น โครงสร้างบริเวณตรงกลางจะมีขนาดโตขึ้นเมื่อศักดิ์เพิ่มขึ้นแต่โครงสร้างรอบนอกจะค่อยๆลดน้อยลงจนกระทั่งหมู่ฟังก์ชันหายไป ในถ่านหินศักดิ์ที่สูงที่สุด

รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างสมมติของคลัสเตอร์ (clusters) ที่อาจมีอยู่ในถ่านหินศักดิ์ต่างๆกัน คลัสเตอร์ที่มีอยู่ในลิกไนต์และถ่านหินบิทูมินัสมีโครงสร้างเป็นไฮโดรอะโรมาติก (hydroaromatic structures) แต่แอนทราไซต์มีโครงสร้างเป็นอะโรมาติกทั้งหมด ลิกไนต์มีโครงสร้างที่เป็นวงแหวน 1 และ 2 วง แต่ถ่านหินบิทูมินัสมีโครงสร้างที่เป็นวงแหวน 3-5 วง ส่วนโครงสร้างที่ควบแน่น (polycondensed structures) ที่ประกอบด้วยวงแหวน 10 วงหรือมากกว่า จะถูกพบได้ในแอนทราไซต์



รูปที่ 2.3 โครงสร้างสมมติของคลัสเตอร์ [2]



รูปที่ 2.4 โครงสร้างสมมติ
ของโมเลกุลของถ่านหินที่
ควบแน่น [2]

- RⁿN = Alicyclic rings of N carbons.
- RN = Alkyl side chain of N carbons.
- RⁿN = Unsaturated alkyl side chain of N carbons.
- CB = Tetrahedral 3 dimensional C-C bonds, C-O bonds and C-S bonds.

2.1.2.4. แร่ธาตุ (mineral matter)

แร่ธาตุในถ่านหินประกอบด้วยสารประกอบอนินทรีย์ชนิดต่างๆซึ่งแพร่กระจายอยู่ในเนื้อของถ่านหิน แร่ธาตุบางชนิดสามารถถูกแยกออกจากถ่านหินได้ด้วยการล้าง ล้างด้วยสารเคมี และใช้วิธีทางแม่เหล็ก แร่ธาตุนี้มีลักษณะเฉื่อย (inert) และไม่ทำให้เกิดคุณค่าทางเชื้อเพลิง แร่ธาตุประกอบด้วยองค์ประกอบหลักคือ อะลูมิโน-ซิลิเกต (alumino-silicates) ออกไซด์ (oxides) และคาร์บอเนต (carbonates) ของแคลเซียมและแมกนีเซียม เหล็กไพไรต์ (iron pyrites) และแอลคาไล (alkalies) กับคลอไรด์ (chlorides) ในปริมาณเล็กน้อย ในระหว่างการเผาไหม้ของถ่านหิน แร่ธาตุจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและทางเคมีพร้อมกับสูญเสียน้ำหนักไปกับการเกิดกากที่เป็นสารอนินทรีย์หรือที่เรียกว่าเถ้า ปริมาณแร่ธาตุในถ่านหินใช้บอกปริมาณสารอินทรีย์ในถ่านหินและให้เป็นข้อมูลในการเปรียบเทียบ ในงานวิจัยและการออกแบบข้อมูลมักจะนำเสนอโดยใช้หลักอ้างอิงปราศจากเถ้าและความชื้น (dry ash free : daf) หรือปราศจากแร่และความชื้น (dry mineral free : dmf) เพื่อแสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของสารอินทรีย์ในถ่านหิน

2.1.2.5. ความเป็นพลาสติก (plasticity)

เมื่อถูกให้ความร้อนถ่านหินจะมีการเปลี่ยนแปลงทั้งทางกายภาพและทางเคมี ถ่านหินทุกชนิดจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีแต่มีเพียงบางชนิดเท่านั้นที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเมื่อถูกให้ความร้อน ถ่านหินที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพจะเป็นชนิดที่เรียกว่าถ่านหินที่มีสมบัติการจับตัวเป็นก้อน (Caking coals) ส่วนชนิดอื่นจะเป็นถ่านหินที่ไม่มีสมบัติการจับตัวเป็นก้อน (Noncaking coals) ถ่านหินที่มีสมบัติการจับตัวเป็นก้อนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเป็นลำดับขั้นเมื่อถูกให้ความร้อนโดยจะเกิดการอ่อนตัว พองตัว ละลาย และเกิดเป็นของแข็งอีกครั้งหนึ่งในช่วงอุณหภูมิหนึ่งซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราการให้ความร้อนและชนิดของถ่านหิน ช่วงอุณหภูมินี้คือช่วงความเป็นพลาสติกของถ่านหิน และการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพนี้เรียกว่าสมบัติความเป็นพลาสติกของถ่านหิน เมื่ออุณหภูมิของถ่านหินที่ไม่มีความเป็นพลาสติก (nonplastic) ถูกให้ความร้อนจะเกิดการสลายตัวเหลือเป็นกากที่มีลักษณะเป็นผงและไม่ติดกัน แต่ถ่านหินที่มีความเป็นพลาสติกจะให้กากที่จับตัวเป็นก้อนซึ่งขึ้นอยู่กับระดับความร้อนและการพองตัว ในช่วงของความเป็นพลาสติกอุณหภูมิของถ่านหินที่มีสมบัติการจับตัวเป็นก้อนมีแนวโน้มที่จะติดกันและจับตัวเป็นก้อน และยังติดกับพื้นผิวของเครื่องมือที่ใช้ทำให้เกิดการอุดตันอีกด้วย

2.1.2.6. สภาพนำความร้อน

ถ่านหินเป็นตัวกลางในการนำความร้อนที่ไม่ดีและมีสภาพนำความร้อนต่ำ ทำให้เกิดข้อจำกัดในด้านของขนาดของถ่านหินและเครื่องมือที่ใช้ ตารางที่ 2.5 แสดงสภาพนำความร้อนของถ่านหินที่มีศักดิ์ต่างกัน สภาพนำความร้อนจะเพิ่มขึ้นตามขนาดและศักดิ์ของถ่านหิน

ตารางที่ 2.5 สภาพนำความร้อนของถ่านหิน [2]

ถ่านหิน	สภาพนำความร้อน (บีทียู/ชม./ฟุต/°ฟ)
ถ่านหินบิทูมินัสที่บดเป็นผง	0.06 – 0.09
ถ่านหินบิทูมินัส	0.10 – 0.175
แอนทราไซต์	0.12 – 0.22

2.1.2.7. ค่าความร้อนจำเพาะ

ค่าความร้อนจำเพาะเป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของถ่านหินซึ่งถูกใช้อย่างกว้างขวางในการคำนวณทางวิศวกรรม ค่าความร้อนจำเพาะของถ่านหินมีความผันแปรเป็นช่วงกว้าง ตารางที่ 2.6 แสดงค่าความร้อนจำเพาะของถ่านหินที่มีศักดิ์ต่างกัน ค่าความร้อนจำเพาะของถ่านหินจะลดลงเมื่อศักดิ์เพิ่มขึ้น ถ้าของถ่านหินมีค่าความร้อนจำเพาะต่ำกว่าถ่านหิน นอกจากนี้ค่าความร้อนจำเพาะยังเพิ่มขึ้นเมื่อความชื้นเพิ่มขึ้น แต่มีค่าลดลงเมื่อปริมาณคาร์บอนลดลง และยังมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารระเหยได้และอุณหภูมิลีกด้วย

ค่าความร้อนจำเพาะของถ่านหินสามารถคำนวณได้จากปริมาณของธาตุที่เป็นองค์ประกอบโดยใช้สูตรการคำนวณดังต่อไปนี้

$$C_p = [0.874 \times \%H_2] + [0.189 \times \%C] + [0.491 \times \%N_2] + [0.36 \times \%O_2] + [0.215 \times \%S] \dots\dots\dots(2.3)$$

เมื่อ C_p คือ ค่าความร้อนจำเพาะของถ่านหินที่ปราศจากแร่และความชื้น

ตารางที่ 2.6 ค่าความร้อนจำเพาะของถ่านหิน [2]

ถ่านหิน	ค่าความร้อนจำเพาะ (บีทียู/(ปอนด์)(°ฟ))
ถ่านหินบิทูมินัส	0.24 – 0.26
แอนทราไซต์	0.22 – 0.23
แกรไฟต์	0.165
เถ้าของถ่านหิน	0.16 – 0.17

2.1.2.8. ความพรุนและพื้นที่ผิว

ความพรุนมีความสำคัญมากในกระบวนการใช้ถ่านหิน ปริมาตรของรูพรุน การกระจายขนาดของรูพรุน และพื้นที่ผิวภายในบ่งบอกถึงความยากง่ายในการที่แก๊สชนิดต่างๆจะสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาในเนื้อถ่านหิน นอกจากนี้ความพรุนยังมีผลอย่างมากต่ออัตราการทำปฏิกิริยาอีกด้วย

ถ่านหินเป็นสารที่มีรูพรุนขนาดต่างๆกันโดยมีรูพรุนขนาดเล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 12 อังสตรอม รูพรุนขนาดกลางมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 12-300 อังสตรอม และรูพรุนขนาดใหญ่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 300 อังสตรอม องค์การเคมีและเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (The International Union of Pure and Applied Chemistry) ได้จัดอันดับรูพรุนในถ่านหินเป็นรูพรุนขนาดซัปไมโครพอร์ (Submicropores) มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 8 อังสตรอม รูพรุนขนาดเล็กมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 8-20 อังสตรอม รูพรุนขนาดกลางมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 20-500 อังสตรอม และรูพรุนขนาดใหญ่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่า 500 อังสตรอม

ปริมาตรของรูพรุนและพื้นที่ผิวภายในเป็นตัวแปรที่สำคัญของความพรุนของถ่านหินซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในรูพรุนขนาดเล็ก ความพรุนของถ่านหินศักดิ์ต่ำจะขึ้นอยู่กับรูพรุนขนาดใหญ่ ในขณะที่ความพรุนของถ่านหินศักดิ์สูงกว่าจะขึ้นอยู่กับรูพรุนขนาดกลางและเล็ก ปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็กและพื้นที่ผิวภายในของถ่านหินขึ้นอยู่กับศักดิ์ของถ่านหิน และยังมีความสัมพันธ์กันดังสูตรการคำนวณดังต่อไปนี้

$$S.A. = 1.8 \times 10^4 \text{ V} \dots\dots\dots(2.4)$$

S.A. = พื้นที่ผิวภายใน (ซม.²/กรัม)

V. = ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก (ซม.³/กรัม)

ความพรุนและพื้นที่ผิวมีผลต่อการทำถ่านหินให้เป็นแก๊ส เมื่อความพรุนและพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นถ่านหินจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นซึ่งจะทำให้อัตราการเกิดแก๊สเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นถ่านหินที่มีศักย์ต่ำจึงมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่าและถูกทำให้เป็นแก๊สได้ง่ายกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านหินที่มีศักย์สูง

2.1.2.9. ความสามารถในการถูบด (grindability)

ความแข็งของถ่านหินมีความสำคัญในการเก็บ การขนส่งและการนำถ่านหินไปใช้ ถ่านหินจะแตกและเกิดฝุ่นเมื่อถูกจับต้องและเคลื่อนย้าย ถ่านหินที่ใช้ในอุตสาหกรรมจะถูบดให้มีขนาดตามที่ต้องการซึ่งค่าใช้จ่ายในการบดจะขึ้นอยู่กับความแข็งของถ่านหินและขนาดของถ่านหินที่ต้องการทำให้เล็กลง การบดถ่านหินจะใช้พลังงานประมาณ 3-4 กิโลวัตต์ ชม./ตันของถ่านหิน ขึ้นอยู่กับความละเอียดในการบด ถ้าบดเป็นฝุ่นละเอียดจะใช้พลังงานประมาณ 20-30 กิโลวัตต์ ชม. ต่อตันของถ่านหิน ถ้าบดเป็นฝุ่นละเอียดมากจะใช้พลังงานประมาณ 100-1000 กิโลวัตต์ ชม. ต่อตันของถ่านหิน ความแข็งของถ่านหินขึ้นอยู่กับปริมาณคาร์บอนและสารระเหยได้ ความแข็งจะลดลงเมื่อปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้นจนมีค่าน้อยที่สุดเมื่อมีปริมาณคาร์บอนประมาณร้อยละ 90 และจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้นอีก

ความสามารถในการถูบดจะแปรผกผันกับความแข็งของถ่านหิน ถ่านหินที่มีความแข็งมากจะถูบดได้ยาก ความแข็งจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณสารระเหยได้เพิ่มขึ้นจนมีค่าน้อยที่สุดเมื่อมีปริมาณสารระเหยได้ประมาณร้อยละ 20-30 และจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้น

2.1.2.10. ความหนาแน่น

ความหนาแน่นของถ่านหินมีความสำคัญต่อการเก็บและการขนส่งถ่านหินด้วยเช่นกัน ความหนาแน่นบัลค์ (bulk density) แสดงถึงความหนาแน่นที่ปรากฏ (apparent density) ของถ่านหิน ในขณะที่ความถ่วงจำเพาะแสดงถึงความหนาแน่นจริง (true density) ของถ่านหินโดยคิดจากปริมาตรจริงของถ่านหินซึ่งเท่ากับปริมาตรทั้งหมดลบด้วยปริมาตรรูพรุน ความ

หนาแน่นบัลค์ขึ้นอยู่กับขนาดของถ่านหินและภาชนะที่บรรจุสำหรับการหาความหนาแน่น ความหนาแน่นบัลค์จะมีค่าน้อยลงเมื่อขนาดของถ่านหินและภาชนะที่บรรจุเพิ่มขึ้น

ความหนาแน่นของถ่านหินยังขึ้นอยู่กับสารประกอบและแร่ธาตุที่มีอยู่ในถ่านหินด้วยโดยจะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามศักดิ์ของถ่านหินและของเหลวที่ใช้ในการหาความหนาแน่น ความหนาแน่นจะมีค่าลดลงเมื่อศักดิ์เพิ่มขึ้นและจะมีค่าน้อยที่สุดที่ปริมาณคาร์บอนร้อยละ 84-90 และจะมีค่าเพิ่มขึ้นอีกเมื่อปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้น ในการหาความหนาแน่นถ้าใช้ของเหลวต่างชนิดกันความหนาแน่นที่ได้จะมีค่าต่างกัน เมทานอล (methanol) จะให้ค่าความหนาแน่นสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับของเหลวชนิดอื่น

โดยปกติความหนาแน่นจะมีความสัมพันธ์กับความว่องไวในการทำปฏิกิริยา ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาแน่นลดลง ถ้าความหนาแน่นมีค่าต่ำแสดงว่ามีความพรุนสูงซึ่งจะทำให้มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง

ของเหลวที่ใช้จะมีผลต่อความหนาแน่นของถ่านหินที่มีศักดิ์ต่ำและกลางค่อนข้างมาก แต่แทบไม่มีผลต่อความหนาแน่นของแอนทราไซต์ การเปลี่ยนแปลงนี้ขึ้นอยู่กับกระจายขนาดของรูพรุนและชนิดของถ่านหิน

2.1.2.11. ความชื้น

ความชื้นในถ่านหินเป็นสิ่งที่ไม่เป็นที่ต้องการเพราะความชื้นจะทำให้ค่าความร้อนลดลงและเพิ่มค่าใช้จ่ายในกระบวนการและการขนส่ง แต่ความชื้นในปริมาณน้อยก็มีผลดีต่อการเผาไหม้และการทำโค้ก (coking) ความชื้นในถ่านหินมี 2 ประเภท ประเภทแรกเป็นความชื้นที่อยู่ในถ่านหินซึ่งสามารถนำออกมาได้โดยง่ายโดยการระบายหรือการระเหย (Free Moisture) ประเภทที่สองเป็นความชื้นที่ฝังติดอยู่ในเนื้อของถ่านหิน (Inherent Moisture) ซึ่งจะติดอยู่กับพื้นผิวและรูพรุนในถ่านหิน ความชื้นประเภทหลังนี้จะสร้างสมดุลกับความชื้นในอากาศซึ่งเป็นลักษณะของถ่านหินที่มีศักดิ์ต่างๆกัน

ปริมาณความชื้นจะลดลงเมื่อศักดิ์ของถ่านหินเพิ่มขึ้น ลิกไนต์จะมีความชื้นประมาณร้อยละ 20-50 ในขณะที่ถ่านหินบิทูมินัสและแอนทราไซต์จะมีความชื้นเพียงร้อยละ 4-20 และร้อยละ 1-2 ตามลำดับ

2.1.2.12. ค่าความร้อน

ค่าความร้อนแสดงถึงปริมาณพลังงานในถ่านหินและคุณค่าทางเศรษฐกิจของถ่านหิน ค่าความร้อนเป็นปริมาณความร้อนที่ถูกปล่อยออกมาเมื่อถ่านหินถูกเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ข้อมูลทางความร้อนมักจะถูกนำเสนอในรูปของค่าความร้อนรวม (gross heating value) และค่าความร้อนสุทธิ (net heating value) ค่าความร้อนรวมแสดงถึงปริมาณความร้อนที่เกี่ยวข้องเมื่อถ่านหินถูกเผาไหม้และผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิเริ่มต้นซึ่งไอน้ำทั้งหมดจะควบแน่นเป็นของเหลว ค่าความขึ้นสุทธิแสดงถึงปริมาณความร้อนที่เกี่ยวข้องเมื่อถ่านหินถูกเผาไหม้และผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิเริ่มต้นแต่น้ำทั้งหมดยังอยู่ในรูปของไอน้ำ ค่าความร้อนรวมแสดงถึงปริมาณพลังงานจริงของถ่านหินในขณะที่ค่าความร้อนสุทธิแสดงถึงปริมาณความร้อนที่ได้จากถ่านหินในทางอุตสาหกรรมซึ่งฟลูแก๊ส (flue gases) จะไม่ค่อยถูกทำให้เย็นจนมีอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ค่าความร้อนรวมจะถูกใช้ในการคำนวณทางความร้อน

ค่าความร้อนของถ่านหินจะเปลี่ยนแปลงไปตามศักดิ์ของถ่านหิน ค่าความร้อนรวมจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้นซึ่งจะมีค่าน้อยที่สุดในถ่านหินบิทูมินัสเกรดสูง และจะมีค่าลดลงในแอนทราไซต์

2.1.2.13. การวิเคราะห์โดยประมาณและการวิเคราะห์โดยละเอียด (Proximate and Ultimate Analyses)

การวิเคราะห์โดยประมาณและการวิเคราะห์โดยละเอียดแสดงถึงข้อมูลทางธรรมชาติของถ่านหินและความเหมาะสมในการนำไปใช้ทางด้านอุตสาหกรรม การวิเคราะห์โดยประมาณจะแบ่งองค์ประกอบของถ่านหินออกเป็นความชื้น สารระเหยได้ เถ้า และคาร์บอนคงตัว ส่วนการวิเคราะห์โดยละเอียดจะแสดงถึงองค์ประกอบที่เป็นธาตุของถ่านหิน

2.1.3. การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว (coal liquefaction) [3]

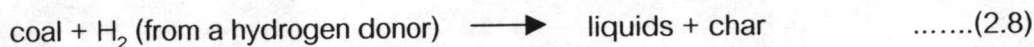
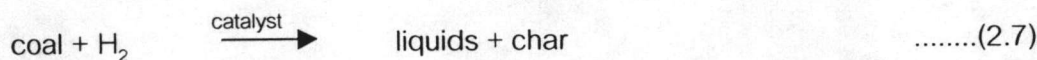
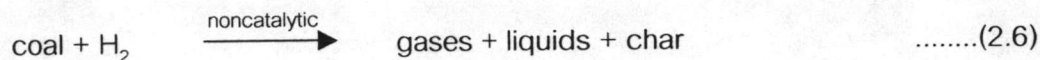
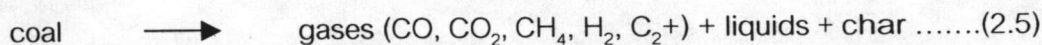
การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวเป็นกระบวนการที่มีการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในถ่านหิน เพื่อเพิ่มอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนจนได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว ถ่านหินบิทูมินัส ซับบิทูมินัส และลิกไนต์สามารถถูกแปรรูปให้เป็นของเหลวได้ โดยที่ถ่านหินบิทูมินัสให้ค่าผล

ได้ของของเหลวสูงที่สุด แอนทราไซต์มักจะให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะแปรรูปให้เป็นของเหลว

ปัจจัยหลักที่มีผลต่อการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว คือ

- 1) ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา - แอนทราไซต์ถูกแปรรูปให้เป็นของเหลวยาก และมักจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊ส ถ่านหินบิทูมินัสที่มีศักดิ์สูงต้องการภาวะที่รุนแรงมากกว่า ถ่านหินศักดิ์ต่ำ ถ่านหินบิทูมินัสที่มีสารระเหยสูงให้ค่าผลได้ของของเหลวสูงที่สุด ถ่านหินซับบิทูมินัสหรือลิกไนต์ที่มีศักดิ์ต่ำกว่าสามารถถูกแปรรูปให้เป็นของเหลวได้ง่ายที่สุด แต่ให้ค่าผลได้ต่ำกว่า และให้อัตราส่วนของของเหลวต่อแก๊สต่ำกว่า
- 2) อัตราการให้ความร้อน - อัตราการให้ความร้อนควรสูงเท่าที่จะเป็นไปได้ เพื่อป้องกันการเกิดพอลิเมอร์ใหม่ของสารส่วนย่อยที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเกิดจากการแตกของพันธะที่อ่อนแอที่สุดในถ่านหินที่อุณหภูมิต่ำกว่าที่การถ่ายโอนไฮโดรเจนจะเกิดได้อย่างรวดเร็ว อุณหภูมิที่ให้ค่าผลได้ของของเหลวสูงอยู่ในช่วง 400 - 500 องศาเซลเซียส
- 3) ตัวเร่งปฏิกิริยา - โลหะหลายชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการให้ไฮโดรเจนแก่ถ่านหิน และยังมีประสิทธิภาพเป็นพิเศษในช่วงของอุณหภูมิที่เกิดของเหลว ถ้าที่อยู่ในถ่านหินก็อาจเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้
- 4) ความดัน - ความดันที่ต้องการสำหรับการผลิตของเหลวอยู่ในช่วงประมาณ 500 - 4,000 ปอนด์/ตารางนิ้ว ศักดิ์ของถ่านหิน วิธีการแปรรูปให้เป็นของเหลว ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ แร่ธาตุและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่ และค่าการเปลี่ยนที่ต้องการจะเป็นตัวบ่งชี้ความดันที่ดีที่สุดที่ต้องใช้ ถ่านหินที่มีศักดิ์ต่ำกว่าจะใช้ความดันต่ำกว่าในการแปรรูปให้เป็นของเหลว
- 5) เวลาในการสัมผัส - ในวิธีการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายส่วนใหญ่ของผสมระหว่างถ่านหินและน้ำมันที่เป็นตัวพาต้องใช้เวลาอยู่ในเครื่องทำความร้อนล่วงหน้า (preheater) และเครื่องปฏิกรณ์ประมาณ 20 นาทีถึง 2 ชั่วโมง เพื่อที่จะให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมากถึง 2.7 บาเรลต่อตันของถ่านหินที่ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ มีหลักฐานบ่งชี้ว่าสามารถได้ค่าผลได้ที่ใกล้เคียงกันนี้โดยใช้เวลาน้อยกว่า (น้อยกว่า 15 วินาที) ด้วยการให้ความร้อนแก่อนุภาคของถ่านหินอย่างรวดเร็วในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน (ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย) อัตราส่วนของของเหลวต่อแก๊สที่สูงขึ้นสามารถได้จากการใช้เวลาน้อยลง

ปฏิกิริยาพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวมีดังต่อไปนี้



กระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวสามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มใหญ่ๆ ด้วยกันคือ ไพโรไลซิส (pyrolysis) การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) การแปรรูปให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic liquefaction) และการแปรรูปให้เป็นของเหลวทางอ้อม (indirect liquefaction)

ในกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินจะถูกให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียสเพื่อที่จะแปรรูปถ่านหินให้เป็นแก๊ส ของเหลว และถ่านชาร์ (char) ปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นในแก๊สและของเหลวเป็นผลมาจากการกำจัดคาร์บอนออกจากกระบวนการในรูปของถ่านชาร์ซึ่งมีปริมาณไฮโดรเจนลดลงอย่างเห็นได้ชัด ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจากกระบวนการไพโรไลซิสจะมีปริมาณไฮโดรเจนสูง ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะมีปริมาณไฮโดรเจนน้อยกว่า น้ำมันดิบ ถ่านชาร์จะมีปริมาณมากกว่าร้อยละ 50 ของน้ำหนักถ่านหิน แก๊สที่ได้นี้ปราศจากแฉะแต่ของเหลวต้องนำมากรอง กลั่น หรือนำบำบัดด้วยวิธีอื่นๆ เพื่อไม่ให้มีของแข็งปะปน

การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นการใช้ของเหลวที่เป็นอนุพันธ์ของถ่านหินที่มีสารประกอบไฮโดรอะโรมาติกซึ่งสามารถถ่ายโอนไฮโดรเจนไปสู่ถ่านหิน และช่วยเพิ่มปริมาณไฮโดรคาร์บอนที่เป็นของเหลว อาจมีการเติมโมเลกุลไฮโดรเจนลงไปโดยตรงภายใต้ความดันในขั้นตอนของการสกัดหรือเพื่อเป็นการเพิ่มไฮโดรเจนให้แก่ของเหลวที่เป็นอนุพันธ์ของถ่านหิน ถ่านหินที่ไม่ถูกแปรสภาพภายหลังจากการแยกจากส่วนที่ถูกสกัดแล้วอาจถูกนำมาผลิตไฮโดรเจน หรือไฮโดรเจนอาจถูกเตรียมขึ้นจากแก๊สที่เกิดจากกระบวนการหรือจากถ่านหินที่เติมเข้าไป คุณภาพของน้ำมันที่ได้ขึ้นอยู่กับภาวะของการสกัด

การแปรรูปให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเติมไฮโดรเจนลงไปในถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเป็นตัวช่วย กระบวนการส่วนใหญ่จะทำในวัฏภาคที่เป็นของเหลวโดยมีอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากระจายปนอยู่หรืออยู่ในรูปของเบดนิ่ง (fixed bed)

หลายกระบวนการมีการพัฒนาโดยมีการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาฝังตัวอยู่ในถ่านหิน และนำไปทำปฏิกิริยาในไฮโดรเจนร้อนเป็นเวลาสั้นๆที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส

การแปรรูปให้เป็นของเหลวทางอ้อมเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างถ่านหิน ออกซิเจน และ ไอน้ำ เพื่อผลิตคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน แก๊สที่ได้นี้จะถูกทำให้บริสุทธิ์ โดยนำไปกำจัดกำมะถัน ไนโตรเจน และเถ้า หลังจากนั้นจะถูกนำไปทำปฏิกิริยาโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วยเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

2.1.3.1. กระบวนการไพโรไลซิส

กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการที่มีการให้ความร้อนแก่ถ่านหินในภาวะที่ปราศจากอากาศหรือออกซิเจนเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมัน ของเหลว แก๊ส และถ่านชาร์ และอาจกระทำในภาวะที่มีแก๊สที่ได้จากถ่านหินไหลเวียนอยู่ องค์ประกอบและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับอัตราการให้ความร้อน อุณหภูมิสุดท้าย เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ความดันของไฮโดรเจน ขนาดของอนุภาคถ่านหิน และลักษณะของเครื่องปฏิกรณ์ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะเกิดขึ้นมากที่สุดเมื่อให้ความร้อนแก่อนุภาคถ่านหินขนาดเล็กอย่างรวดเร็วภายในระยะเวลาอันสั้น

ข้อดีของกระบวนการไพโรไลซิสคือ

- 1) ใช้ความดันต่ำหรือความดันบรรยากาศ
- 2) ไม่จำเป็นต้องเติมไฮโดรเจนหรือสารตั้งต้นอื่นๆให้แก่ถ่านหิน
- 3) การทำปฏิกิริยาอาจใช้เพียงระยะเวลาสั้นๆ
- 4) เครื่องมือที่ใช้ไม่ซับซ้อนและราคาไม่สูง

ข้อเสียของกระบวนการไพโรไลซิสโดยเฉพาะในเรื่องของการผลิตเชื้อ

เพลิงเหลวคือ

- 1) เพียง 1 ใน 3 ส่วนของถ่านหินเท่านั้นที่ถูกแปรรูปให้เป็นของเหลว
- 2) ของเหลวส่วนใหญ่เป็นน้ำมันหนัก และในทางการค้ายังไม่มีการพัฒนาวิธีแยกน้ำมันออกจากถ่านชาร์และเถ้า

3) ยังไม่ค่อยมีตลาดรองรับถ่านซาร์ในลักษณะที่จะใช้เป็นเชื้อเพลิงและการขนส่งทำได้ยากถึงแม้ว่าถ่านซาร์จะสามารถนำไปใช้เป็นสารป้อนในกระบวนการผลิตแก๊สหรือของเหลวในบริเวณใกล้เคียงหรือใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าก็ตาม

4) ของเหลวที่ได้อาจต้องการการบำบัดเพื่อให้ได้เชื้อเพลิงที่ไม่ส่งผลกระทบต่อภาวะแวดล้อม

ไฮโดรคาร์บอนในเซชัน (hydrocarbonization) เป็นการไพโรไลซิสในบรรยากาศที่มีไฮโดรเจนซึ่งจะช่วยลดข้อเสียของกระบวนการไพโรไลซิสโดยจะช่วยเพิ่มผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวและลดปริมาณกำมะถันในผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียสและความดัน 2,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ถ่านหินมากกว่าร้อยละ 70 สามารถถูกแปรรูปให้เป็นของเหลวโดยส่วนที่เหลือเกิดเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอน ในกระบวนการนี้ถ่านหิน ไฮโดรเจนที่ถูกนำกลับมาใช้ใหม่ และแก๊สร้อนจะถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ที่เกิดกับของเหลว น้ำมันนําร และแก๊สจะเสร็จสมบูรณ์ในเวลาประมาณ 20 วินาที น้ำมันที่สามารถกลั่นได้จะถูกทำให้เย็นและแยกออกจากน้ำมันหนัก น้ำมันหนักจะถูกนำไปผ่านกระบวนการไฮโดรจีเนชันเพื่อให้เป็นน้ำมันที่สามารถกลั่นได้ ของแข็งจะถูกแยกออกจากไฮโดรเจนและน้ำมันจะถูกควบแน่น แก๊สที่ได้จะนำไปผลิตเป็นไฮโดรเจนเพื่อนำไปใช้ในระบต่อไป

ข้อดีของกระบวนการนี้คือ

- 1) ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชันจะเสร็จสมบูรณ์ในเวลาน้อยกว่า 1 นาที
- 2) ไม่จำเป็นต้องใช้น้ำมันเก่ามาหมุนเวียนใช้ใหม่ และไม่ต้องใช้เครื่องทำความร้อนล่วงหน้าสำหรับของผลระหว่างถ่านหินกับน้ำมัน
- 3) น้ำมันทั้งหมดจะถูกไฮโดรจีเนต (hydrogenated) เป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถกลั่นได้ในการทำกระบวนการเพียงรอบเดียว
- 4) ไม่จำเป็นต้องแยกน้ำมันหนักออกจากของแข็ง
- 5) ไฮโดรเจนจะถูกผลิตขึ้นที่ความดันในระบบ
- 6) ถ่านหินถูกแปรรูปให้เป็นของเหลวได้มากขึ้น และเกิดแก๊สและถ่านซาร์น้อยลง

ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ

ยาก

- 1) การป้อนถ่านหินที่ถูกบดเป็นผงเข้าไปในระบบที่มีความดันสูงนั้นทำได้
- 2) มีปัญหาของการจับตัวเป็นก้อนของถ่านหิน

2.1.3.2. การสกัดด้วยตัวทำละลาย

ในการสกัดด้วยตัวทำละลายถ่านหินจะสัมผัสกับตัวทำละลายที่มีสมบัติเป็นตัวให้ (donor) ที่อุณหภูมิสูงถึง 500 องศาเซลเซียส โดยตัวทำละลายนี้สามารถที่จะเคลื่อนย้ายอะตอมของไฮโดรเจนที่เกาะอยู่อย่างหลวมๆ ไปสู่ถ่านหินได้ซึ่งจะช่วยเพิ่มสัดส่วนของถ่านหินที่จะเข้าไปในสารละลาย

ข้อดีของการสกัดด้วยตัวทำละลายคือ

- 1) อุณหภูมิที่ใช้จะต่ำกว่าที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส
- 2) กระบวนการสามารถถูกปรับแต่งให้เข้ากับคุณภาพของถ่านหินที่ใช้และคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ

- 1) การแยกถ่านหินที่ไม่ถูกแปรรูปและถั่วออกเป็นปัญหาที่แก้ไขได้ยากถ้าภาวะที่ใช้ในการสกัดไม่รุนแรงพอ
- 2) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรงจะมีลักษณะเป็นของแข็งที่กรอบร่วนที่อุณหภูมิห้องและยากต่อการขนส่ง และการเก็บโดยการใช้อุปกรณ์ที่ใช้กันโดยทั่วไป
- 3) ยังมีปัญหาเกี่ยวกับการให้ความร้อนล่วงหน้าและของผสมระหว่างถ่านหินกับน้ำมันซึ่งต้องมีการแก้ไขต่อไป

2.1.3.3. การแปรรูปให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

กระบวนการนี้ประกอบด้วย 2 กระบวนการที่เกี่ยวข้องกันโดยของผสมระหว่างน้ำมันหนักที่ถูกนำกลับมาไฮโดรจีเนตและถ่านหินจะถูกนำไปไฮโดรจีเนตในวัฏภาคของเหลวซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยากระจายอยู่ในถ่านหิน ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่สามารถกลั่นได้จะถูกไฮโดรจีเนตบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในวัฏภาคที่เป็นไอเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพที่ดีขึ้น นอกจากนี้ในกระบวนการยังรวมถึงการผลิตไฮโดรเจนจากแก๊สที่ออกจากกระบวนการ นำไปทำให้บริสุทธิ์และนำกลับมาใช้ใหม่อีกด้วย การแปรรูปให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ได้

รับการพัฒนางานอย่างจริงจังโดยการนำของผสมระหว่างถ่านหินและน้ำมันไปไฮโดรจีเนตบนอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง

ข้อดีของกระบวนการนี้คือ

- 1) ไม่ต้องกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนถ่านหินและไม่ต้องเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาจากของแข็งที่เหลือเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่
- 2) ใช้ความดันต่ำ (ต่ำกว่า 4,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)
- 3) ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น
- 4) สามารถควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ได้

ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ

ได้ยาก

- 1) การแยกถ่านหินที่ไม่ถูกทำปฏิกิริยาและถ้าออกจากน้ำมันหนักทำ
- 2) น้ำมันหนักต้องถูกนำกลับมาใช้ใหม่
- 3) ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมคุณภาพเร็วและต้องเปลี่ยนใหม่บ่อยๆ
- 4) เสียค่าใช้จ่ายสูงในการผลิตและอัดไฮโดรเจน

2.1.3.4. การแปรรูปให้เป็นของเหลวทางอ้อม

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแปรรูปให้เป็นของเหลวทางอ้อมในเบื้องต้นจะประกอบไปด้วยไฮโดรคาร์บอนหรือเมทานอล โดยทั่วไปไฮโดรคาร์บอนที่ได้จะเป็นผลิตภัณฑ์จากกระบวนการฟิชเชอร์-ทรอปส์ (Fischer-Tropsch process) ซึ่งแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้จากถ่านหิน (คาร์บอนมอนอกไซด์ + ไฮโดรเจน) โดยกระบวนการแปรรูปให้เป็นแก๊สโดยใช้ไอน้ำกับออกซิเจน จะถูกทำให้บริสุทธิ์ และเปลี่ยนให้เป็นไฮโดรคาร์บอนสายตรงส่วนใหญ่โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเหล็กหรือโคบอลต์ กระบวนการนี้สามารถทำได้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งหรือฟลูอิดไคซ์เบด (fluidized-bed reactor)

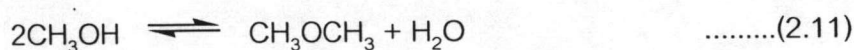
การสังเคราะห์เมทานอลมีลักษณะคล้ายคลึงกับกระบวนการฟิชเชอร์-ทรอปส์ และถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นจะเป็นดังนี้



และ



กระบวนการนี้ได้รับการพัฒนาเพื่อที่จะแปรรูปเมทิลแอลกอฮอล์ให้เป็นอะโรมาติกแก๊สโซลีน (aromatic gasoline) มีความเชื่อว่าปฏิกิริยาขั้นพื้นฐานเกี่ยวข้องกับการกำจัดน้ำ (dehydration) ของเมทานอลจนได้เป็นไดเมทิลอีเทอร์ (dimethyl ether)



ซึ่งจะถูกกำจัดน้ำต่อไปอีกจนได้เป็นหมู่เมทิลีน (methylene groups) และทำปฏิกิริยากันต่อไปอีกจนเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอน

ข้อดีของกระบวนการนี้คือ

- 1) ในทางปฏิบัติไม่ว่าถ่านหินชนิดใดก็สามารถถูกแปรรูปให้เป็นของเหลวได้ (สมบัติของถ่านหินไม่ใช่ตัวแปรที่สำคัญ)
- 2) สามารถควบคุมผลิตภัณฑ์ให้มีคุณภาพดีได้จนถึงระดับสูง
- 3) ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ปราศจากไนโตรเจนและกำมะถันโดยสิ้นเชิง
- 4) เป็นเทคโนโลยีที่สามารถใช้ได้ในทางการค้า

ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ

- 1) ถ่านหินทั้งหมดต้องถูกทำให้เป็นแก๊สโดยการทำปฏิกิริยากับไอน้ำและออกซิเจน และแก๊สที่ได้ต้องถูกทำให้มีความบริสุทธิ์สูงแล้วจึงนำไปแปรรูปให้เป็นของเหลว
- 2) เครื่องมือที่ใช้มีความซับซ้อนมากและเสียค่าใช้จ่ายในการลงทุนต่อหน่วยของผลิตภัณฑ์สูง
- 3) ประสิทธิภาพทางความร้อนของระบบมีค่าต่ำกว่าของกระบวนการไฮโดรจีเนชันของถ่านหินมาก (การผลิตมีเทนเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพทางความร้อนได้)

2.1.4. ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (supercritical fluid)

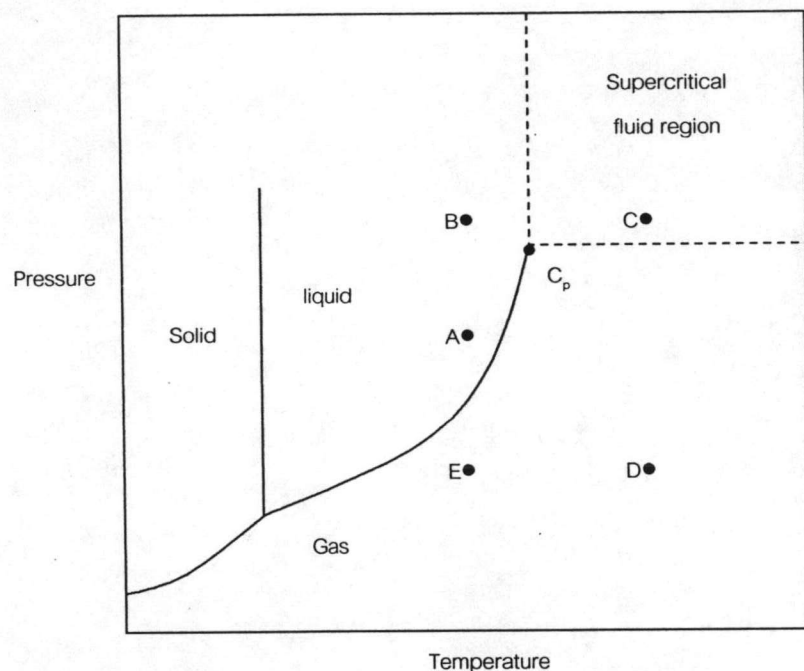
2.1.4.1. ลักษณะทั่วไปของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้รับความสนใจเป็นอย่างมากสำหรับกระบวนการและเทคโนโลยีต่างๆ ตั้งแต่ช่วงปี ค.ศ. 1970 บริเวณที่เป็นภาวะเหนือวิกฤตของของไหลบริสุทธิ์ชนิดหนึ่งซึ่งอาจถูกกำหนดเป็นพื้นที่ที่อยู่เหนือทั้งความดันวิกฤตและอุณหภูมิวิกฤตถูกแสดงไว้ในรูปที่ 2.5 ลักษณะพิเศษของของไหลภาวะเหนือวิกฤตอาจแสดงได้โดยการเริ่มด้วยของเหลวที่จุด A ในรูปที่ 2.5 ถ้าของเหลวถูกลดความดันโดยอุณหภูมิคงที่ในเซลล์ (cell) ที่สามารถมองเห็นภายในได้จากจุด A ไปสู่จุด E เมนิสกัส (meniscus) หรือเส้นรอยต่อระหว่างของเหลวกับไอจะถูกสังเกตเห็นเนื่องจากเส้นความดันไอถูกข้าม อย่างไรก็ตามถ้าของเหลวใช้เส้นทาง A-B-C-D-E ของไหลจะเปลี่ยนจากของเหลวไปเป็นแก๊สและจะไม่เห็นเมนิสกัส ในทางกลับกันถ้ามองดูในเซลล์นั้นก็ไม่สามารถบอกได้ว่าสารนั้นมีสถานะเป็นแก๊ส ของเหลว หรือของไหล เส้นทาง A-B-C-D-E นี้ ถูกใช้ในการทำแห้งที่ภาวะเหนือวิกฤตเพื่อหลีกเลี่ยงการเสียหายของโครงสร้างเล็กๆ ที่บอบบางเนื่องจากแรงตึงผิวที่แข็งแรงซึ่งเกิดขึ้นที่รอยต่อระหว่างของเหลวกับไอ

บ่อยครั้งคำว่าของไหลที่ถูกกดอัดจะถูกใช้แทนคำว่าของไหลภาวะเหนือวิกฤต ของไหลที่ถูกกดอัดอาจเป็นได้ทั้งของไหลภาวะเหนือวิกฤต ของไหลที่ใกล้ภาวะเหนือวิกฤต ของเหลวที่ถูกขยาย (expanded liquid) หรือแก๊สที่ถูกกดอัด ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความดัน และองค์ประกอบของสาร

คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตเป็นของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่น่าสนใจเป็นพิเศษ สารตัวนี้มีอุณหภูมิวิกฤตที่ต่ำ (31 องศาเซลเซียส) (ตารางที่ 2.7) เป็นสารที่ไม่ไวไฟ ไม่เป็นพิษ และโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้แทนที่ฟรีออนและตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิดจะไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ยิ่งไปกว่านั้นคาร์บอนไดออกไซด์สามารถได้มาจากกระบวนการทางอุตสาหกรรมที่มีอยู่แล้ว ซึ่งจะช่วยให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกอีกด้วย คาร์บอนไดออกไซด์สามารถละลายได้ดีกับตัวทำละลายหลายชนิด และสามารถนำกลับคืนมาได้ภายหลังกระบวนการเนื่องจากมีความสามารถในการระเหยสูง เนื่องจากโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์มีขนาดเล็กและเป็นเส้นตรง จึงสามารถแพร่ได้เร็วกว่าตัวทำละลายที่เป็นของเหลวซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งในวัฏภาคที่ควบแน่นเช่น พอลิเมอร์ ทำที่ที่สุดคาร์บอนไดออกไซด์ยังเป็นตัวทำละลายที่มีราคาแพงน้อยกว่าที่สุทธจากรองน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติค่อนข้างไม่มีขั้ว (non-polar) จึงเหมาะกับสารที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) และเป็นตัวทำละลายที่ไม่ดีสำหรับสารที่มีขั้วเช่น น้ำตาล แป้ง กลีโคไซด์ กรดไขมัน กรดอะมิโน ไกลโคไซด์ (glycosides) และอัลคาลอยด์ (alkaloids) ส่วนมาก กรณีของน้ำตาลและกรดอะมิโนแม้จะใช้อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดันมากถึง 2,000 บาร์ ก็มีการละลายเพียง 1 : 200,000

น้ำมีอุณหภูมิวิกฤตที่สูงมาก (374 องศาเซลเซียส) เนื่องจากสมบัติมีขั้วที่ ภาวะเหนือวิกฤตน้ำสามารถละลายแก๊สเช่น ออกซิเจน และสารอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วได้เช่นเดียวกับ แก๊ส ปฏิกิริยาการนี้ที่น่าสนใจสำหรับการเกิดออกซิเดชัน (oxidation) ของน้ำเสียที่เป็นพิษ ของ ไหลภาวะเหนือวิกฤตที่ใช้กันโดยทั่วไปอีกหลายชนิดมีรายชื่ออยู่ในตารางที่ 2.7 ซึ่งมีประโยชน์ใน การใช้เป็นแนวทางในการเลือกตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตที่มีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตามตัว เลือกสุดท้ายสำหรับการทำางานที่เฉพาะเจาะจงก็มีแนวโน้มที่จะขึ้นอยู่กับปัจจัยที่เพิ่มขึ้นมาเช่น ความปลอดภัย ความสามารถในการติดไฟ พฤติกรรมทางเฟส (phase behavior) ความสามารถ ในการละลาย และค่าใช้จ่าย



รูปที่ 2.5 แผนภาพความดัน-อุณหภูมิสำหรับสารบริสุทธิ์ชนิดหนึ่งแสดงบริเวณของของไหลภาวะเหนือวิกฤตซึ่ง C_p เป็นจุดวิกฤตของสารบริสุทธิ์และจุด A ถึง E เป็นจุดบนแผนภาพ

ความสามารถในการทำละลาย (solvent strength) ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความหนาแน่นของของไหล ดังนั้นความสามารถในการทำละลายสามารถหาได้เป็นช่วงกว้างโดยการเปลี่ยนอุณหภูมิและความดันเพียงเล็กน้อย โดยทั่วไป ถ้าความหนาแน่นยิ่งมากก็จะยิ่งเพิ่มความสามารถในการทำละลายสารของของไหลด้วย ลักษณะที่น่าสนใจและเป็นประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตคือ สารเหล่านี้มีสมบัติที่อยู่ระหว่างแก๊สและของเหลว (ตารางที่ 2.8) ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนาแน่นและความสามารถในการทำละลายคล้ายของเหลวในขณะที่สมบัติในการเคลื่อนย้ายเช่น ความหนืด และการแพร่ คล้าย

แก๊สมากกว่า ดังนั้นของไหลภาวะเหนือวิกฤตจึงอาจแพร่เข้าไปในเนื้อสารได้เร็วกว่าตัวทำละลายที่เป็นของเหลว แต่ยังสามารถในการทำลายที่คล้ายของเหลว

ตารางที่ 2.7 สมบัติวิกฤตสำหรับของไหลภาวะเหนือวิกฤตโดยทั่วไป*

Solvent	CAS Registry No.	T_c , °C	P_c , MPa**	ρ_c , g/cm ³
Ethylene	[74-85-1]	9.3	5.04	0.22
Xenon	[7440-63-3]	16.6	5.84	0.12
Carbon dioxide	[124-38-9]	31.1	7.38	0.47
Ethane	[64-17-5]	32.2	4.88	0.20
Nitrous oxide	[10024-97-2]	36.5	7.17	0.45
Propane	[74-98-6]	96.7	4.25	0.22
Ammonia	[7664-41-7]	132.5	11.28	0.24
n-butane	[106-97-8]	152.1	3.80	0.23
n-pentane	[109-66-0]	196.5	3.37	0.24
Isopropanol	[67-63-0]	235.2	4.76	0.27
Methanol	[67-56-1]	239.5	8.10	0.27
Toluene	[108-88-3]	318.6	4.11	0.29
Water	[7732-18-5]	374.2	22.05	0.32

* T_c = critical temperature; P_c = critical pressure; ρ_c = critical density.

**To convert MPa to psi, multiply by 145.

ตารางที่ 2.8 การเปรียบเทียบสมบัติของแก๊ส ของไหลภาวะเหนือวิกฤต และของเหลว

Physical property	Gases	Supercritical fluids	Liquids
Density, g/cm ³	0.001	0.2-1.0	0.6-1.6
Diffusivity, cm ² /s	0.1	0.001	0.0001
Viscosity, g/(cm.s)	0.0001	0.001	0.01

2.1.4.2. ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต [4]

แม้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะเป็นที่รู้จักกันมานานแล้ว แต่การนำมาใช้ประโยชน์เพิ่งเริ่มแพร่หลายเมื่อไม่นานมานี้เอง ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตสามารถนำมาสรุปได้ดังนี้

- 1) ใช้เป็นตัวทำละลายในงานสกัดเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์จำนวนมากๆ และงานสกัดในปริมาณน้อยๆ เพื่อนำสารที่สกัดได้ไปวิเคราะห์ต่อไป
- 2) ใช้เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ (mobile phase) ในงานวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี (chromatography)

2.2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Watanabe และคณะ [5] ศึกษาการแปรรูปถ่านหินแอสลูน (Yallourn) ไวโอมิ่ง (Wyoming) แวนโดน (Wandoan) และอิลลินอยส์หมายเลข 6 (Illinois No. 6) ให้เป็นของเหลวโดยใช้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำเป็นแหล่งไฮโดรเจน และมีไอออนเพนตะคาร์บอนิล ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) กับกำมะถันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ไอออนเพนตะคาร์บอนิลกับกำมะถันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีมาก ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้น้ำมันและแอสฟัลทีน (asphaltenes) ขึ้นอยู่กับปริมาณของน้ำที่เติม ความดันของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และโดยเฉพาะอย่างยิ่งอุณหภูมิของปฏิกิริยา การแปรรูปถ่านหินแอสลูน (2 กรัม) ให้เป็นของเหลวที่ 375 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาที ด้วยน้ำ 1.1 กรัม และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (เย็น) 7.0 เมกะปาสคาล โดยมีไอออนเพนตะคาร์บอนิล-กำมะถันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินเป็น 95.6 โดยน้ำหนัก และร้อยละผลได้น้ำมันเป็น 37.0 โดยน้ำหนัก ร้อยละผลได้น้ำมันถูกปรับปรุงให้ดีขึ้นอีกโดยการควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยา ในการแปรรูปถ่านหินแอสลูนให้เป็นของเหลวแบบสองขั้นตอน (375 องศาเซลเซียส 60 นาที + 425 องศาเซลเซียส 60 นาที) ได้ร้อยละผลได้น้ำมันเพิ่มขึ้นเป็น 55.8 โดยน้ำหนัก และได้ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินสูงถึง 92.2 โดยน้ำหนัก

Adschiri, Abe และ Arai [6] ศึกษากลไกของการสกัดถ่านหินโดยใช้โทลูอีน (หรือโทลูอีน-เตตระลิน) ภาวะเหนือวิกฤต ผลของความสามารถในการทำละลายและเวลาที่ตัวทำละลายใช้อยู่ในเซลล์ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนและผลได้น้ำมันของของเหลวถูกตรวจสอบโดยใช้วิธีการแบบสอง

ขั้นตอนคือ การสกัดที่ภาวะต่างๆ ตามด้วยการสกัดด้วยสารที่มีความสามารถในการทำละลายสูง ผลของการเติมเตตระลินที่มีต่อการสกัดโดยใช้โทลูอีนภาวะเหนือวิกฤตได้ถูกตรวจสอบโดยใช้วิธีการนี้เช่นกัน นอกจากนี้ยังใช้วิธีการวัดแบบ In situ ESR วัดค่าการผันแปรของความเข้มข้นของอนุมูลระหว่างการสกัดโดยใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤต จากการวิเคราะห์โดยละเอียดเหล่านี้ผลของความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อปฏิกิริยาในระหว่างการสกัดอันได้แก่ การสลายตัวและการเกิดพอลิเมอร์ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นแรกจากการสลายตัวของถ่านหินและเสถียรภาพของอนุมูลจากปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรเจนได้ถูกตรวจสอบไว้ด้วย

Dariva และคณะ [7] ศึกษาการสกัดถ่านหินบราซิลเลียนที่มีปริมาณแฉะสูงโดยใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤต โดยศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสกัด ความดัน และการเติมน้ำ ที่มีต่อค่าผลได้ของของเหลวและลักษณะของสารที่สกัดได้และสารที่เหลือจากการสกัดโดยใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตของถ่านหินบราซิลเลียน การทดลองถูกกระทำในหน่วยทดลองแบบกึ่งกะในช่วงของการเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนคือ อุณหภูมิ 598 – 698 เคลวิน ที่ความดันสูงถึง 12.5 เมกะปาลกาล โดยใช้เอทานอลและไอโซโพรพานอลภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลายช่วงแรก การเพิ่มขึ้นของทั้งอุณหภูมิและความดันมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าผลได้ของของเหลวสำหรับการใช้แอลกอฮอล์บริสุทธิ์ และแอลกอฮอล์-น้ำ ถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน แอลกอฮอล์-น้ำจะให้ค่าผลได้ของของเหลวต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ สารที่สกัดได้ถูกนำมาวิเคราะห์โดยใช้วิธีลิควิดโครมาโทกราฟี (Liquid chromatography method) แบ่งได้เป็น 8 ส่วน ปริมาณสารที่เบาที่สุดในสารที่สกัดได้ลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ในขณะที่แนวโน้มในทางตรงกันข้ามถูกสังเกตได้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ถ่านหินภายหลังการสกัดยังคงมีค่าความร้อนอยู่มาก เอทานอลและไอโซโพรพานอลถูกนำมาเปรียบเทียบกันทั้งในด้านผลได้ของของเหลวและความว่องไวในการเกิดแก๊สของถ่านหินที่เหลือ

มีรายงานเกี่ยวกับการศึกษาเรื่องกระบวนการร่วม (coprocessing) ระหว่างถ่านหินศักดิ์ต่ำกับยางรถยนต์เหลือทิ้งในภาวะที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเหล็ก [8] วัตถุประสงค์ที่ใช้คือ ถ่านหินซัลฟิวไรด์จากภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศสเปน และยางรถยนต์เก่าซึ่งถูกบดและนำเหล็กเส้นออกไปแล้ว การทดลองนี้ถูกทำในเครื่องปฏิกรณ์บอมบ์ที่เป็นท่อขนาดเล็ก (tubing bomb reactor) ต่ออยู่กับเครื่องเขย่า และแช่อยู่ในอ่างทรายที่เป็นฟลูอิดซึ่งมีการให้ความร้อนล่วงหน้า ภาวะในการทดลองคือ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที ผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์โดยวิธีทินเลเยอร์โครมาโทกราฟี (thin layer chromatography) จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่า ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของเหล็กในกระบวนการแปรรูปถ่านหิน

นั้นขึ้นอยู่กับความดันของไฮโดรเจน ที่ความดันไฮโดรเจนสูง (10 เมกะปาสคาล) เหล็กไม่มีผลต่อการทดลองเนื่องจากที่ภาวะนี้มีค่าการเปลี่ยนที่สูงอยู่แล้ว ที่ความดันปานกลาง (7.5 และ 5 เมกะปาสคาล) เหล็กมีผลต่อการทดลองโดยจะเพิ่มปริมาณการเกิดแอสฟัลทีนเป็นส่วนใหญ่ การเติมเหล็กลงในกระบวนการแปรรูปยางรถยนต์ไม่มีผลใดๆ เนื่องจากยางมีค่าการเปลี่ยนที่สูงอยู่แล้ว เมื่อเติมเหล็กลงในกระบวนการร่วมระหว่างถ่านหินกับยางรถยนต์พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นขั้วสูงขึ้น และยังมีผลโดยตรงต่อการเกิดแอสฟัลทีนที่เพิ่มขึ้น ความดันไฮโดรเจนที่สูงขึ้นมีผลทำให้ร้อยละของน้ำมันที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นด้วย มีงานวิจัยที่ทำไปแล้วก่อนหน้านี้ในลักษณะเดียวกัน [9] คือ ใช้วัตถุดิบเหมือนกัน ภาวะการทดลองเหมือนกันแต่ไม่ได้เติมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การเปลี่ยนภาวะการทดลองแทบไม่มีผลใดๆ ต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากยาง ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากถ่านหินมีการเปลี่ยนแปลงไปตามความดันและบรรยากาศในการทดลองอย่างเห็นได้ชัด ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่ายางประพฤติตัวเป็นตัวให้ไฮโดรเจน นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ทำในลักษณะเดียวกันนี้อีก [10] โดยมีการใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย พบว่ามีการเกิดขึ้นเนอร์จิสซึม (synergism) ระหว่างถ่านหินกับยาง แต่จะสามารถสังเกตได้ที่ความดันไฮโดรเจนต่ำๆ เท่านั้น น้ำมันที่ได้จากกระบวนการร่วมมีความเป็นอะโรมาติกมากกว่าน้ำมันที่ได้จากการทดลองโดยใช้ถ่านหินหรือยางเพียงอย่างเดียว และมีจุดเดือดที่สูงกว่าด้วย

ในปัจจุบันของไหลภาวะเหนือวิกฤตกำลังเป็นที่สนใจกันอย่างกว้างขวาง Chen และคณะ [11] ศึกษาการสลายตัวของพอลิเมอร์ (depolymerization) ของยางรถยนต์และยางธรรมชาติโดยใช้น้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต จากการตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองพบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาสามารถควบคุมระดับการสลายตัวได้ และจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีหมู่คาร์บอนิลและอะโรมาติก

วาทิต [12] ศึกษาปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยเปรียบเทียบผลระหว่างการแตกตัวด้วยความร้อนกับการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอน ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 250-300 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 1-3 ชั่วโมง พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอนให้ผลที่ไม่แตกต่างจากการแตกตัวด้วยความร้อนอย่างมีนัยสำคัญ ยางธรรมชาติที่นำมาทำปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ภายใต้ความดันบรรยากาศ น้ำหนักโมเลกุลก่อนแตกตัวประมาณ 10^6 จะเปลี่ยนเป็นสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 1500 และเมื่อใช้เอฟทีไออาร์ (FTIR) ตรวจสอบพบว่า สารที่ได้หลังจากปฏิกิริยามีหมู่ฟังก์ชันเหมือนกับยางธรรมชาติเริ่มต้น

สุเสวี [13] ศึกษาการแตกตัวของยางธรรมชาติด้วยความร้อนและการออกซิเดชัน โดยการหำน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลง ร้อยละของสารที่ระเหยได้ ร้อยละของสารที่สกัดได้ด้วยอะซิโตน ที่อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา 150-250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2-8 ชั่วโมง และหาอัตราการแตกตัวเริ่มต้นของยางธรรมชาติที่ 2 ชั่วโมง พบว่าร้อยละของสารที่ระเหยได้และอัตราการแตกตัวเริ่มต้นเพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิ เวลาที่ให้ความร้อน และความเข้มข้นของโซเดียมเพอร์บอเรต น้ำหนักโมเลกุลลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและเวลาที่ให้ความร้อนนานขึ้น แต่ความเข้มข้นของโซเดียมเพอร์บอเรตไม่แสดงว่ามีผลอย่างชัดเจน ร้อยละของสารที่สกัดได้ด้วยอะซิโตนลดลงเมื่ออุณหภูมิและเวลาที่ให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ยางธรรมชาติน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเริ่มต้นเท่ากับ 1,000,000 แตกตัวด้วยความร้อนร่วมกับโซเดียมเพอร์บอเรตที่มีความเข้มข้น 1.67 ส่วนในยางแห้ง 100 ส่วน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้ความดันบรรยากาศได้สารประกอบอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ นำสารที่กลั่นได้ในช่วงอุณหภูมิ 120-270 องศาเซลเซียสมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ พบว่าสารที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 136 ซึ่งเป็นสารในกลุ่มของลิโมนีน

2.3. สมมติฐาน

เมื่อนำถ่านหินกับยางธรรมชาติมาบดผสมกัน การเสียดสีจะทำให้อนุภาคของถ่านหินแตกออกจนมีขนาดเล็กกลงและแทรกตัวเข้าไปอยู่ในเนื้อของยางธรรมชาติ เนื้อของยางธรรมชาติก็ถูกฉีกออกด้วยเช่นกัน เมื่อยางธรรมชาติซึ่งเป็นพอลิเมอร์ถูกให้ความร้อน ยางจะเกิดการแตกตัวโดยสายโซ่โมเลกุลแตกออกหรือขาด ทำให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง [12] การแตกตัวอาจเกิดได้ 2 ลักษณะคือ

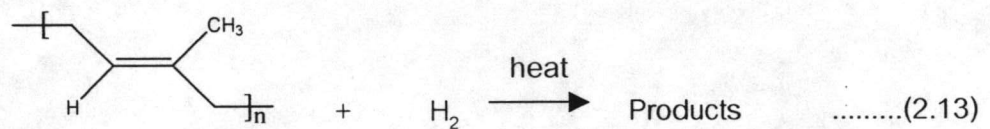
- 1) การแตกตัวแบบสุ่ม มักเกิดกับพอลิเมอร์โซ่สั้นแบบควบแน่น การแตกออกของสายโซ่จะแตกออกที่จุดใดก็ได้ในสายโซ่พอลิเมอร์ คือมีโอกาสเกิดการแตกออกได้เท่าๆกันทุกจุดไม่แน่นอน ส่วนที่เหลือจะยังคงใหญ่กว่ามอนอเมอร์
- 2) การสลายตัวของพอลิเมอร์หรือดีพอลิเมอร์โซ่สั้น คือ มอนอเมอร์จะหลุดออกจากสายโซ่โมเลกุลทีละ 1 หน่วย มักเกิดกับพอลิเมอร์ที่ได้จากการพอลิเมอร์โซ่สั้นแบบรวมตัว

ในการเกิดดีพอลิเมอร์โซ่สั้นนั้นจะเกิดต่อเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าเพดานอุณหภูมิ (ceiling temperature, T_c) โดยที่เพดานอุณหภูมิหมายถึง อุณหภูมิที่อัตราการเกิดพอลิเมอร์

ชั้นเท่ากับอัตราการเกิดดีพอลิเมอร์ไรเซชัน เพราะฉะนั้นถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้ ปฏิกิริยาจะเกิดย้อนกลับเป็นมอนอเมอร์เนื่องจากอัตราการเกิดดีพอลิเมอร์ไรเซชันจะสูงกว่าดังสมการ



ในถ่านหินลิกไนต์มีโมเลกุลของไฮโดรเจนที่อยู่ในสภาวะเหยียดแพร่ในตัวอยู่ในรูปของคาร์บอนไดออกไซด์ โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์จะแพร่เข้าไปในเนื้อของถ่านหินทำให้เกิดการพองตัวขึ้นและเกิดการดีพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กลง โมเลกุลของไฮโดรเจนที่อยู่ในถ่านหินก็จะสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับอนุภาคเหล่านั้นเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ดังสมการ

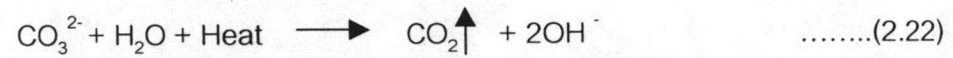
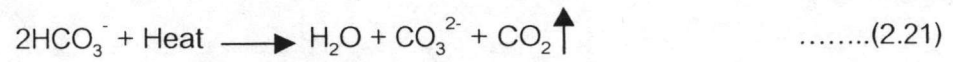


บางส่วนของปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นเป็นดังสมการต่อไปนี้



ไฮโดรเจนบางส่วนอาจเกิดจากปฏิกิริยาดังกล่าว โดยน้ำที่ทำปฏิกิริยามาจากความชื้นที่มีอยู่ในระบบ นอกจากนี้ยังมีปฏิกิริยาอื่นๆที่คาดว่าจะเกิดขึ้นได้อีกเช่น





ถ้าในระบบมีโลหะเช่น เหล็ก อยู่ด้วย ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอาจเป็น



นอกจากไฮโดรเจนแล้ว ในถ่านหินยังมีอนุมูลอื่นๆอีกที่สามารถทำปฏิกิริยากับ อนุมูลของยางเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ได้เช่นกัน