

การแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต



นางสาวขวัญฤทัย อ่อนศรี

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CO-LIQUEFACTION OF COAL AND USED TYRE IN SUPERCRITICAL WATER



Miss Kwanruthai Onsri

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University



ขวัญฤทัย อ่อนศรี : การแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำ  
 ภาวะเหนือวิกฤต (CO-LIQUEFACTION OF COAL AND USED TYRE IN SUPERCRITICAL  
 WATER) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ศ.ดร.ภัทรพรรณ  
 ประศาสน์สารกิจ, 119 หน้า.

การศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินลิกไนต์และยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลว ในน้ำภาวะ  
 เหนือวิกฤตกระทำภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดซ์ขนาด 250 มิลลิเมตร เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิ (380-  
 440 องศาเซลเซียส) เวลาในการทำปฏิกิริยา (1-30 นาที) อัตราส่วนน้ำต่อสารตั้งต้น (4:1-10:1 โดยน้ำ  
 หนัก) และร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว (0-100 ร้อยละโดยน้ำหนัก) ต่อร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้ของ  
 เหลวและการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ โดยออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียล 2 ระดับ เพื่อ  
 ระบุความสำคัญของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนและผลได้ของเหลว สำหรับการสลายตัวของยางรถ  
 ยนต์ใช้แล้วพบว่าอุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วมีผลต่อผลได้ของเหลวอย่างมีนัย  
 สำคัญ โดยให้ร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุดคือ 54 ที่ 420 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนน้ำต่อยางรถยนต์  
 ใช้แล้ว 10:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที สำหรับการศึกษการแปรรูปร่วมพบว่าปัจจัยทั้งสามปัจจัยมี  
 ผลต่อผลได้ของเหลวแต่อุณหภูมิเพียงอย่างเดียวที่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนอย่างมีนัยสำคัญ โดยให้ร้อยละ  
 ผลได้ของเหลวสูงสุดคือ 50 ที่ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนน้ำต่อสารตั้งต้น 10:1 และร้อยละยางรถ  
 ยนต์ใช้แล้ว 80 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาทีเช่นกัน ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้นำไปวิเคราะห์สัดส่วน  
 ตามการแจกแจงจุดเดือดโดยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น พบว่าองค์ประกอบของน้ำมันที่ได้  
 เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิอย่างเห็นได้ชัดเจน และสำหรับผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ไอร์ออน (III)  
 ซัลไฟด์ และนิกเกิลโมลิบดีนัมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองช่วยลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก  
 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็น 390 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของน้ำต่อสารตั้งต้นลดลงจาก 10:1  
 เป็น 8:1

สถาบันวิทยบริการ  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....  
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....  
 ปีการศึกษา.....2549.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ขวัญฤทัย อ่อนศรี.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....Somkiat Nampramritk.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

# # 4872230723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: CO-LIQUEFACTION / COAL / USED TYRE / SUPERCRITICAL WATER

KWANRUTHAI ONSRI: CO-LIQUEFACTION OF COAL AND USED TYRE IN SUPERCRITICAL WATER. THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF. SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Dr. de l' INPT., THESIS CO-ADVISOR: PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, PhD. 119 PP.

Co-liquefaction of lignite and used tyre in supercritical water was studied in a 250-ml batch reactor. The experiments were carried out to investigate the effects of temperature (380°C-440°C), time (0-30 min), water/feedstock ratio (4:1-10:1, wt/wt) and used tyre content (0-100, %wt) on conversion, liquid yield and oil distribution. The two-level factorial design was used to estimate the significant variables affecting on conversion and liquid yield. For used tyre cracking experiments, the results indicated that temperature and water/ used tyre had significant effects on liquid yield and the %liquid yield reached 54% at optimum condition of 420°C, water/ used tyre ratio of 10:1 and time 1 min. For co-liquefaction of coal and used tyre, the results indicated that all variables had effects on liquid yield but only temperature had a significant effect on conversion. The %liquid yield reached 50% at optimum condition of 400°C, water/feedstock ratio of 10:1 and 80% used tyre content in feedstock, time 1 min. The distillation characteristic of oil products was analyzed by simulated distillation gas chromatography. The oil composition depends on the significance of temperature. Finally, using Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Ni/Mo as catalysts can reduce reaction temperature and water/feedstock from 400°C to 390°C and 10:1 to 8:1, respectively.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....Chemical Technology.....  
Field of study.....Chemical Technology.....  
Academic year...2006.....

Student's signature..... *Kwanruthai Onsri*.....  
Advisor's signature..... *Somkiat Ngamprasertsith*.....  
Co-Advisor's signature..... *Prof. P. Pr.*.....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสุสิทธิ และ ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์ด้วยดียิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

งานวิจัยเรื่อง “การแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุน จากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษา และวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี รวมถึงทุนบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พุฒษาทร และอาจารย์ ดร.ประพันธ์ คุชฌารา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ คำแนะนำ ในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและให้คำแนะนำต่างๆ ขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ความช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจจนกระทั่งทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และ ให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ถ่านหิน.....	4
2.2 วิธีการพัฒนาการใช้ถ่านหินในปัจจุบัน.....	10
2.3 ยางรถยนต์.....	18
2.4 การใช้ประโยชน์จากยางรถยนต์.....	22
2.5 น้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	23
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	36
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	39
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	39
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	42
3.3 การดำเนินการวิจัย.....	42
3.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	46
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	50
4.1 การวิเคราะห์สมบัติของสารตั้งต้น.....	50
4.2 การสกัดถ่านหินด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	51
4.3 การสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือ วิกฤต.....	56
4.4 การแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำ ภาวะเหนือวิกฤต.....	70

บทที่	หน้า
4.5 การแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำ ภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	86
4.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย GC/MS.....	89
4.7 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนรวมและร้อยละผลได้ของเหลวกับงาน วิจัยอื่น.....	90
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	92
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	92
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	94
รายการอ้างอิง.....	95
ภาคผนวก.....	99
ภาคผนวก ก การคำนวณและข้อมูลการทดลอง.....	100
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์สมบัติถ่านหิน.....	106
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	113
ภาคผนวก ง การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโดยแก๊สโครมาโทกราฟี.....	115
ภาคผนวก จ ภาวะในการทดลอง.....	116
ภาคผนวก ฉ การวิเคราะห์ความแปรปรวน.....	118
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	119

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา.....	7
2.2 กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.3 การประยุกต์ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	24
2.4 ผลิตภัณฑ์ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นจากไฮโดรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	28
2.5 รวมผลของน้ำสำหรับปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	35
3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษาของการทดลองเบื้องต้นสำหรับศึกษา การสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว.....	43
3.2 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษาของการออกแบบการทดลองสำหรับ ศึกษาการแปรปรวนของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว.....	43
3.3 การทดลองเบื้องต้นของการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว.....	43
3.4 การออกแบบแบบ $2^3$ แฟกทอเรียล ของการแปรปรวนของถ่านหินและยางรถยนต์ ใช้แล้ว.....	44
4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติแบบประมาณและแบบแยกธาตุของถ่านหินและยางรถยนต์ ใช้แล้วเริ่มต้น.....	51
4.2 ผลการทดลองเบื้องต้นการสกัดถ่านหิน.....	53
4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติแบบประมาณของกากของแข็งส่วนที่เหลือหลังการทำ ปฏิกิริยา.....	55
4.4 ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ของกากของแข็ง.....	55
4.5 ร้อยละการเปลี่ยนรวมและร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว สำหรับการทดลอง เบื้องต้นของการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว.....	56
4.6ก ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการศึกษาการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้ แล้ว สำหรับร้อยละการเปลี่ยน.....	57
4.6ข ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการศึกษาการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้ แล้ว สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว.....	57
4.7 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (dry basis) และค่าความร้อน (daf) ของกากของ แข็ง.....	69
4.8 ผลการทดลองของการออกแบบการทดลองแบบ $2^3$ แฟกทอเรียลของการแปรปรวน ร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว .....	70

ตาราง	หน้า
4.9ก ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและ ยางรถยนต์ใช้แล้ว สำหรับร้อยละการเปลี่ยน.....	72
4.9ข ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและ ยางรถยนต์ใช้แล้ว สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว.....	72
4.10 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (dry basis) และค่าความร้อนของกากของแข็ง.....	82
4.11 ผลการส่งเสริมกันแบบพหุคูณของร้อยละการเปลี่ยน.....	85
4.12 ผลการส่งเสริมกันแบบพหุคูณของร้อยละผลได้ของเหลว.....	86
4.13 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยอื่น กับงานวิจัยนี้.....	90
ง1 ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ.....	115
จ1 ภาวะในการทดลองการสกัดถ่านหินด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	116
จ2 ภาวะในการทดลองการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	116
จ3 ภาวะในการทดลองการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของ เหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต.....	117
ด1ก ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและ ยางรถยนต์ใช้แล้วจากการคำนวณสำหรับร้อยละการเปลี่ยน.....	118
ด1ข ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและ ยางรถยนต์ใช้แล้วจากการคำนวณสำหรับร้อยละผลได้ของเหลว.....	118

## สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 โครงสร้างของถ่านหิน.....	4
2.2 โมเลกุลสมมติของถ่านหิน.....	5
2.3 ถ่านหินลิกไนต์ จากการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย จังหวัดลำปาง.....	8
2.4 แสดงการให้ไฮโดรเจน ของ Tetrahydronaphthelene.....	12
2.5 เส้นทางการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน.....	13
2.6 กระบวนการสำหรับการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน.....	13
2.7 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ.....	18
2.8 โครงสร้างโมเลกุลของยางสไตรีน-บิวตะไดอิน.....	19
2.9 โครงสร้างโมเลกุลของยางบิวตะไดอิน.....	20
2.10 การเชื่อมขวางโมเลกุลของยางด้วยกำมะถัน.....	21
2.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์.....	23
2.12 จำนวนพันธะไฮโดรเจนต่อโมเลกุลน้ำ.....	25
2.13 สมบัติของน้ำบริสุทธิ์ที่ 250 บาร์.....	26
2.14 ผลของความหนาแน่นของน้ำต่อการเปลี่ยนของผลได้ของเมทานอลจากการไพโรไลซิสของ guaiacol ที่ 383 องศาเซลเซียส.....	29
2.15 ค่าการเปลี่ยนของ methoxynaphthalene ใน NaCl และน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ 0.25 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (วงกลม) 0.35 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (สี่เหลี่ยม) และ 0.45 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (สามเหลี่ยม).....	29
2.16 ผลของความดันที่มีต่อค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของการออกซิไดซ์ CO ในน้ำที่ 570 องศาเซลเซียส.....	31
2.17 ค่าคงที่อัตราการสลายตัวของเซลลูโลสและอนุพันธ์ของเซลลูโลสในน้ำอุณหภูมิสูงและน้ำภาวะเหนือวิกฤต a) เซลลูโลส b) เซลลูโลไบโอส c) กลูโคส.....	34
3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4843.....	39
3.2 อ่างอัลตราโซนิก.....	40
3.3 เครื่องระเหยแบบหมุน.....	40
3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC-2014.....	40

ภาพประกอบ	หน้า
3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น (Simulated Distillation Gas Chromatograph Agilent 6890N).....	41
3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Mass Spectroscopy VARIAN CP-3800).....	41
4.1 ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินต่อร้อยละผลได้ของแข็ง ร้อยละผลได้ของเหลว และร้อยละผลได้แก๊ส: เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	53
4.2 ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำถ่านหินต่อการแยกแรงแผลติภัณฑ์ของเหลว: เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	54
4.3 ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำถ่านหินต่อการแยกแรงแผลติภัณฑ์รวม: เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	54
4.4ก ความน่าจะเป็นแบบปกติของค่าประมาณของผลการทดลองสำหรับการศึกษาการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วสำหรับร้อยละการเปลี่ยน.....	58
4.4ข ความน่าจะเป็นแบบปกติของค่าประมาณของผลการทดลองสำหรับการศึกษาการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วสำหรับร้อยละผลได้ของเหลว.....	58
4.5 ผลของอุณหภูมิต่อกระบวนการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว: อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว = 10:1, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	59
4.6 Thermo gravimetric analysis สำหรับยางรถยนต์ใช้แล้ว.....	60
4.7 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วต่อกระบวนการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว: อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	61
4.8 กลไกการเกิดไพโรไลซิสของแบบจำลองของพอลิพรอพิลีน.....	62
4.9 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อกระบวนการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว: อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1.....	63
4.10 ผลของอุณหภูมิต่อการแยกแรงแผลติภัณฑ์ของเหลว: อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	65
4.11 ผลของอุณหภูมิต่อการแยกแรงแผลติภัณฑ์รวม: อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	65
4.12 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วต่อการแยกแรงแผลติภัณฑ์ของเหลว: อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	66
4.13 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วต่อการแยกแรงแผลติภัณฑ์รวม: อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	66

ภาพประกอบ	หน้า
4.14 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลว: อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1.....	67
4.15 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม : อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1.....	67
4.16 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สสำหรับกระบวนการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว: เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	68
4.17ก ความน่าจะเป็นแบบปกติของค่าประมาณของผลการทดลองสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหิน และยางรถยนต์ใช้แล้วสำหรับร้อยละการเปลี่ยน.....	71
4.17ข ความน่าจะเป็นแบบปกติของค่าประมาณของผลการทดลองสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหิน และยางรถยนต์ใช้แล้วสำหรับร้อยละผลได้ของเหลว.....	71
4.18 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว: อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	74
4.19 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	75
4.20 ผลของร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้วต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1.....	77
4.21 ผลของอุณหภูมิต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลว: อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1, ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	78
4.22 ผลของอุณหภูมิต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม: อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1, ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	79
4.23 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลว: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส, ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	79

ภาพประกอบ	หน้า
4.24 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส, ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	80
4.25 ผลของร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้วต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลว: อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	80
4.26 ผลของร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้วต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม: อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.....	81
4.27 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว.....	83
4.28ก ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วสำหรับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	88
4.28ก ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วสำหรับองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	88
4.29 GC/MS โคโรมาโทแกรมขององค์ประกอบต่างๆของผลิตภัณฑ์ของเหลว: สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลว.....	89
ค1 ตัวอย่างโคโรมาโทแกรมการวิเคราะห์น้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatograph.....	113
ค2 ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดของน้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatograph.....	114

# บทที่ 1

## บทนำ

### แนวเหตุผล และสมมติฐานของการวิจัย

ปัจจุบัน การทิ้งยางรถยนต์ใช้แล้วในประเทศไทยมีแนวโน้มสูงขึ้นเรื่อยๆ และก่อให้เกิดปัญหาในการกำจัดเนื่องจากมีปริมาณมากและวิธีการปล่อยทิ้งที่ทำให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เพราะยางรถยนต์ใช้แล้วเป็นวัสดุที่ไม่สามารถถูกย่อยสลายตามธรรมชาติได้ เนื่องจากการปรับปรุงสมบัติทางเคมี โดยการเติมกำมะถันซึ่งทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ที่มีอยู่ในโมเลกุลของยาง จึงเกิดเป็นโครงสร้างเครือข่ายที่มีเสถียรภาพ ซึ่งทำให้มีความทนทาน และความยืดหยุ่นที่ดี ซึ่งสมบัติที่ถูกปรับปรุงให้ดีขึ้นนี้ก็เป็นปัญหาหนึ่งที่ทำให้การกำจัดทำลายยางรถยนต์ทั้งหมดอายุแล้วเป็นไปได้ยาก ด้วยปัญหาที่กล่าวมาข้างต้น จึงได้มีการทำการวิจัยกันอย่างแพร่หลาย ด้วยการพัฒนาวิธีการนำกลับมาใช้ใหม่ การนำไปแปรสภาพเพื่อที่จะผลิตเป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมประเภทอื่นหรือการนำมาแปรรูปให้เป็นเชื้อเพลิง ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการแปรรูปยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว โดยทำเป็นกระบวนการร่วมกับถ่านหิน (Co-liquefaction) โดยการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวเป็นกระบวนการที่มีการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในถ่านหินเพื่อเพิ่มอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว ถ่านหินบิทูมินัส ชับบิทูมินัส และลิกไนต์สามารถแปรรูปให้เป็นของเหลวได้ ในประเทศไทยมีทรัพยากรถ่านหินปริมาณมาก โดยในปีงบประมาณ 2546 กรมเชื้อเพลิงพลังงาน แสดงปริมาณสำรองถ่านหินในประเทศเหลืออยู่ประมาณ 1324.75 ล้านตันใน 34 แหล่ง ซึ่งประมาณร้อยละ 85 ของปริมาณสำรองนี้หรือประมาณ 1196.44 ล้านตัน เป็นปริมาณสำรองของแหล่งถ่านหินลิกไนต์แม่เมาะ จังหวัดลำปางซึ่งเป็นแหล่งถ่านหินลิกไนต์ที่ใหญ่ที่สุดของประเทศ ลิกไนต์เป็นถ่านหินคุณภาพต่ำ การแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงเหลวได้ปริมาณและคุณภาพค่อนข้างต่ำ การนำยางรถยนต์ใช้แล้วซึ่งมีปริมาณอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนสูงเมื่อเทียบกับถ่านหินมาใช้ เพื่อเป็นแหล่งให้ไฮโดรเจนในกระบวนการแปรรูปร่วมถ่านหินให้เป็นของเหลว จึงเป็นแนวทางที่ดีในการปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงเหลวที่ได้ และสามารถลดปริมาณวัสดุเหลือทิ้งประเภทยางรถยนต์ใช้แล้วได้อีกทางหนึ่ง

นอกจากนี้ยังศึกษาถึงการนำน้ำภาวะเหนือวิกฤตมาเป็นสารตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อมีการให้ความร้อนหรือเพิ่มความดันแก่น้ำจนมีอุณหภูมิสูงเกินกว่า 374 องศาเซลเซียส และความดันมากกว่า 221 bar น้ำจะอยู่ในภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งมีสมบัติอยู่ระหว่างแก๊สและของเหลว ความหนาแน่นปานกลาง ความสามารถในการแพร่สูง มีสมบัติเป็นสารละลายไม่มีขั้วเนื่องจากค่า

คงที่การนำไฟฟ้าต่ำและเกิดการสูญเสียพันธะไฮโดรเจน ทำให้สามารถละลายและผสมเป็นเนื้อเดียวกับสารประกอบอินทรีย์ได้เป็นอย่างดี เมื่ออุณหภูมิเกิน 400 องศาเซลเซียส ค่าคงที่การแตกตัวของน้ำ ( $K_w$ ) มีค่าต่ำ จึงเหมาะกับปฏิกิริยาอนุมูลอิสระของทั้งถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วในการแปรรูปให้เป็นของเหลว ผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันสามารถละลายได้ดีในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแต่แยกชั้นกันที่อุณหภูมิห้อง ทำให้สามารถแยกออกจากกันได้ง่าย ข้อได้เปรียบของการใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤตคือ ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันสูง เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสั้น และการบำบัดหลังผ่านกระบวนการทำได้ง่าย

### วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษากระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต
2. ศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อกระบวนการแปรรูปร่วมให้เป็นของเหลว รวมทั้งหาภาวะที่เหมาะสมในการแปรรูปถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัยนี้

1. ได้ภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต
2. เป็นการใช้ประโยชน์จากวัสดุเหลือทิ้งประเภทยางรถยนต์มาใช้ร่วมกับกระบวนการสังเคราะห์เชื้อเพลิงเหลวจากถ่านหินเพื่อเพิ่มมูลค่า และไม่ก่อให้เกิดปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อม

### วิธีดำเนินงานวิจัย

1. เตรียมถ่านหินและสารเคมีที่ใช้ในการทดลองโดยบดถ่านหินให้มีขนาดเล็กลง และนำไปร่อนแยกขนาดในตะแกรงร่อน เพื่อแยกถ่านหินให้มีขนาด 250 ไมครอน
2. วิเคราะห์สมบัติของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วก่อนทำการทดลอง
  - องค์ประกอบโดยประมาณ (Proximate Analysis): ความชื้น เถ้า สารระเหย คาร์บอนคงตัว ตาม ASTM 3172-3175
  - องค์ประกอบแบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)
  - ปริมาณค่าความร้อน (Gross Calorific Value) ของถ่านหิน ตาม ASTM 2015



3. ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ใช้เครื่องปฏิกรณ์ (Parr reactor) ขนาด 250 มิลลิลิตร
  - อุณหภูมิ 380 – 440 °C
  - ร้อยละพลาสติกผสม ตั้งแต่ 20 – 80 โดยน้ำหนัก
  - อัตราส่วนปริมาณน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว ตั้งแต่ 4 – 10 โดยน้ำหนัก
4. วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้
  - สัดส่วนน้ำมันตามการแจกแจงจุดเดือด โดยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่นตาม ASTM D2887 และแก๊สโครมาโทกราฟีแบบ Mass Spectroscopy



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 2

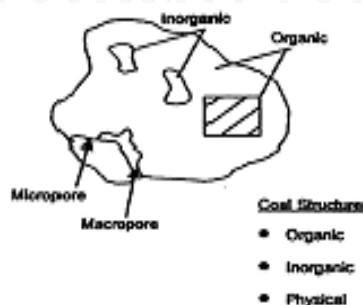
### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ถ่านหิน (Meyers, 1981)

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงธรรมชาติที่เป็นหินตะกอนรูปหนึ่งที่เกิดจากการทับถมของซากพืชที่ตาย สิ่งมีชีวิต ชิ้นส่วนของพืช ตลอดจนดินโคลนที่มีอินทรีย์วัตถุที่ทับถมกันแล้วสะสม จนเมื่อเวลาผ่านไปเป็นร้อยล้านปี เกิดการเปลี่ยนแปลงทางธรณีวิทยาของผิวโลก เกิดความร้อนและความกดดันมากขึ้น จนตะกอนซากพืชที่ทับถมกันเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ฟิสิกส์ และชีววิทยา จนแปรสภาพเป็นถ่านหินที่สามารถติดไฟได้จึงมีการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง

##### 2.1.1 โครงสร้างและองค์ประกอบของถ่านหิน (Meyers, 1981; Schlosburg, 1985)

ถ่านหินโดยทั่วไปมีองค์ประกอบหลักคือ คาร์บอน เป็นธาตุที่เป็นองค์ประกอบมากที่สุด และอยู่เป็นโครงสร้างในโมเลกุลของถ่านหินที่เป็นส่วนอินทรีย์ ซึ่งเป็นส่วนของถ่านหินที่ให้พลังงาน นอกจากนี้ยังมีองค์ประกอบที่เป็นไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน เป็นองค์ประกอบอยู่เล็กน้อย เรียกรวมส่วนนี้ว่า Maceral Matter และยังมีธาตุอื่น ๆ ที่รวมเป็นสารประกอบอนินทรีย์แทรกอยู่ในเนื้อถ่านหินหรือรวมตัวเป็นก้อนอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเรียกรวมส่วนนี้ว่า Mineral Matter (Crystalline Inorganic Compound) อยู่กระจัดกระจายทั่วไปในเนื้อถ่านหิน เมื่อนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสารประกอบอนินทรีย์จะเกิดการเผาไหม้และให้ความร้อนเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส ส่วนที่เหลือจากการเผาไหม้คือเถ้า (Ash) ซึ่งเป็นส่วนของสารประกอบแร่ธาตุ แต่ส่วนประกอบของแร่ธาตุบางส่วนเมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่เกิดเป็นเถ้า เช่น ที่อุณหภูมิสูง ๆ ไพไรต์ ถูกออกซิไดซ์ กำมะถันจะสลายตัวให้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอนจะสลายตัวให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนเหล็กจะถูกเปลี่ยนแปลงสภาพให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก ซึ่งเป็นส่วนประกอบของเถ้า โครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งออกเป็น 2 ส่วนตามสมบัติทางเคมี คือ ส่วนโครงสร้างอินทรีย์ (Organic Structure) และส่วนที่เป็นองค์ประกอบแร่ธาตุ

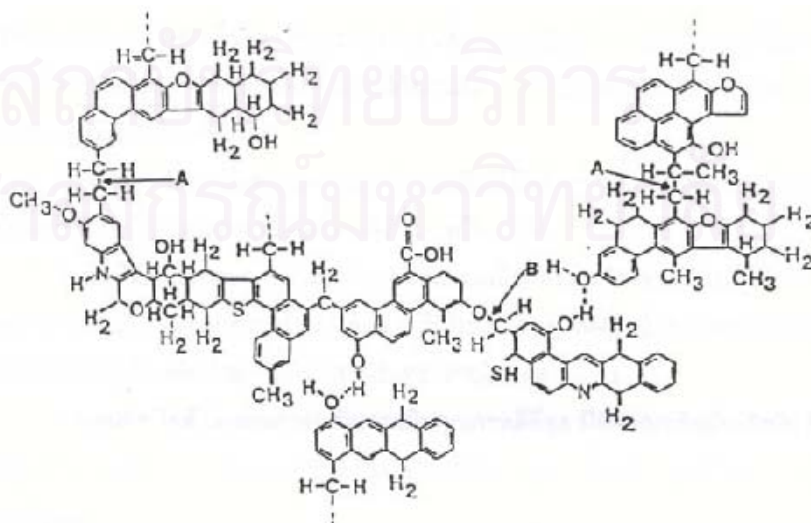


รูปที่ 2.1 โครงสร้างของถ่านหิน (Meyers, 1981)

### โครงสร้างอินทรีย์ (Meyers, 1981; Schlosburg, 1985)

โครงสร้างทางเคมีของถ่านหินประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และมีปริมาณของกำมะถันและไนโตรเจนเป็นส่วนน้อย เมื่อคิดจากพื้นฐานของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมธาตุ (Atomic Ratio) พบว่าไฮโดรเจนเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในโครงสร้างถ่านหินซึ่งเมื่อสกัดของถ่านหินสูงขึ้น อัตราส่วนโดยน้ำหนักของอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอนและออกซิเจนต่อคาร์บอนจะลดลง ส่วนกำมะถันและไนโตรเจนมีน้อย

จากการศึกษาสารประกอบอินทรีย์ในโครงสร้างของถ่านหินโดยใช้ Spectroscopy Chromatography เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินหรือสูตรโมเลกุลของถ่านหินนั้น ยังไม่เป็นที่ทราบแน่นอน แต่พอจะทราบว่าโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินประกอบด้วยกลุ่มโมเลกุลวงแหวนแอโรแมติก (Aromatics) และไฮโดรแอโรแมติก (Hydroaromatics) เกาะอยู่ด้วยเป็นกลุ่ม ๆ แต่ละกลุ่มอาจเชื่อมกันอยู่ด้วยแขนของโมเลกุลอะลิฟาติก (Aliphatic) ที่อ่อนแอ ภายในกลุ่มแต่ละกลุ่มยังมีวงแหวนที่มีอะตอมของธาตุออกซิเจนหรือกำมะถันหรือไนโตรเจนประกอบอยู่กับคาร์บอนรวมทั้งกลุ่มที่ทำหน้าที่ความเป็นกรด - เบส อีเทอร์และอื่นๆ หมู่ฟังก์ชันซึ่งแทนที่ไฮโดรเจนในวงแหวน เช่น ไฮดรอกซี คาร์บอกซี อะมิโน และไทออล ดังแสดงเป็นโมเลกุลสมมติในรูปที่ 2.2 ซึ่งโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ จะเชื่อมโยงด้วยพันธะเคมีเป็นพอลิเมอร์เชื่อมขวาง (Cross-linked Polymer) และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างพอลิเมอร์ จากการวัดความสามารถของการเป็นผลึก (Crystallinity) ของถ่านหินโดยใช้ X-ray Scattering Technique พบว่า เมื่อสกัดของถ่านหินสูงขึ้น วงแหวนแอโรแมติกจะเชื่อมกันมากขึ้นและผลึกมีลักษณะคล้ายแกรไฟต์ และเมื่อโมเลกุลของถ่านหินได้รับความร้อน จะเกิดการสลายตัวซึ่งปัจจัยที่สำคัญคือ จำนวนไฮโดรเจนที่มีอยู่ในโมเลกุลวงแหวนไฮโดรแอโรแมติก และแขนอะลิฟาติก ซึ่งแตกตัวออกง่ายที่สุด ทำให้กลุ่มโมเลกุลวงแหวนแตกออกจากกันเป็นกลุ่ม ๆ จำนวนมาก



รูปที่ 2.2 โมเลกุลสมมติของถ่านหิน (Schlosburg, 1985)

### ส่วนประกอบที่เป็นแร่ธาตุ

สารประกอบแร่ธาตุที่พบมากที่สุดในถ่านหินคือ ซิลิคอน นอกจากนี้ยังประกอบด้วย อะลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม และโพแทสเซียม รวมตัวกันเป็นสารประกอบ หรือรวมตัวกับอะตอมของธาตุอื่นๆเกิดเป็นสารประกอบต่างๆซึ่งสามารถแบ่งกลุ่มของสารประกอบได้คือ

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

#### 2.1.2 การจำแนกถ่านหิน (ASTM D388, 1994; Probstein and Hicks, 1982; กัญญา บุญเกียรติ, 2542)

การจำแนกถ่านหินกระทำได้สองลักษณะคือ จำแนกตามชนิด (Type) และจำแนกตาม คัดร์ (Rank) การศึกษาถ่านหินทางด้านธรณีวิทยาจำแนกถ่านหินตามชนิด โดยแบ่งกลุ่มถ่านหิน ไปตามองค์ประกอบทางด้านซิลิคาพรรณา (Petrography) เรียกว่า กลุ่มมาเซอรัล (Maceral Groups) แบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม คือ วิทรีไนต์ (Vitrinite) เอกซีไนต์ (Exinite) และอินเนอร์ทีไนต์ (Inertinite) สองกลุ่มแรกเป็นเนื้อถ่านหินที่อ่อนไหว กลุ่มหลังถือว่าเป็นส่วนที่ไม่อ่อนไหว แต่ละกลุ่มมี ต้นกำเนิดจากพืชและสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กต่างกัน อย่างไรก็ตามจากการศึกษาถ่านหินด้านอื่นและการนำไปใช้งานจะใช้การจำแนกตามคัดร์มากกว่าการจำแนกตามชนิด ซึ่งบ่งถึงความเป็นถ่านหินของถ่านหินนั้น ๆ ความเป็นถ่านหิน หรือลำดับการเปลี่ยนเป็นถ่านหิน (Coalification) ขึ้นอยู่กับทั้ง อายุและอัตราการเปลี่ยนแปลง จึงไม่ได้หมายความว่าถึงเพียงอายุ หรือคุณภาพเท่านั้น

การกำหนดคัดร์ของถ่านหินมีความจำเป็นและมีความสำคัญมากโดยเฉพาะในแง่การซื้อขายและการอ้างอิง ดังนั้นประเทศต่าง ๆ จึงกำหนดมาตรฐานการกำหนดคัดร์ของถ่านหินขึ้นซึ่งแตกต่างกันไป แต่ในที่นี้ขออ้างอิงมาตรฐานของสหรัฐอเมริกาซึ่งนิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย นั่นคือ ASTM D388 ดังแสดงในตารางที่ 2.1

การจำแนกคัดร์ถ่านหิน และการระบุคุณภาพของถ่านหินเกี่ยวกับการเผาไหม้และการให้ความร้อนอาศัยผลการวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานต่าง ๆ ของถ่านหินได้แก่ การวิเคราะห์แบบ

ประมาณ (Proximate Analysis) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) และค่าความร้อน ระบบมาตรฐานอเมริกา (American Societies for Testing and Materials : ASTM) เป็นระบบที่ใช้จำแนกถ่านหินในปัจจุบัน โดยจัดให้ถ่านหินมี 4 ลำดับ คือ ลิกไนต์ ซับบิทูมินัส บิทูมินัส และแอนทราไซต์

ตารางที่ 2.1 การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา ASTM D388 (1992)

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

### การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา (ASTM D388, 1992)

1. **ลิกไนต์ (Lignite)** มีรากศัพท์มาจากภาษาละติน lignum ซึ่งหมายถึงไม้ เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำที่สุด มีสีน้ำตาล เกิดจากถ่านฟิต โดยยังคงปรากฏร่องรอยของเนื้อไม้อยู่บ้าง โครงสร้างเป็นแผ่นมีความแข็งพอประมาณ มีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูง มีสารระเหยและความชื้นสูง ให้ค่าความร้อนต่ำใกล้เคียงกับเซลลูโลส

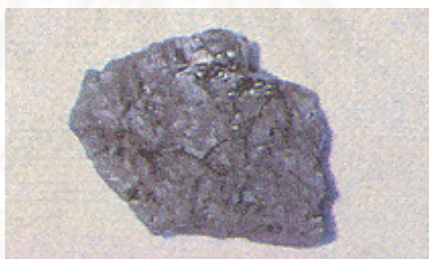
2. **ซับบิทูมินัส (Subbituminous)** เป็นถ่านหินศักดิ์สูงถัดจากลิกไนต์ บางที่เรียกว่าลิกไนต์ดำ (Black Lignite) ซึ่งหนังสือบางเล่มระบุว่า เป็นถ่านหินอ่อนเช่นกัน แม้จะมีร้อยละคาร์บอนสูงกว่าลิกไนต์ เป็นถ่านหินลักษณะผิวหน้าเรียบ ไม่เป็นชั้น มีสีน้ำตาลคล้ายขี้ผึ้ง มีความชื้นประมาณร้อยละ 15 ถึง 30 ให้ค่าความร้อนสูงกว่าลิกไนต์ นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิงในระบบเผาไหม้ขนาดใหญ่ และการสังเคราะห์แก๊ส

3. **บิทูมินัส (Bituminous)** เป็นถ่านหินคุณภาพสูง มีเนื้อแน่นแข็ง ไม่ปรากฏเป็นชั้นของเนื้อไม้และมีสีดำเป็นมันวาว จัดว่าเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพสูง ใช้เวลาในการแปรสภาพค่อนข้างยาวนาน มีสารระเหยมาก จะเอี่ยมและเกาะตัวเป็นก้อนเมื่อถูกความร้อน ให้ความร้อนสูง ติดไฟง่าย ให้ความร้อน และมีเถ้าต่ำ เหมาะสำหรับนำไปผลิตเป็นถ่านโค้กและใช้ในอุตสาหกรรมถลุงโลหะ

4. **แอนทราไซต์ (Antracite)** เป็นถ่านหินที่จัดว่ามีคุณภาพดีเลิศที่สุด มีลักษณะแข็งเปราะ มีสีดำเป็นมันวาวและมีเนื้อเดียวกัน ปริมาณคาร์บอนคงตัวสูง ความชื้นและสารระเหยต่ำ ทำให้ติดไฟยากแต่เมื่อติดไฟแล้วจะให้ค่าความร้อนสูงมาก และใช้เวลาในการเผาไหม้ที่ยาวนาน

### 2.1.3 ลิกไนต์ (Lignite) (ประเสริฐ และคณะ, 2538 ; กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2546)

จัดเป็นถ่านหินคุณภาพต่ำ มีวิวัฒนาการมาจากถ่านพีตซึ่งอาจต้องใช้เวลาในการแปรสภาพถึงหลายร้อยล้านปี และบางครั้งยังมีร่องรอยของเนื้อไม้ ปรากฏให้เห็นอยู่บ้าง ลิกไนต์ที่มีคุณภาพสูงจะเป็นสีดำ หรือลิกไนต์ดำ เมื่อนำไปเผาจะให้ความร้อนสูงกว่าและเกิดควันน้อยกว่าถ่านพีต ตัวอย่างถ่านหินลิกไนต์ ที่ได้จากการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ถ่านหินลิกไนต์ จากการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย จังหวัดลำปาง

ลักษณะทางกายภาพของลิกไนต์ ลักษณะภายนอกของลิกไนต์ที่สามารถเห็นได้จะมีลักษณะดังนี้คือ

1. สี ส่วนใหญ่จะมีสีน้ำตาล หรือสีดำ เมื่อแตกหักใหม่มีสีน้ำตาลหรือสีน้ำตาลปนแดง และจะเปลี่ยนเป็นสีดำภายในเวลา 2-3 นาที
2. ความเปราะ ถ้าแห้งจะแตกร่วนได้ง่าย
3. ความชื้น ความชื้นสูงมาก
4. การลุกติดไฟ ลุกไหม้ได้ง่ายเมื่อทิ้งไว้ในอากาศถ้ากองสูงถ่านไว้จำนวนมาก

การใช้ประโยชน์ถ่านหินค่อนข้างแพร่หลายตั้งแต่อดีตหลายร้อยปีจนถึงปัจจุบัน เนื่องจากมีแหล่งกระจายอยู่ทั่วโลกและมีปริมาณค่อนข้างมาก การขุดค้นผลิตขึ้นมาใช้ประโยชน์ไม่ยุ่งยากซับซ้อนนัก และนำมาเผาให้พลังงานที่มีราคาไม่แพง ถ่านหินจึงถูกนำมาใช้ประโยชน์เพื่อเป็นเชื้อเพลิง

เป็นส่วนใหญ่ เช่นเป็นเชื้อเพลิงเพื่อการผลิตกระแสไฟฟ้า การถลุงโลหะ การผลิตปูนซีเมนต์ บ่มใบยาสูบ อุตสาหกรรมผลิตอาหาร และอุตสาหกรรมต่างๆ ที่ใช้หม้อน้ำร้อนในกระบวนการ นอกจากนี้ประโยชน์ด้านเชื้อเพลิงแล้ว ยังสามารถใช้ประโยชน์ถ่านหินในด้านอื่น ๆ ได้อีกมาก เช่น การทำถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) ซึ่งเป็นสารดูดกลิ่นใช้ในเครื่องกรองน้ำและเครื่องใช้ต่าง ๆ ที่ต้องการประโยชน์ด้านการดูดซับกลิ่น การทำคาร์บอนไฟเบอร์ (Carbon Fiber) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรง แต่มีน้ำหนักเบา เช่นการทำเครื่องร้อนการทำอุปกรณ์กีฬา เช่นด้ามไม้กอล์ฟ ไม้แบดมินตัน ไม้เทนนิส เป็นต้น การใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง นอกจากการเผาไหม้โดยตรงแล้ว ยังสามารถแปรสภาพถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงเหลว (Coal liquefaction) หรือ แปรสภาพเป็นแก๊ส (Coal Gasification) ซึ่งเป็นการใช้ถ่านหินแบบเชื้อเพลิงสะอาดเพื่อช่วยลดมลภาวะจากการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงได้อีกทางหนึ่ง ภายใต้กระบวนการแปรสภาพถ่านหิน จะสามารถแยกเอาแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรดหรือเป็นพิษและสารพลอยได้ต่าง ๆ ที่มีอยู่ในถ่านหินนำไปใช้ประโยชน์ได้อีก เช่น กำมะถันใช้ทำกรดกำมะถันและแร็ปปซัม แอมโมเนียใช้ทำปุ๋ยเพื่อเกษตรกรรม ถ่านหินใช้ทำวัสดุก่อสร้าง เป็นต้น

#### 2.1.4 ปริมาณสำรองถ่านหินในประเทศไทย (กรมเชื้อเพลิงธรรมชาติ, 2546)

ปริมาณสำรองถ่านหิน (ลิกไนต์และถ่านหินประเภทอื่น) ทางธรณีวิทยา หรือ Geological Reserve ทั้งหมดของประเทศทั้งแหล่งที่ได้พัฒนาทำเหมืองแล้วและที่ยังไม่พัฒนา พบว่ามีปริมาณสำรองฯ ไม่น้อยกว่า 1324.75 ล้านตัน ซึ่งประมาณร้อยละ 85 ของปริมาณสำรองนี้หรือประมาณ 1196.44 ล้านตัน เป็นปริมาณสำรองของแหล่งถ่านหินลิกไนต์แม่เมาะจังหวัดลำปางซึ่งเป็นแหล่งถ่านหินลิกไนต์ที่ใหญ่ที่สุดของประเทศในปัจจุบัน

#### 2.1.5 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

เป็นการวิเคราะห์กลุ่มองค์ประกอบในถ่านหินแบ่งออกเป็น ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว ความชื้นและเถ้าเป็นส่วนของสารประกอบอินทรีย์ที่เจือปนมากับเนื้อถ่านหินซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ ที่ประกอบด้วยสารระเหยและคาร์บอนคงตัว มักนิยมเรียกสองส่วนนี้รวมกันว่า ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustibles)

ความชื้น (Moisture) คือน้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากการนำถ่านหินบดละเอียดไปอบภายใต้ภาวะที่กำหนด น้ำส่วนที่เป็นความชื้น (Inherent Moisture) จะระเหยออกมา ส่วนน้ำที่เป็นส่วนประกอบทั้งอนินทรีย์และอินทรีย์ (Coherent Moisture) ยังคงอยู่ในถ่านหิน

เถ้า (Ash) คือน้ำหนักที่คงอยู่หลังจากนำถ่านหินบดละเอียดไปเผาภายใต้ภาวะออกซิไดส์ที่กำหนดโดย เถ้าคือส่วนประกอบอนินทรีย์ที่มีอยู่เดิมในถ่านหินที่ถูกออกซิไดส์จนสมบูรณ์ ดังนั้น น้ำหนักของเถ้าจึงน้อยกว่าน้ำหนักของส่วนประกอบอนินทรีย์ (แร่ธาตุ) ที่มีอยู่ในถ่านหินเดิม เพราะสารประกอบประเภทคาร์บอนेट ซัลไฟด์ และอื่น ๆ ถูกออกซิไดส์ไปเป็นสารออกไซด์ทั้งหมด

สารระเหย (Volatile Matter) เป็นน้ำหนักที่สูญเสียไปโดยหักน้ำหนักความชื้นออกแล้ว หลังจากการนำถ่านหินบดละเอียด ไปอบภายใต้ภาวะที่กำหนด เพื่อแยกสลายถ่านหินในส่วนที่ระเหยได้ออกมา

คาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon) เป็นส่วนที่เหลือของโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหิน ประกอบด้วยคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่แต่ไม่ทั้งหมด

### 2.1.6 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)

เป็นการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ที่สำคัญที่มีอยู่ในถ่านหิน คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน และไนโตรเจน บางครั้งวิเคราะห์ฟอสฟอรัสและคลอรีนด้วย ส่วนออกซิเจนเป็นผลต่างระหว่างผลรวมของธาตุองค์ประกอบทั้งหมดกับความชื้นและเถ้า การวิเคราะห์ธาตุกระทำโดยการกลั่นสลายถ่านหินในภาวะออกซิไดส์อย่างรุนแรงจนกระทั่งกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ แล้วหาปริมาณออกไซด์ที่เกิดด้วยวิธีทางเคมี หรือทางกายภาพ ปัจจุบันใช้เครื่องมือที่วิเคราะห์ คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน และไนโตรเจน ได้พร้อมกัน คือ CHNS elemental analyzer การรายงานผลแบบแยกธาตุแสดงเป็นร้อยละโดยมวล

## 2.2 วิธีการพัฒนาการใช้ถ่านหินในปัจจุบัน (Speight, 1994; Prostein and Hicks, 1982)

### 2.2.1 การพัฒนาเทคนิคการใช้ถ่านหินโดยตรง

คือการพยายามค้นหาเทคนิคใหม่ ๆ หรือปรับปรุงเทคนิคการใช้ถ่านหินที่มีอยู่เดิมให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น โดยสามารถนำไปใช้กับถ่านหินที่มีคุณภาพต่าง ๆ ได้ และสามารถลดมลพิษที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินให้น้อยลงด้วย ซึ่งช่วยให้การนำถ่านหินมาใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงเป็นไปได้อย่างกว้างขวางมากยิ่งขึ้น ปัจจุบันได้มีการทดลองนำเอาถ่านหินบดละเอียดผสมกับน้ำมัน เพื่อใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับทดแทนน้ำมันในเตาเผา หรือหม้อต้มน้ำที่มีอยู่เดิมในอุตสาหกรรมต่าง ๆ โดยสามารถใช้ถ่านหินผสมได้ถึงร้อยละ 20-50 แต่วิธีการนี้เป็นการแก้ปัญหาในระยะสั้น ในระยะยาวแล้วการพยายามค้นคว้าเทคนิคการใช้ถ่านหินอย่างมีประสิทธิภาพเป็นเป้าหมายที่สำคัญ ปัจจุบันได้มีการสร้างอุปกรณ์การเผาถ่านหินชนิดใหม่ เช่น เตาเผาฟลูอิดไเบด (Fluidized



bed combustor) และเตาเผาฟลูอิไดซ์เบดแบบหมุนเวียน (Circulating fluidized bed combustor) ที่มีการปรับปรุงระบบการเผาถ่านหินให้มีประสิทธิภาพดีกว่าเตาเผาชนิดเดิม

### 2.2.2 การผลิตน้ำมันสังเคราะห์จากถ่านหิน

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวมีหลักการคือ การทำให้โมเลกุลของถ่านหินซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่และมีความซับซ้อนเกิดการแตกตัวของพันธะต่าง ๆ ออกเป็นโมเลกุลที่มีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนขนาดเล็ก มีโครงสร้างทางเคมีขนาดเล็ก และสามารถจับเข้ากับโมเลกุลของไฮโดรเจนทำให้สามารถได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสภาพเป็นของเหลว โดยจุดประสงค์ทางเคมีเพื่อที่จะทำให้ถ่านหินแปรสภาพเป็นของเหลวมีดังนี้

1. ลดอิทธิพลของพันธะที่อ่อนแอ เช่น แวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) รวมทั้งพันธะไฮโดรเจนด้วย เพื่อแยกหน่วยถ่านหินขนาดใหญ่ให้กลายเป็นหน่วยถ่านหินขนาดเล็กลง
2. ทำให้เกิดการแยกสลายของสายโซ่พันธะของ แอโรแมติก-อะลิฟาติก แอโรแมติก-แอโรแมติก และคาร์บอน-เฮเทอโรอะตอม (เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจนและกำมะถัน) ภายในถ่านหินเพื่อที่จะกลายเป็นส่วนที่มีขนาดเล็ก
3. เพิ่มอัตราส่วนอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอนเพื่อเปลี่ยนสภาพเป็นของเหลวซึ่งไฮโดรเจนที่เติมลงไปสามารถที่จะให้ป็นได้ทั้งโมเลกุลของไฮโดรเจนหรือไฮโดรเจนที่ได้จากตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจน

### 2.2.3 ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน (Nowacki, 1979 ; Schlosburg, 1985)

ปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวคือ สมบัติของถ่านหินชนิดต่าง ๆ อุณหภูมิ ความดัน เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และรวมถึงอาจต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงเป็นของเหลวได้รวดเร็วและมีปริมาณมากขึ้นด้วย สำหรับปัจจัยที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวประกอบด้วย

1. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของถ่านหิน โดยถ่านหินที่มีศักดิ์ต่างกันมีความสามารถในการแปรสภาพเป็นของเหลวได้แตกต่างกัน เช่น ลิกไนต์สามารถแปรสภาพภายใต้ความดัน อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลว แต่ให้ผลผลิตต่ำ เป็นต้น
2. อัตราการให้ความร้อนกับกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน เลือกให้อยู่ที่อุณหภูมิ 350 ถึง 500 องศาเซลเซียส และต้องให้อัตราการเพิ่มความร้อนอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกัน

การรวมตัวของโมเลกุลที่แตกตัวแล้วจากการให้ความร้อนกลายเป็นพอลิเมอร์ หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่สามารถให้ไฮโดรเจนแก่กระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวได้

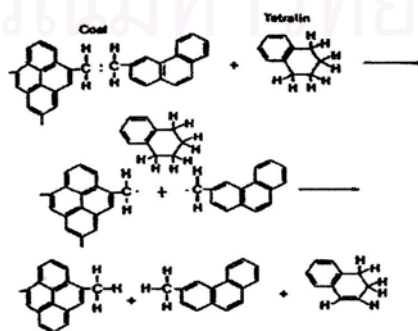
3. เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต้องไม่นานมากนัก เนื่องจากจะทำให้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนแปลงไปเป็นสารที่ระเหยได้

4. ความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 500 ถึง 4000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

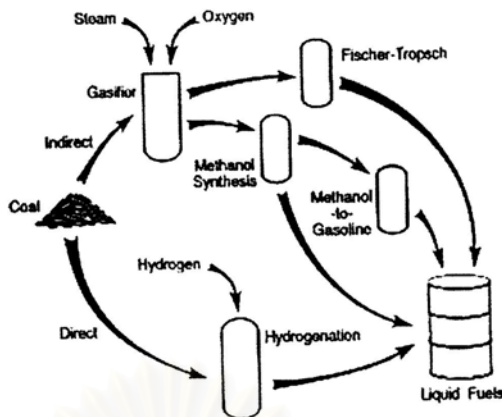
5. ตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะหลายชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว และยังมีประสิทธิภาพเป็นพิเศษในช่วงอุณหภูมิที่เกิดการแปรรูปเป็นของเหลว

ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยานั้นอนุมูลอิสระของถ่านหินสามารถเกิดเสถียรภาพได้โดยการดึง ไฮโดรเจนภายในโครงสร้างถ่านหินเองเพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เช่นการดึงไฮโดรเจนจากระบบไฮโดรแอโรแมติกภายในโครงสร้างของถ่านหินเพื่อทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดจากการแตกตัวเสถียร เมื่อไฮโดรเจนของถ่านหินที่สามารถจะให้ได้จำกัดถูกใช้ไป อนุมูลอิสระนั้นจะรวมตัวกันเองเกิดเป็นถ่านชาร์หรือถ่านโค้ก

ในกรณีที่มีตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจน เช่น เตตระลีน อนุมูลอิสระจากส่วนที่แตกตัวจากถ่านหินสามารถจะดึงไฮโดรเจนจากตัวทำละลายเพื่อจะทำให้เกิดเสถียรภาพ การเกิดเป็นถ่านชาร์หรือโค้กก็จะลดลง นอกจากนั้นถ้ามีไฮโดรเจนที่เป็นโมเลกุลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมถูกเติมลงไปในระบบ การดูดซับทางเคมี (Chemisorptions) ของไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาก็สามารถจะเพิ่มพื้นที่ไฮโดรเจนที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระจากถ่านหินได้ และมีความเป็นไปได้ว่าโมเลกุลไฮโดรเจนเองยังสามารถที่จะทำให้อนุมูลอิสระจากถ่านหินเสถียรได้ถึงแม้ว่าจะไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจนก็ตาม แต่ทว่าอัตราการทำปฏิกิริยานั้นจะช้ากว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับที่เกิดปฏิกิริยาการรวมตัวของอนุมูลอิสระของถ่านหินเองกลายเป็นโค้ก การเพิ่มอุณหภูมิมีผลทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะมากขึ้นด้วย (การแตกตัวด้วยความร้อนของพันธะที่อ่อนแอ) พันธะที่ถูกทำให้แตกออกที่ดำเนินอยู่นี้จะลดความหนืดของระบบนั้นก็คือขนาดโมเลกุลเฉลี่ยก็ลดลงด้วย แต่ก็เป็นการเพิ่มอัตราการให้ไฮโดรเจนด้วยอาจส่งผลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้นตาม

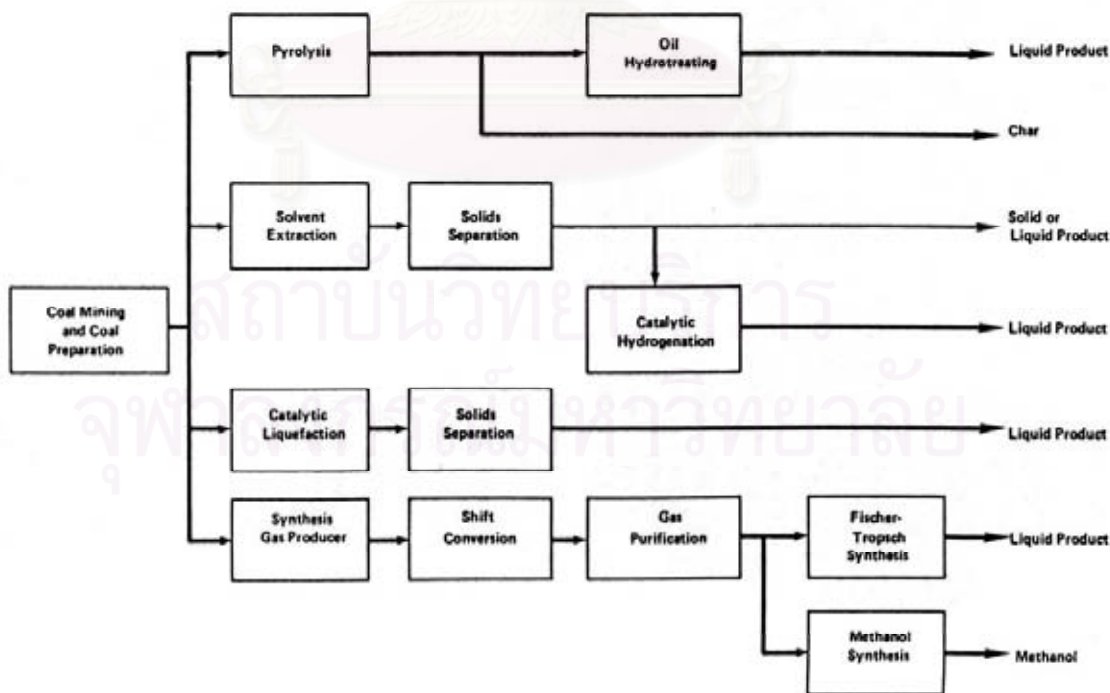


รูปที่ 2.4 แสดงการให้ไฮโดรเจน ของ Tetrahydronaphthelene (Tetralin) (Whitehurst, 1980)



รูปที่ 2.5 เส้นทางการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน (Speight, 1994)

สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินสามารถแบ่งออกเป็น 2 เส้นทาง คือ การสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินโดยตรง และการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินโดยทางอ้อม ซึ่งการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินโดยตรงนั้นจะนำถ่านหินมาผ่านกระบวนการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวโดยตรง ในขณะที่การสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินโดยทางอ้อมนั้นจะนำถ่านหินมาผ่านกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์แล้วนำแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้ผ่านกระบวนการต่าง ๆ เช่น การสังเคราะห์เมทานอล (Methanol Synthesis) หรือ ฟิชเชอร์-ทรอปส์ (Fischer-Tropsch) เพื่อผลิตเป็นของเหลวต่อไป



รูปที่ 2.6 กระบวนการสำหรับการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน (Speight, 1994)

ถ้าแบ่งในแง่ของกระบวนการนั้น การแปรรูปถ่านหินสามารถแบ่งออกเป็น 4 กระบวนการใหญ่ ๆ ตามรูปที่ 2.6 ได้ดังนี้ คือ

1. ไพโรไลซิส (Pyrolysis)
2. การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction)
3. การทำให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Liquefaction)
4. การทำให้เป็นของเหลวโดยทางอ้อม (Indirect Liquefaction)

### กระบวนการไพโรไลซิส

คือการนำถ่านหินมาแยกสลายด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 400 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะสูญญากาศ (ปราศจากอากาศหรือแก๊สออกซิเจน) ทำให้ถ่านหินสามารถเปลี่ยนไปเป็น แก๊ส น้ำมันหนัก น้ำมันเบา และชาร์ ในกรณีที่กระบวนการนี้มีการใช้ไฮโดรเจนรวมอยู่ด้วยจะเรียกว่า ไฮโดรคาร์บอนไนเซชัน (Hydrocarbonization)

องค์ประกอบและปริมาณของผลิตภัณฑ์จะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลาย ๆ อย่าง ได้แก่ อัตราการให้ความร้อน ความดัน ศักดิ์ของถ่านหิน เวลาในการทำปฏิกิริยา ขนาดของอนุภาคถ่านหิน ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ ข้อเสียเปรียบของกระบวนการนี้คือจะให้ปริมาณของชาร์มากแต่ปริมาณของเชื้อเพลิงเหลวน้อย ในทางกลับกันไพโรไลซิสและไฮโดรคาร์บอนไนเซชันจะมีความยุ่งยากน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการเติมไฮโดรเจนในวัฏภาคที่เป็นของเหลว (liquid-phase hydrogenation process) ไพโรไลซิส มักจะใช้ความดันที่ต่ำกว่า 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (690 กิโลพาสคัล) โดยส่วนมากอยู่ในช่วง 5 และ 25 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (34-172 กิโลพาสคัล) แต่ไฮโดรคาร์บอนไนเซชันต้องใช้ความดันภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 300-1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ไพโรไลซิสและไฮโดรคาร์บอนไนเซชันสามารถจะดำเนินการที่อุณหภูมิสูงถึง 600 องศาเซลเซียส

### กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย

กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายจะนำถ่านหินมาผสมกับตัวทำละลายที่มีสมบัติให้ไฮโดรเจน อุณหภูมิสูงถึง 500 องศาเซลเซียส และความดัน 5000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (34.5 เมกะพาสคัล) กระบวนการนี้ปกติแล้วจะใช้ของเหลว (อาจจะได้มาจากถ่านหินที่แปรสภาพเป็นของเหลวแล้ว) เป็นตัวให้ไฮโดรเจน (hydrogen donor solvent) ซึ่งตัวทำละลายนี้สามารถให้ไฮโดรเจนแก่ถ่านหินที่ภายใต้ภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ถ่านหินมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นไปเป็นผลิตภัณฑ์เหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย โดยทั่วไปแล้วอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยามักจะไม่เกิน 510 องศาเซลเซียส การเติมไฮโดรเจนแก่ระบบอาจจะทำระหว่างกระบวนการ (ภายใต้ความดัน) หรือ

เริ่มต้นโดยกระบวนการ hydrogenation ของตัวทำละลายที่มีอยู่แล้วในระบบ ไฮโดรเจนสามารถถูกผลิตมาจากถ่านหินที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา หรือจากผลิตภัณฑ์แก๊สข้างเคียง

กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายสามารถจัดได้เป็น 3 รูปแบบคือ

1. การสกัดเมื่อไม่มีไฮโดรเจนแต่มีตัวทำละลายใช้แล้ว โดยตัวทำละลายใช้แล้วถูกเติมไฮโดรเจนก่อนนำกลับมาใช้ใหม่
2. การสกัดเมื่อมีไฮโดรเจนและตัวทำละลายใช้แล้ว โดยตัวทำละลายใช้แล้วไม่ถูกเติมไฮโดรเจนก่อนนำกลับมาใช้ใหม่
3. การสกัดเมื่อมีไฮโดรเจนและตัวทำละลายใช้แล้ว โดยตัวทำละลายใช้แล้วถูกเติมไฮโดรเจนก่อนนำกลับมาใช้ใหม่

### กระบวนการทำให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เป็นกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อเติมไฮโดรเจนให้กับถ่านหิน โดยทั่วไปแล้วกระบวนการนี้มักจะใช้ตัวกลางของเหลว (Liquid Medium) เพื่อเป็นตัวกระจายตัวเร่งปฏิกิริยา หรือบางทีอาจจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) หรือทำการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหินโดยตรง โดยตัวอย่างกระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยาได้แสดงในตารางที่ 2.2 สำหรับข้อดีในกระบวนการนี้คือไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจน แต่จะต้องมีไฮโดรเจนเพียงพอจากแหล่งอื่น เช่น แก๊สไฮโดรเจน สำหรับข้อเสียโดยปกติจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้สูญเสียความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจาก mineral matter ในถ่านหิน และการเกิดโค้กขึ้นระหว่างเกิดปฏิกิริยา

สมการทั่วไปสำหรับกระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ



นอกจากผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้รวดเร็วขึ้น อันจะช่วยลดภาระค่าใช้จ่ายจากการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินแล้วก็ตาม แต่จากข้อจำกัดของกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวที่จำเป็นต้องกระทำภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนและต้องอยู่ในภาวะที่ความดันสูง การใช้แก๊สไฮโดรเจนปริมาณมาก ๆ จะส่งผลต่อค่าใช้จ่ายในการผลิตของเหลว จึงได้มีงานวิจัยที่ศึกษาถึงการนำสารประกอบที่สามารถให้ไฮโดรเจนแก่กระบวนการสังเคราะห์ของเหลว เช่น การเติมตัวทำละลายจำพวก H-donor Solvent การใช้พลาสติกที่เป็นพอลิเมอร์ของไฮโดรคาร์บอน มาร่วมในปฏิกิริยาอันจะสามารถช่วยลดการใช้แก๊สไฮโดรเจนได้ หนทางหนึ่งที่มี

การนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ การนำขยะพลาสติกซึ่งเป็นขยะที่มีปริมาณเพิ่มขึ้นในอัตราที่สูงมากในแต่ละวัน และเป็นวัสดุที่ไม่มีคุณค่ากลับมาใช้ประโยชน์ในการเป็นแหล่งให้ไฮโดรเจนแก่กระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาถึงปฏิกิริยาระหว่างพลาสติกและถ่านหินพบว่า พลาสติกมีองค์ประกอบที่เป็นไฮโดรเจนจำนวนมากเมื่อเทียบกับองค์ประกอบของถ่านหิน ซึ่งสามารถเป็นแหล่งให้ไฮโดรเจนแก่กระบวนการแปรรูปเป็นของเหลวของถ่านหินได้เป็นอย่างดี โดยเมื่อพลาสติกได้รับความร้อนจะเกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ (Free Radical) กับ ไฮโดรเจน และบางส่วนของอนุมูลพลาสติกทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระของถ่านหินให้เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวได้และสามารถนำมากลั่นใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวได้

ตารางที่ 2.2 กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Braunstein et al., 1977)

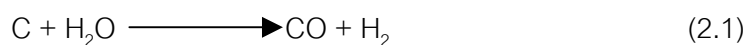
Process	Developer	Reactor	Catalyst	Temperature		Pressure (psi)
				°C	°F	
<b>(a) Catalytic Liquefaction Processes</b>						
H-coal	Hydrocarbon Research Inc.	Ebullated bed	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	840	2250-3000
Synthoil	ERDA	Fixed bed	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	840	2000-4000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

### กระบวนการผลิตของเหลวโดยทางอ้อม

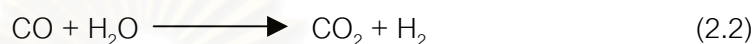
กระบวนการนี้จะดำเนินการเป็นแบบ 2 ขั้นตอน (Two-stage Conversion Operation) โดยในขั้นตอนแรกจะผลิตแก๊สผสมซึ่งได้มาจากการแตกสลายตัวถ่านหินด้วยปฏิกิริยา Steam Reforming และ/หรือ Partial Oxidation ได้แก๊สที่สำคัญคือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (Syngas; Synthesis Gas) ซึ่งแก๊สเหล่านี้จะถูกทำให้บริสุทธิ์ก่อนโดยทำการขจัดเอากำมะถัน ไนโตรเจน และอนุภาคเล็ก ๆ ออกไป หลังจากนั้นขั้นที่สองจึงทำการเปลี่ยนแก๊สเหล่านี้ไปเป็นของเหลวจำพวกไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และอาจจะนำมาผลิตเป็นของเหลวอื่น ๆ เช่นแอมโมเนีย และเมทานอล

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

ถ่านหินจะถูกเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สนั้นจะใช้อุณหภูมิที่มากถึง 800 องศาเซลเซียส และความดันปานกลางดังสมการที่ 2.1



แก๊สไฮโดรเจนจะถูกผลิตเพิ่มเพื่อใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ของเหลว โดยผ่านปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas Shift) ดังสมการที่ 2.2



หลังจากนั้นแก๊สผสมต่าง ๆ จะถูกทำให้บริสุทธิ์ เช่น แก๊สที่มีสมบัติเป็นกรด และอื่น ๆ จึงสามารถเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ ได้ ดังสมการที่ 2.3



ปฏิกิริยาเหล่านี้จะส่งผลให้เกิดสารประกอบจำพวกอะลิฟาติกที่มีจุดเดือดต่ำจนถึงจุดเดือดปานกลาง โดยในทางการค้าแล้วกระบวนการนี้จะใช้ผลิตสารจำพวกโอเลฟิน (Olefin) และสารที่มีออกซิเจนอยู่ในโมเลกุล (Oxygenated Material) ด้วย

ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ ประสิทธิภาพของกระบวนการสองขั้นตอน (การแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวโดยทางอ้อม) จะน้อยกว่ากระบวนการขั้นตอนเดียว (การแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวโดยตรง) แต่ก็มีข้อดีคือ

1. ขั้นตอนการแปรรูปเป็นแก๊ส (Gasification) สามารถทนต่อสิ่งเจือปน (เช่น Mineral Matter) ต่าง ๆ ที่มีอยู่ในถ่านหินได้ดี
2. ขั้นตอนการแปรรูปเป็นของเหลวสามารถควบคุมได้ง่ายกว่า
3. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีการเจือปนน้อย
4. วิธีการนี้สามารถนำมาดัดแปลงใช้กับแก๊สใต้พื้นดินของถ่านหินเพื่อแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงเหลว ซึ่งผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะมากกว่าปริมาณถ่านหินที่ป้อนให้กับระบบ

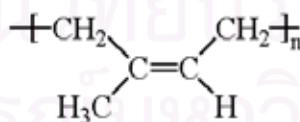
## 2.3 ยางรถยนต์ (บุญรักษ์, 2547)

นับตั้งแต่มีการค้นพบวิธีการปรับปรุงคุณภาพของยางธรรมชาติ โดยการเติมกำมะถันซึ่งจะทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ที่มีอยู่ในโมเลกุลของยาง ทำให้เกิดโครงสร้างเป็นเครือข่ายสามมิติ เรียกว่ากระบวนการนี้ว่า “Valcanization” ซึ่งจะทำให้สมบัติทั้งทางด้านกายภาพและเคมีของยางเปลี่ยนแปลงไป การผลิตยางรถยนต์ได้มีวิวัฒนาการเรื่อยมา มีการใช้สารเคมีและสารพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ไปผสมกับยางธรรมชาติ เพื่อปรับปรุงคุณภาพของยางให้ได้มาซึ่งสมบัติที่ต้องการคือ ความทนทาน ความยืดหยุ่น เป็นต้น แต่สมบัติที่ถูกปรับปรุงให้ดีขึ้นนี้ ทำให้การทำลายยางรถยนต์ที่หมดอายุการใช้งานแล้วเป็นไปได้ยาก การกำจัดทิ้งด้วยการทิ้งหรือเผาในที่โล่งก็ก่อให้เกิดปัญหาต่างๆ อย่างมากมาย เช่น ปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อม ปัญหาแหล่งเพาะโรคที่มีเยุงเป็นพาหะ หรือปัญหาความเสี่ยงต่อการเกิดเพลิงไหม้ เป็นต้น ในสหรัฐอเมริกาใช้ยางรถยนต์ที่ใช้แล้วประมาณ 250 ล้านเส้นต่อปี แต่มีการนำเอายางที่เสียนี้ไปแปรสภาพให้ใช้ประโยชน์ได้ประมาณ 25 ล้านเส้น สำหรับในประเทศไทยมีการทิ้งยางที่ใช้แล้วประมาณ 50 ล้านเส้นต่อปี ด้วยปัญหาที่กล่าวมาข้างต้น จึงควรหาวิธีการนำยางที่ใช้แล้วเหล่านี้ไปทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่ใช้งานได้ต่อไป

ยางรถยนต์ประกอบด้วยองค์ประกอบต่างๆ หลายชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR) ยางสังเคราะห์ชนิดต่างๆ เช่น ยางสไตรีน-บิวตะไดอีน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR) ยางบิวตะไดอีน (Butadiene Rubber, BR) คาร์บอนแบล็ก (Carbon Black) สารวัลคาไนซ์ (Vulcanizing Agents) และสารเติมแต่งอื่นๆ (Additive Others)

### ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR)

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีว่า ซิส-1, 4-พอลิไอโซพรีน (Polyisoprene,  $C_5H_8$ ) ซึ่งได้จากหน่วยของ ไอโซพรีนต่อกันแบบหัวต่อหาง (Head to Tail) ลักษณะของ Cis-Configuration เป็นดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

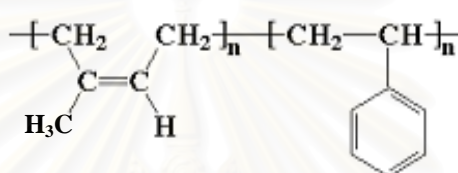
ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลสูงเนื่องจากเมื่อถูกยืดออก โมเลกุลจะเรียงตัวเป็นระเบียบมีความต้านทานแรงดึงสูง สมบัติการคืนตัวและการกระดอน (Resilience) สูงกว่ายางสังเคราะห์อื่นๆ การใช้สารเสริมแรง (Reinforcing Filler) เช่น คาร์บอนแบล็ก (Carbon Black) สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้ดีขึ้น ยางธรรมชาติมีจุดอ่อนตัว (Softening Point) ประมาณ 120



องศาเซลเซียส มีความทนทานน้ำ กรดเจือจาง ต่าง และเกลือได้ดี แต่กับ โอโซน แสงแดด และแสงอัลตราไวโอเล็ต ทำให้ยางธรรมชาติเกิดการแตกหักหรือเสื่อมสภาพได้ นอกจากนี้ความทนทานน้ำมันของยางธรรมชาติมีค่าต่ำมาก

### ยางสไตรีน-บิวตะไดอิน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR)

ยางสไตรีน-บิวตะไดอิน เป็นยางสังเคราะห์ที่มีความสำคัญ และถูกนำไปใช้งานมากกว่ายางสังเคราะห์ชนิดอื่นเพราะสามารถใช้งานได้กว้างขวาง โดยเฉพาะในการทำยางรถยนต์ ยางสไตรีน-บิวตะไดอิน เป็นโคพอลิเมอร์ ของสไตรีนและบิวตะไดอิน (สไตรีนปริมาณ 23- 40 %) โครงสร้างโมเลกุลของยางชนิดนี้แสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างโมเลกุลของยางสไตรีน-บิวตะไดอิน

โดยโมโนเมอร์ทั้งสองอยู่คละกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้มีลักษณะคล้ายยาง (Rubberlike) และจากความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างจึงไม่สามารถเกิดผลึกได้เมื่อนำไปดึงให้ยืดออก (Non-Strain Crystallization) ดังนั้นความทนแรงดึงของยางสไตรีน-บิวตะไดอิน จึงไม่สูงมากนัก จำเป็นต้องใส่สารเสริมแรง เช่น คาร์บอนแบล็ก หรือซิลิกาเข้าไปเพื่อเพิ่มความทนแรงดึง การผสมยางสไตรีน-บิวตะไดอิน กับสารเคมีต่างๆไม่จำเป็นต้องทำซ้ำหลายครั้งเพราะสามารถขึ้นรูปด้วยการอัดรีดได้ดีกว่ายางธรรมชาติ และมีแนวโน้มที่จะเกิดการบ่มก่อนกำหนด (Scorch) ในระหว่างกระบวนการผลิตน้อยกว่ายางธรรมชาติ ในการใช้งานอาจผสมยางสไตรีน-บิวตะไดอิน กับยางอื่นๆ เช่น ยางธรรมชาติ ยางบิวตะไดอิน ทำยางรถยนต์ส่วนแก้มยางและดอกยาง

### ยางบิวตะไดอิน(Butadiene Rubber, BR)

การค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอินทรีย์ (Organometallic Catalyst) สำหรับพอลิเมอร์ไรซ์บิวตะไดอินในตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงมากมายในอุตสาหกรรม เพราะสามารถพอลิเมอร์ไรซ์บิวตะไดอินแบบสารละลาย (Solution Polymerization) ได้ และพอลิบิวตะไดอินที่ผลิตได้ถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวางทั้งในการทำสารประกอบยางรถยนต์ และไม่ใช้สารประกอบยางรถยนต์ โดยเฉพาะใช้ผสมกับยางธรรมชาติและยางสไตรีน-บิวตะไดอิน

ยางบิวตะไดอิน ประกอบด้วยหน่วยของบิวตะไดอินรวมตัวกันที่ตำแหน่ง 1, 4 (ส่วนใหญ่เป็น *cis*-1, 4 แต่อาจมี *trans*- 1, 4 ได้บ้าง) และที่ตำแหน่ง 1, 2 ดังรูปที่ 2.9

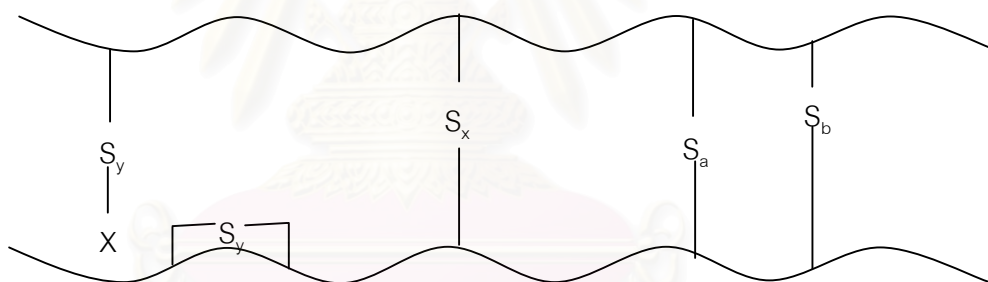


### สารวัลคาไนซ์ (Vulcanizing Agents)

การวัลคาไนซ์ยางทำให้ยางอยู่ในสภาพที่คงตัว และสามารถรักษารูปทรงไว้ได้ทั้งในลักษณะยืดหยุ่น หรือแข็งกระด้าง โดยการใส่สารวัลคาไนซ์ทำให้เกิดการเชื่อมขวางโมเลกุล ณ ตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา สารวัลคาไนซ์ที่สำคัญของยางธรรมชาติได้แก่ กำมะถัน ส่วนยางสังเคราะห์อื่น ๆ อาจใช้สารวัลคาไนซ์แตกต่างกันตามชนิดของยาง การวัลคาไนซ์ยางทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสำคัญ 4 ประการคือ

1. ยางเปลี่ยนโครงสร้างจากแบบเชิงเส้นเป็นแบบร่างแห โดยทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลและยางจะเปลี่ยนจากสภาพพลาสติกเป็นสภาพพลาสติกที่มีความแข็งแรงมากขึ้น
2. ทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์หลายชนิด
3. ทำให้สมบัติเชิงกลเช่น ความทนแรงดึง ความต้านทานการขีดถู และความต้านทานการฉีกขาดเพิ่มขึ้น
4. ทำให้ยางมีความต้านทานความร้อน และแสงเพิ่มขึ้น สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้น

การเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยพันธะเคมีระหว่าง C และ S เกิดได้หลายรูปแบบดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 การเชื่อมขวางโมเลกุลของยางด้วยกำมะถัน

กระบวนการวัลคาไนซ์ชั้นที่ใช้กำมะถันและความร้อนเท่านั้นจะเกิดปฏิกิริยาช้ามากต้องใช้เวลาหลายชั่วโมง และต้องใช้กำมะถันปริมาณมากเกินพอ ซึ่งส่วนใหญ่กำมะถันจะมากเกินพอตัวเองเป็นสายยาว (ทำให้ x, y, a และ b มีมากเกินไป) หรือออกมาอยู่ในรูปกำมะถันเสรีอยู่ในเนื้อยาง เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหานี้จึงต้องใช้ สารเร่งวัลคาไนซ์ (Accelerator) ร่วมกับสารวัลคาไนซ์เพื่อลดเวลาที่ใช้ในการวัลคาไนซ์โดยการทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ลง ทำให้ลดการซีบของกำมะถันขึ้นมาบนผิวของยาง นอกจากนี้มีการเติม สารกระตุ้นวัลคาไนซ์ (Activator) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของสารเร่งวัลคาไนซ์

การเชื่อมขวางทำให้โมเลกุลของยางมีขนาดใหญ่ขึ้นดังนั้นการหลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อนหรือการแข็งตัวเมื่อได้รับความเย็นจึงเกิดได้ยาก รวมทั้งการละลายในตัวทำละลายก็เป็นไปได้

ยากมีแต่ก็เป็นเพียงการบวมตัวของยางเท่านั้น การเชื่อมขวางที่เพิ่มขึ้นทำให้สมบัติ เช่น ความทนแรงดึง ความแข็ง มอดูลัส การยืดจนขาด และการกระดอนของยางเปลี่ยนไป

### สารเติมแต่งอื่นๆ(Additive Others)

น้ำมัน (Oil) เป็นน้ำมันที่ได้จากปิโตรเลียมช่วยลดต้นทุนการผลิตและช่วยผสมสารเติมแต่งอื่นๆให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกับยาง

พลาสติไซเซอร์หรือสารทำให้นิ่ม (Plasticizers or Softeners) เป็นสารที่ใส่เข้าไปในยางเพื่อช่วยในด้านการผสมเพิ่มความยืดหยุ่น และช่วยให้ยางติดกันได้ง่ายไม่ร่วน

สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (Ageing Resistor) เช่น สารแอนติออกซิแดนต์ สารแอนติโอซิแนนต์ และสารอื่นๆที่ช่วยป้องกันยางจากการเสื่อมสภาพในขณะที่ใช้งานหรือตั้งทิ้งไว้ โดยมีออกซิเจน โอโซน แสง ความร้อน เร่งให้ยางเสื่อมสภาพเร็วขึ้น

เส้นใย และ เหล็ก (Fiber and Steel) มีส่วนช่วยเสริมแรงให้กับยางรถยนต์

โดยสารเคมีต่างๆถูกผสมกันในเครื่องบดยางเมื่อสารเข้ากันดีแล้วนำไปรีดเป็นแผ่นและนำเอาแผ่นยางนี้ไปปะเคลือบกับโครงสร้างให้เป็นรูปของที่จะนำไปใส่ในแม่พิมพ์ นำไปอบให้ยางเกิดกระบวนการวัลคาไนเซชันได้เป็นเส้นยาง

## 2.4 การใช้ประโยชน์จากยางรถยนต์ใช้แล้ว (ศิริรัตน์, 2548)

1. การนำกลับมาใช้ใหม่ (Reusing) เป็นการนำยางรถยนต์มาแปรสภาพเป็นของใช้ต่างๆ เช่น แก้ว อี กระดาษต้นไม้ ถังขยะ เป็นมาตรการหนึ่งในการนำยางกลับมาใช้ใหม่ แต่ของใช้เหล่านี้ก็กลับกลายเป็นขยะในที่สุด

2. การหล่อดอกยางใหม่ (Retreading) เป็นการนำยางรถยนต์ที่ใช้งานเป็นระยะทางไม่เกินกว่า 20,000 – 40,000 ไมล์ มาหล่อดอกยางใหม่โดยส่วนนอกสุดที่หุ้มยางรถยนต์ต้องอยู่ในสภาพดี

3. ดาวไซคลิง (Downcycling) เป็นการนำยางรถยนต์มาลดขนาดและใช้เป็นสารเติมแต่ง เช่น ผสมในยางมะตอย หรือการผลิตยางใหม่

4. ยางรีเคลม (Reclaimed Rubber) เป็นการทำให้เกิดดีวัลคาไนเซชัน(Devulcanization) มากที่สุดและทำให้เกิดการแตกสลายในสายโซ่โมเลกุล (Depolymerization) น้อยที่สุดเพื่อให้มีสมบัติเหมือนยางใหม่ทั่วไป ซึ่งวิธีการต่างๆในการแตกพันธะเชื่อมโยงของยางได้แก่ การปรับแต่งทางเคมี การแตกโมเลกุลด้วยความร้อน (Thermal Breakdown) การแตกโมเลกุลทางชีวภาพ (Biological Breakdown) ดีวัลคาไนเซชันเชิงกล (Mechanical Devulcanization) การใช้คลื่นอัลตราโซนิกและไมโครเวฟ (Ultrasonic and Microwave)

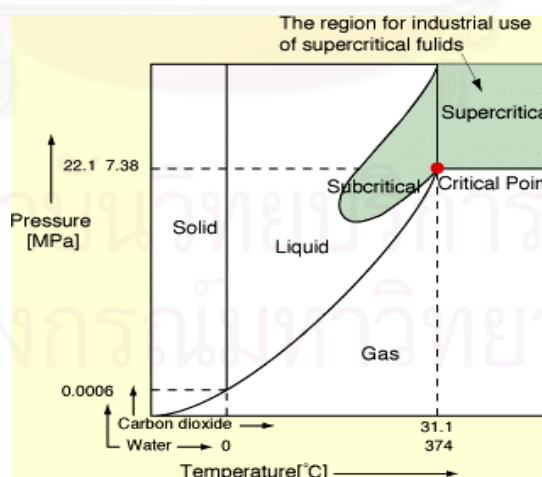
5. การเผาไหม้โดยตรง (Direct Combustion) ยางรถยนต์มีค่าพลังงานความร้อนสูงจึงถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตยางใหม่ อุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ และกระดาษ แต่การใช้ยางรถยนต์เป็นพลังงานโดยการเผาไหม้โดยตรง เป็นวิธีการที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก

6. ไพโรไลซิส (Pyrolysis) เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของยางรถยนต์ซึ่งมีไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนประกอบถึงประมาณ 60 % โดยน้ำหนัก ยางรถยนต์ถือได้ว่าเป็นแหล่งพลังงานแหล่งใหญ่แห่งหนึ่ง กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) ยางรถยนต์ที่ใช้แล้วเป็นการสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal Decomposition) ของยางในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนผลิตภัณฑ์ที่ได้แบ่งออกเป็น 3 ชนิดคือ ของแข็ง ของเหลว และ แก๊สสำหรับของเหลวที่ได้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ซึ่งสามารถนำไปกลั่นสำหรับใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้

7. การแปรรูปให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว (Liquefaction) ซึ่งมีสมบัติใกล้เคียงน้ำมันดิบซึ่งสามารถนำไปกลั่นได้

## 2.5 น้ำภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical water) (Buckingham, 1994; Akiya, 2002 และ Kritzer, 2004)

ภายใต้ภาวะปกติที่น้ำจะประกอบด้วย 3 สถานะ คือ ไอ ของเหลว และของแข็ง แต่ถ้าหากมีการให้ความร้อนและ/หรือเพิ่มความดันจนมีอุณหภูมิสูงเกินกว่า 374 องศาเซลเซียส และความดันมากกว่า 22.05 เมกะพาสคัล ดังรูปที่ 2.11 น้ำจะอยู่ในสถานะที่เป็นของไหลซึ่งไม่ใช่ของเหลวและแก๊ส แต่อยู่ในรูปของสารเนื้อเดียวที่มีลักษณะผสมของสถานะทั้งสองเรียกว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 2.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์

โดยที่ : Supercritical water:  $T > T_c$  (374 °C);  $P > P_c$  (22.05 เมกะพาสคัล)

Subcritical water:  $T < T_c$ ;  $P > P_c$  (P อาจสูงกว่า  $P_c$ )

Steam:  $T < T_c$  (T อาจสูงกว่า  $T_c$ );  $P < P_c$  (Kritzer, 2004)

น้ำภาวะเหนือวิกฤต (อุณหภูมิมากกว่า 374 องศาเซลเซียส และ ความดันมากกว่า 22.05 เมกะพาสคัล) เป็นตัวกลางที่น่าสนใจสำหรับเคมีอินทรีย์ มีงานวิจัยมากมายที่แสดงการประยุกต์ของน้ำภาวะเหนือวิกฤตในการใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์สารเคมี การสังเคราะห์วัสดุ การกำจัดขยะ การรีไซเคิลพลาสติก (Plastic recycle) การแปรรูปของถ่านหินให้เป็นของเหลว (Coal liquefaction) และการเปลี่ยนชีวมวล ตารางที่ 2.3 แสดงการนำน้ำภาวะเหนือวิกฤตมาใช้ในกระบวนการต่างๆ รวมทั้งสมบัติของน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่พบจากการทดลอง การนำน้ำภาวะเหนือวิกฤตมาใช้ในกระบวนการเหล่านี้เพื่อสร้างกระบวนการเคมีที่สะอาด ปลอดภัยและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

ตารางที่ 2.3 การประยุกต์ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤต (Kritzer, 2004)

Application	Properties exploited
Chemical reactions	High solvency for organics, tunable conc. of H <sup>+</sup> and OH <sup>-</sup>
Hydrothermal syntheses	Solubilities
Waste oxidation	High solvency for organics and oxygen
Radioactive waste reduction	High solvency for organics and oxygen; solubilities
Biomass conversion	High solvency for organics
Plastic degradation	High solubility of the monomers
Synthesis of nano-particles	Low solubility of salts

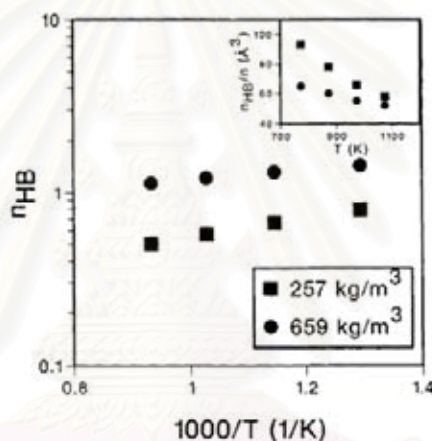
สมบัติของน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้นต่างจากน้ำที่อุณหภูมิห้อง ดังจะได้อธิบายในส่วนถัดไป น้ำภาวะเหนือวิกฤตมีค่าคงที่การนำไฟฟ้า (dielectric constant) ต่ำ มีปริมาณพันธะไฮโดรเจนน้อยและอ่อนแอ ทำให้มีสมบัติเป็นสารละลายไม่มีขั้ว สารประกอบอินทรีย์โมเลกุลเล็กสามารถละลายได้เพิ่มขึ้นในน้ำภาวะอุณหภูมิสูง (High-temperature water) และสามารถผสมกันได้กับน้ำภาวะเหนือวิกฤต ความสามารถในการละลายของแก๊สบางชนิดในน้ำภาวะปกติจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแต่มีจุดต่ำสุดและหลังจากนั้นความสามารถในการละลายของแก๊สจะเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น ออกซิเจนมีจุดต่ำสุดประมาณ 100 องศาเซลเซียส สมบัติเหล่านี้ของน้ำภาวะเหนือวิกฤตเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความดัน (หรือความหนาแน่น) ในช่วงภาวะก่อนและเหนือวิกฤต ดังนั้นน้ำภาวะเหนือวิกฤตจึงสามารถสนับสนุนทั้งปฏิกิริยาไอออนิก นอนไอออนิกแบบมีขั้ว (Polar non-ionic) และปฏิกิริยาอนุมูลอิสระ (Free-radical reaction)

การนำน้ำภาวะเหนือวิกฤตไปใช้เป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยาต้องการการผสมผสานกันทางเคมีและสิ่งแวดล้อมขณะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งน้ำไม่ใช่ตัวกลางที่เฉื่อยแต่มีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา น้ำโมเลกุลเดี่ยวสามารถมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาเหมือนสารตั้งต้นหรือตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาตลอดจนพฤติกรรมวัฏภาค (Phase behavior) การชนกันของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย (solute-solvent collisions) ขีดจำกัดในการแพร่ (Diffusion limitation) และ cage effects

### 2.5.1 สมบัติของน้ำภาวะเหนือวิกฤต

น้ำภาวะเหนือวิกฤตมีโครงสร้างต่างไปจากน้ำภาวะปกติ ความแตกต่างนี้ทำให้เกิดสมบัติเฉพาะของน้ำที่ภาวะนี้ การวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิและความดันสูงกว่าปกติทำได้โดยการทดลองและเทคนิคทางคอมพิวเตอร์ ดังต่อไปนี้

พันธะไฮโดรเจนเป็นแหล่งของสมบัติต่างๆของน้ำสถานะของเหลว โดยทั่วไปแล้วพันธะไฮโดรเจนในน้ำจะอ่อนแอลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่น ดังแสดงในรูปที่ 2.12 อย่างไรก็ตามอุณหภูมิและความหนาแน่นที่แม่นยำที่มีผลต่อพันธะไฮโดรเจนยังคงเป็นที่ถกเถียงกัน การทดลองต่างๆและแบบจำลองคอมพิวเตอร์แสดงให้เห็นการลดลงของจำนวนพันธะไฮโดรเจนแต่ไม่เท่ากับศูนย์แม้ว่าจะเป็นที่อุณหภูมิเหนือวิกฤต (สูงกว่า 800 เคลวิน) และที่ความหนาแน่นใกล้เคียงแก๊ส (ต่ำกว่า 0.1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)



รูปที่ 2.12 จำนวนพันธะไฮโดรเจนต่อโมเลกุลน้ำ (Akiya, 2002)

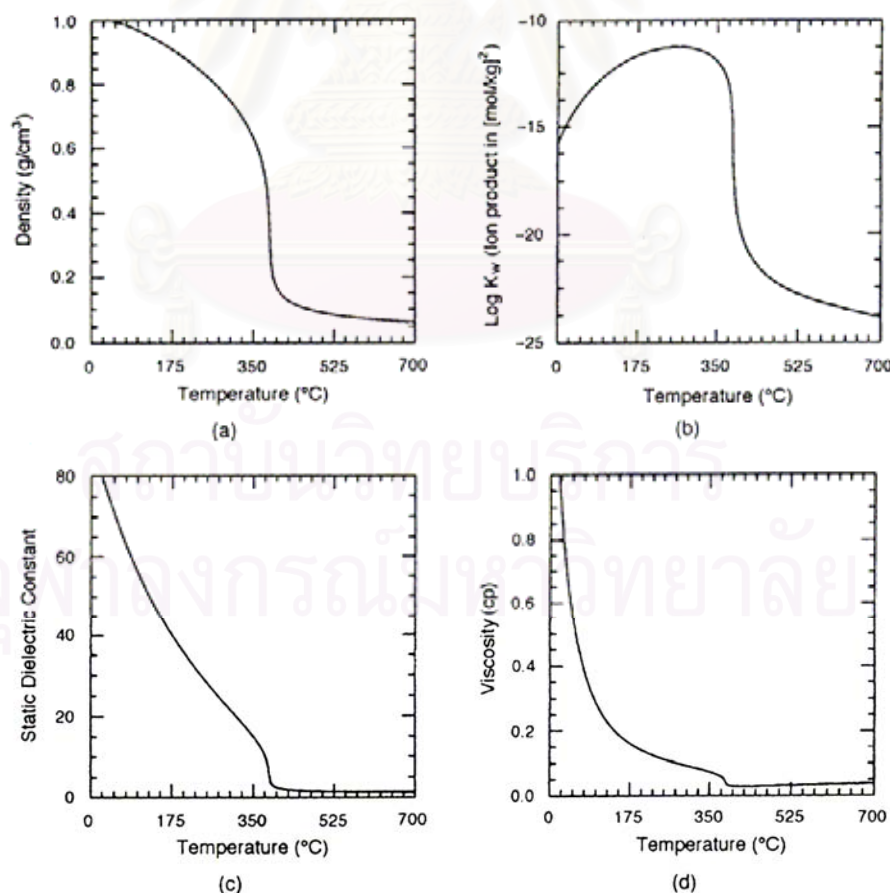
โครงร่างพันธะไฮโดรเจนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตอยู่ในรูปของกลุ่มโมเลกุลพันธะไฮโดรเจน (Cluster) ซึ่งต่างจากโครงร่างที่ไม่มีที่สิ้นสุดของพันธะไฮโดรเจนที่พบในน้ำที่อุณหภูมิต่ำ การแจกแจงขนาดของกลุ่มนั้นขึ้นอยู่กับภาวะ โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่นขนาดกลุ่มเฉลี่ยมีขนาดลดลง แบบจำลองโมเลกุลแสดงให้เห็นว่า แม้ว่าโมเลกุลของน้ำกลายเป็นกลุ่มวงแหวนห้าหรือน้อยกว่านั้นในภาวะเหนือวิกฤตที่ 773-1073 เคลวิน และ 0.12-0.66 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แต่ยังคงมีกลุ่มวงแหวนขนาดมากกว่า 20 อยู่ การทดลองนี้แสดงว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤตยังคงมีความเป็นของเหลวในระดับไมโครสโคปิก (Microscopic level)

การเปลี่ยนแปลงจำนวนของพันธะไฮโดรเจนเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่การนำไฟฟ้าของน้ำ (Dielectric constant) ดังแสดงในรูปที่ 2.13c Uematsu และ Franck (Uematsu and Franck, 1998) เสนอสมการที่สอดคล้องกับผลการทดลองที่วัดค่าคงที่การนำไฟฟ้า ( $\epsilon$ ) สำหรับน้ำซึ่งสัมพันธ์กับอุณหภูมิและความหนาแน่นดังนี้

$$\epsilon = 1 + \left(\frac{A_1}{T}\right)\rho + \left(\frac{A_2}{T} + A_3 + A_4T\right)\rho^2 + \left(\frac{A_5}{T} + A_6T + A_7T^2\right)\rho^3 + \left(\frac{A_8}{T^2} + \frac{A_9}{T} + A_{10}\right)\rho^4 \quad (2.1)$$

เมื่อ  $T$  คือ อุณหภูมิปกติ (Normalized temperature)  $\rho$  คือ ความหนาแน่นปกติ (Normalized density) และ  $A_i$  คือค่าคงที่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่น ค่าคงที่การนำไฟฟ้ามีค่าลดลง ยกตัวอย่างเช่นค่าคงที่การนำไฟฟ้าเป็น 21 ที่ 300 องศาเซลเซียสและ 0.75 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และ 4.1 ที่ 500 องศาเซลเซียสและ 0.30 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรเมื่อเทียบกับ 78 ที่น้ำภาวะปกติ ค่าคงที่การนำไฟฟ้าที่ต่ำทำให้น้ำภาวะเหนือวิกฤตประพฤติตัวคล้ายตัวทำละลายอินทรีย์มีขั้วมากกว่าน้ำภาวะปกติ ดังนั้นสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กสามารถละลายได้ดีในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

โครงสร้างที่เปลี่ยนไปของน้ำยังมีผลกระทบต่อสมบัติทางไดนามิกส์ของโมเลกุลของน้ำ การแตกของโครงร่างพันธะไฮโดรเจนทำให้ค่าความสามารถในการแพร่ของน้ำเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่น เมื่อความหนาแน่นเปลี่ยนจาก 1 ไปเป็น 0.1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ความสามารถในการแพร่จะเพิ่มขึ้น โดยที่ความสามารถในการแพร่ที่ความหนาแน่นต่ำ ( $\rho > \rho_c$ ) มีค่าใกล้เคียงกับแก๊ส



รูปที่ 2.13 สมบัติของน้ำบริสุทธิ์ที่ 250 บาร์ (Akiya, 2002)



รูปที่ 2.13b แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่การแตกตัว ( $K_w$ ) เป็นสมบัติที่สำคัญของน้ำที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิและความหนาแน่น Marshall และ Franck (Marshall and Franck, 1981) เสนอสมการความสัมพันธ์ของค่าคงที่การแตกตัวที่วัดได้กับอุณหภูมิและความหนาแน่น ดังสมการที่ 2.2

$$\log K_w = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} + \frac{D}{T^3} + \left( E + \frac{F}{T} + \frac{G}{T^2} \right) \log \rho \quad (2.2)$$

เมื่อ  $T$  คืออุณหภูมิหน่วยเคลวิน  $\rho$  คือความหนาแน่นหน่วยกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และ A-G คือค่าคงที่ ค่าคงที่การแตกตัวของน้ำที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิวิกฤตมีค่ามากกว่าน้ำภาวะปกติประมาณ 3 เท่า ดังนั้นน้ำภาวะอุณหภูมิสูงจึงมีความเข้มข้นของไอออน  $H^+$  และ  $OH^-$  มากกว่าน้ำที่อุณหภูมิต่ำ น้ำภาวะเหนือวิกฤตจึงเป็นตัวกลางที่ดีต่อปฏิกิริยาที่ใช้กรดและเบสในการเร่งปฏิกิริยา (acid- and base-catalyzed reaction) ในอีกทางหนึ่งค่าคงที่การแตกตัวของน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ความหนาแน่นใกล้เคียงแก๊ส ( $<0.1$  กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) มีค่าต่ำกว่าน้ำภาวะปกติถึง 10 เท่า ปฏิกิริยาอนุมูลอิสระจึงเป็นส่วนสำคัญที่ภาวะอุณหภูมิสูงและความหนาแน่นต่ำนี้ โดยมีงานวิจัยที่เสนอว่ากลไกไอออนิก (Ionic mechanism) เกิดได้ดีที่  $K_w > 10^{-14}$  และกลไกอนุมูลอิสระ (Free-radical mechanism) เกิดได้ดีที่  $K_w \ll 10^{-14}$

## 2.5.2 บทบาทของน้ำในทางเคมี

### 1. น้ำเป็นสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

น้ำโมเลกุลเดียวอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาโดยเป็นสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้

#### 1.1 น้ำในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และไฮเดรชัน (Hydration)

ไฮโดรไลซิสคือปฏิกิริยาเคมีที่พันธะแตกออกเนื่องจากน้ำหรือกรดหรือเบสที่ผลิตขึ้นจากปฏิกิริยาของน้ำกับเกลือ มีการใช้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบอินทรีย์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในหลายจุดประสงค์ ซึ่งหนึ่งในนั้นคือการกำจัดของเสียอินทรีย์ ในบางกรณีไฮโดรไลซิสเกิดเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (SCWO) ไฮโดรไลซิสของสารประกอบเชิงซ้อนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเพื่อนำแหล่งสารเคมีที่มีค่ากลับมาซึ่งนำไปสู่การรีไซเคิลขยะพลาสติก ไฮโดรไลซิสของชีวมวลทำให้ได้สารตั้งต้นอีกทางเลือกหนึ่ง

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนมักทนทานต่อการเกิดไฮโดรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สารประกอบที่สามารถเกิดไฮโดรไลซิสได้ต้องมีส่วนประกอบของคาร์บอนอิมิตัวที่ต่อกับ Heteroatom ที่เป็นหมู่ฟังก์ชัน ตารางที่ 2.4 เป็นผลสรุปของผลิตภัณฑ์ที่คาดไว้สำหรับไฮโดรไลซิสของอีเทอร์ (Ether) เอสเทอร์ (Ester) เอไมด์ (Amides) เอมีน (Amines) ไนโตรแอลเคน (Nitroalkanes) และ

แอลคิลเฮไลด์ (Alkyl halides) ไฮโดรไลซิสของไนไตรล์เป็นกระบวนการสองขั้นตอน เอไมด์เกิดขึ้นจากการเติมน้ำไปที่หมู่ cyano ในไนไตรล์ กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) เกิด decarboxylation และการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation) ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแต่ไม่เกิดไฮโดรไลซิสแม้ว่าบางทีจะระบุว่าเป็นไฮโดรไลซิสก็ตาม ซึ่งที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิกในน้ำภาวะเหนือวิกฤตคือ hydrothermolysis หรือ hydrous pyrolysis

ตารางที่ 2.4 ผลิตภัณฑ์ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นจากไฮโดรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (Akiya, 2002)

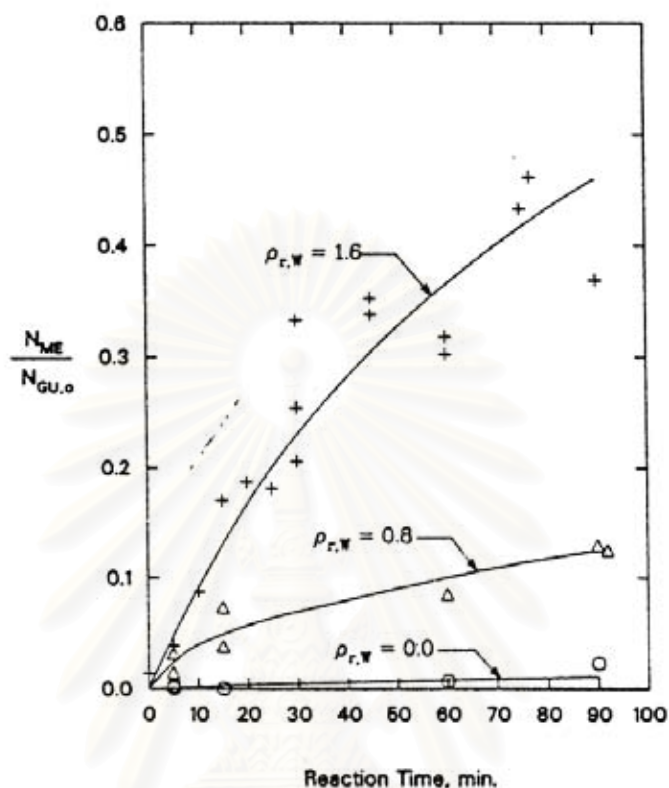
reactant	reaction
ethers	$ROR' + H_2O = ROH + R'OH$
esters	$RCOOR' + H_2O = RCOOH + R'OH$
amides	$RCONH_2 + H_2O = RCOOH + NH_3$
1° amines	$RNH_2 + H_2O = ROH + NH_3$
2° amines	$RNHR' + H_2O = ROH + R'NH_2$
3° amines	$RR'NR'' + 2H_2O = ROH + R'OH + R''NH_2$
1° nitroalkanes	$RCNO_2 + H_2O = RCHO + HNO_3$
2° nitroalkanes	$RCNO_2R' + H_2O = RCR'O + HNO_3$
alkyl halides	$RX + H_2O = ROH + HX$
1° gem-dihalides	$RCX_2H + H_2O = RCHO + 2HX$
2° gem-dihalides	$RCX_2R' + H_2O = RCR'O + 2HX$

<sup>a</sup> RCHO – aldehydes, RCR'O – ketones.

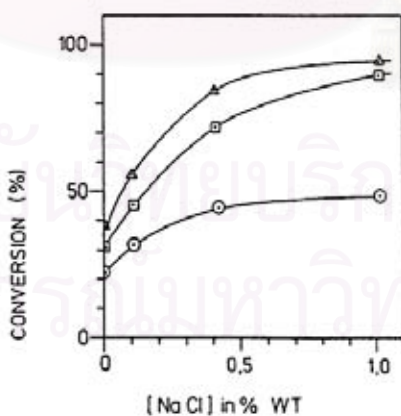
ความว่องไวของสารประกอบอินทรีย์บางชนิดในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเพิ่มขึ้นโดย autocatalysis จากผลิตภัณฑ์จากไฮโดรไลซิสที่ละลายน้ำได้ เช่น กรดคาร์บอกซิลิกเกิดขึ้นจากไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์ แอลดีไฮด์และเอมีน และ mineral acids (HX, HNO<sub>3</sub>) ซึ่งเกิดจากไฮโดรไลซิสของสารประกอบที่มีฮาโลเจนและไนโตรเจนสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดได้ (Acid catalyst) ในกรณีคล้ายกันแอมโมเนียเกิดจากไฮโดรไลซิสของเอมีน เอไมด์และไนไตรล์สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเบสได้ (Base catalyst)

สำหรับการสลายตัวของสารตั้งต้นที่มี heteroatom ที่ไม่เสถียรต่อความร้อนซึ่งเกิดไพโรไลซิสในขณะที่มีน้ำในระบบ ทั้งไฮโดรไลซิสและไพโรไลซิสจะเกิดขึ้นในน้ำภาวะเหนือวิกฤต การแข่งขันของทั้งสองปฏิกิริยาเป็นผลให้เกิดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ต่างจากการไพโรไลซิส ค่าการเลือก (selectivity) ที่ไปทางไฮโดรไลซิสเปลี่ยนไปตามภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.14 และ 2.15 การเพิ่มความหนาแน่นของน้ำสนับสนุนให้เกิดการไฮโดรไลซิสในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิสนับสนุนการเกิดการไพโรไลซิส รูปที่ 2.14 แสดงผลได้ของเมทานอลจากการไฮโดรไลซิสของ guaiacol ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ความหนาแน่นของน้ำมากทำให้ได้ผลได้ของเมทานอล (ผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิส) มากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้การเพิ่มความเข้มข้นของเกลือยังเร่งให้เกิดไฮโดรไลซิสโดยที่ของผสมยังคงเป็นเฟสเดียวกัน (Homogeneous) ดังตัวอย่างที่แสดงในรูป

ที่ 2.15 อุณหภูมิ ความหนาแน่นน้ำ และความเข้มข้นของเกลือมีผลต่อจลนพลศาสตร์ของไฮโดรไลซิสโดยการปรับปรุงความสามารถของน้ำภาวะเหนือวิกฤตในการละลายสารมีขั้วและไอออนิก



รูปที่ 2.14 ผลของความหนาแน่นของน้ำต่อการเปลี่ยนของผลได้ของเมทานอลจากการไพโรไลซิสของ guaiacol ที่ 383 องศาเซลเซียส (Akiya, 2002)



รูปที่ 2.15 ค่าการเปลี่ยนของ methoxynaphthalene ใน NaCl และน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ 0.25 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (วงกลม) 0.35 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (สี่เหลี่ยม) และ 0.45 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (สามเหลี่ยม) (Akiya, 2002)

### 1.2 น้ำเป็นแหล่งไฮโดรเจน

ข้อมูลจากการทดลองเสนอว่าน้ำสามารถให้ไฮโดรเจนอะตอมซึ่งมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต พิจารณาจากสเปกตร้าของผลิตภัณฑ์สำหรับการไพโรไลซิสของ isoquinoline และ quinoline ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตซึ่ง Ogunsola (Ogunsola, 2000) คาดว่าน้ำจะเกิดจากไฮโดรเจนที่มาจากน้ำ ข้อมูลการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจน-ดีวเทอเรียมยังพิสูจน์ให้เห็นการให้ไฮโดรเจนโดยน้ำ ดีวเทอเรียมสามารถรวมเข้ากับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของไฮโดรคาร์บอนในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

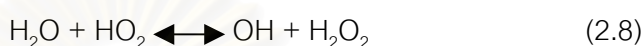
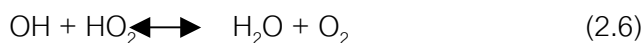
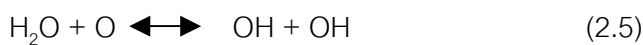
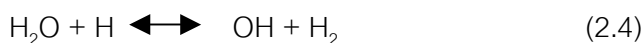
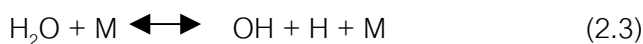
จากความสามารถในการให้ไฮโดรเจน น้ำจึงมีอิทธิพลต่อการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส ไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นมีส่วนร่วมในขั้นตอนท้ายของปฏิกิริยาถูกใช้ ดังนั้นจึงสามารถเลื่อนค่าการเลือก ของไพโรไลซิสออกไปจากการรวมกันของโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ซึ่งสามารถเกิดขึ้นปริมาณมากจากการไพโรไลซิสของไฮโดรคาร์บอนและพอลิเมอร์ได้ น้ำป้องกันการทำให้เกิดชาร์และ polycondensate ในระหว่างการไพโรไลซิสของ quaiacol di-*n*-butylphthalate 1-nitrobutane และ polyethylene

Moriya และ Enomoto (1999) กล่าวว่า การสลายตัวของพอลิเอทิลีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตทำให้ได้แอลกอฮอล์และคีโตนแต่มีปริมาณชาร์น้อยมากเมื่อเทียบกับการไพโรไลซิส จึงเสนอว่าไฮโดรเจนเกิดขึ้นในระหว่างที่แอลกอฮอล์ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรคาร์บอนและน้ำเปลี่ยนแปลงไปเป็นคีโตน

เมื่อมีคาร์บอนมอนอกไซด์ น้ำทำให้เกิดไฮโดรเจนได้โดยผ่านปฏิกิริยา water-gas shift ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงของการรีฟอร์มด้วยไอน้ำ (Steam reforming) หรือการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต มีงานวิจัยเกี่ยวกับการเติมไฮโดรเจนของไดเบนโซไทโอเฟน (Dibenzothiophene) และน้ำมันหนักในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (Adschiri et al., 1998) พบว่าสามารถให้ไฮโดรเจนได้จากการออกซิไดซ์บางส่วนของสารประกอบอินทรีย์เพื่อผลิตคาร์บอนมอนอกไซด์เนื่องจากปฏิกิริยา water-gas shift โดยสารมัธยันตร์ (intermediate) ที่เกิดจากปฏิกิริยา water-gas shift ไม่ใช่ไฮโดรเจนในรูปแบบโมเลกุลไฮโดรเจนแต่เป็นสารตั้งต้นในการให้ไฮโดรเจนได้ (Actual hydrogenation agent)

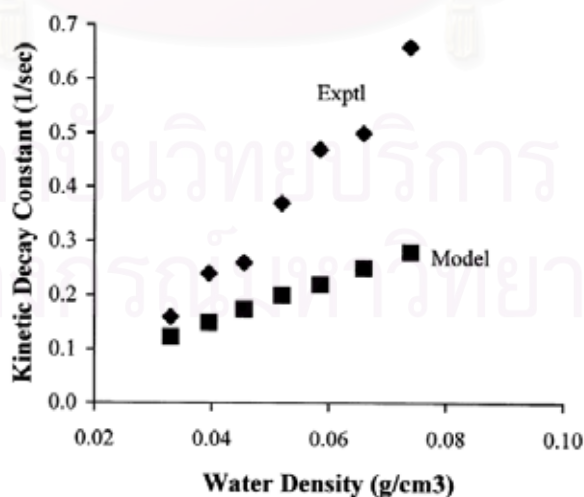
### 1.3 น้ำในปฏิกิริยาอนุมูลอิสระ

น้ำมีส่วนร่วมในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาขั้นต้นหลายขั้นตอนที่เกิดขึ้นระหว่าง SCWO กลไกการเกิดปฏิกิริยาใน SCWO คืออนุมูลอิสระ และคล้ายกับการออกซิไดซ์ของเฟสแก๊สที่อุณหภูมิเดียวกัน ปฏิกิริยาที่น้ำมีส่วนร่วมมักเกี่ยวกับการรวมตัวหรือการกำจัดสารมัธยันตร์ อนุมูลอิสระที่มีความว่องไวสูง ดังนั้นขั้นตอนเหล่านี้จึงมีผลสำคัญต่อจลนพลศาสตร์โดยรวม



เมื่อ M ในปฏิกิริยา คือตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน (collision partner) ซึ่งเป็นน้ำอีกโมเลกุลหนึ่งของปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ปฏิกิริยาดังที่แสดงนี้มักนำไปใช้เป็นส่วนหนึ่งในการชี้แจงผลการทดลองจากการสังเกตผลของความหนาแน่นน้ำในอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ SCWO เนื่องจากอนุมูล Hydroxyl (OH) เป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีผลมากที่สุด ใน SCWO ดังนั้นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิด OH จึงมีผลมากที่สุด ในจลนพลศาสตร์โดยรวมของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (overall oxidation kinetics) จะเห็นว่าปฏิกิริยาสุดท้ายมีความสำคัญเนื่องจากทำให้เกิด  $\text{H}_2\text{O}_2$  ซึ่งจะแยกออก (Dissociate) เป็นอนุมูล OH สองโมเลกุล ( $\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{OH}$ ) ซึ่งเป็นการสร้าง OH สามโมเลกุลจาก  $\text{HO}_2$  ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีความว่องไวน้อยกว่า



รูปที่ 2.16 ผลของความดันที่มีต่อค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของการออกซิไดซ์ CO ในน้ำที่ 570 องศาเซลเซียส (Akiya, 2002)

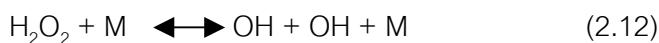
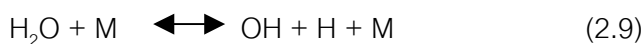
รูปที่ 2.16 แสดงค่าคงที่จลนพลศาสตร์ (Kinetic decay constant) ซึ่งคำนวณมาจากข้อมูลการทดลองและแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการออกซิไดซ์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ 570 องศาเซลเซียส ทั้งการทดลองและแบบจำลองแสดงให้เห็นว่าอัตราเร็วเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของน้ำเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นในแบบจำลองเนื่องมาจากบทบาทของน้ำในการเป็นสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์และตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน (collision partner) ในปฏิกิริยาขั้นต้น

## 2. บทบาทของน้ำในการเป็นสารตัวกลาง

ในกรณีนี้ ตัวทำละลายมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยา ปฏิกิริยาของโมเลกุลเดียว (Unimolecular reaction) ในสิ่งแวดล้อมที่เป็นแก๊สถูกกระตุ้นได้โดยตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน ซึ่งเป็นโมเลกุลล้อมรอบ และความถี่ในการชน (Collision frequency) สามารถมีอิทธิพลต่อจลนพลศาสตร์ ดังนั้นอัตราเร็วจึงขึ้นกับความเข้มข้นของ องค์ประกอบที่ 3 (third body) ซึ่งมีส่วนร่วมในการถ่ายโอนพลังงานจากการชน (energy-transfer collision) อย่างไรก็ตามในสิ่งแวดล้อมที่เป็นของเหลวจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยามักขึ้นกับกระบวนการแพร่ซึ่งควบคุมการชนกันของสารตั้งต้นและการแยกผลิตภัณฑ์ อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ควบคุมโดยการแพร่ (Diffusion-controlled reaction) ขึ้นกับความหนืดของตัวทำละลาย ทั้งกระบวนการชนและการแพร่มีบทบาทสำคัญในจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตซึ่งมีสภาพคล้ายแก๊สหรือของเหลวขึ้นกับอุณหภูมิและความดัน นอกจากนี้การละลายของของแข็งในน้ำภาวะเหนือวิกฤตทำให้เกิดความแตกต่างจากปฏิกิริยาทั่วไป พฤติกรรมการละลายไวต่ออุณหภูมิและความดัน

### 2.1 ผลของการถ่ายโอนพลังงาน

ใน SCWO น้ำมีส่วนร่วมเหมือนเป็นตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน ในขั้นตอนการถ่ายโอนพลังงานระหว่างโมเลกุล (Intermolecular energy-transfer steps) ซึ่งต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุลเดียว น้ำเป็นสารที่ทำให้เกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ดีแต่บทบาทนี้ไม่นับเป็นผลทั้งหมดของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของน้ำภาวะเหนือวิกฤตใน SCWO ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาขั้นต้นบางขั้นตอนซึ่งเกี่ยวกับ ตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน มีการสร้างหรือใช้สารมัธยันตร์ที่ว่องไว (เช่น  $\text{OH}$   $\text{HO}_2$  และ  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ที่ความหนาแน่นใกล้เคียงแก๊สการเพิ่มความหนาแน่นน้ำสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาจึงมีอิทธิพลต่อจลนพลศาสตร์การออกซิไดซ์โดยรวม ตัวอย่างของปฏิกิริยาพบได้ในแบบจำลองจลนพลศาสตร์เคมีของ SCWO



โดยที่ M คือตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน

## 2.2 ผลของการแพร่และ solvent cage

ตัวทำละลายสามารถเป็นตัวขวางกั้นทางฟิสิกส์ (physical barrier) ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเคมีช้าลง ปฏิกิริยาแบบสมบูรณที่เกิดขึ้นในตัวทำละลายเกี่ยวข้องกับ 3 ขั้นตอนคือ

- 1) การแพร่ของโมเลกุลสารตั้งต้นเข้าไปในสารคู่ทำปฏิกิริยา
- 2) การเกิดปฏิกิริยาเคมี
- 3) การแพร่ออกมาของผลิตภัณฑ์

อัตราการแพร่ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายขึ้นกับความหนืดของตัวทำละลาย ถ้าการแพร่ของสารที่ว่องไว ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นไปช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้วน้ำภาวะเหนือวิกฤตจะทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยารวมช้าลง ถ้าปฏิกิริยาเป็นแบบควบคุมด้วยการแพร่อย่างรุนแรงผลกระทบอื่นๆ ของตัวทำละลายจะไม่มีผลต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

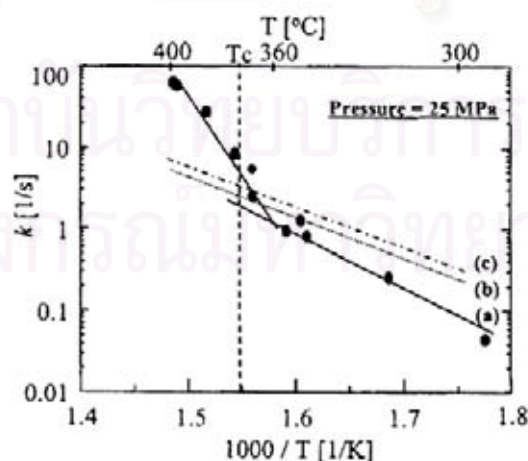
การแพร่ของตัวถูกละลายถูกขัดขวางโดยการรวมกันของ solvent cage ล้อมรอบโมเลกุลของตัวถูกละลาย มีการกล่าวถึง cage effects ในปฏิกิริยาของน้ำภาวะเหนือวิกฤตเพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงเส้นทางที่เกิดปฏิกิริยาเมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายหรือเพิ่มความหนาแน่นของน้ำ cage effects ขัดขวางปฏิกิริยาชนิดฟิชชัน (fission-type reaction) ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตโดยสารประกอบที่ถูกกระตุ้นจะถูกล้อมด้วยโมเลกุลของน้ำ (Moriya, 1999) เนื่องจากน้ำภาวะเหนือวิกฤตจะสูญเสียพันธะไฮโดรเจนบางส่วน โมเลกุลของน้ำและสารประกอบชนกันจนในที่สุดสารประกอบนั้นไม่มีความว่องไวอีกต่อไป ซึ่งเป็นสาเหตุของอัตราการแตกพันธะลดลง เมื่อมีน้ำในระบบเพิ่มขึ้นอัตราการชนจะเพิ่มมากขึ้นและทำให้อัตราการแตกพันธะลดลงยิ่งขึ้น cage ของตัวทำละลายยังสามารถลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการแยกโมเลกุลของสารตั้งต้นออกจากกัน (ทำให้ขั้นตอนที่ 1 ช้า) จึงสามารถป้องกันการเกิดปฏิกิริยาของตัวถูกละลาย (Solute-solute reaction) เช่น ซาร์ และการรวมตัวของ polycondensate แต่ทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลาย (Solute-solvent reaction) เช่น ไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยา water-gas shift cage effects

มีผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่เกิดทั้งไพโรไลซิสที่ควบคุมด้วยฟิชชัน (Fission-controlled pyrolysis) และไฮโดรไลซิสของโมเลกุลคู่ (Bimolecular hydrolysis) ไปพร้อมกัน ค่าคงที่อัตราการไพโรไลซิสลดลงเมื่อเพิ่มความหนาแน่นน้ำเนื่องจาก cage effects ในอีกทางหนึ่ง อัตราการไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นน้ำเนื่องจากเพิ่มความเข้มข้นของน้ำ

### 2.3 ผลของพฤติกรรมวัฏภาค

งานวิจัยที่ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางในการสลายสารเชิงซ้อน (หรือของแข็ง) สำหรับการบำบัดของเสียได้เน้นความสำคัญของพฤติกรรมวัฏภาคในจลนพลศาสตร์ของการสลาย สำหรับระบบวิวิธพันธุ์ การละลายบางส่วนหรือสมบูรณ์ของสารหรือผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายในน้ำภาวะเหนือวิกฤตต่างจากการสลายตัวโดยทั่วไป สันนิษฐานได้ว่าเนื่องมาจากน้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางที่เหมาะสมในการทำลายของแข็งให้เป็นโมเลกุลที่เล็กลงและสามารถละลายในน้ำได้เพิ่มมากขึ้น

การละลายของพอลิเมอร์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตง่ายต่อการทำให้เป็นมอนอเมอร์โดยการไฮโดรไลซิส ตัวอย่างเช่น Arrhenius plot ของค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first-order rate constant) สำหรับการสลายตัวของเซลลูโลสแสดงในรูปที่ 2.17 ช่วงใกล้ 350 องศาเซลเซียส นอกเหนือจากอุณหภูมินี้พบว่าค่าคงที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ > 350 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าไม่มีความต่อเนื่องในค่าคงที่ของสารประกอบอนุพันธ์ของเซลลูโลส (เซลลูไบโอส กลูโคส) ซึ่งละลายได้ในน้ำ จากกราฟจะเห็นว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเปลี่ยนพฤติกรรมวัฏภาคโดยที่เซลลูโลสสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำเหนือ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่มีข้อจำกัดของการถ่ายโอนมวล (mass-transfer limitations) และทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวมีอัตราสูง



รูปที่ 2.17 ค่าคงที่อัตราการสลายตัวของเซลลูโลสและอนุพันธ์ของเซลลูโลสในน้ำอุณหภูมิสูงและน้ำภาวะเหนือวิกฤต a) เซลลูโลส b) เซลลูไบโอส c) กลูโคส (Akiya, 2002)



พฤติกรรมกรรมการละลายของพอลิเมอร์เหล่านี้ขึ้นกับภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเช่น อัตราการให้ความร้อน อุณหภูมิสูงสุด อัตราส่วนพอลิเมอร์ / น้ำ และความดัน ยกตัวอย่างเช่น ถ้าอัตราการให้ความร้อนช้าจะมีผลต่อการถ่ายโอนความร้อนไปสู่พอลิเมอร์ ทำให้พอลิเมอร์สามารถละลายในน้ำได้ใกล้จุดหลอมเหลวของมัน อีกทางหนึ่งคือพอลิเมอร์ยังคงเป็นของแข็งในขณะที่ละลายและเกิดไฮโดรไลซิสที่ผิวรอยต่อของของแข็งและของไหล ที่ 272 องศาเซลเซียส ไนลอน 6,6 ละลายได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำที่ความดันต่ำกว่า 500 เมกะพาสคัล แต่ยังคงมีของแข็งเหลืออยู่เมื่อความดันสูงกว่านี้ เป็นที่น่าสนใจว่าอัตราการไฮโดรไลซิสของไนลอนในน้ำอุณหภูมิสูงเพิ่มขึ้นเมื่อสังเกตจากความดันภายใต้ภาวะนี้ นอกเหนือจากภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา สมบัติของพอลิเมอร์เช่น ขนาดและความมีรูพรุนมีผลต่อพฤติกรรมกรรมการละลายด้วย

พฤติกรรมวฏภาคของน้ำและพอลิเมอร์มีผลต่อการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์ของการไพโรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤต การไพโรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ของน้ำมันสูงและปริมาณโค้กและสารควบแน่นลดลงต่างจากการไพโรไลซิสตามปกติของพอลิเอทิลีนและพอลิสไตรีนอย่างเห็นได้ชัด การไพโรไลซิสตามปกติของพอลิเมอร์เหล่านี้เกิดขึ้นในเฟสหลอมเหลว (Molten phase) ของพอลิเมอร์ ในขณะที่น้ำภาวะเหนือวิกฤตทำให้เกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์โดยการละลายเฟสหลอมเหลวบางส่วน ผลจากการเจือจางเฟสพอลิเอทิลีนป้องกันการเกิดโค้กและย้ายค่าการเลือก ของไพโรไลซิสและเพิ่มการตัดให้เป็นโมเลกุลเดี่ยวที่ตำแหน่งเบตา (unimolecular  $\beta$  scission) ทำให้เพิ่มผลได้ของแอลฟาโอเลฟินส์ ( $\alpha$ -olefins) และผลิตภัณฑ์น้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งทำปฏิกิริยากับน้ำกลายเป็นสารประกอบที่มีออกซิเจน แนวโน้มนี้จะเพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มความหนาแน่นน้ำ

ตารางที่ 2.5 เป็นตารางสรุปบทบาทของน้ำอุณหภูมิสูงรวมทั้งน้ำภาวะเหนือวิกฤต ภาวะที่ใช้ในการทดลองที่ทำให้เกิดบทบาทต่างๆ และปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง

ตารางที่ 2.5 รวมผลของน้ำสำหรับปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (Akiya, 2002)

role of water	applicable conditions	affected reactions
reactant/product	any, but importance increases at higher water densities	reaction in which water is a reactant (e.g., hydrolysis, hydration, hydrogen abstraction)
catalyst	any	proton-transfer reactions in which water interacts with reactant(s), typically via hydrogen bonding
acid/base catalyst precursor	more important at higher temperatures and liquidlike densities	acid/base-catalyzed reactions
preferential solvation/desolvation of transition state	any, but probably less important at gaslike densities	reactions with change in solute-solvent interactions (e.g., electrostatic, hydrogen bonding, etc.) between reactant(s) and transition state; examples include reactions with a change in polarity along the reaction coordinate
hydrophobic effect	more important at near-ambient conditions than in HTW	condensation reactions with immiscible organic reactants
solvent dynamics	more important at liquidlike densities	very fast reactions (faster than solvent reorganization)
density inhomogeneities	supercritical conditions	any reaction can be affected by the local composition differing from the bulk composition
energy transfer	more important at gaslike densities; at liquidlike densities, energy transfer is not likely to be rate limiting	nominally unimolecular elementary reactions
cage effects	more important at liquidlike densities	bimolecular reactions (in either forward or reverse direction)

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Mastral et al. (1997) ศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการร่วม (coprocessing) ระหว่างถ่านหิน คักดีต่ำกับยางรถยนต์เหลือทิ้ง วัตถุประสงค์ที่ใช้คือถ่านหินคักดีซบิพุมินัสจากประเทศสเปน และยางรถยนต์ซึ่งถูกบดและนำเหล็กออกไปก่อนแล้ว การทดลองทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบบอมบ์ที่เป็นท่อขนาดเล็ก (tubing-bomb reactor) ต่ออยู่กับเครื่องเขย่า และแช่อยู่ในอ่างทรายฟลูอิโดซ์เบดซึ่งมีการให้ความร้อนล่วงหน้า ภาวะในการทดลองคือ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที ความดันไฮโดรเจน (10, 7.5, 5 และ 1 เมกะพาสคัล) อัตราส่วนของถ่านหินต่อยางรถยนต์เหลือทิ้ง ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำมาวิเคราะห์โดยทินเลเยอร์โครมาโทกราฟี (thin layer chromatograph) จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนภาวะการทดลองแทบไม่มีผลใดๆต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากยางรถยนต์เหลือทิ้ง แต่ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากถ่านหินมีการเปลี่ยนแปลงไปตามความดันและบรรยากาศในการทดลองอย่างเห็นได้ชัด ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่ายางประพุดิตัวเป็นตัวให้ไฮโดรเจน

Cheng et al. (2004) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินในน้ำภาวะก่อนวิกฤตและเหนือวิกฤตโดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดซ์ที่อุณหภูมิ 350–550 องศาเซลเซียส และความหนาแน่นของน้ำ 0–0.21 g/cm<sup>3</sup> เป็นเวลา 0–60 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ผลการทดลองแสดงอย่างชัดเจนว่าปัจจัยหลักที่มีผลต่อการแตกแฉงตัวของผลิตภัณฑ์คืออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยที่ความหนาแน่นของน้ำและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่มีผลอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ เปรียบเทียบกับผลของไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยที่ไม่มีน้ำ พบว่าการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มขึ้นเมื่อมีน้ำในระบบของการทดลอง

Park and Gloya (1997) ศึกษาการทำให้เป็นของเหลวของยางรถยนต์ใช้แล้วในน้ำภาวะเหนือวิกฤต การทดลองนี้ใช้การออกแบบการทดลองแบบ 2<sup>4</sup> แฟกทอเรียลสองระดับ ตัวแปรที่ศึกษาคือ ส่วนประกอบของเฟสแก๊สเริ่มต้น (อากาศ และ ฮีเลียม) ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และ เวลาที่ใช้ในการทดลอง การเปลี่ยนที่มากที่สุดและผลได้ที่เป็นน้ำมันของสารระเหยเป็น 89% และ 68% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เมื่ออ้างอิงกับ F-test จะได้ว่าตัวแปรที่มีผลต่อผลได้ที่เป็นน้ำมันและการเปลี่ยนของยางคือ อุณหภูมิและแก๊สที่ใช้

Watanabe et al. (1998) ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของพอลิเอทิลีนและเฮกซะเดเคนเคนสายโซ่ตรง (nC16) ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ปฏิกริยาแบบเบดซ์ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 673–723 องศาเซลวิน เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และความหนาแน่นของน้ำ 0–0.42 g/cm<sup>3</sup> อัตราการไพโรไลซิสของเฮกซะเดเคนเคนสายโซ่ตรง ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเกือบจะเท่ากับในความดันอาร์กอน 0.1 เมกะพาสคัล การแตกแฉงของผลิตภัณฑ์ของทั้งสองกรณีมีค่าใกล้เคียงกัน ไพโรไลซิสในน้ำ

ภาวะเหนือวิกฤตของพอลิเอทิลีนให้ผลแตกต่างกับไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ของไฮโดรคาร์บอนสายสั้น อัตราส่วน 1-แอลคีนต่อแอลเคนสายโซ่ตรง และค่าการเปลี่ยนที่สูงกว่า

Hu et al. (1998) ศึกษาการสกัดน้ำมันจากลิกไนต์ด้วยน้ำภาวะก่อนและเหนือวิกฤต เพื่อวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการสกัด ผลได้ และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ความดันและอุณหภูมิสุดท้ายต่างกัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอัตราการสกัดให้ผลสูงสุดเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ โดยอุณหภูมิที่ให้อัตราการสกัดสูงสุดอยู่ในช่วง 400–450 °C ผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนไปตามภาวะที่ใช้ เมื่อความดันเพิ่ม ค่าการเปลี่ยนและผลได้จากการสกัดเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสุดท้าย ค่าการเปลี่ยนจะเพิ่มแต่ทำให้ได้แก๊สและน้ำมันเบาเพิ่มขึ้นด้วย องค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสกัดคือแอสฟัลทีนและองค์ประกอบหลักของแก๊สคือ CO<sub>2</sub>

ศศิธร สรรพพ้อคำ (2548) ศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินลิกไนต์และพลาสติกผสมประกอบด้วยพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ พอลิพรอพิลีน และพอลิสไตรีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤต เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิ อัตราส่วนน้ำต่อสารตั้งต้นและอัตราส่วนถ่านหินต่อพลาสติกผสมต่อร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้ของเหลวและองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว โดยออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียล 2 ระดับ เพื่อระบุความสำคัญของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนและผลได้ของเหลว สำหรับการสลายตัวของพลาสติกผสมพบว่า มีเพียงอุณหภูมิเท่านั้นที่มีผลต่อผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ โดยให้ร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุดคือ 66 เปอร์เซ็นต์ ที่ 450 องศาเซลเซียสและอัตราส่วนน้ำต่อพลาสติกผสม 2:1 สำหรับการศึกษการแปรรูปร่วมพบว่าปัจจัยทั้งสามปัจจัยมีผลต่อผลได้ของเหลวแต่อุณหภูมิไม่มีผลต่อการเปลี่ยนอย่างมีนัยสำคัญ โดยให้ร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุดคือ 50 เปอร์เซ็นต์ ที่ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนน้ำต่อสารตั้งต้น 6:1 และร้อยละพลาสติกผสม 70 ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้นำไปวิเคราะห์สัดส่วนตามการแจกแจงจุดเดือดโดยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น พบว่าองค์ประกอบของน้ำมันที่ได้เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำต่อสารตั้งต้น

วรรณิภา อมาตยกุล (2544) ศึกษาการแปรรูปยางธรรมชาติผสมลิกไนต์ให้เป็นของเหลวในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 4 ลิตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300-375 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ร้อยละโดยน้ำหนักของถ่านหิน 0-75 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเหล็กออกไซด์และซิงคลอไรด์ จากผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิ 340-375 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวในปริมาณที่สูงและความหนืดที่ได้มีค่าต่ำสุด ร้อยละโดยน้ำหนักของถ่านหินเท่ากับ 25 ให้ผลได้ของของเหลวสูงสุดถึงร้อยละ 56 สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยลดความหนืดของผลิตภัณฑ์ได้

ธนากร วัชรหิรัญ (2543) ศึกษาการแปรรูปถ่านหินลิกไนต์และยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวด้วยไฮโดรเจน บนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ นิกเกิลโมลลิบดีนัมบนอะลูมินา และโคบอลต์โมลลิบดีนัมบนอะลูมินา การทดลองแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ในส่วนแรกศึกษากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากยางรถยนต์ใช้แล้วเพียงอย่างเดียวโดยใช้ภาวะการทดลองที่ช่วงอุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส เวลาการเกิดปฏิกิริยา 30 และ 60 นาที และความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 30-60 บาร์ ซึ่งผลการทดลองได้ภาวะที่เหมาะสมคือ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลาการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที และความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 60 บาร์ ได้ผลิตภัณฑ์เหลว 61.73 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้นิกเกิลโมลลิบดีนัมบนอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับส่วนที่สองศึกษาผลการเติมถ่านหินลงไปพร้อมกับยางรถยนต์ใช้แล้ว พร้อมกับแปรเปลี่ยนค่าอัตราส่วนระหว่างยางรถยนต์ใช้แล้วกับถ่านหินโดยช่วงการทดลองและภาวะที่เหมาะสมได้เหมือนกับส่วนแรก และอัตราส่วนระหว่างยางรถยนต์ใช้แล้วกับถ่านหินที่ 80 เปอร์เซ็นต์ ยางรถยนต์และ 20 เปอร์เซ็นต์ ถ่านหิน ได้ผลิตภัณฑ์เหลว 52.54 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผลการทดลองได้ภาวะที่เหมาะสมคือ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลาการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที และความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 60 บาร์ โดยใช้นิกเกิลโมลลิบดีนัมบนอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ผลิตภัณฑ์เหลว 61.73 เปอร์เซ็นต์



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 3

### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองเพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่อกระบวนการแปรรูปรวมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยทำการทดลองภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ (0 Psig) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแปรรูป คือ แก๊ส ของเหลว และกากของแข็ง จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

1. เครื่องบดถ่านหินชนิดหยาบและชนิดละเอียด Retsch SM100
2. ตะแกรงร่อนถ่านหินและเครื่องร่อนแยก
3. เครื่อง CHN Analyzer (Leco CHN-2000) สำหรับวิเคราะห์ถ่านหินและพลาสติกผสมแบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)
4. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ผลิตโดย Parr Instrument Company model 4843 แสดงในรูปที่ 3.1 ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 ประกอบไปด้วยเทอร์โมคัปเปิลพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) อุปกรณ์วัดความดันซึ่งประกอบด้วย มาตรฐานวัดความดันและอุปกรณ์วัดความดันแบบดิจิทัล (Pressure Transducer) ไบโวกวนพร้อมอุปกรณ์กำหนดและวัดความเร็วรอบของไบโวกวน ทำงานที่อุณหภูมิสูงสุด 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุด 34 เมกะพาสคัล



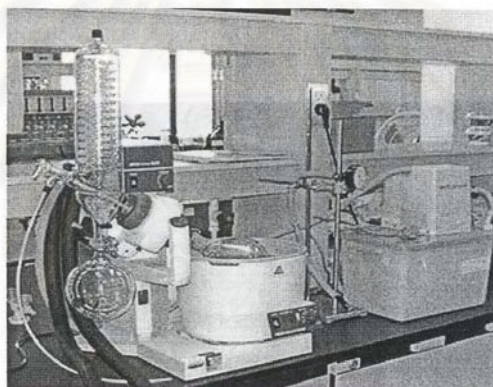
รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4843

5. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) Branson 521 แสดงในรูปที่ 3.2 สำหรับทำการสกัดของเหลวด้วยตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) จากกากของแข็งด้วยเทคนิคการสกัด แบบอัลตราโซนิก



รูปที่ 3.2 อ่างอัลตราโซนิก

6. เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary Evaporator) Bunchi Rotavapor R-200 แสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 เครื่องระเหยแบบหมุน

7. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) Shimadzu GC-2014 พร้อม ดีเทคเตอร์ (Detector) แบบ TCD และคอลัมน์แบบ packed column คือ Porapak Q สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส แสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC-2014

8. เครื่องแคลอริมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter) ผลิตโดยบริษัท Parr Instrument Company model 1341EE
9. เตาอบ (Oven)
10. อุปกรณ์การกรองพร้อมกระดาษกรอง Whatman glass microfibre filters (GF/C)
11. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) และซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น (Simulated Distillation) Agilent 6890N พร้อมดีเทคเตอร์แบบ FID และคอลัมน์ CP-SIL 5 CP สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ตามมาตรฐาน ASTM D2887 แสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น (Simulated Distillation Gas Chromatograph Agilent 6890N)

12. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) แบบ Mass Spectroscopy VARIAN CP-3800 สำหรับวิเคราะห์สารประกอบในผลิตภัณฑ์ของเหลว แสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Mass Spectroscopy VARIAN CP-3800)

### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

1. ถ่านหินลิกไนต์บดละเอียดขนาด 250 - 850 ไมครอน จากการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง
2. ยางรถยนต์ใช้แล้วขนาด 250 – 850 ไมครอน จากบริษัทยูเนียน พัฒนกิจ
3. เตตระไฮโดรฟูแรน 99.99% จาก Fisher Chemicals
4. ไดคลอโรมีเทน จาก CARLO ERBA
5. ผงลิกโซเดียมซัลเฟต จาก CARLO ERBA
6. คาร์บอนไดซัลไฟด์ 99% จาก Merck
7. แก๊สมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สจาก Supelco
8. โซเดียมซัลไฟด์ จาก Panreac Quimica
9. ไอออน (III) คลอไรด์ จาก AnalaR
10. นิกเกิล (II) ไนเตรต จาก AnalaR
11. แอมโมเนียมโมลิบเดต จาก AnalaR

### 3.3 การดำเนินการวิจัย

#### 3.3.1 การออกแบบการทดลองของการแปรปรวมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อกระบวนการแปรปรวมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลว ซึ่งยางรถยนต์ใช้แล้วมีอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนอะตอมสูงกว่าถ่านหิน จึงสามารถเป็นแหล่งไฮโดรเจนแก่ถ่านหินได้ โดยใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา

ในส่วนเริ่มแรกของงานวิจัยทำการออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียล 2 ระดับ เพื่อกรองปัจจัยที่มีอยู่ให้เหลือน้อยลง โดยปัจจัยที่นำมาศึกษาในการทดลองเบื้องต้นของการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วและเวลาในการทำปฏิกิริยา และปัจจัยที่นำมาศึกษาสำหรับการแปรปรวมของถ่านหินลิกไนต์และยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว และร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้ว โดยตารางที่ 3.1 และตารางที่ 3.2 แสดงปัจจัยของการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วและการแปรปรวมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว สำหรับตารางที่ 3.3 และตารางที่ 3.4 แสดงการทดลองเบื้องต้น 8 การทดลองและการออกแบบการทดลองแบบ 2<sup>3</sup> แฟกทอเรียล ตามลำดับ



**ตารางที่ 3.1** ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษาของการทดลองเบื้องต้นสำหรับศึกษาการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว

ตัวแปร	ระดับต่ำ(-)	ระดับสูง(+)
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส), A	380	440
อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว, B	4:1	10:1
เวลา (นาที), C	1	30

**ตารางที่ 3.2** ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษาของการออกแบบการทดลองสำหรับศึกษาการแปรรูปร่างของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว สำหรับเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที

ตัวแปร	ระดับต่ำ(-)	ระดับสูง(+)
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส), A	380	440
อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว, B	4:1	10:1
ร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้ว, C	20	80

การแจกแจงแต่ละการทดลองเบื้องต้นของการศึกษาการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วและการออกแบบการทดลองของการศึกษาการแปรรูปร่างของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลว ได้ดังตารางที่ 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ

**ตารางที่ 3.3** การทดลองเบื้องต้นของการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว

การทดลอง	การออกแบบ แฟกทอเรียล	ปัจจัย		
		อุณหภูมิ (°C), A	อัตราส่วนของน้ำ ต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว, B	เวลา (นาที) , C
1	(1)	380	4:1	1
2	a	440	4:1	1
3	b	380	10:1	1
4	ab	440	10:1	1
5	c	380	4:1	30
6	ac	440	4:1	30
7	bc	380	10:1	30
8	abc	440	10:1	30

**ตารางที่ 3.4** การออกแบบแบบ  $2^3$  แฟกทอเรียล ของการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว

การทดลอง	การออกแบบแฟกทอเรียล	ปัจจัย		
		อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ ), A	อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว, B	ร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้ว, C
1	(1)	380	4:1	20
2	a	440	4:1	20
3	b	380	10:1	20
4	ab	440	10:1	20
5	c	380	4:1	80
6	ac	440	4:1	80
7	bc	380	10:1	80
8	abc	440	10:1	80

### 3.3.2 ศึกษาผลของตัวแปร อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว เวลาในการทำปฏิกิริยา และร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้วที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้

- ศึกษาผลของ อุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส

ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 และร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 (สำหรับการแปรรูปร่วม) ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เวลา 1 นาที เมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้ โดยเวลาทั้งหมดและความดันสุดท้ายของแต่ละการทดลอง แสดงในภาคผนวก จ ตาราง จ3

- ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว

ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 4:1-10:1 อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส(สำหรับการแปรรูปร่วม) ร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 (สำหรับการแปรรูปร่วม) ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เวลา 1 นาที เมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้ โดยเวลาทั้งหมดและความดันสุดท้าย แสดงในภาคผนวก จ ตาราง จ3

- ศึกษาผลของเวลา 1-30 นาที

ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้ โดยเวลาทั้งหมดและความดันสุดท้าย แสดงในภาคผนวก จ ตาราง จ3

- ศึกษาผลของร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้ว (สำหรับการแปรปรูร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว)

ทำการทดลองที่ร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้ว 20-80 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เวลา 1 นาที โดยเริ่มนับเวลาจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้ โดยเวลาทั้งหมดและความดันสุดท้ายของแต่ละการทดลอง แสดงในภาคผนวก จ ตาราง จ3

### 3.3.3 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้

ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ อัตราส่วนน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 เวลา 1 นาที โดยเริ่มนับจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำการทดลองคือ ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านหิน (ปริมาณเหล็กร้อยละ 2.5 ต่อกรัมถ่านหิน) (บำรุงสุข, 2546) และนิกเกิลโมลิบดีนัม (ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 0.2 และปริมาณโมลิบดีนัมร้อยละ 0.6 กรัมต่อกรัมถ่านหิน) ( Artanto et al, 2000)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทำโดยวิธีอิมเพกเนต สำหรับไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ทำการอิมเพกเนตบนถ่านหินจากปฏิกิริยา



โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้ (Liu et al, 1996)

1. ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2.5 เตรียมสารละลาย  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 0.081 โมลต่อลิตร จำนวน 100 มิลลิลิตร และสารละลาย  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 0.054 โมลต่อลิตร จำนวน 100 มิลลิลิตร
2. ชั่งถ่านหินบดละเอียดขนาดเดียวกับที่ใช้ในการทดลอง ที่ผ่านการอบแห้งแล้ว จำนวน 60 กรัม
3. เติมสารละลาย  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ลงในปิกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลาย  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ลงไป เกิดเป็นตะกอนสีดำ ( $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 6\text{NaCl} + 39\text{H}_2\text{O}$ ) คนให้เข้ากัน
4. เติมถ่านหินลงในสารละลาย กวนให้เข้ากันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5. กรองสารละลายที่ได้ด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 และล้างไอออนที่ตกค้างอยู่กับของแข็งด้วยน้ำกลั่น

6. อบถ่านหินที่เตรียมได้เป็นเวลา 1 คืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วเก็บไว้ในเดซิکเคเตอร์สำหรับทดลองต่อไป

สำหรับการเตรียมนิกเกิลโมลิบดีนัม (ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 0.2 และปริมาณโมลิบดีนัมร้อยละ 0.6 กรัมต่อถ่านหิน) บนถ่านหิน ทำได้ดังต่อไปนี้ (Artanto et al, 2000)

1. เตรียมสารละลาย  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 0.0017 โมลต่อลิตร จำนวน 100 มิลลิลิตร และสารละลาย  $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 0.0031 โมลต่อลิตร

2. เติมสารละลาย  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ลงในปีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลาย  $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ลงไป กวนให้เข้ากัน

3. เติมถ่านหินลงในสารละลาย กวนให้เข้ากันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4. ให้ความร้อน จนอุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส กวนต่อไปจนน้ำเริ่มแห้ง

5. อบถ่านหินที่เตรียมได้เป็นเวลา 1 คืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิกเคเตอร์

### 3.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

#### 3.4.1 การเตรียมตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเริ่มต้นและใช้ในการทดลอง

1. ตากถ่านหินทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อไล่ความชื้นอิสระจนน้ำหนักคงที่

2. บดถ่านหินให้มีขนาดเล็กด้วยเครื่องบดหยาบและบดละเอียดตามลำดับ

3. นำถ่านหินหรือยางรถยนต์ใช้แล้วที่บดได้มาร่อนโดยตะแกรงเบอร์ 60 จากนั้นตากถ่านหินหรือยางรถยนต์ใช้แล้วจนมีความชื้นสมดุลกับอากาศประมาณ 3 วัน แล้วนำไปวิเคราะห์สมบัติเริ่มต้น

4. ถ่านหินสำหรับการทดลองจะนำมาอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่เพื่อกำจัดความชื้น เก็บไว้ในเดซิกเคเตอร์

#### 3.4.2 การวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของถ่านหินเริ่มต้น ก่อนการแปรรูปให้เป็นของเหลว

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis, ASTM D 3173-3175)
2. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)
3. ค่าความร้อนและปริมาณกำมะถันรวม (ASTM D 2015 และ ASTM D 3177)

### 3.4.3 การเตรียมตัวอย่างยางรถยนต์ใช้แล้วเพื่อใช้ในการทดลอง

1. อบยางรถยนต์ใช้แล้วที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 คืนเพื่อไล่ความชื้นที่มีอยู่
2. เก็บยางรถยนต์ใช้แล้วที่ผ่านการอบไว้ในเดซิเคเตอร์ ทิ้งไว้ให้เย็น

### 3.4.4 การวิเคราะห์สมบัติต่างๆของยางรถยนต์ใช้แล้วเริ่มต้นก่อนการแปรรูปให้เป็นของเหลว

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis, ASTM D 3173-3175)
2. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)
3. ค่าความร้อนและปริมาณกำมะถันรวม (ASTM D 2015 และ ASTM D 3177)

### 3.4.5 การแปรรูปถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

1. ชั่งถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วผสมรวมกันตามอัตราส่วนที่กำหนด (น้ำหนักถ่านหินรวมกับยางรถยนต์ใช้แล้วเท่ากับ  $W_{1\text{daf}}$ ) คำนวณปริมาณน้ำเพื่อให้ได้ความดันเกินจุดวิกฤต หลังจากนั้นใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์
2. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่ว ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไนโตรเจน ให้ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความดันแก๊สไนโตรเจน 1 บรรยากาศ (0 Psig) จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ โดยระบบของเครื่องควบคุมอุณหภูมิมีอัตราการให้ความร้อนประมาณ 6 องศาเซลเซียสต่ออนาที ตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 400 รอบต่ออนาที จับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยเริ่มนับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด
3. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ จนเหลือ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อน เป่าเครื่องปฏิกรณ์ด้วยพัดลมไฟฟ้าจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง
4. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวและกากของแข็งใส่ในขวดสกัด ชะล้างผลิตภัณฑ์ที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน ปิดฝาขวดให้สนิทเพื่อป้องกันการระเหย
5. ทำการสกัดผลิตภัณฑ์ของเหลวออกจากของแข็งด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน ด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. กรองสารละลายของเหลวออกจากกากของแข็งด้วยอุปกรณ์การกรองสุญญากาศ นำกากของแข็งที่เหลืออยู่ไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำมาชั่งน้ำหนัก (W)

7. แยกเฟส น้ำออกจากเฟสน้ำมันโดยการเทของเหลวทั้งหมดลงในกรวยแยก เดิมไดคอลลอโรมีเทนปริมาณ 100 มิลลิลิตร เพื่อดึงเฟสน้ำมันลงด้านล่าง หลังจากนั้นไขแยกส่วนที่เป็นเฟสน้ำมันออก และเติมผลึกโซเดียมซัลเฟตเพื่อแยกน้ำที่ตกค้างอยู่ออกจากเฟสน้ำมันให้หมด

8. นำสารละลายของเหลวที่เหลือไประเหยเพื่อแยกตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนออกจากผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดันสุญญากาศ 400 มิลลิบาร์ เป็นเวลา 30 นาที

9. ชั่งน้ำหนักของเหลวที่แยกได้ ( $W_{Liq}$ ) และเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวไว้ในขวดเพื่อรอการวิเคราะห์ต่อไป

### 3.4.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

หลังจากครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลดลงเหลือ 30 องศาเซลเซียสแล้ว นำเครื่องปฏิกรณ์มาต่อกับท่อนำแก๊สเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยต่อท่อนำแก๊สให้เข้ากับวาล์วแก๊สขาออกของเครื่องปฏิกรณ์

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) Shimadzu GC-2014 พร้อม ดีเทคเตอร์ (Detector) แบบ TCD และคอลัมน์แบบ packed column คือ Porapak-Q โดยข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แสดงอยู่ในส่วนของภาคผนวก ง

### 3.4.7 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย Simulated Distillation Gas Chromatograph (SDGC)

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยวิธีนี้จะวิเคราะห์ตามจุดเดือดของสารดังต่อไปนี้

IBP – 200 °C	= gasoline
200 °C – 250 °C	= kerosene
250 °C – 350 °C	= light gas oil
350 °C – 370 °C	= gas oil
370 °C – F	= long residue

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

- อุณหภูมิหัวฉีด (Injector Temperature) เท่ากับ 298 องศาเซลเซียส

- อุณหภูมิคอลัมน์ (Column Temperature or Oven Temperature) ซึ่งจะใช้เป็นแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Program) 1 ขั้นตอน และมีไนโตรเจนเหลวเป็นตัวให้ความเย็นเพื่อควบคุมอุณหภูมิด้วย คือ เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0.01 นาทีจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 320 องศาเซลเซียสแล้ว คงที่ เป็นเวลา 8.50 นาที

- อุณหภูมิดีเทคเตอร์ (Detector Temperature) เท่ากับ 320 องศาเซลเซียส

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

### 3.4.8 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย GC/MS

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวไปละลายในคาร์บอนไดออกไซด์ในอัตรา 1 ส่วนใน 100 ส่วน โดยปริมาตร วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟียี่ห้อ Shimadzu QP-2010 ที่อุณหภูมิเตา 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 20 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็น 320 องศาเซลเซียส คงที่ไว้ 10 นาที

### 3.4.9 การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง

$$\text{ค่าร้อยละการเปลี่ยนรวม} = 100 [(W1_{\text{daf}} - W_R) / W1_{\text{daf}}]$$

(% Total conversion)

$$\text{ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของเหลว (\% Liquid yield)} = 100 [W_{\text{Liq}} / W1_{\text{daf}}]$$

$$\text{ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของแข็ง (\% Solid yield)} = 100 [W_R / W1_{\text{daf}}]$$

$$\text{ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์แก๊ส (\% Gas yield)} = 100 - \% \text{Liquid yield} - \% \text{Solid yield}$$

โดย  $W1_{\text{daf}}$  = น้ำหนักรวมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วที่ปราศจากความชื้นและเถ้า

$W_R$  = น้ำหนักกากที่ปราศจากความชื้นและเถ้าหลังจากชะล้างด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน

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

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวในกระบวนการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วและการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว ให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล 2 ระดับคือ ระดับสูงและระดับต่ำ (Montgomery, 1997) ซึ่งปัจจัยที่นำมาศึกษาสำหรับการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วและเวลาในการทำปฏิกิริยา และปัจจัยที่นำมาศึกษาสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินลิกไนต์และยางรถยนต์ใช้แล้ว ให้เป็นของเหลวคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว และร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้ว จากนั้นศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวและสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลว

ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวโดยแบ่งตามจุดเดือด (ASTM D 2887) และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น ผลการทดลองที่ได้สามารถแสดงผลกระทบของตัวแปรแต่ละตัวแปรต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ร้อยละผลได้ของเหลว สัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

#### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติของสารตั้งต้น

##### สมบัติเบื้องต้นของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว

ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) ตามมาตรฐาน ASTM ดังแสดงในภาคผนวก ข และผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) ตามมาตรฐาน ASTM D5291-96 ด้วยเครื่อง CHN Analyzer (Leco CHN-2000) ซึ่งวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน แสดงในตารางที่ 4.1 โดยถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วมีความชื้นเริ่มต้น 17.70% และ 1.10% ตามลำดับ



**ตารางที่ 4.1** ผลการวิเคราะห์สมบัติแบบประมาณและแบบแยกธาตุของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วเริ่มต้น

การวิเคราะห์แบบประมาณ (% dry basis)	ถ่านหิน	ยางรถยนต์ใช้แล้ว
สารระเหย (Volatile Matter)	59.38	67.78
คาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)	19.07	28.71
เถ้า (Ash)	21.55	3.51
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (% daf basis)		
คาร์บอน	66.40	85.75
ไฮโดรเจน	5.10	7.95
ไนโตรเจน	2.60	0.54
ซัลเฟอร์ (ASTM D2015-92)	4.63	1.48
ออกซิเจน (ผลต่าง)	21.27	4.28
อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอน	0.92	1.11
ค่าความร้อน (MJ/kg)	21.30	33.56

จากตารางที่ 4.1 แสดงสมบัติการวิเคราะห์เบื้องต้นของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว เมื่อคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนพบว่าอัตราส่วนโดยอะตอมของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนในถ่านหินเป็น 0.92 ในขณะที่อัตราส่วนโดยอะตอมของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของยางรถยนต์ใช้แล้วเป็น 1.11 จะเห็นว่ายางรถยนต์ใช้แล้วมีปริมาณไฮโดรเจนมากกว่าถ่านหิน และปริมาณสารระเหยสูงกว่าถ่านหินและมีเถ้าต่ำกว่าถ่านหินมาก ซึ่งส่งผลดีต่อการแปรรูปรวมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลว

## 4.2 การสกัดถ่านหินด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.1 แสดงผลการศึกษากการสกัดถ่านหินด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤตเบื้องต้น ที่ 380 และ 440 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหิน 4:1 และ 10:1 และผลการทดลองที่อุณหภูมิ 400 และ 420 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหิน 10:1

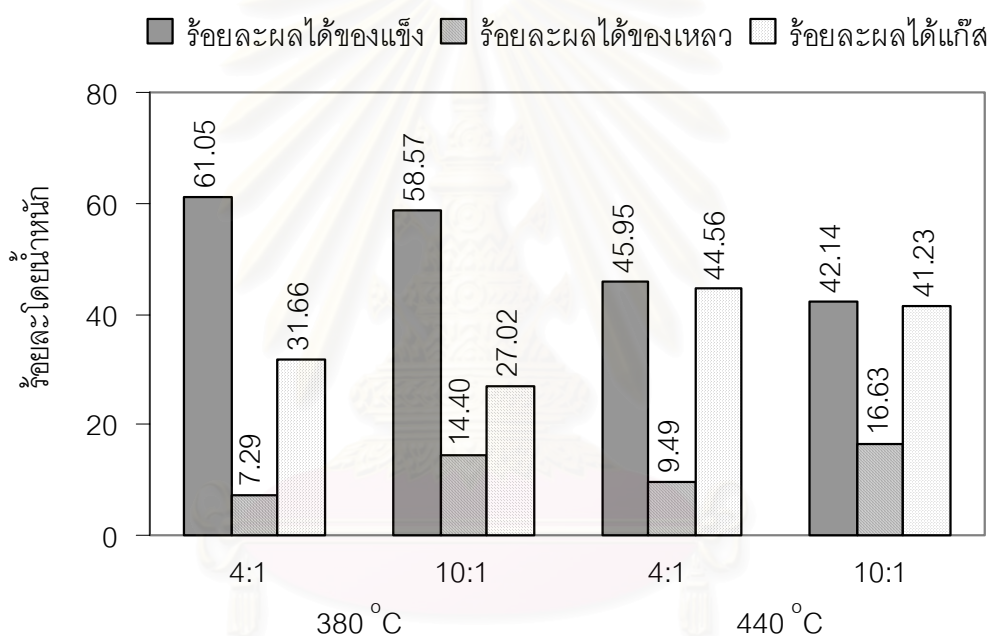
ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด จากตารางพบว่าที่อุณหภูมิ 380 และ 440 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินเป็น 4:1

และ 10:1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นจาก 38.95 เป็น 41.43 และ 54.05 เป็น 57.86 ตามลำดับ และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 7.29 เป็น 14.40 และ 9.49 เป็น 16.63 ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 380 เป็น 400, 420 และ 440 ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหิน 10:1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นจาก 41.43 เป็น 53.63, 56.51 และ 57.86 ตามลำดับ และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 14.40 เป็น 22.66 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากถ่านหินซึ่งมีโมเลกุลขนาดใหญ่เมื่อถูกให้ความร้อนหรืออุณหภูมิสูงก็จะเกิดการแตกตัวของโมเลกุลและเกิดปฏิกิริยาของถ่านหินในน้ำภาวะเหนือวิกฤตคือ น้ำแพร่เข้าไปในเมทริกซ์ (matrix) ของถ่านหินสกัดส่วนที่เป็นน้ำมัน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะแพร่สวนทางกับน้ำออกมาและแพร่กระจายในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (Cheng et al., 2004) ดังนั้นเมื่อน้ำและอุณหภูมิในระบบเพิ่มมากขึ้นจึงสามารถสกัดส่วนที่เป็นน้ำมันออกมาได้มาก แต่ที่เมื่ออุณหภูมิสูงเกิน 400 องศาเซลเซียส คือ 420 และ 440 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเหลวลดลงจาก 22.66 เป็น 16.63 เพราะอุณหภูมิที่สูงมากเกินโมเลกุลจะถูกแตกตัวออกเป็นโมเลกุลขนาดเล็ก ซึ่งก็คือแก๊สนั่นเอง

และจากงานวิจัยของ Watanabe และคณะ (Watanabe et al., 1998; Watanabe et al., 2001) พบว่าในการทดลองยังเกิดปฏิกิริยา water gas shift ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) ควบคู่ไปด้วย เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อพอลิเอทิลีนในการสลายตัวของพอลิเอทิลีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ส่งผลให้สมดุลของปฏิกิริยา water gas shift เลื่อนไปทางด้านขวามือ ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนในระบบมากขึ้น โดยที่ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระที่เกิดจากการสลายตัวของความร้อนของถ่านหิน ทำให้ถ่านหินสามารถสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ น้ำภาวะเหนือวิกฤตทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยตรงกับพันธะที่อ่อนแอในโครงสร้างของถ่านหินเช่น  $-\text{O}-\text{CH}_3$  และ  $-\text{O}-\text{R}$  ซึ่งพันธะคาร์บอน-ออกซิเจนเป็นโครงสร้างที่มีมากในโครงสร้างของถ่านหิน และค่าการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความสามารถของน้ำในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Cheng et al., 2004) โดยที่อัตราการไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นหรืออัตราส่วนของน้ำต่อสารตั้งต้น ดังนั้นเมื่อน้ำในการทดลองการสกัดถ่านหินด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤต ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวและค่าการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับผลที่ได้จากงานวิจัยของ Deshpande (Deshpande et al., 1984)

ตารางที่ 4.2 ผลการทดลองเบื้องต้นของการสกัดถ่านหิน (daf)

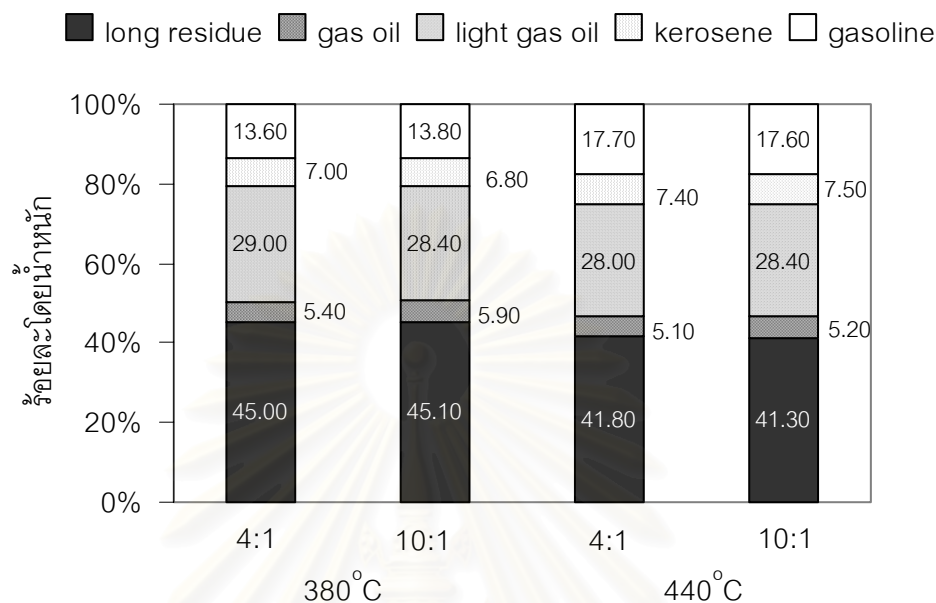
อุณหภูมิ(°C), A	ปัจจัย		ร้อยละการเปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของเหลว
	อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหิน, B			
380	4:1		38.95	7.29
440	4:1		54.05	9.49
380	10:1		41.43	14.40
440	10:1		57.86	16.63
420	10:1		56.51	18.70
400	10:1		53.63	22.66



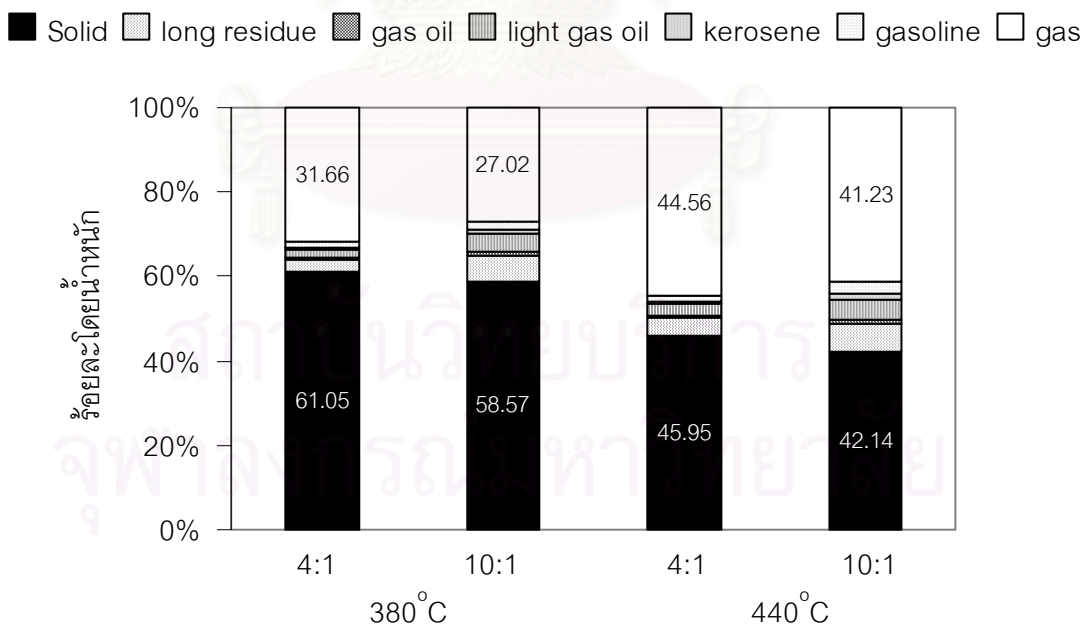
รูปที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินต่อร้อยละผลได้ของแข็ง ร้อยละผลได้ของเหลว และร้อยละผลได้แก๊ส: เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที

สำหรับผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการสกัดถ่านหิน ได้นำมาวิเคราะห์การแจกแจงของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ซึ่งแบ่งเป็น แก๊สโซลีน เคโรซีน แก๊สฮอยล์เบา แก๊สฮอยล์ และกาน้ำมันหนัก โดยแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลวดังกล่าวข้างต้นดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าเมื่อมีการเปลี่ยนอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินมากขึ้นจาก 4:1 เป็น 10:1 ไม่มีผลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลว แต่เมื่อดูผลของผลิตภัณฑ์รวมจากรูปที่ 4.3 จะเห็นว่าเมื่ออัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินเพิ่มขึ้น ผลิตภัณฑ์ของแข็ง และผลิตภัณฑ์แก๊สลดลง ส่วนขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์เหลวเพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราส่วนน้ำเพิ่มสูงขึ้นสามารถสกัดส่วนที่เป็นน้ำมันออกมาได้มากของทุกช่วงน้ำมัน สำหรับผลของอุณหภูมิที่เพิ่มมากขึ้นจะได้ผลรวมสัดส่วนของแก๊สโซลีน เคโรซีน

แก๊สออกไซด์เบา และ แก๊สออกไซด์เพิ่มขึ้น อีกทั้งอุณหภูมิสูงช่วยในการทำให้โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์เหลวคือ กากน้ำมันหนักซึ่งมีโมเลกุลใหญ่แตกตัวเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีโมเลกุลเล็กลงอีกด้วย



รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลว: เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม: เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที

สำหรับกากของแข็งส่วนที่เหลือหลังจากการสกัดถ่านหินได้นำมาทำการวิเคราะห์สมบัติแบบประมาณและแบบแยกธาตุ แสดงในตารางที่ 4.3 และ 4.4 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นร้อยละสารระเหยลดลง เพราะที่อุณหภูมิสูงส่วนที่เป็นสารระเหยถูกสลายออกมาจากถ่านหินด้วยความร้อนมากขึ้น โครงสร้างของถ่านหินถูกสลายด้วยความร้อนกลายเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กทำให้ภายในโครงสร้างถ่านหิน เหลือส่วนที่เป็นคาร์บอนคงตัวมากขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวยังสอดคล้องกับคาร์บอนในกากของแข็งเพิ่มขึ้น ไฮโดรเจนลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนน้ำต่อถ่านหิน อัตราส่วนอะตอมไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C) ของถ่านหินหลังทำปฏิกิริยาชี้ให้เห็นว่าการสกัดส่วนที่มีไฮโดรเจนในโครงสร้างถ่านหินดีขึ้น ซึ่งผลสอดคล้องกับผลการทดลองของ Cheng (Cheng et al., 2004) พบว่าการไพโรไลซิสของถ่านหินลิกไนต์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงใกล้เคียงกับปริมาณสารระเหยในถ่านหินเริ่มต้น นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนอะตอมของกากของแข็งลดลงมากเมื่อเทียบกับถ่านหินก่อนทำการทดลอง ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤตสกัดส่วนที่มีอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนอะตอมสูงออกจากถ่านหินได้ดี จึงสรุปว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤตสามารถสกัดส่วนที่เป็นสารระเหยออกจากถ่านหินได้เป็นส่วนใหญ่

**ตารางที่ 4.3** ผลการวิเคราะห์สมบัติแบบประมาณของกากของแข็งส่วนที่เหลือหลังการทำปฏิกิริยา(dry basis)

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนของน้ำ ต่อถ่านหิน	%เถ้า	%สารระเหย	%คาร์บอนคงตัว
380	4:1	20.91	21.63	57.47
440	4:1	20.72	14.40	64.87
380	10:1	19.83	20.25	59.91
440	10:1	19.41	13.33	67.26
ถ่านหินก่อนการทดลอง		21.55	59.38	19.07

**ตารางที่ 4.4** ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ของกากของแข็ง (dry basis)

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนของน้ำ ต่อถ่านหิน	ไฮโดรเจน (H)	คาร์บอน (C)	อัตราส่วนโดยโมลของ ไฮโดรเจนต่อคาร์บอน (H/C)
380	4:1	4.43	74.25	0.72
440	4:1	3.70	76.40	0.58
380	10:1	4.29	74.62	0.69
440	10:1	3.58	76.98	0.56
ถ่านหินก่อนการทดลอง		5.10	66.40	0.92

### 4.3 การสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

#### 4.3.1 การทดลองเบื้องต้นของการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว

การสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ได้ทำการทดลองเบื้องต้นเพื่อใช้ในการพิจารณาหาภาวะที่เหมาะสมในการทำการทดลองต่อไป ผลการทดลองที่ได้จากการทดลองเบื้องต้นที่อุณหภูมิ 380 และ 440 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วที่ 4:1 และ 10:1 แสดงในตารางที่ 4.5 เป็นผลการทดลอง  $2^3$  แฟกทอเรียล จะเห็นว่าค่าผลได้ของเหลวอยู่ในช่วงประมาณร้อยละ 33-47 ในขณะที่ค่าการเปลี่ยนแปลงในช่วงประมาณร้อยละ 53-67 และตารางที่ 4.6 เป็นผลการวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of Variance) ทั้งส่วนของร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว จากการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลองเบื้องต้นพบว่า ตัวแปร A คือ อุณหภูมิมีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว แต่ตัวแปร B คือ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วมีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวเพียงอย่างเดียว ส่วนตัวแปร C ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.4 แสดงอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ นำมาสร้างเป็นกราฟความน่าจะเป็นแบบปกติ พบเช่นเดียวกันว่าตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากเส้นตรง คือ อุณหภูมิเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว ส่วนอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลว

ตารางที่ 4.5 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงรวมและร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวแบบไม่รวมความชื้นและเถ้า (daf) สำหรับการทดลองเบื้องต้นของการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว

ปัจจัย			ร้อยละ	ร้อยละ
อุณหภูมิ (°C), A	อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว, B	เวลา (นาที), C	การเปลี่ยนแปลง	ผลได้ของเหลว
380	4:1	1	53.97	33.54
440	4:1	1	63.52	42.70
380	10:1	1	56.94	39.75
440	10:1	1	68.64	47.22
380	4:1	30	53.56	32.50
440	4:1	30	66.94	41.09
380	10:1	30	61.56	39.69
440	10:1	30	67.77	42.72

**ตารางที่ 4.6** ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการศึกษาการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว (A = คุณภูมิ, B = อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว, C = เวลา)

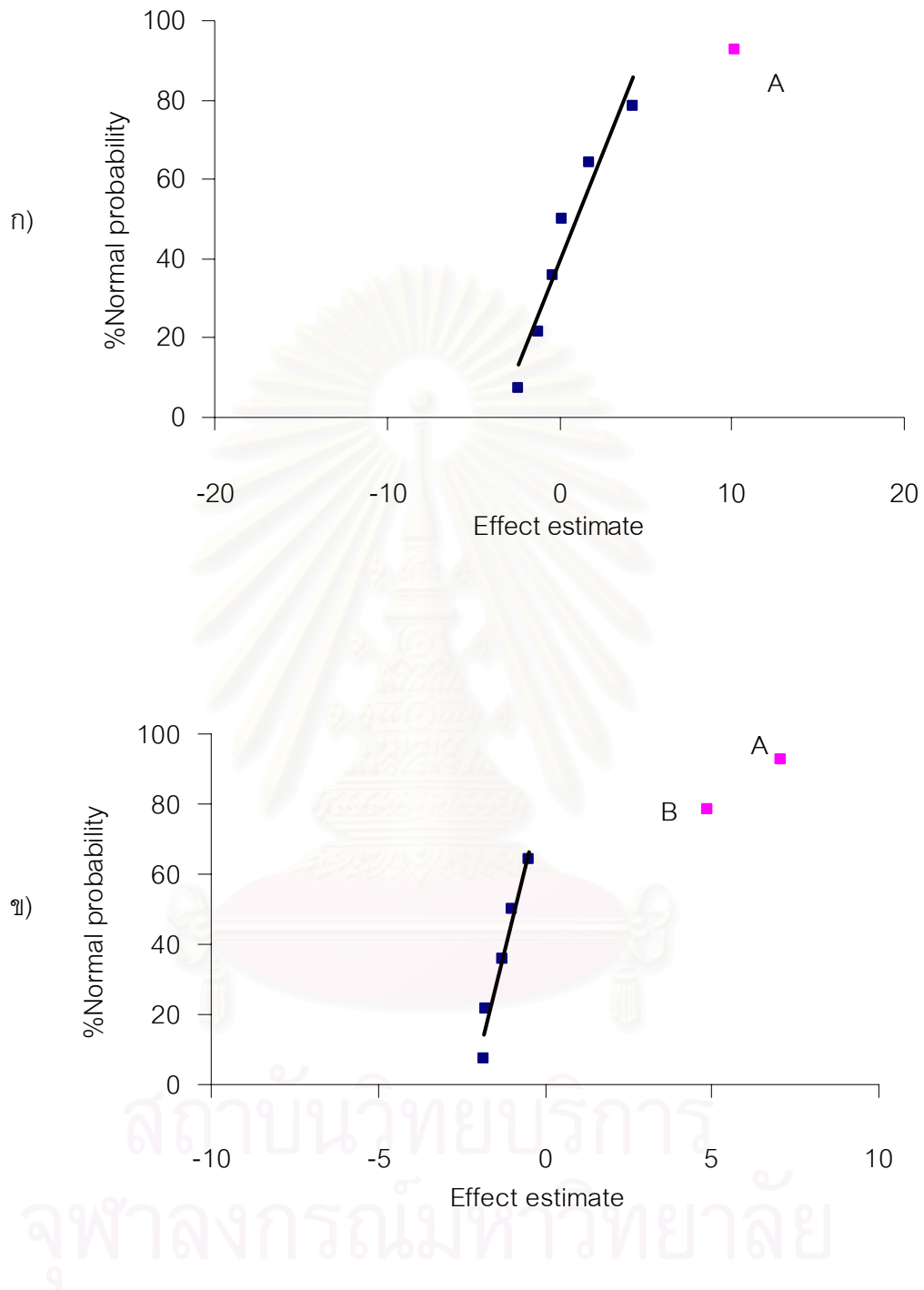
ก) สำหรับร้อยละการเปลี่ยน

Source of Variation	Sum of Square	Degree of Freedom	Mean Square	Fo	P - value
A	208.43	1	208.43	55.43*	0.01
B	35.76	1	35.76	9.51	0.05
AB	3.15	1	3.15	0.84	0.43
C	5.71	1	5.71	1.52	0.31
Error	11.28	3	3.76		
Total	264.33	7			

ข) สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว

Source of Variation	Sum of Square	Degree of Freedom	Mean Square	Fo	P - value
A	99.78	1	99.78	54.48*	0.01
B	47.77	1	47.77	26.08*	0.02
AB	6.58	1	6.58	3.59	0.15
C	6.48	1	6.48	3.54	0.16
Error	5.49	3	1.83		
Total	166.12	7			

\* มีความสำคัญใน F-test ที่มีความน่าเชื่อถือ 95%,  $F_{0.05,1,3} = 10.13$  ( $F_0 > F_{0.05,1,3}$ )



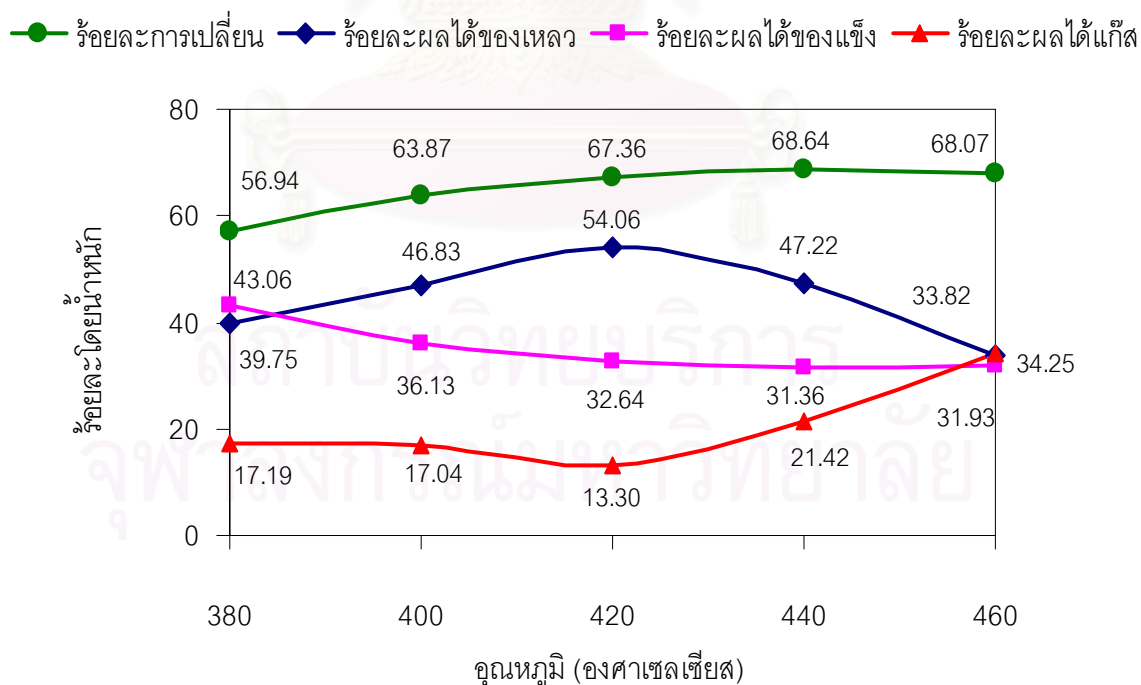
**รูปที่ 4.4** ความน่าจะเป็นแบบปกติของค่าประมาณของผลการทดลองสำหรับการศึกษาการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว: ก) สำหรับร้อยละการเปลี่ยน ข) สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว: A = อุณหภูมิ, B= อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว, C= เวลาในการทำปฏิกิริยา



#### 4.3.2 ผลของอุณหภูมิต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว

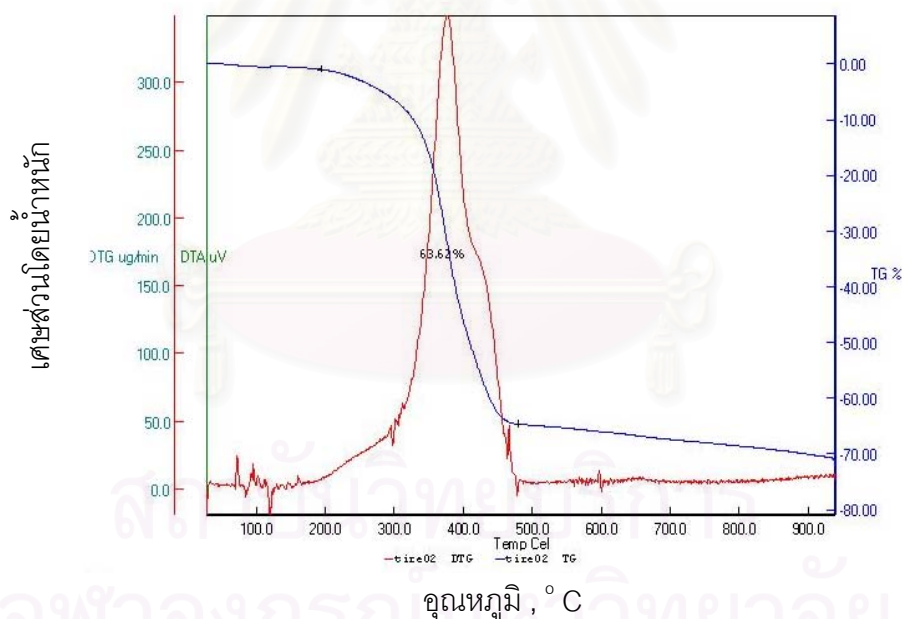
จากการทดลองเบื้องต้นของการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลว พบว่าภาวะที่ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวมากที่สุด คือ อุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงสุดคือ 68.64 และร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุด คือ 47.22

ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ ที่ภาวะอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน 1 บรรยากาศ แสดงในรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 380 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 56.94 เป็นร้อยละ 68.07 เนื่องจากอุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ยางรถยนต์ใช้แล้วยังสลายตัวไม่สมบูรณ์ แต่เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิให้สูงขึ้นยางรถยนต์ใช้แล้วสามารถสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ขึ้น โดยสามารถดูได้จากกราฟ Thermo gravimetric analysis ดังรูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว เมื่อถูกไฟโรไลส์ขณะเพิ่มอุณหภูมิจาก 25–900 องศาเซลเซียส ในอัตราการให้ความร้อนคงที่ที่  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ในบรรยากาศไนโตรเจน ซึ่งเมื่อมองในแง่ของการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของแข็งจะสอดคล้องกันคือ น้ำหนักของแข็งลดลงจากร้อยละ 43.06 ไปเป็นร้อยละ 31.92 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น



รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิต่อกระบวนการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว: อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว = 10:1, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที

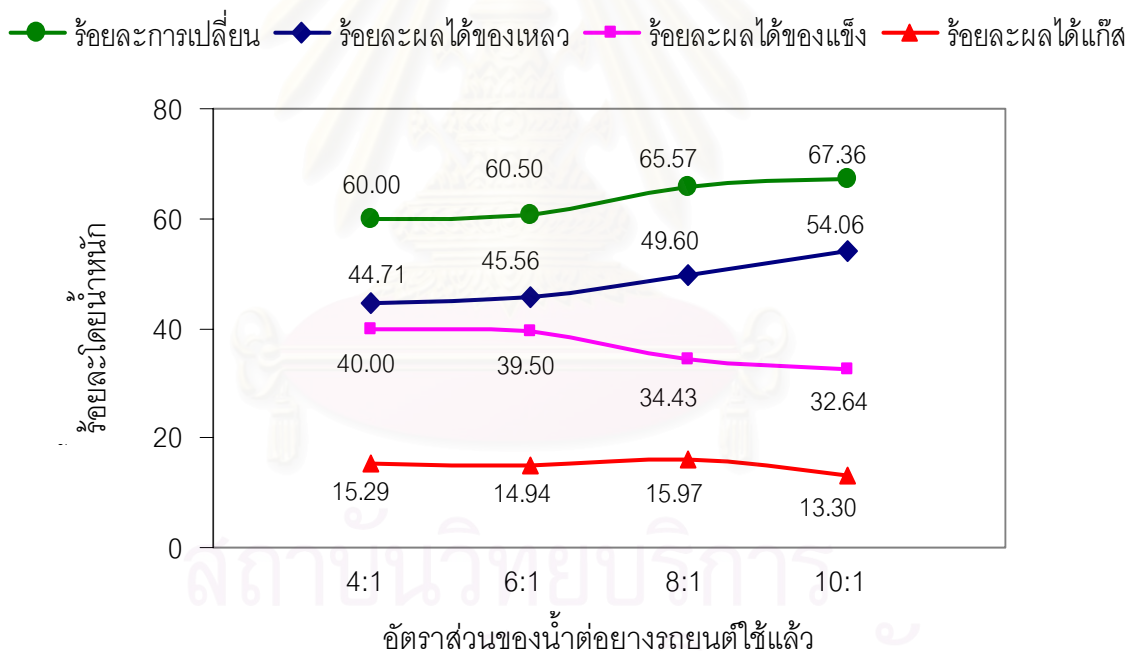
ส่วนร้อยละผลได้ของเหลว เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 380 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 39.74 เป็นร้อยละ 54.06 เนื่องจากที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ยางรถยนต์ใช้แล้วซึ่งมีโมเลกุลขนาดใหญ่แตกตัวออกเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก และทำปฏิกิริยาได้ดีกับอนุมูลอิสระของยางรถยนต์ใช้แล้วเองและโมเลกุลของไฮโดรเจนจากน้ำภาวะเหนือวิกฤตและจากยางรถยนต์ใช้แล้ว ทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นมีเสถียรภาพกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 420 องศาเซลเซียสจนถึงอุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียสร้อยละผลได้ของเหลวลดลงจากร้อยละ 54.06 เป็นร้อยละ 33.82 เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงมากเกินไปทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อน (thermal cracking) ของไฮโดรคาร์บอนสายยาวแตกตัวไปเป็นอนุมูลอิสระที่มีขนาดเล็ก ซึ่งอนุมูลอิสระเหล่านี้ถูกทำให้เสถียรด้วยไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในระบบและกลายเป็นไฮโดรคาร์บอนสายสั้นลงและผลิตภัณฑ์แก๊ส ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Park (Park et al., 1996) ที่ศึกษาการแปรรูปยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวลดลงและร้อยละผลได้ของแก๊สเพิ่มขึ้นเป็นสองเท่า



รูปที่ 4.6 Thermo gravimetric analysis สำหรับยางรถยนต์ใช้แล้ว

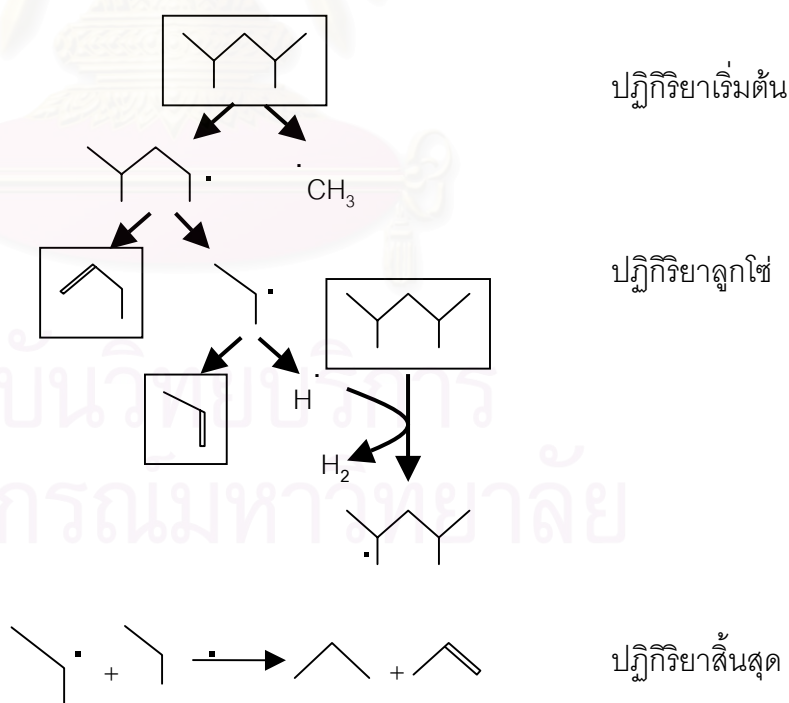
#### 4.3.3 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว

สำหรับการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ แสดงดังรูปที่ 4.7 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำและยางรถยนต์ใช้แล้ว ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วจาก 4:1 จนถึง 10:1 ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 60.00 เป็นร้อยละ 67.36 และร้อยละ 44.71 เป็นร้อยละ 54.06 ตามลำดับ เนื่องจากปฏิกิริยาของยางรถยนต์ใช้แล้วในน้ำภาวะเหนือวิกฤตคือ น้ำแพร่เข้าไปในโครงสร้างของยางรถยนต์ใช้แล้วและสกัดส่วนที่เป็นน้ำมันออกมาได้มาก ซึ่งจะเป็นเช่นเดียวกับการเกิดปฏิกิริยาในถ่านหินและจากงานวิจัยของ Watanabe และคณะ (Watanabe et al., 1998) พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อพอลิเอทิลีนในการสลายตัวของพอลิเอทิลีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.7 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วต่อกระบวนการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว: อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที

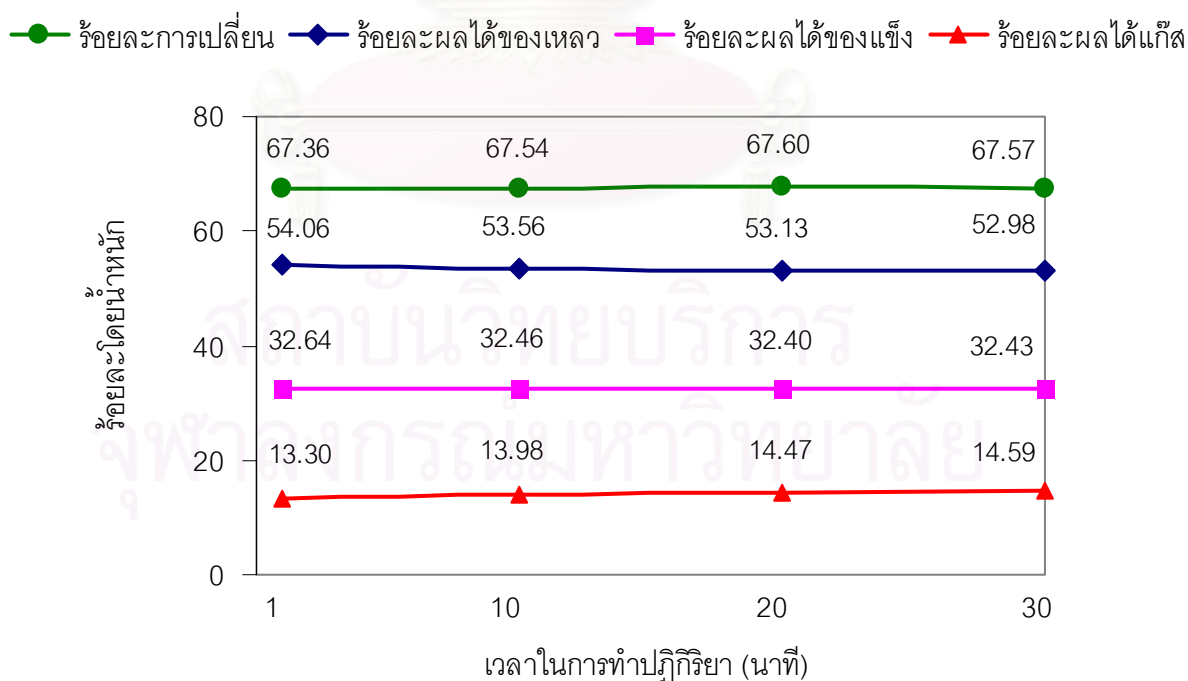
ผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นเกิดจากโมเลกุลของน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตซึ่งพันธะไฮโดรเจนอ่อนแอและสูญเสียพันธะไฮโดรเจนบางส่วน จะอยู่ล้อมรอบโมเลกุลของสารเชิงซ้อนที่ถูกกระตุ้น (Activated complex) ซึ่งเกิดระหว่างขั้นตอนแรกของการเกิดปฏิกิริยาและการชนกันรูปที่ 4.8 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสของแบบจำลองของพอลิพรอพิลีน ตามขั้นตอนปกติที่ไม่มีน้ำในระบบ แต่เมื่อนำภาวะเหนือวิกฤต โดยในขั้นตอนปฏิกิริยาเริ่มต้น จะทำให้พอลิพรอพิลีนแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระที่จะเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาถูกใช้ต่อไปมากขึ้น ดังนั้นเมื่ออนุมูลอิสระเกิดมากขึ้น ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนจึงมากขึ้น นั่นหมายความว่าเมื่อเพิ่มความหนาแน่นของน้ำ (หรืออัตราส่วนของน้ำต่ออย่างรถยนต์ใช้แล้ว) อัตราการสลายพันธะหรืออัตราการไพโรไลซิสมากขึ้น และทำให้อัตราการเกิดซาร์และ polycondensate น้อย ในขณะที่เดียวกันอนุมูลอิสระขนาดเล็กที่แตกตัวออกมาแล้วซึ่งเปรียบเทียบกับอนุมูลอิสระในรูปที่ 4.8 ไม่กลับมาทำปฏิกิริยากัน และถูกทำให้เสถียรด้วยโมเลกุลแก๊สที่มีอยู่ในระบบเช่น ไฮโดรเจน หรือทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) กับโมเลกุลของน้ำที่อยู่ล้อมรอบต่อไป และจากผลของทั้งสองปฏิกิริยาคือ การสลายตัวทางความร้อนและ ปฏิกิริยาอย่างรถยนต์ใช้แล้วในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่เกิดควบคู่กันนั้น ทำให้คาร์บอนและการเปลี่ยนแปลงและคาร์บอนผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น



รูปที่ 4.8 กลไกการเกิดไพโรไลซิสของแบบจำลองของพอลิพรอพิลีน (Schobert, 1991)

#### 4.3.4 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

จากการออกแบบการทดลองเบื้องต้นของการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว ในหัวข้อ 4.3.1 พบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่มีผลต่อการค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ การตรวจสอบอิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว ได้ทำการทดลองที่ภาวะ อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 เวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 1 นาที จนถึง 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.9 พบว่าการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่ทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวเปลี่ยนแปลง เนื่องจากในกระบวนการทดลอง เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์การให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์จะใช้เวลานาน กว่าที่จะถึงอุณหภูมิที่กำหนด ทำให้ในช่วงการให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์จะเกิดการทำให้ปฏิกิริยาของยางรถยนต์ใช้แล้วกับน้ำภาวะเหนือวิกฤตกลายเป็นผลิตภัณฑ์เสรีจสมบูรณ์แล้ว และอุณหภูมิที่ 420 องศาเซลเซียส ยังไม่สูงพอที่จะทำให้เกิดการแตกตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวกลายเป็นโมเลกุลแก๊ส ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงเวลาในการทำปฏิกิริยาจึงไม่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว ซึ่งสอดคล้องกับผลของ (Mastral et al., 2001) พบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วงภายใน 30 นาทีไม่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว แต่ถ้าเวลามากเกิน 30 นาทีจะทำให้เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น และผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลง



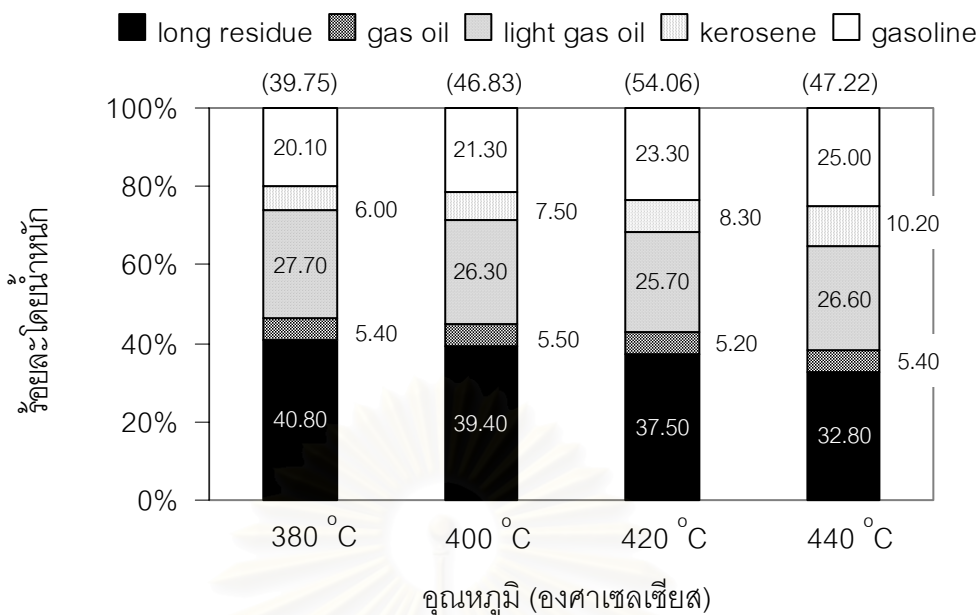
รูปที่ 4.9 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อกระบวนการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว: อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1

#### 4.3.5 ผลของการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

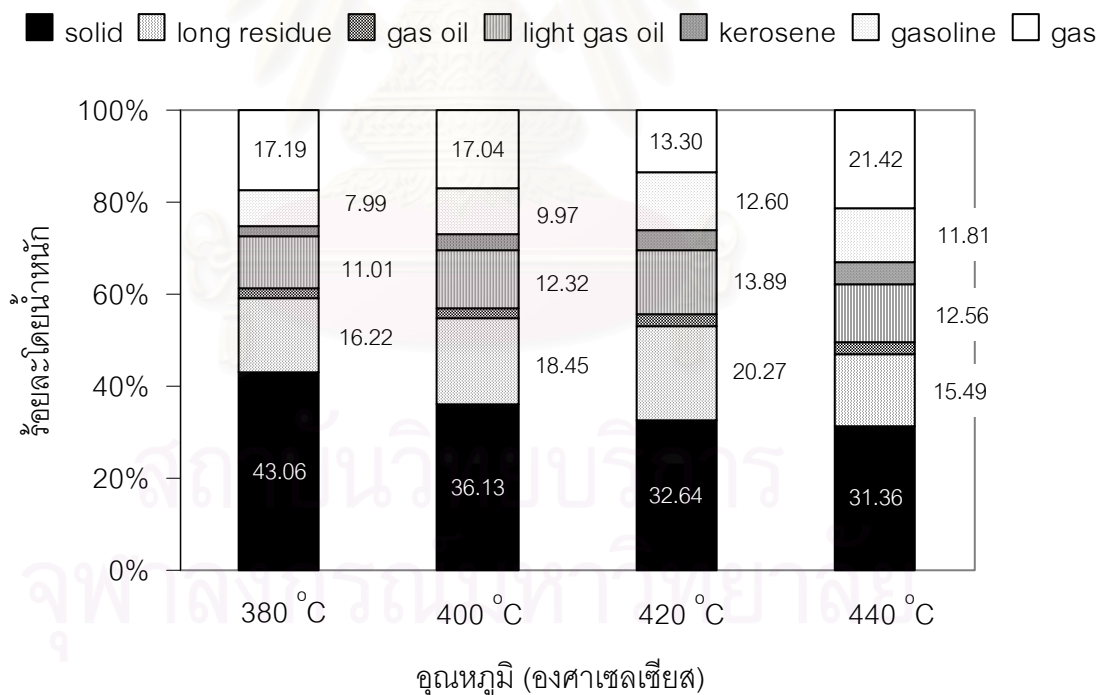
ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการศึกษาการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว ได้นำมาวิเคราะห์การแจกแจงของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ซึ่งแบ่งเป็น แก๊สโซลีน เคโรซีน แก๊สฮอยล์เบา แก๊สฮอยล์และกากน้ำมันหนัก และวิเคราะห์การแจกแจงผลิตภัณฑ์รวมดังแสดงในรูปที่ 4.10 และ รูปที่ 4.11 ตามลำดับ ภาวะอุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที ได้ผลดังนี้คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก 380 องศาเซลเซียส เป็น 440 องศาเซลเซียส การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีโมเลกุลขนาดเล็กคือผลรวมสัดส่วนของแก๊สโซลีน เคโรซีน แก๊สฮอยล์เบา และแก๊สฮอยล์เพิ่มขึ้น เพราะอุณหภูมิสูงมีส่วนช่วยในการทำให้โมเลกุลของยางรถยนต์ใช้แล้วเกิดการแตกตัวให้อนุโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง และยังทำให้กากของแข็งแตกตัวเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวได้มากขึ้นอีกด้วย แต่ถ้าอุณหภูมิสูงเกิน 420 องศาเซลเซียส ส่วนที่เป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันก็จะเกิดการแตกตัวต่อไปกลายเป็นแก๊สมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับหัวข้อ 4.3.2 ดังที่ได้อธิบายแล้ว

สำหรับผลของอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วที่มีต่อการแจกแจงของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด และการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม แสดงดังรูปที่ 4.12 และ 4.13 ภาวะอุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที ได้ผลดังนี้คือ จากรูปที่ 4.12 พบว่าอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วสูงขึ้นองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อดูรูปที่ 4.13 การแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม จะเห็นว่าเมื่ออัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วเพิ่มมากขึ้นจะได้ผลรวมสัดส่วนของแก๊สโซลีน เคโรซีน แก๊สฮอยล์เบา และแก๊สฮอยล์เพิ่มขึ้น เนื่องจากน้ำที่เพิ่มมากขึ้นสามารถสกัดส่วนที่เป็นน้ำมันออกมาจากยางรถยนต์ใช้แล้วได้มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับหัวข้อ 4.3.3 ดังที่ได้อธิบายแล้ว

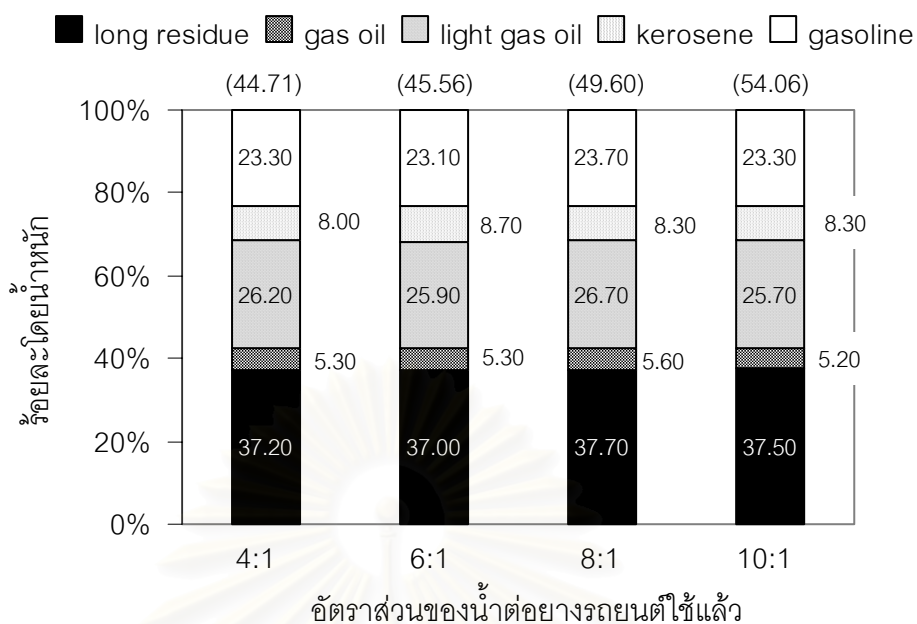
สำหรับการวิเคราะห์การแจกแจงของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวและการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวมของผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.14 และ 4.15 ภาวะอุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 พบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่มีผลต่อองค์ประกอบตามการแจกแจงจุดเดือด เป็นผลมาจากที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 420 องศาเซลเซียส ไม่สามารถทำให้เกิดการสลายตัวของผลิตภัณฑ์จนให้น้ำมันโมเลกุลเบาได้ดีพอ ดังนั้นเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นจึงไม่มีผลต่อสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งสอดคล้องกับหัวข้อ 4.3.4 ดังที่ได้อธิบายแล้ว



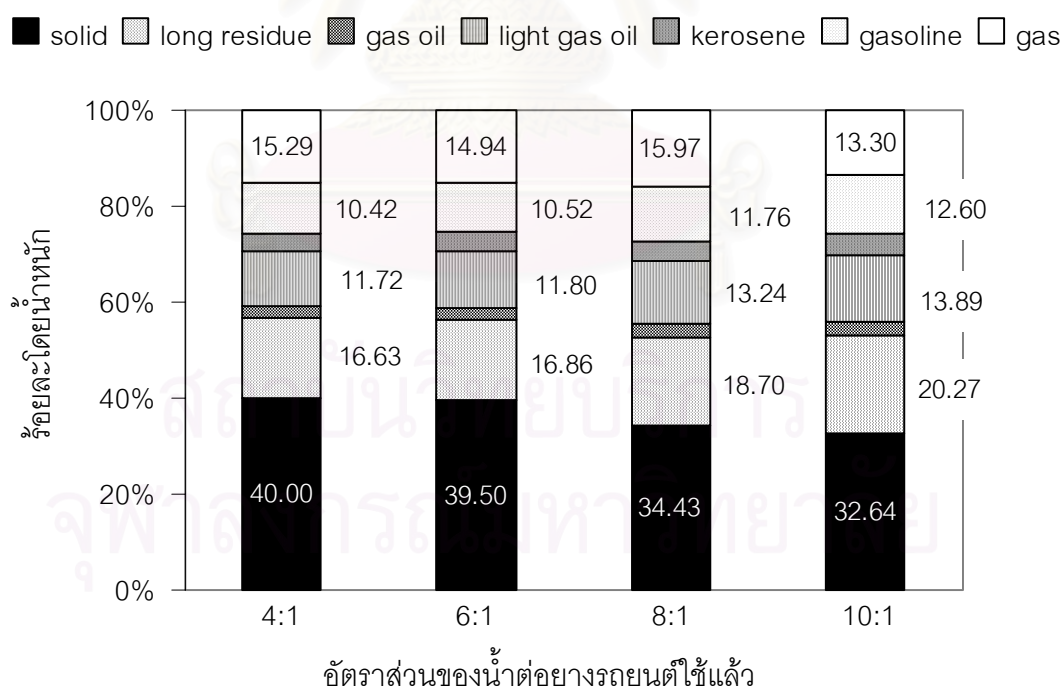
รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลว: อัตราส่วนของน้ำต่ออย่างรถยนต์ใช้แล้ว 10:1, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)



รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม: อัตราส่วนของน้ำต่ออย่างรถยนต์ใช้แล้ว 10:1, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที

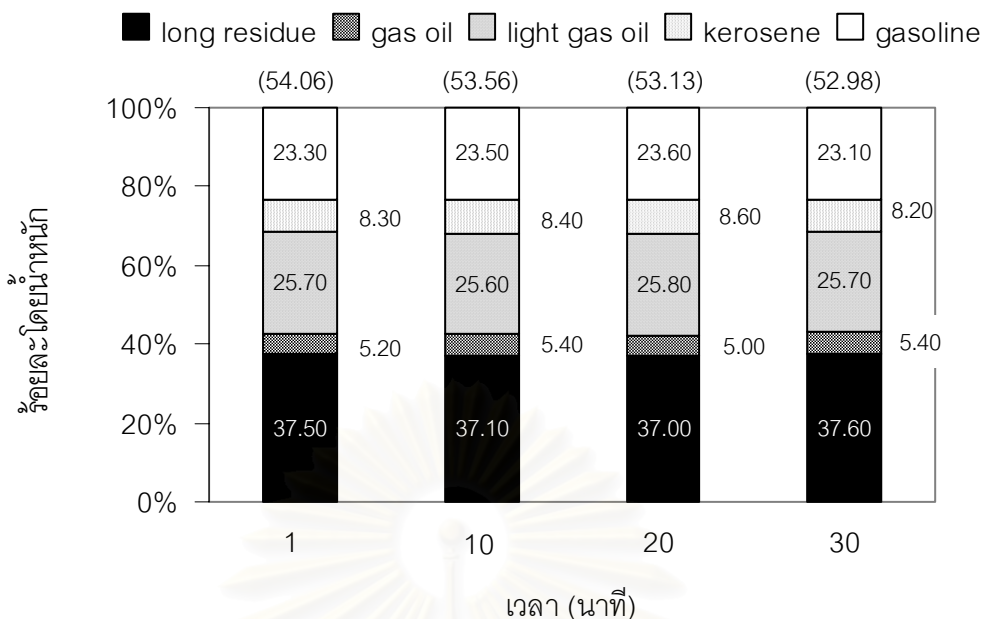


รูปที่ 4.12 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่ออย่างรดยนต์ที่ใช้แล้วต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลว: คุณหมุมิ 420 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)

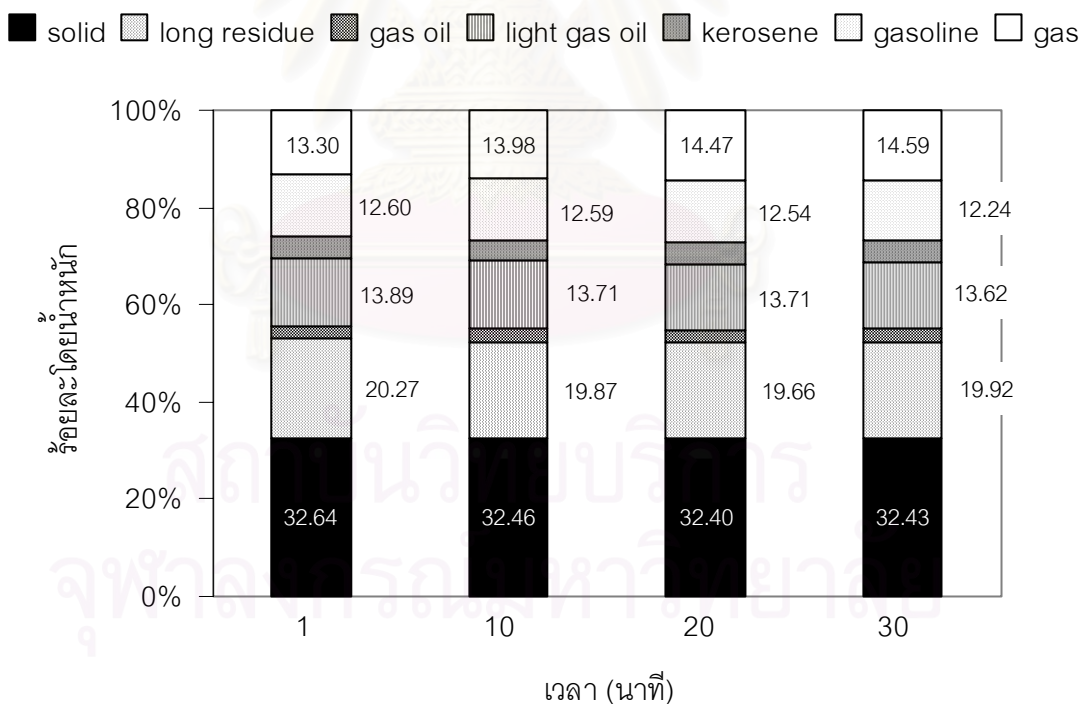


รูปที่ 4.13 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่ออย่างรดยนต์ที่ใช้แล้วต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม: คุณหมุมิ 420 องศาเซลเซียส, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที





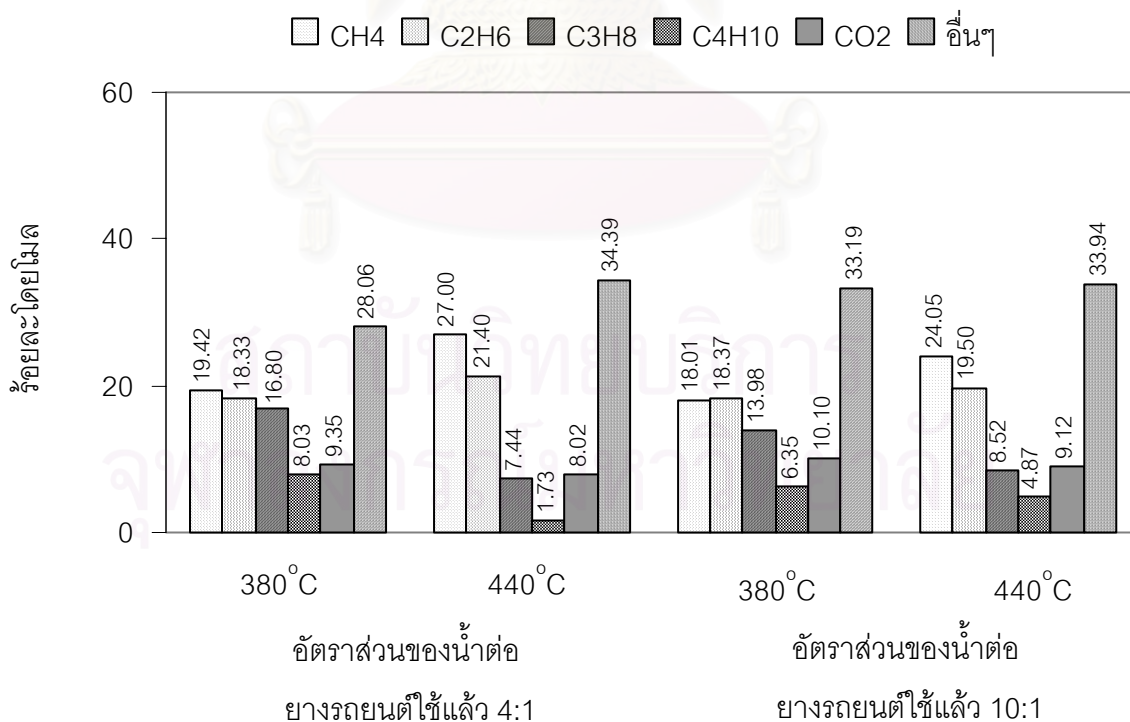
รูปที่ 4.14 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลว: อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนของน้ำต่ออากาศรวมนต์ใช้แล้ว 10:1 (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)



รูปที่ 4.15 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม: อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนของน้ำต่ออากาศรวมนต์ใช้แล้ว 10:1

### 4.3.6 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส

สำหรับการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการศึกษาการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว ได้แก่ มีเทน (CH<sub>4</sub>) อีเทน (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) โพรเพน(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) บิวเทน(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) จากการทดลองที่อุณหภูมิ 380 และ 440 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 4:1 และ 10:1 รูปที่ 4.16 เป็นผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่อง GC/TCD พบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่ของผลิตภัณฑ์แก๊สคือ แก๊สไฮโดรคาร์บอน เช่น มีเทน อีเทน โพรเพน และบิวเทน ซึ่งมาจากการสลายตัวของยางรถยนต์ และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) มาจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างน้ำภาวะเหนือวิกฤตกับยางรถยนต์ใช้แล้ว เมื่อเปรียบเทียบระหว่างองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ของทั้งสองการทดลองที่อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 4:1 และ 10:1 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วให้องค์ประกอบของแก๊สที่ไม่แตกต่างกัน แสดงว่าการเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว ไม่มีผลต่อผลิตภัณฑ์แก๊ส แต่สำหรับองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ของทั้งสองการทดลองที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส และ 440 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะให้องค์ประกอบของแก๊สที่เป็นไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กปริมาณมากขึ้น เนื่องมาจากอุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดการแตกตัวของโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่กลายเป็นโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กลง ซึ่งก็คือ มีเทน อีเทน นั่นเอง



รูปที่ 4.16 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สสำหรับกระบวนการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว: เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที

### 4.3.7 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของแข็ง

ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (dry basis) และค่าความร้อน (daf) ของกากของแข็ง

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนของน้ำ ต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว	เวลา (นาที)	%เถ้า	%สารระเหย	%คาร์บอนคงตัว	ค่าความร้อน
380	4:1	1	7.95	14.77	77.28	34.02
380	10:1	1	7.98	13.17	78.85	34.70
440	4:1	1	8.09	12.14	79.77	35.31
440	10:1	1	7.87	10.92	81.21	36.63
380	4:1	30	7.19	15.00	77.81	34.01
380	10:1	30	8.00	12.50	79.50	34.89
440	4:1	30	8.69	11.90	79.41	34.91
440	10:1	30	8.23	11.50	80.27	36.81
ยางรถยนต์ใช้แล้วก่อนการทดลอง			3.51	67.78	28.71	33.56

กากของแข็งส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปของยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำ ภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 380 และ 440 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 4:1 และ 10:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 และ 30 นาที ได้นำมาทำการวิเคราะห์แบบประมาณ ค่าความร้อน แสดงดังตารางที่ 4.7 พบว่า เมื่ออุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว เพิ่มขึ้น ค่าความร้อน คาร์บอนคงตัวเพิ่มขึ้น ในขณะที่สารระเหยลดลง เนื่องจากอุณหภูมิในช่วงนี้ส่วนที่เป็นสารระเหยถูกสลายออกมาจากยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยความร้อนมากขึ้น (Speight J.G., 1994) และส่วนที่เป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนจากโครงสร้างยางรถยนต์ใช้แล้วถูกสลายด้วยความร้อนกลายเป็นไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก และสำหรับน้ำในระบบเพิ่มขึ้นสามารถสกัดส่วนที่เป็นสารระเหยออกมาได้มาก ซึ่งได้กล่าวไว้แล้วข้างต้น จึงทำให้ภายในโครงสร้างยางรถยนต์ใช้แล้วเหลือส่วนที่เป็นคาร์บอนคงตัวมากขึ้น

## 4.4 การแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำ ภาวะเหนือวิกฤต

### 4.4.1 การออกแบบการทดลองแบบ 2<sup>3</sup> แฟกทอเรียล

ในส่วนนี้ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งสันนิษฐานว่ายางรถยนต์ใช้แล้วสามารถให้ไฮโดรเจนแก่ระบบได้เนื่องจากมีอัตราส่วนโดยอะตอมสูงกว่าของถ่านหินและน้ำภาวะเหนือวิกฤต มีประสิทธิภาพในการถ่ายโอนความร้อนให้แก่สารตั้งต้นและลดผลกระทบเนื่องจากพฤติกรรมวิฤภาคได้ โดยตัวแปรที่สนใจในการศึกษาคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว และร้อยละการเปลี่ยนแปลงในสารตั้งต้น โดยกำหนดให้เวลาในการทำปฏิกิริยาคงที่ที่ 1 นาที

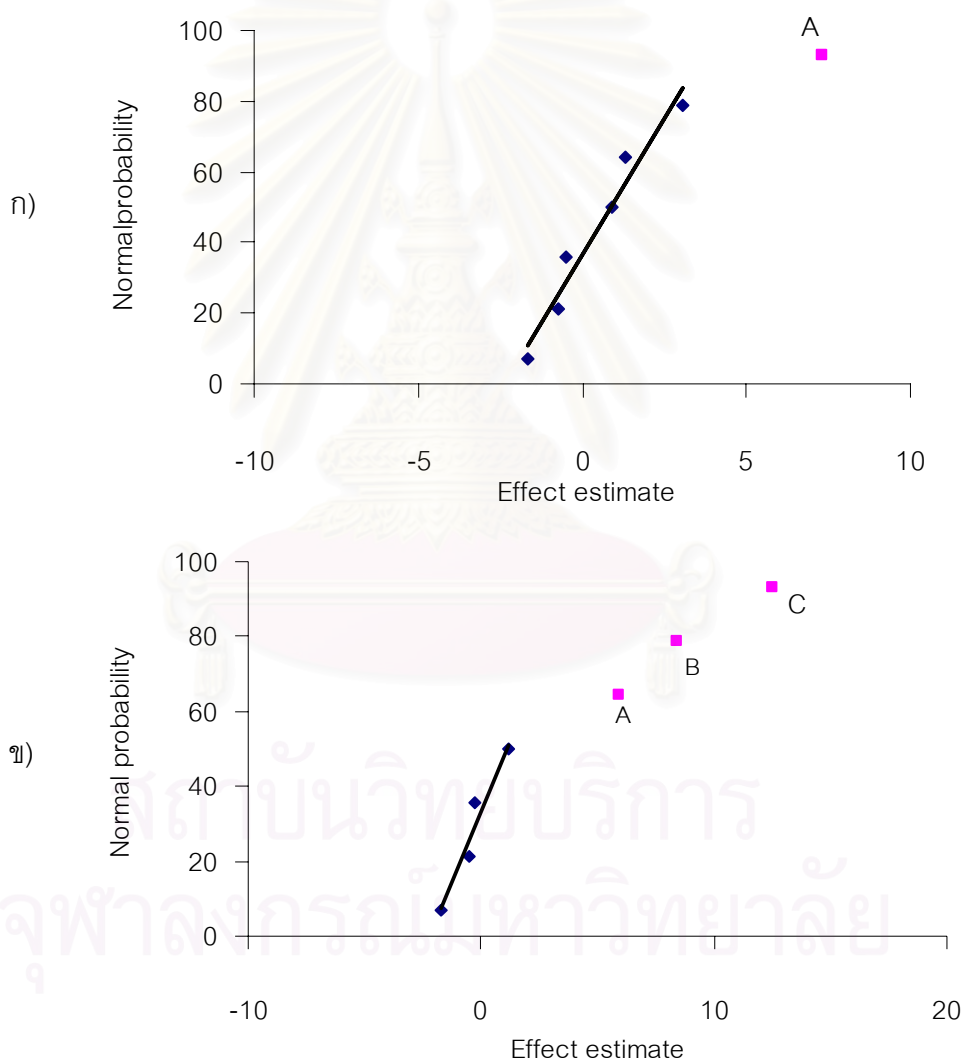
ผลการทดลองสำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2<sup>3</sup> แฟกทอเรียลแสดงในตารางที่ 4.8 จากผลการทดลองที่ได้พบว่าค่าผลได้ของเหลวอยู่ในช่วงร้อยละ 15-41 และร้อยละการเปลี่ยนแปลงในช่วง 53-68

**ตารางที่ 4.8** ผลการทดลองของการออกแบบการทดลองแบบ 2<sup>3</sup> แฟกทอเรียล ของการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว

อุณหภูมิ (°C), A	ปัจจัย		ร้อยละ การเปลี่ยน	ร้อยละผลได้ ของเหลว
	อัตราส่วนน้ำต่อถ่านหิน และยางรถยนต์ใช้แล้ว, B	ร้อยละโดยน้ำหนักของ ยางรถยนต์ใช้แล้ว, C		
380	4:1	20	53.86	15.01
440	4:1	20	62.61	24.92
380	10:1	20	56.30	25.47
440	10:1	20	63.37	28.61
380	4:1	80	53.23	26.59
440	4:1	80	62.43	35.95
380	10:1	80	59.97	40.16
440	10:1	80	68.16	41.57

การวิเคราะห์ข้อมูลเพื่อศึกษาอิทธิพลของแต่ละตัวแปรของกระบวนการ ในกรณีนี้ทำได้โดยสร้างกราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของค่าประมาณของผลการทดลอง แสดงดังรูปที่ 4.17 ก) และ 4.17 ข) สำหรับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว ตามลำดับ เพื่อกรองผลการ

วิเคราะห์ส่วนหนึ่ง ซึ่งปัจจัยที่เบี่ยงเบนออกจากเส้นตรงคือปัจจัยที่มีผลต่อการทดลอง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปัจจัยที่มีผลต่อการทดลอง สำหรับร้อยละการเปลี่ยน คือ ตัวแปร A (อุณหภูมิ) และปัจจัยทั้งสามตัวคือ ตัวแปร A (อุณหภูมิ) ตัวแปร B (อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว) และ ตัวแปร C (ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว) มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลว และเมื่อพิจารณาจากตารางที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิมีผลเป็นบวกต่อร้อยละการเปลี่ยน และทั้งสามปัจจัยมีผลเป็นบวกต่อร้อยละผลได้ของเหลว กล่าวคือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ อัตราส่วนน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว ทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น และ ร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้วมีผลมากที่สุดต่อร้อยละผลได้ของเหลว โดยสังเกตว่าไม่มีผลของอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยใดๆ ที่มีผลต่อทั้งร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว



**รูปที่ 4.17** ความน่าจะเป็นแบบปกติของค่าประมาณของผลการทดลองสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหิน และยางรถยนต์ใช้แล้ว: ก) สำหรับร้อยละการเปลี่ยน ข) สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว: A = อุณหภูมิ, B = อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว, C = ร้อยละโดยน้ำหนักยางรถยนต์ใช้แล้ว

หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์ผลซ้ำด้วยตารางความแปรปรวน ดังแสดงในตารางที่ 4.9 ก) และ 4.9 ข) เพื่อยืนยันการตีความหมายของผลที่ได้จากการสร้างกราฟความน่าจะเป็นแบบปกติ ซึ่งค่า error ในตารางมาจากการตัดผลของปัจจัยหลักและอันตรกิริยาบางตัวออก โดยพิจารณา ร่วมกับกราฟความน่าจะเป็นแบบปกติที่แสดงในข้างต้น พบว่าตรงกับกรวิเคราะห์ที่ใช้กราฟความน่าจะเป็นแบบปกติ

**ตารางที่ 4.9** ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและ ยางรถยนต์ใช้แล้ว (A = อุณหภูมิ, B = อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและ ยางรถยนต์ใช้แล้ว, C = ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว)

ก) สำหรับร้อยละการเปลี่ยน

Source of Variation	Sum of Square	Degree of Freedom	Mean Square	Fo	P - value
A	137.74	1	137.74	37.21*	0.009
B	30.69	1	30.69	8.29	0.064
AB	0.90	1	0.90	0.24	0.656
C	7.29	1	7.29	1.97	0.255
Error	11.10	3	3.70		
Total	187.73	7			

ข) สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว

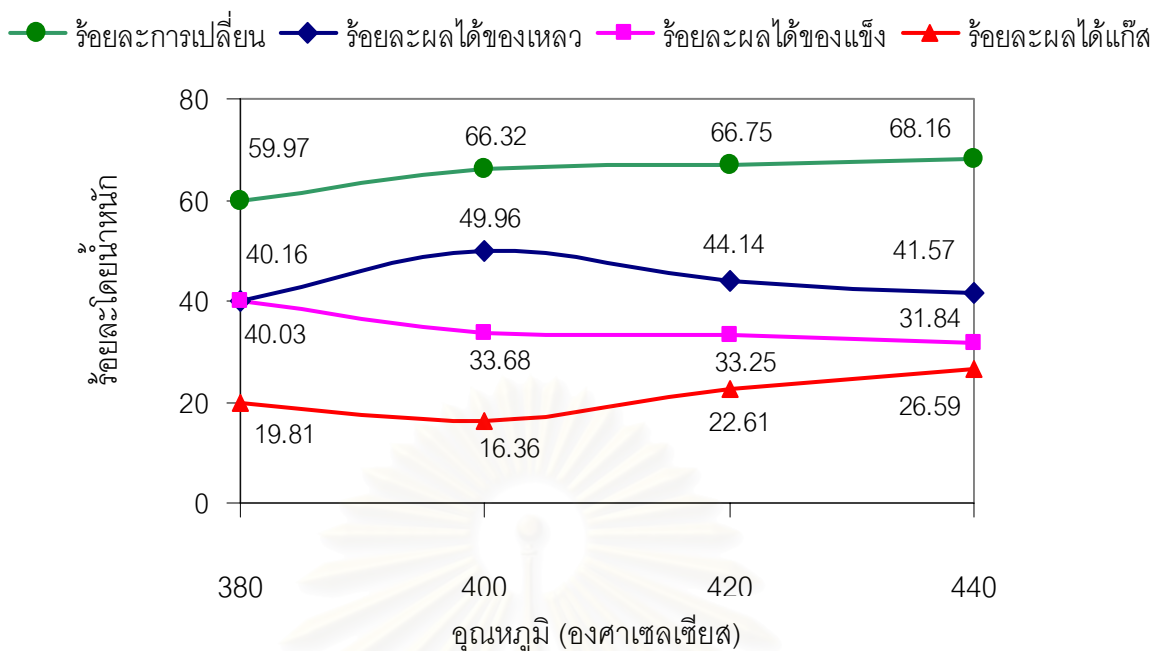
Source of Variation	Sum of Square	Degree of Freedom	Mean Square	Fo	P - value
A	70.92	1	70.92	9.13*	0.039
B	138.83	1	138.83	17.87*	0.013
C	315.63	1	315.63	40.63*	0.003
Error	31.07	4	7.77		
Total	556.45	7			

\* มีความสำคัญใน F-test ที่มีความน่าเชื่อถือ 95%,  $F_{0.05,1,4} = 7.71$  ( $F_0 > F_{0.05,1,4}$ )

\* มีความสำคัญใน F-test ที่มีความน่าเชื่อถือ 95%,  $F_{0.05,1,3} = 10.13$  ( $F_0 > F_{0.05,1,3}$ )

#### 4.4.2 ผลของอุณหภูมิต่อผลิตภัณฑ์จากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว

การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ ที่ภาวะอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 และร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 1 บรรยากาศ ผลิตภัณฑ์ของเหลวได้สูงสุดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส รูปที่ 4.18 แสดงผลของอุณหภูมิต่อการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 380 ไปเป็น 400 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มจากร้อยละ 59.97 เป็นร้อยละ 66.32 และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 40.16 เป็นร้อยละ 49.96 เนื่องจากที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ยางรถยนต์ใช้แล้วยังสลายตัวไม่สมบูรณ์ ซึ่งได้อธิบายแล้วในหัวข้อ 4.3.2 แต่เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิให้สูงขึ้นจนถึง 400 องศาเซลเซียส ถ่านหินเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการแตกตัวออกเป็นอนุภาคอิสระที่มีขนาดเล็กลง ส่วนโมเลกุลของยางรถยนต์ใช้แล้วเมื่อได้รับความร้อนสามารถสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ขึ้นและ จะแตกตัวเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กลงและยังให้โมเลกุลของไฮโดรเจนอีกด้วย อนุภาคอิสระที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวด้วยความร้อนของถ่านหินจะถูกเติมด้วยไฮโดรเจนจากยางรถยนต์ใช้แล้วและยังทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของไฮโดรเจนจากน้ำภาวะเหนือวิกฤตทำให้มีเสถียรภาพได้เป็นโมเลกุลที่อยู่ในสถานะของเหลวทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมากขึ้น และหลังจากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจาก 400 องศาเซลเซียสจนถึงอุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียสร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นจาก 66.32 เป็น 68.16 แต่ร้อยละผลได้ของเหลวลดลงจากร้อยละ 49.96 เป็นร้อยละ 41.57 ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการสลายตัวทางความร้อนทำให้ได้อนุภาคอิสระที่มีขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้นโดยอนุภาคอิสระเหล่านี้ถูกเติมไฮโดรเจนที่มีอยู่ในระบบทำให้เป็นโมเลกุลเสถียรและกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น และที่สำคัญในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 400 องศาเซลเซียสขึ้นไป ผลของกากของแข็งค่อนข้างไม่มีการเปลี่ยนแปลง แสดงว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤตสามารถสกัดส่วนที่เป็นผลิตภัณฑ์ออกจากของแข็งได้อย่างสมบูรณ์



**รูปที่ 4.18** ผลของอนุภาคต่อการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว: อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที

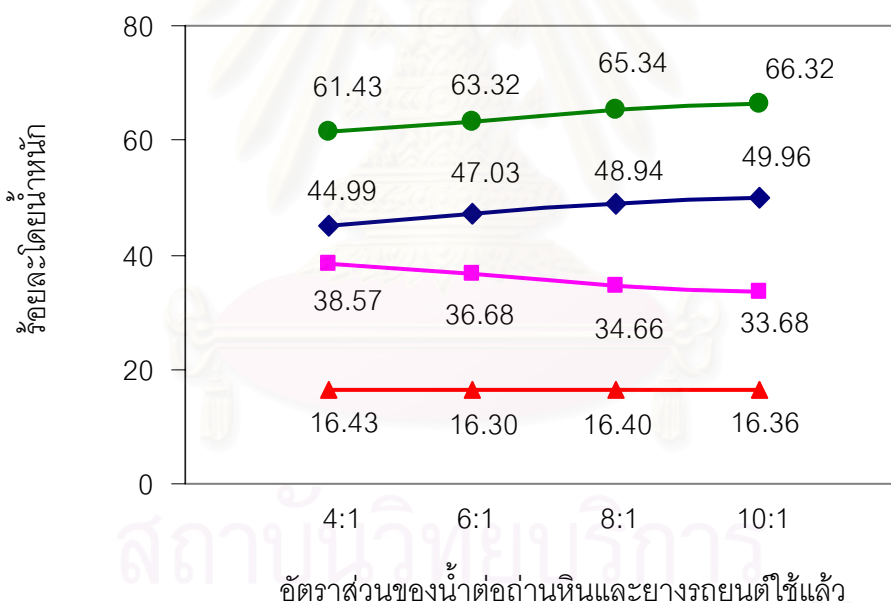
#### 4.4.3 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว

สำหรับการแปรรูปถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว ที่ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 อนุภาค 400 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที รูปที่ 4.19 แสดงผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ พบว่าให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงสุดที่อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้ 10:1 และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกับการศึกษาการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว เพราะจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองปฏิกิริยา คือ การสลายตัวทางความร้อนและ ปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่เกิดขึ้นควบคู่กันในการศึกษาการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว นอกจากนี้ปฏิกิริยาของถ่านหินในน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้นเป็นดังที่ได้อธิบายในหัวข้อ 4.2 นั่นคือ น้ำภาวะเหนือวิกฤตแพร่เข้าไปในโครงสร้างของถ่านหินสกัดส่วนที่เป็นน้ำมัน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะแพร่สวนทางกับน้ำออกมาและแพร่กระจายในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ดังนั้นเมื่อน้ำในระบบเพิ่มมากขึ้นจึงสามารถสกัดส่วนที่เป็นน้ำมันออกมาได้มาก ดังแสดงในรูปที่ 4.19 พบว่าที่อนุภาค 400 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วเป็น 4:1, 6:1, 8:1 และ 10:1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเป็น 61.43, 63.32, 65.34 และ 66.32 ตามลำดับ และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็น



44.99, 47.03, 48.94 และ 49.96 ตามลำดับ นอกจากนี้การใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤตยังเกิดปฏิกิริยา water gas shift ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) ควบคู่ไปด้วย เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วส่งผลให้สมดุลของปฏิกิริยา water gas shift เลื่อนไปทางด้านขวามือ ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนในระบบมากขึ้น โดยที่ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระที่เกิดจากการสลายตัวของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว ทำให้ถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วสามารถสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ น้ำภาวะเหนือวิกฤตทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยตรงกับพันธะที่อ่อนแอในโครงสร้างของถ่านหิน โดยที่อัตราไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นหรืออัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว ไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นในระบบสามารถทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดจากการสลายตัวของถ่านหินมีเสถียรภาพ ดังนั้นเมื่อมองภาพรวมของร้อยละผลได้ของเหลวและค่าร้อยละการเปลี่ยนของการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วจึงเพิ่มขึ้น

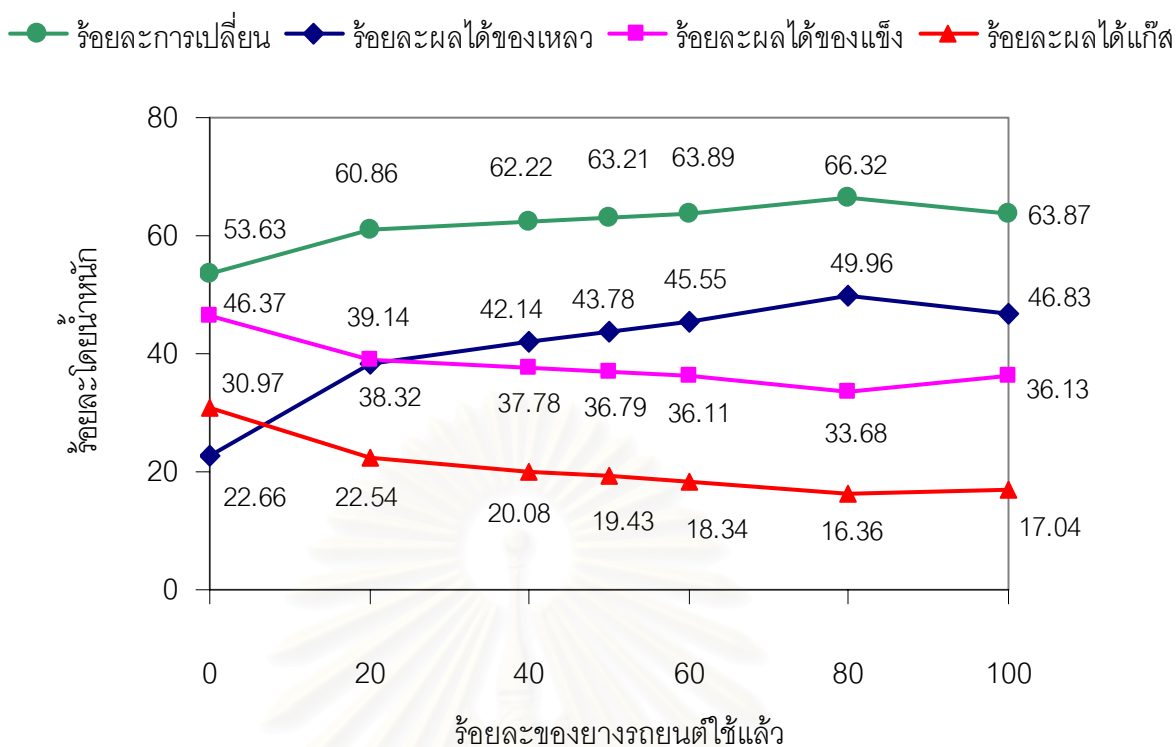
● ร้อยละการเปลี่ยน    ◆ ร้อยละผลได้ของเหลว    ■ ร้อยละผลได้ของแข็ง    ▲ ร้อยละผลได้แก๊ส



**รูปที่ 4.19** ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที

#### 4.4.4 ผลของร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้ว

จากการศึกษาการออกแบบการทดลองแบบ 2<sup>3</sup> แฟกทอเรียลสำหรับการแปรรูปถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว ในหัวข้อ 4.5.1 พบว่าร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้วมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นได้ทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อสารตั้งต้น 10:1 แสดงดังรูปที่ 4.20 พบว่าเมื่อเพิ่มร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้วจากร้อยละ 20 เป็นร้อยละ 80 ร้อยละการเปลี่ยนรวมเพิ่มขึ้นจาก 60.86 เป็น 66.32 ในขณะที่ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 39.14 เป็น 49.96 แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้วในกระบวนการแปรรูปร่วมกับถ่านหินให้เป็นของเหลวจะช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยน ซึ่งเกิดผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณ (synergism effect) ทุกอัตราส่วนของของผสม และช่วยเพิ่มร้อยละผลได้ของเหลว เนื่องจากยางรถยนต์ใช้แล้วมีโครงสร้างเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ซับซ้อนสามารถแตกตัวเป็นอนุภาคมูลอิสระได้ง่าย มีการถ่ายโอนความร้อนที่ดี นอกจากนี้ในยางรถยนต์ใช้แล้วมีปริมาณสารระเหยอยู่มาก เมื่อได้รับความร้อน สารระเหยจะรวมตัวกับน้ำภาวะเหนือวิกฤตแล้วแทรกเข้าไปภายในโมเลกุลของถ่านหินเพื่อช่วยแตกพันธะของโมเลกุลถ่านหินให้มีขนาดโมเลกุลเล็กลง และยางรถยนต์ใช้แล้วเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณไฮโดรเจนสูงเมื่อเทียบกับถ่านหิน จึงสามารถเป็นแหล่งให้ไฮโดรเจนแก่กระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวได้ นอกจากนี้อนุภาคมูลอิสระของยางรถยนต์ใช้แล้วยังสามารถทำปฏิกิริยากับอนุภาคมูลอิสระจากโมเลกุลของถ่านหินส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวได้ดีอีกทางหนึ่ง ดังนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น เมื่อร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้วเพิ่มมากขึ้น ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ (Taghle et al., 1994, Mastral et al., 1996) พบว่าการเพิ่มปริมาณของพลาสติกและยางรถยนต์ ใช้แล้วมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว



**รูปที่ 4.20** ผลของร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้วต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1

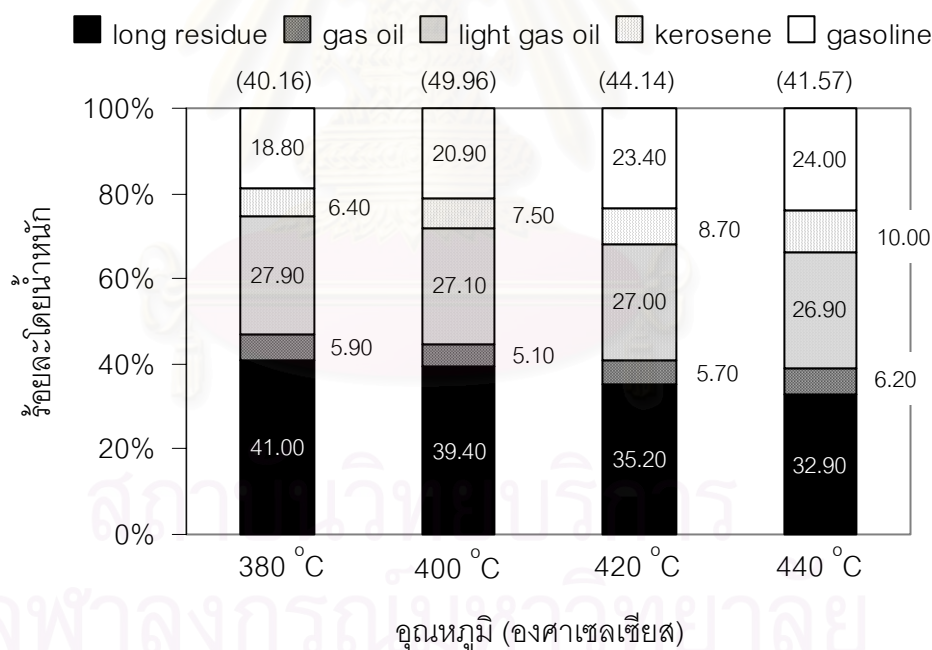
#### 4.4.5 ผลการวิเคราะห์ของเหลว

ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวตามการแจกแจงจุดเดือด และวิเคราะห์การแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม รูปที่ 4.21 และ รูปที่ 4.22 ผลของอุณหภูมิต่อสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวและการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที พบว่าที่อุณหภูมิต่ำจะพบองค์ประกอบของ แก๊สโซลีน เคโรซีน แก๊สออยล์เบา แก๊สออยล์ น้อยกว่าที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของสารตั้งต้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้พันธะของคาร์บอนแตกออกจากรันเป็นการลดความยาวของพันธะไฮโดรคาร์บอน ทำให้ได้โมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่เล็กลงทำให้สัดส่วนปริมาณของเหลวเพิ่มขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงเกิน 400 องศาเซลเซียส ส่วนที่เป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันก็จะเกิดการแตกตัวต่อไปกลายเป็นแก๊สมากขึ้น

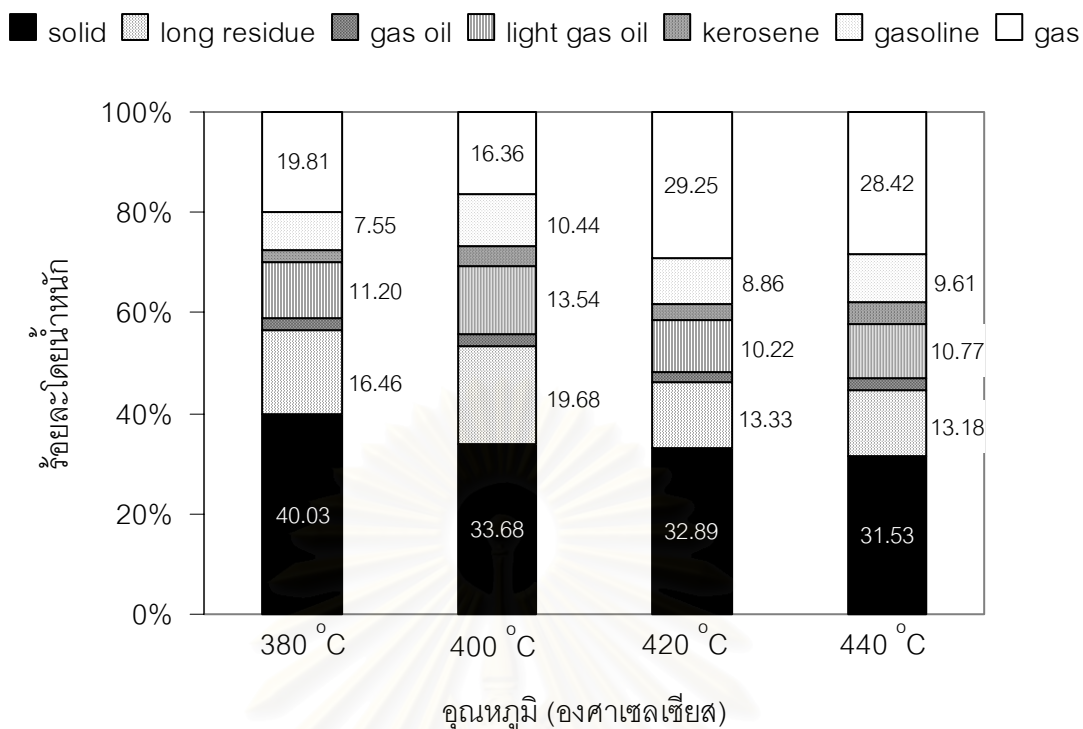
สำหรับผลของอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วที่มีต่อการแจกแจงของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด และการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม แสดงดังรูปที่ 4.23 และ 4.24 ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที ได้ผลดังนี้คือ จากรูปที่ 4.23 พบว่าอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วสูงขึ้น

องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อดูรูปที่ 4.24 การแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม จะเห็นว่าเมื่ออัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วเพิ่มมากขึ้นจะได้ผลรวมทุกสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นเนื่องจากน้ำที่เพิ่มมากขึ้นสามารถสกัดส่วนที่เป็นน้ำมันออกมาจากถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วได้มากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลของอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วของการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วในหัวข้อ 4.3.3 ดังที่ได้อธิบายแล้วข้างต้น

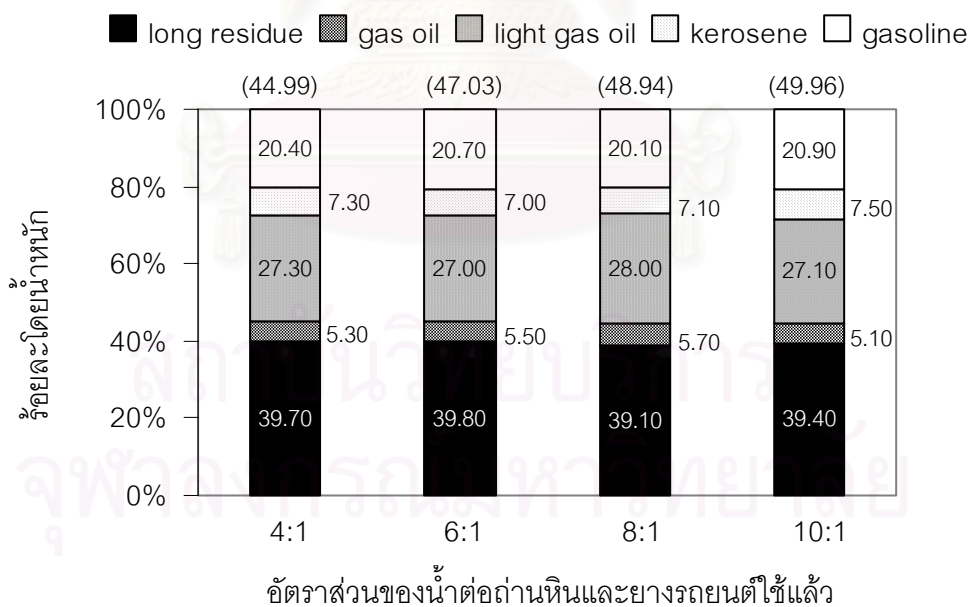
สำหรับการวิเคราะห์การแจกแจงของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวและการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวมของผลของร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้วแสดงดังรูปที่ 4.25 และ 4.26 ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที พบว่าร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้วเพิ่มขึ้นนากของแข็งจะลดลง เนื่องจากยางรถยนต์ใช้แล้วสามารถสลายตัวได้ง่ายกว่าถ่านหิน ซึ่งกากของแข็งที่เห็นมาจากถ่านหินแทบทั้งหมด และปริมาณของทุกสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นตามปริมาณของเหลวที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการมีปริมาณยางรถยนต์ใช้แล้วที่เพิ่มขึ้นจะเป็นการช่วยให้ไฮโดรเจนกับอนุมูลอิสระจากถ่านหินเกิดเสถียรภาพกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นนั่นเอง



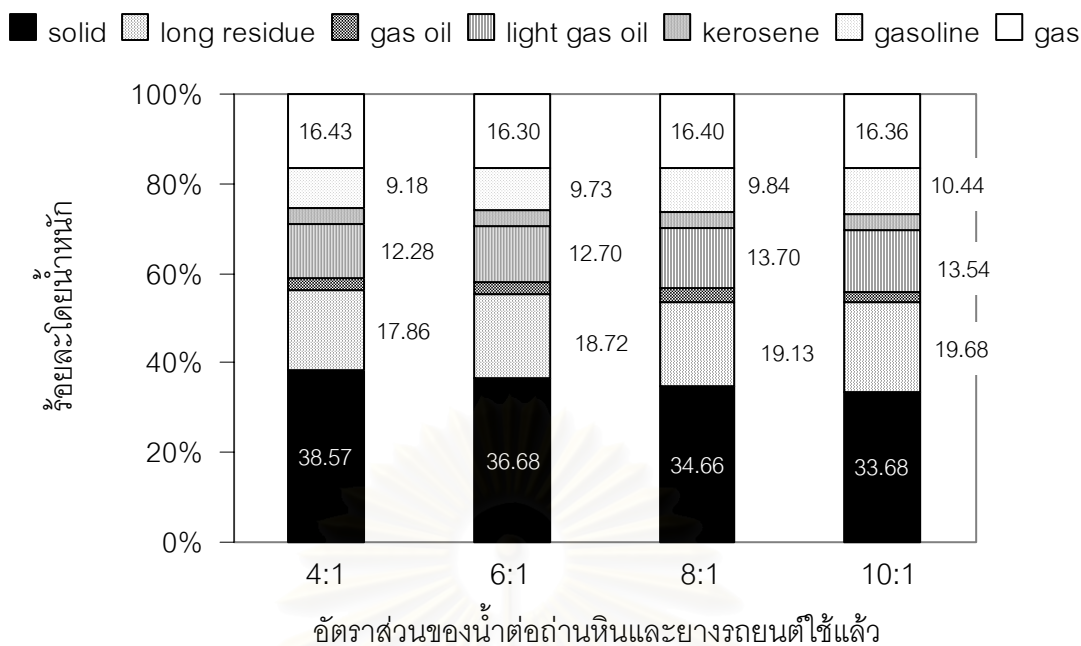
รูปที่ 4.21 ผลของอุณหภูมิต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลว: อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1, ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)



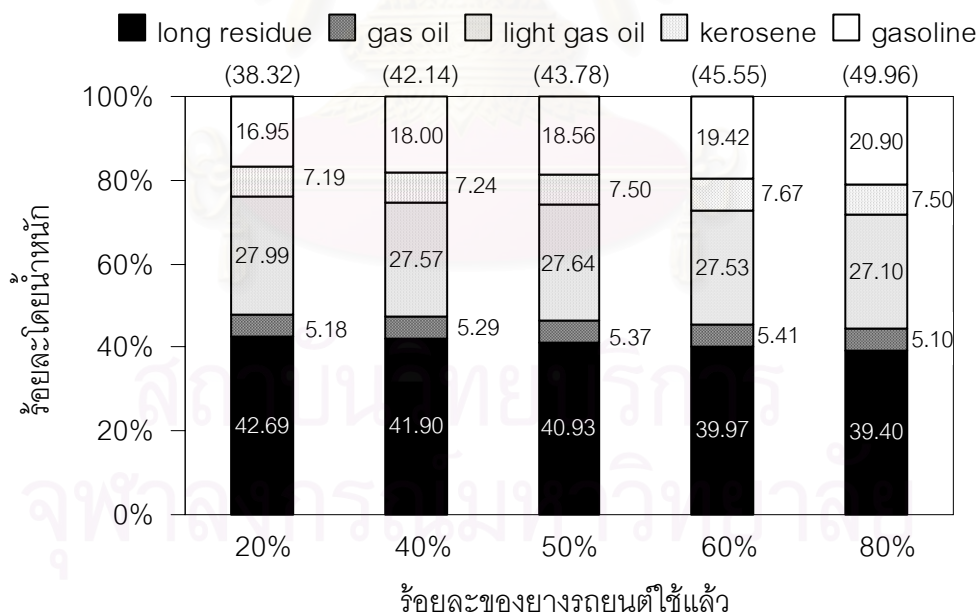
รูปที่ 4.22 ผลของอุณหภูมิต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม: อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1, ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที



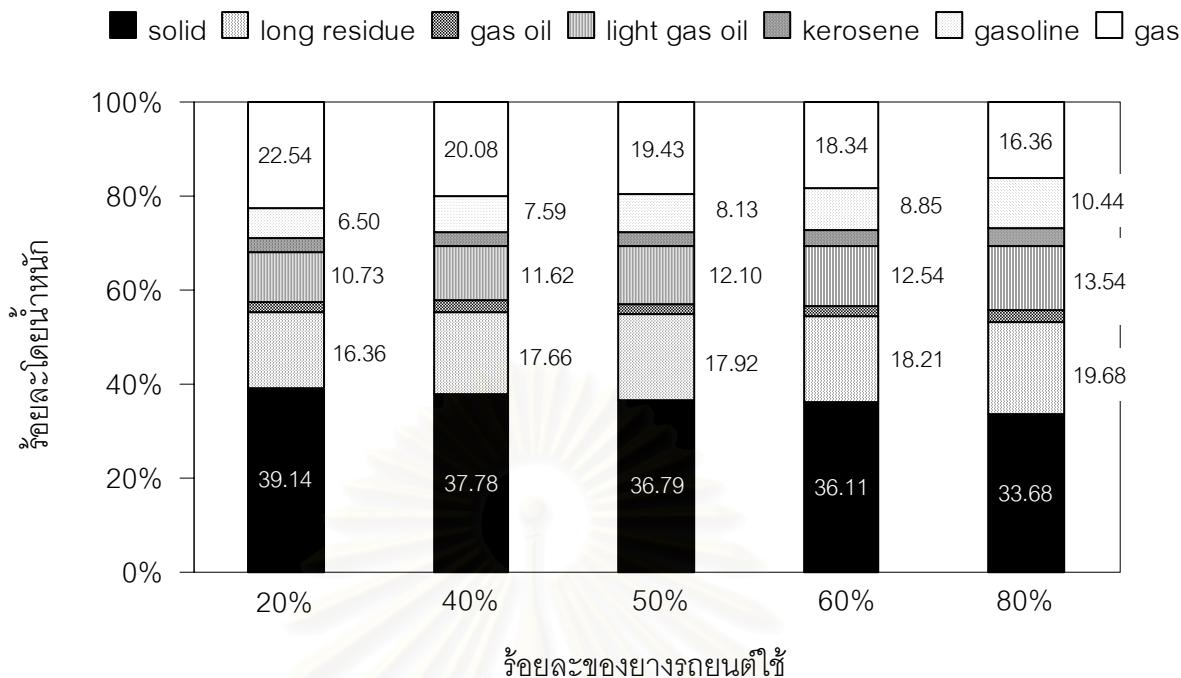
รูปที่ 4.23 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลว: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส, ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)



รูปที่ 4.24 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส, ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที



รูปที่ 4.25 ผลของร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้วต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ของเหลว: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)



**รูปที่ 4.26** ผลของร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้วต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์รวม: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส, อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1, เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที

#### 4.4.6 ผลการวิเคราะห์กากของแข็ง

สำหรับกากของแข็งที่ได้จาก 8 การทดลองในช่วงการออกแบบการทดลองตอนเริ่มแรกของการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว นำมาวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณและค่าความร้อน ได้ดังตารางที่ 4.10 โดยเปรียบเทียบกับถ่านหินก่อนทำการทดลอง จากผลการวิเคราะห์ที่ได้พบว่าปริมาณเถ้าของกากของแข็งใกล้เคียงกับปริมาณเถ้าของถ่านหินก่อนทำการทดลอง เมื่อปริมาณถ่านหินเพิ่มมากขึ้นค่าความร้อนที่ได้ลดลง เพราะค่าความร้อนของถ่านหินเริ่มต้นมีค่าน้อยกว่าค่าความร้อนของยางรถยนต์ใช้แล้วเริ่มต้น ดังนั้นหลังจากการแปรรูปร่วมให้เป็นของเหลวแล้วของแข็งส่วนที่เหลือยังมีปริมาณเถ้าอยู่มากจึงเหลือส่วนที่เป็นคาร์บอนคงตัวน้อยลงในขณะที่สารระเหยมีปริมาณลดลงมาก นอกจากนั้นยังเป็นที่น่าสังเกตว่าเมื่ออัตราส่วนน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วเพิ่มมากขึ้นสารระเหยที่คงเหลืออยู่ในกากของแข็งยิ่งลดลง ดังนั้นสามารถอธิบายได้ว่าการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วในน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้น สามารถสกัดส่วนที่เป็นสารระเหยออกมาได้เป็นอย่างดี ซึ่งผลสอดคล้องกับผลของการสกัดถ่านหิน, การสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วและผลการทดลองของ Cheng (Cheng et al., 2004) ดังได้อธิบายไว้ในส่วนของการสกัดถ่านหิน

**ตารางที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (dry basis) และค่าความร้อนของกากของแข็ง**

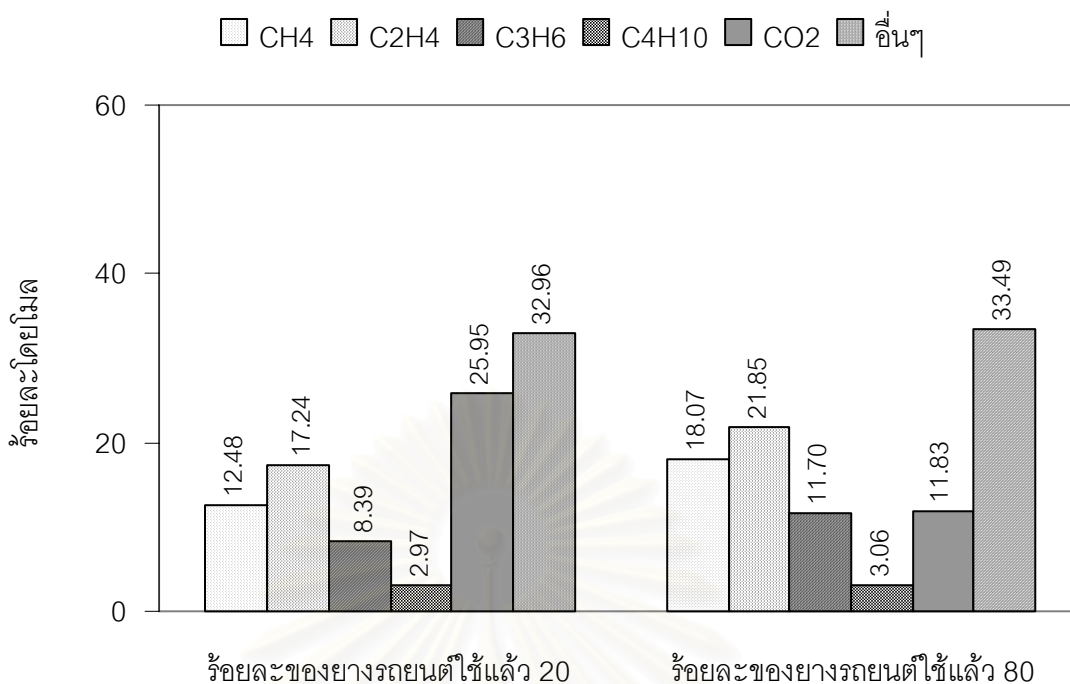
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนของน้ำ ต่อถ่านหินและ ยางรถยนต์ใช้แล้ว	ร้อยละโดย น้ำหนักของ น้ำหนักของ ยางรถยนต์ใช้แล้ว	%เถ้า	%สารระเหย	%คาร์บอนคงตัว	ค่าความร้อน (daf)
380	4:1	20	22.39 (26.46)	15.13	62.49	24.26
380	10:1	20	22.05 (24.31)	14.33	63.62	25.25
440	4:1	20	21.29 (26.34)	13.45	65.26	26.19
440	10:1	20	22.24 (27.22)	12.16	65.61	27.34
380	4:1	80	21.26 (18.46)	15.13	63.60	32.56
380	10:1	80	20.61 (17.66)	12.94	66.45	32.88
440	4:1	80	19.47 (16.94)	13.32	67.21	37.25
440	10:1	80	18.99 (19.40)	11.79	69.22	38.21
ยางรถยนต์ใช้แล้วก่อนการทดลอง			3.51	67.78	28.71	33.56
ถ่านหินก่อนการทดลอง			21.55	59.38	19.07	21.30

(ในวงเล็บ: คิดแบบถ่วงน้ำหนักของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว)

#### 4.4.7 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส

สำหรับการศึกษาการแปรปรวนของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 380 และ 440 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10: 1 และร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน รูปที่ 4.27 แสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส ด้วยเครื่อง GC/TCD พบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ รองลงมาคือ มีเทน อีเทน โพรเพนและบิวเทน สำหรับแก๊สอื่นๆได้แก่ ไนโตรเจน ไฮโดรเจน แก๊สไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ C<sub>5-6</sub> คาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สที่ไม่สามารถระบุชนิดได้ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นไดไฮโดรเจนซัลไฟด์ คาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมาจากการแตกตัวหมู่คาร์บอกซิลที่มีอยู่ในโครงสร้างของถ่านหิน นอกจากนั้นออกซิเจนบางส่วนในถ่านหิน (จากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ ถ่านหินมีออกซิเจนร้อยละ 21.27) เกิดการออกซิไดส์กับไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากการสลายตัวของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และยังพบอีกว่าที่ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว 20 มีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าที่ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 เนื่องจากที่ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว 20 มีปริมาณถ่านหินมากและถ่านหินที่ใช้มีออกซิเจนสูงจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและยังเกิดปฏิกิริยา water gas shift ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) ซึ่งทั้งสองปฏิกิริยาทำให้เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากขึ้นนั่นเอง





**รูปที่ 4.27** ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสำหรับการแปรปรูร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที

#### 4.4.8 ผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณ

ผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณของการแปรปรูร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต แสดงในรูปแบบร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของเหลว ดังตารางที่ 4.11 และ 4.12 โดยผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณที่ได้จากการคำนวณแสดงตัวอย่างการคำนวณไว้ในภาคผนวก ก

การกำหนดว่าเป็นผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณ ผลลด หรือไม่มีผล ทำได้จากการนำผลต่างระหว่างผลการทดลองและค่าคำนวณมาเปรียบเทียบกับสองเท่าของค่า mean square ของ error ที่ได้จากการนำค่าที่ได้จากการคำนวณ ทั้งร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว มาวิเคราะห์ความแปรปรวน ซึ่งแสดงผลการวิเคราะห์ไว้ในตาราง ข1 ก) และ ข) กล่าวคือ ถ้าผลต่างระหว่างผลการทดลองและค่าคำนวณของแต่ละภาวะนั้นน้อยกว่าสองเท่าของค่า mean square ของ error แสดงว่าไม่มีผล ในขณะที่ถ้าผลต่างระหว่างผลการทดลองและค่าคำนวณของแต่ละภาวะนั้นมากกว่าสองเท่าของค่า mean square ของ error แสดงว่ามีผลส่งเสริมหรือผลลด แล้วแต่ว่าผลต่างที่เกิดขึ้นจะเป็นบวกหรือลบ ตามลำดับ

โดยที่สองเท่าของค่า mean square ของ error ที่ได้จากการนำค่าที่ได้จากการคำนวณมาวิเคราะห์ความแปรปรวนเป็นดังนี้ (ในวงเล็บคือค่า mean square ของ error ที่ได้ก่อนคูณสอง ซึ่งเป็นตัวเลขที่แสดงในตาราง ข1)

$$\text{- สำหรับร้อยละการเปลี่ยน} = 3.22 (1.61)$$

$$\text{- สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว} = 3.88 (1.94)$$

จากตารางที่ 4.11 พบว่าทั้งร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 4:1 และ 10:1 ที่ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้วต่างๆ เกิดผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณทั้งหมด เนื่องมาจากปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มมากขึ้นในระบบซึ่งเป็นผลจากการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว ดังแสดงในรูปที่ 4.7 และปฏิกิริยา water-gas shift ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากถ่านหิน ไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นเหล่านี้เข้าไปทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นระหว่างการแปรรูปให้เป็นของเหลว (ทั้งจากปฏิกิริยาไพโรไลซิส และไฮโดรไลซิส) เสถียร และไม่กลับไปทำปฏิกิริยากัน จึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงขึ้นและได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สและของเหลวเพิ่มขึ้น

งานวิจัยของ Dominguez (Dominguez et al., 2001) ยังพบว่าการเพิ่มของไฮโดรเจนอีกทางหนึ่งนอกจากการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วและปฏิกิริยา water gas shift ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากถ่านหิน คือ ถ่านหินสามารถเป็นแหล่งไฮโดรเจนได้ อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจากยางรถยนต์ใช้แล้วจะดึงไฮโดรเจนจากถ่านหินมาทำให้ตัวเองเสถียร เท่ากับว่าถ่านหินเป็นแหล่งไฮโดรเจนให้แก่กระบวนการอีกทางหนึ่ง และทำให้สมบัติความเป็นเทอร์โมพลาสติกของถ่านหินลดลง

แต่เมื่อพิจารณาผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณของร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของเหลวที่ภาวะอื่นๆ คือที่อุณหภูมิ 380, 420, 440 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 4:1 และ 10:1 ดังแสดงเพิ่มเติมในตารางที่ 4.11 และ 4.12 พบว่ามีเพียงร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวที่ร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้ว 20 และ 80 บางการทดลองเท่านั้นที่ไม่เกิดผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณ แสดงให้เห็นว่าการเกิดผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณของร้อยละผลได้ของเหลว นั้นขึ้นกับอุณหภูมิ อัตราส่วนของน้ำต่อสารตั้งต้นและร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้วด้วย นั่นคือที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส อัตราส่วนน้ำต่อสารตั้งต้น 4:1 ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 20 และ 80 ไม่เกิดผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณ เนื่องจากอุณหภูมิที่ต่ำเกินไปจึงทำให้การสลายตัวของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วไม่ดีพอ พร้อมกับปริมาณน้ำที่น้อยทำให้ สามารถสกัดส่วนที่เป็นสารระเหยออกมาได้น้อย และไฮโดรเจนที่ได้จาก ไพโรไลซิสและปฏิกิริยา water gas shift มีน้อย ดังนั้นจึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนและ

ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไม่เพิ่มขึ้นจึงไม่เกิดผลส่งเสริมกัน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 420 และ 440 องศาเซลเซียส อัตราส่วนน้ำต่อสารตั้งต้น 10:1 ร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 พบว่าผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณส่งผลไม่ค่อยชัดเจน เนื่องจากปริมาณยางรถยนต์ใช้แล้วสูง และอุณหภูมิสูง ทำให้การสลายตัวของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วมีปริมาณมาก พร้อมกับการเกิดปฏิกิริยา water-gas shift ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นทำให้อนุมูลอิสระโมเลกุลเล็กเสถียรและไม่สามารถกลับมาทำปฏิกิริยากันได้เป็นผลให้แก๊สเพิ่มขึ้น และผลิตภัณฑ์บางส่วนสามารถแพร่เข้าสู่เฟสของน้ำภาวะเหนือวิกฤตเพิ่มขึ้น จึงเกิดปฏิกิริยาขั้นที่สองต่อไปกลายเป็นแก๊สเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน

ตารางที่ 4.11 ผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณของร้อยละการเปลี่ยนแปลง

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนน้ำต่อ ถ่านหินและยาง รถยนต์ใช้แล้ว	ร้อยละยางรถ ยนต์ใช้แล้ว	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง		ผลต่างระหว่าง ผลการส่งเสริม	
			จากการคำนวณ	จากการทดลอง	ค่าคำนวณและ ผลการทดลอง	กันแบบทวีคูณ
380	4:1	20	41.96	53.86	11.91	+
		80	50.97	53.23	2.26	0
	10:1	20	44.53	56.30	11.77	+
		80	53.84	59.97	6.13	+
400	4:1	80	52.80	61.43	8.63	+
		10:1	20	55.68	60.86	5.18
	40		57.73	62.22	4.49	+
	50		58.75	63.21	4.46	+
	60	59.78	63.89	4.11	+	
80	61.82	66.32	4.50	+		
420	10:1	80	62.57	66.75	4.18	+
440	4:1	20	55.94	62.61	6.67	+
		80	61.63	62.43	0.80	0
	10:1	20	60.02	63.37	3.35	+
		80	66.48	68.16	1.67	0

ตารางที่ 4.12 ผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณของร้อยละผลได้ของเหลว

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนน้ำต่อ ถ่านหินและยาง รถยนต์ใช้แล้ว	ร้อยละยางรถ ยนต์ใช้แล้ว	ร้อยละผลได้ของ เหลวจากการ คำนวณ	ร้อยละผลได้ของ เหลวจากการ ทดลอง	ผลต่างระหว่าง ค่าคำนวณและ ผลการทดลอง	ผลการส่งเสริม กันแบบทวีคูณ
380	4:1	20	12.54	15.01	2.47	0
		80	28.29	26.59	-1.70	0
	10:1	20	19.47	25.47	6.00	+
		80	34.68	40.16	5.48	+
400	4:1	80	32.12	44.99	12.88	+
		20	27.49	38.32	10.83	+
	10:1	40	32.33	42.14	9.81	+
		50	34.75	43.78	9.03	+
		60	37.16	45.55	8.39	+
		80	42.00	49.96	7.96	+
420	10:1	80	41.20	44.14	2.94	0
440	4:1	20	16.13	24.92	8.79	+
		80	36.06	35.95	-0.11	0
	10:1	20	22.75	28.61	5.87	+
		80	41.10	41.57	0.46	0

+ คือ ผลส่งเสริม - คือ ผลลด 0 คือ ไม่มีผล

#### 4.5 การแปรปรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำ ภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

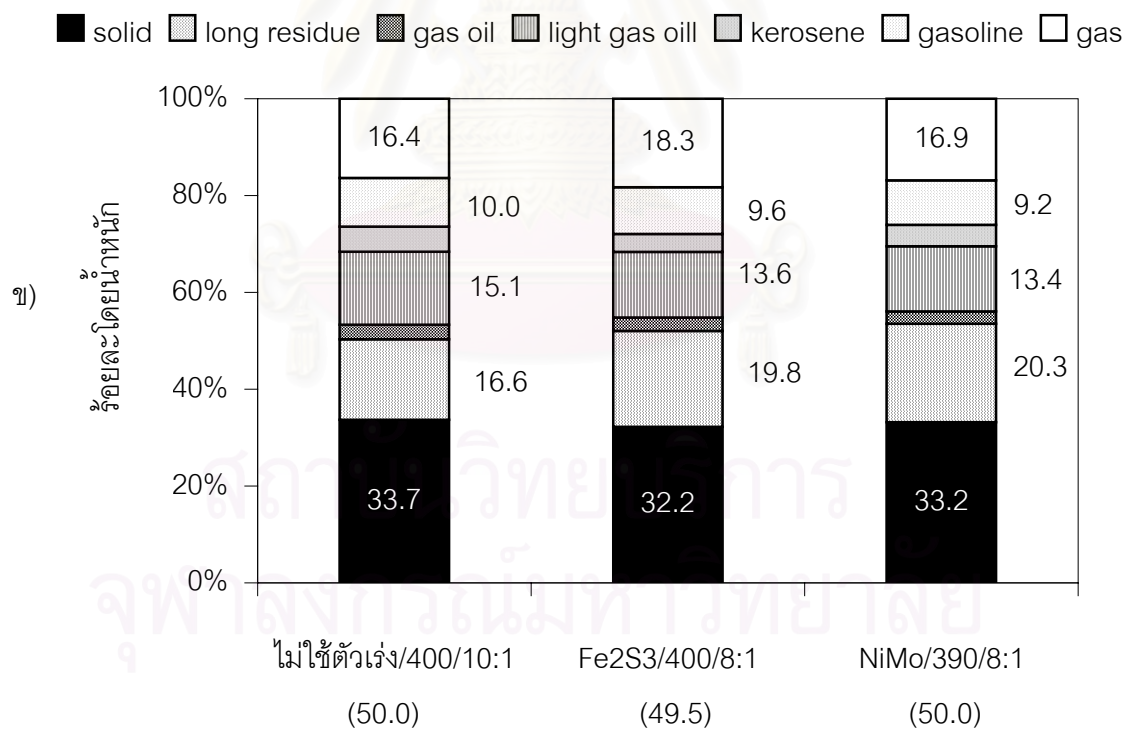
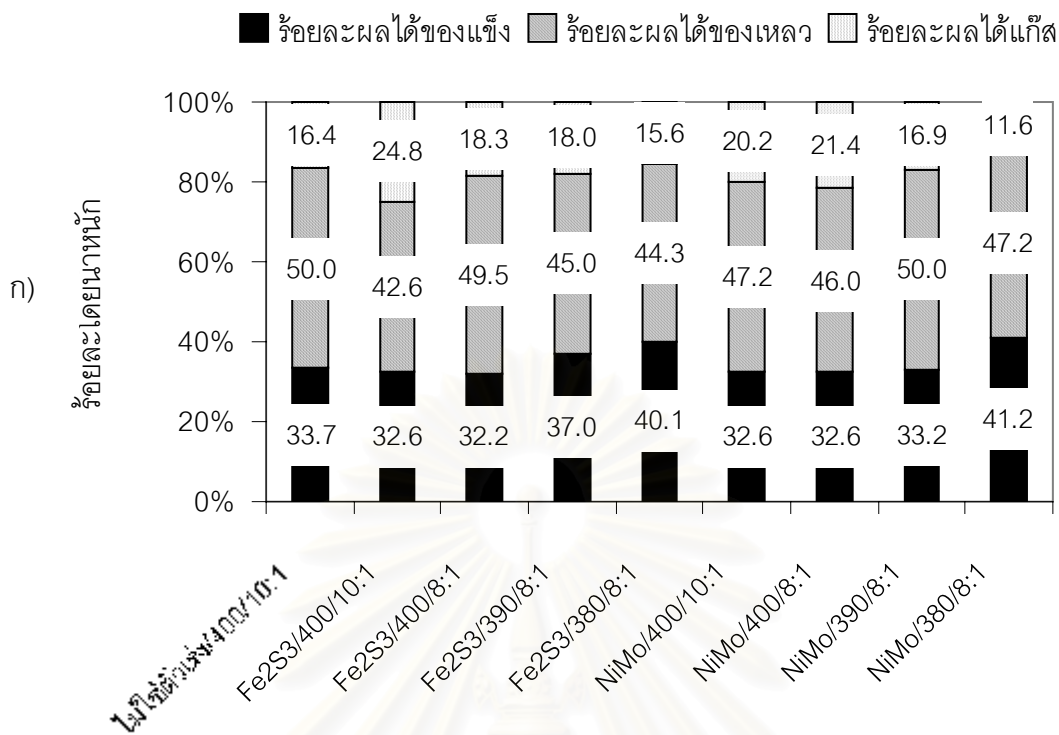
การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ไอร์รอน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านหิน (Liu et al., 1996) และนิกเกิลโมลิบดีนัม (นิกเกิลร้อยละ 0.2 และโมลิบดีนัมร้อยละ 0.6 บนถ่านหิน) (Artanto et al., 2000; Amestica and Wolf, 1986) ซึ่งเตรียมโดยวิธีอิมเพรกเนต โดยทำการทดลองที่ภาวะเดียวกับภาวะที่ให้ร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุดของการแปรปรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วในน้ำภาวะเหนือวิกฤต คือ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 และร้อยละของยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.28 ก) พบว่าที่ 400 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดให้ร้อยละการเปลี่ยนเป็น 67.41 และ 67.44 สำหรับไอร์รอน (III) ซัลไฟด์ และนิกเกิลโมลิบ-

ดิน้ม ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละการเปลี่ยน 66.32) แต่ให้ร้อยละผลได้ของเหลวลดลงเป็น 42.64 และ 47.20 สำหรับไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ และนิกเกิลโมลิบดีนัมตามลำดับ ซึ่งน้อยกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละผลได้ของเหลว 49.96) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการสลายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันต่อไปเป็นน้ำมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและแก๊สเพิ่มขึ้น

สำหรับการทดลองต่อไปโดยลดอุณหภูมิลงเป็น 380 และ 390 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วลดลงเป็น 8:1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม พบว่าอุณหภูมิที่ทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวมีค่าใกล้เคียงกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ 390 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วเป็น 8:1 สำหรับไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ และนิกเกิลโมลิบดีนัม ตามลำดับ สำหรับที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ของไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ และนิกเกิลโมลิบดีนัม สังเกตว่าให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนลดลง นั้นหมายความว่าที่อุณหภูมินี้ความร้อนในกระบวนการยังไม่เพียงพอต่อการแตกตัวของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว จึงส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนรวมและร้อยละผลได้ของเหลวลดลง ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถช่วยลดอุณหภูมิของกระบวนการแปรรูปพร้อมช่วยประหยัดพลังงานและลดต้นทุนของกระบวนการ ซึ่งผลการทดลองคล้ายกับผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในงานวิจัยของ Luo (Luo and Curtis, 1996)

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่นแสดงดังรูปที่ 4.28 ข) พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำให้สามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาได้ โดยที่องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันหนักเพิ่มขึ้นจากการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กน้อย เพราะการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วที่ได้ต่ำกว่าการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้การแตกตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีโมเลกุลใหญ่

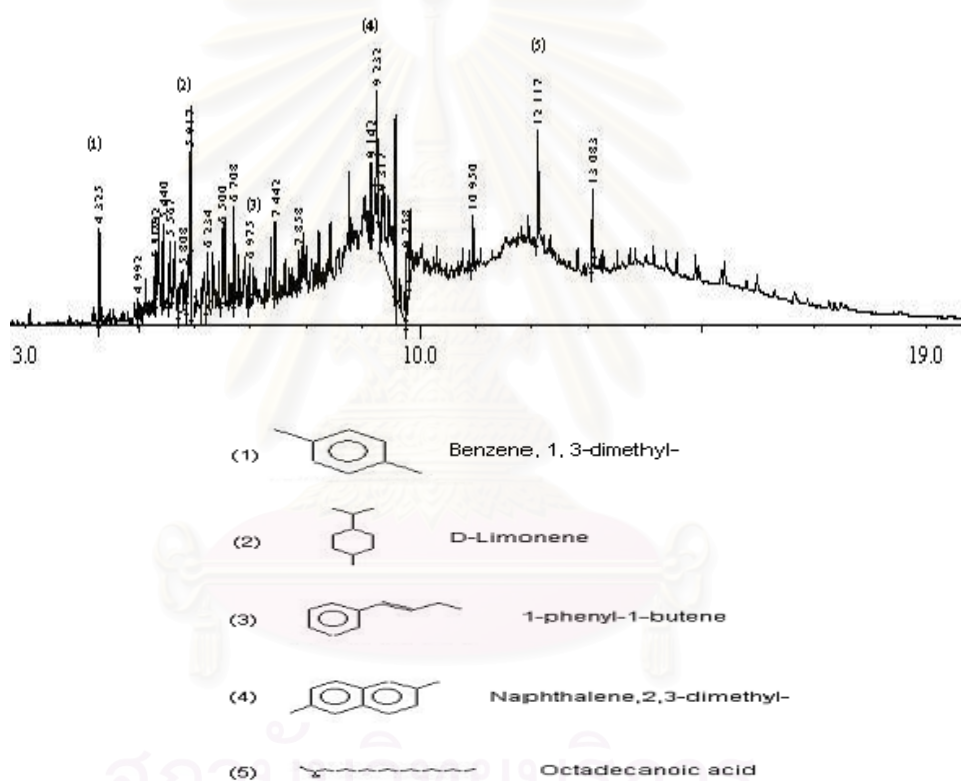
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.28 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว:  
 ก) ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ข) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว = 80 (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)

#### 4.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย GC/MS

ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย GC/MS ผลิตภัณฑ์ของเหลวละลายในคาร์บอนไดออกไซด์ไฟต์ในอัตราส่วน 1 ใน 100 ส่วน โดยปริมาตร วิเคราะห์ตามภาวะที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.4.8 สำหรับผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวของการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว ที่ภาวะ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 และร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 ผลแสดงดังรูปที่ 4.29 พบว่าองค์ประกอบที่สำคัญได้แก่ Benzene,1,3-dimethyl- D-Limonene 1-phenyl-1-butene Naphthalene,2,3-dimethyl- Octadecanoic acid (Anderson et al., 1997)



**รูปที่ 4.29** GC/MS โครมาโทแกรมขององค์ประกอบต่างๆของผลิตภัณฑ์ของเหลว: สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลว: อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว 80

น้ำมันที่ได้จากการทดลองมีไฮโดรคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ซึ่งส่วนใหญ่มาจากบิวตะไดอีน (Butadiene Rubber, BR) และสารประกอบที่เป็นแอลกอฮอล์อยู่ด้วย ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำ องค์ประกอบของน้ำมันที่ได้จากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้

แล้วมีสารที่มีวงเบนซีน เช่น Benzene, 1,3-dimethyl- ซึ่งมาจากสไตรีน-บิวตะไดอิน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR) และที่มีวงเบนซีนต่อกัน เช่น Naphthalene ซึ่งมาจากถ่านหิน ซึ่งสอดคล้องกับผลของงานวิจัยของ Joung และคณะ (Joung et al., 1999) พบว่าองค์ประกอบที่ได้เป็นพวกไฮโดรคาร์บอน สารประกอบที่เป็นแอลกอฮอล์ กรด หรือมีวงเบนซีน เป็นต้น

#### 4.7 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวกับงานวิจัยอื่น

จากการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ได้ทำการเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว ที่ได้จากงานวิจัยอื่นที่ศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับยางรถยนต์ใช้แล้วในภาวะต่างๆกับงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 4.13 จะเห็นว่างานวิจัยของ Mastral et al.(1997) ทำการทดลองที่อัตราส่วนถ่านหินต่อยางรถยนต์ใช้แล้วเท่ากับ 1:4 ในความดันไฮโดรเจนและความดันไนโตรเจน ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลง 70.4 และ 60.0 ตามลำดับ และร้อยละผลได้ของเหลว 48.5 และ 34.3 ตามลำดับ ส่วนงานวิจัยนี้ แสดงให้เห็นว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤตสามารถสกัดส่วนที่เป็นน้ำมันออกมาได้เกือบสมบูรณ์ และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น ดังนั้นเมื่อเทียบกับการใช้ความดันไฮโดรเจน น้ำภาวะเหนือวิกฤตให้ร้อยละผลได้ของเหลวใกล้เคียงกัน แต่ใช้ระยะเวลาของปฏิกิริยาสั้นกว่า แต่เมื่อดูผลของงานวิจัยของ Orr et al.(1996) และ ธนากร (2543) พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ผลของร้อยละผลได้ของเหลวน้อยกว่างานวิจัยนี้ เนื่องจากการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน และมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวน้อยกว่าที่ได้จากงานวิจัยนี้



ตารางที่ 4.13 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้

ผู้วิจัย	ภาวะในการทดลอง	ผลการทดลอง
Mastral et al. (1997)	อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที อัตราส่วนถ่านหินต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 1:4 ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 เมกะพาสคัล ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 1 เมกะพาสคัล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบบอมบ์ที่เป็นท่อขนาดเล็ก 60 มิลลิลิตร	- กรณีใช้ความดันไฮโดรเจน ร้อยละการเปลี่ยนแปลง 70.4 ร้อยละผลได้ของเหลว 48.5 - กรณีใช้ความดันไนโตรเจน ร้อยละการเปลี่ยนแปลง 60.0 ร้อยละผลได้ของเหลว 34.3
Orr et al. (1996)	อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที อัตราส่วนถ่านหินต่อ ยางรถยนต์ใช้แล้ว 1:4 ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 1000 psig ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Mo* ร้อยละ 1.0 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบบอมบ์ที่เป็นท่อขนาดเล็ก 27 มิลลิลิตร	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง 80 ร้อยละผลได้ของเหลวกับ ร้อยละผลได้แก๊ส 77
ธนากร (2543)	อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที อัตราส่วนถ่านหินต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 1:4 ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 60 บาร์ นิกเกิลโมลด์บดินัมบนอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์แบบบอมบ์ที่เป็นท่อขนาดเล็ก 70 มิลลิลิตร	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง 72.40 44.66
ขวัญฤทัย (2549)	อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลา 1 นาที อัตราส่วนถ่านหินต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 1:4 อัตราส่วนโดยน้ำหนักน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 ความดันไนโตรเจนเริ่มต้น 0 Psig ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ 250 มิลลิลิตร	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง 66.32 ร้อยละผลได้ของเหลว 49.96

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษากระบวนการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วและการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ในช่วงอุณหภูมิ 380-440 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อสารตั้งต้น (ถ่านหินและ / หรือยางรถยนต์ใช้แล้ว) 4:1 – 10:1 ร้อยละโดยน้ำหนักของยางรถยนต์ใช้แล้ว 20- 80 (กรณีศึกษาการแปรรูปร่วม) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบว่า

##### 5.1.1 การสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

1. จากการศึกษาค่าผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว พบว่าอุณหภูมิมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว แต่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้วมีผลเพียงอย่างเดียวต่อร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ
2. การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้น เนื่องจากยางรถยนต์ใช้แล้วสามารถสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ขึ้น ในขณะที่ร้อยละผลได้ของเหลวมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส
3. การเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว มีผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น
4. การเพิ่มเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของเหลว
5. อุณหภูมิ มีผลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวอย่างชัดเจน
6. ภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการคือ อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที
7. จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สพบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่คือ แก๊สไฮโดรคาร์บอน
8. ปัจจัยที่มีความสำคัญมากที่สุดต่อผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊สคือ อุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิสูงปริมาณแก๊สเพิ่มมากขึ้น เพราะอุณหภูมิสูงทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวและโมเลกุลที่แตกตัวออกมาจากยางรถยนต์ใช้แล้วแตกตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็กเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น
9. ของแข็งที่เหลือจากกระบวนการแปรรูปร่วมมีค่าความร้อนสูงขึ้น ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้

### 5.1.2 การแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำ ภาวะเหนือวิกฤต

1. จากการศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว พบว่าปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงคือ อุณหภูมิ ในขณะที่ปัจจัยทุกตัวมีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ

2. การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น และร้อยละผลได้ของเหลวมีค่าสูงสุดที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แต่การเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วและร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้วมีผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น เนื่องจากน้ำที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและ water-gas shift มากขึ้น ในขณะที่การเพิ่มยางรถยนต์ใช้แล้วทำให้สารตั้งต้นสามารถสลายตัวได้ง่ายตามปริมาณยางรถยนต์ใช้แล้วที่เพิ่มขึ้น

3. อุณหภูมิ มีผลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวอย่างชัดเจน

4. ภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการคือ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1 ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว 80 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที

5. จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สพบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรคาร์บอน

6. ปัจจัยที่มีความสำคัญมากที่สุดต่อผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊สคือ อุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิสูง ปริมาณแก๊สเพิ่มมากขึ้น เพราะอุณหภูมิสูงทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวและโมเลกุลที่แตกตัวออกมาจากถ่านหินกับยางรถยนต์ใช้แล้ว แตกตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็กเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น

7. ของแข็งที่เหลือจากกระบวนการแปรรูปร่วมมีค่าความร้อนสูงขึ้น ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้

### 5.1.3 การแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำ ภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ ไอร์รอน (III) ซัลไฟด์ (ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2.5) และนิกเกิลโมลิบดีนัม (นิกเกิลร้อยละ 0.2 และโมลิบดีนัมร้อยละ 0.6 บนถ่านหิน) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองช่วยลดอุณหภูมิและปริมาณน้ำในการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

2. การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองช่วยลดพลังงานในการใช้แปรรูป เนื่องจากทำให้อุณหภูมิต่ำและปริมาณน้ำที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลดลง แต่ให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ต้องการไม่แตกต่างกันมากนักทั้งในแง่ปริมาณและคุณภาพ

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น สำหรับการแปรรูปรวมที่มีร้อยละถ่านหินมากกว่า 50% เพื่อปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ นอกเหนือจากการช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง

2. ศึกษาการเปลี่ยนอัตราการให้ความร้อนขณะทำการทดลอง เนื่องจาก การเพิ่มอัตราการให้ความร้อนทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีโอกาสสลายตัวไปเป็นแก๊สต่อไปได้น้อยลง

3. ศึกษาความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์และเชิงพาณิชย์ สำหรับการผลิตเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์ รวมทั้งศึกษาการนำมาใช้ได้จริง

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

กรมเชื้อเพลิงธรรมชาติ, ปิโตรเลียมน่ารู้. กระทรวงพลังงาน, 2545.

กัญญา บุญยเกียรติ. เชื้อเพลิงและการเผาไหม้. 2542, 2.21-2.24.

ธนากร วัชรหิรัญ. การแปรรูปถ่านหินลิกไนต์และยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลวด้วยไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ นิกเกิลโมลด์บนอะลูมินา และโคบอลต์โมลด์บนอะลูมินา. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.

บุญรักษ์ กาญจนวรวณิชย์. ยางรถยนต์ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เมทนาน – มิถุนายน 2547) : 20-24

ประเสริฐ ชุ่มชุม และคณะ. เทคโนโลยีการทำเหมืองถ่านหิน. กรุงเทพมหานคร, 2538.

พรพรรณ นิธิอุทัย. สารเคมีสำหรับยาง, คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี 2528.

รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร. เทคโนโลยีของยาง. พิมพ์ครั้งที่ 1: ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2539.

วรรณิภา อมาตยกุล. การแปรรูปยางธรรมชาติผสมลิกไนต์ให้เป็นของเหลวในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2544

ศศิธร สรรพอดำ. การแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

ศุภวรรณ ตันตยานนท์. ปิโตรเคมี (ม.ป.ท.), 2542.

อิทธิพล แจ่มชัด. เอกสารประกอบการเรียนวิชาเทคโนโลยีการยาง. คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2544

### ภาษาอังกฤษ

- Adschiri, T., Shibata, R., Sato, T., Watanabe, M. and Arai, K., Catalytic hydrodesulfurization of dibenzothiophene through partial oxidation and a water-gas shift reaction in supercritical water, Industrial and Engineering Chemistry Research 37 (7) (1998): 2634-2638.
- Akiya, N. and Savage, P.E., Roles of water for chemical reaction in high-temperature water, Chemical Reviews 102 (2002): 2725-2750.
- Amestica, A. and Wolf, E.E., Catalytic liquefaction of coal with supercritical water/CO/solvent media, Fuel 65 (1986): 1226-1232.
- Anderson, L.L., Callen, M., Ding, W., Liang, J., Mastral, A.M., Moyoral, M.C., and Murillo, R., Hydrocprocessing of Scrap Automotive Tires and Coal. Analysis of Oils from Autoclave Coprocessing, Industrial & Engineering Chemistry Research 36 (1997): 4763-4767.
- Artanto, Y., Jackson, W.R., Redlich, P.J. and Marshall, M., Liquefaction studies of some Indonesian low rank coals, Fuel 79 (2000): 1333-1340.
- ASTM Standard, D388, Coal by rank: American Society for Testing Materials, U.S.A., 1994.
- ASTM Standard, D2015, Gross Calorific Values of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter: American Standard Society for Testing and Materials, U.S.A., 1989.
- ASTM Standard, D2887-93, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, U.S.A., 1993.
- ASTM Standard, D3173, Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke: American Society for Testing Materials, U.S.A., 1989.
- ASTM Standard, D3175, Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke: American Society for Testing Materials, U.S.A., 1989.
- ASTM Standard, D3177, Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke: American Society for Testing Materials, U.S.A., 1989.
- ASTM Standard, D3286, Gross Calorific Values of Coal and Coke by the Isothermal Jacket Bomb Calorimeter: American Standard Society for Testing Materials, U.S.A., 1989.

- Cheng, L., Zhang, R. and Bi, J., Pyrolysis of a low-rank coal in sub- and supercritical water, Fuel Processing Technology 85 (2004): 921-932.
- Cusumano, J.A., Ralph, A.B. and Ricardo, B.L., Catalysis in Coal Conversion, Academic Press, INC., London, 1978.
- Deshpande, G.V., Holder, G.D. Bishop, A.A., Gopal, J. and Wender, I., Extraction of coal using supercritical water, Fuel 63 (1984): 956-960.
- Dominguez, A., Blanco, C.G., Barriocanal, C., Alvarez, R. and Diez, M.A., Gas chromatographic study of the volatile products from co-pyrolysis of coal and polyethylene wastes, Journal of Chromatography A 918 (2001): 135-144.
- Hu, H., Guo, S. and Hedden, K., Extraction of lignite with water in sub- and supercritical states, Fuel Processing Technology 53 (1998): 269-277.
- Joung, S.N., Park, S.W., Kim, S.Y., You, K.P., Bae, S.Y., Thermolysis of Scrap Tire Using Supercritical Toluene, Korean J. Chem. Eng. 16(5) (1999): 602-607.
- Kritzer, P., Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review, Journal of Supercritical Fluids 29 (2004): 1-29.
- Liu, Z., Yang, J., Zondlo, J.W., Stiller, A.H. and Dadybujor, D.B., In situ impregnated iron-based catalysts for direct coal liquefaction, Fuel 75(1) (1996): 51-57.
- Luo, M. and Curtis, C.W., Effect of reaction parameters and catalyst type on waste plastics liquefaction and coprocessing with coal, Fuel Processing Technology 49 (1996): 177-196.
- Marshall, W.L. and Franck, E.U., Ion product of water substance, 0-1000 °C, 1-10000 bars, new international formulation and its background, Journal of Physical Chemical Reference Data 10 (1981): 295-304.
- Mastral, A.M., Murillo, R., Perez-Surio, M.J., and Callen, M., Coal Hydrocprocessing with Tires and Tire Components, Energy & Fuels 10 (1996): 941-947.
- Mastral, A.M., Murillo, R., Callen, M., Perez-Surio, M.J., and Mayoral, M.C., Assessment of the Tire Role in Coal-Tire Hydrocprocessing, Energy & Fuels 11 (1997): 676-680.
- Mastral, A.M., Murillo, R., Callen, M.S., Garcia, T., Evidence of coal and tire interactions in coal-tire coprocessing for short residence times, Fuel Processing Technology 69 (2001): 127-140.

- Meyers, R.A., Coal Handbook, 1<sup>st</sup> Ed. New York, M. Dekker Inc., 1981.
- Montgomery, D.C., Design and Analysis of Experiments, 5<sup>th</sup> ed. New York, John Wiley & Sons, 1997.
- Orr, E.C., Burghard, J.A., Tuntawiroon, W., Anderson, L.L., and Eyring, E.M., Coprocessing waste rubber tire material and coal, Fuel Processing Technology 47 (1996): 245-259.
- Nowacki, P., Coal Liquefaction Process, Noyes Data Corp. USA., 1979.
- Park, S. and Gloyna, E.F., Statistical study of the liquefaction of used rubber tyre in supercritical water, Fuel 76 (1997): 999-1003.
- Probstein, R.F. and Hicks, R.E., Synthetic Fuels, Singapore, McGraw-Hill Book, 1982.
- Schlosburg, R.H., Chemistry of Coal Conversion, New York, Plenum Press, 1985.
- Schobert, H.H., The Chemistry of Hydrocarbon Fuel. New York, 1991.
- Sharma, R.K., Yang, J., Zondlo, J.W. and Dadyburjor, D.B., Effect of process conditions on co-liquefaction kinetics of waste tires and coal, Catalysis Today 40 (1998): 307-320.
- Speight, J.G., The Chemistry and Technology of Coal, 2<sup>nd</sup> ed., Revised and Expanded, New York, Merceel Dekker, 1994.
- Uematsu, M. and Franck, E.U., Static dielectric constant of water and steam, Journal of Physical Chemical Reference Data 9 (1980): 1291-1306.
- Watanabe, M., Hirakoso, H., Sawamoto, S., Adschiri, T. and Arai, K., Polyethylene conversion in supercritical water, Journal of Supercritical Fluids 13 (1998): 247-252.
- Watanabe, M., Mochiduki, M., Sawamoto, S., Adschiri, T. and Arai, K., Partial oxidation of n-hexadecane and polyethylene in supercritical water, Journal of Supercritical Fluids 20 (2001): 257-266.





ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

## การคำนวณและข้อมูลการทดลอง

การคำนวณ

## 1. การคำนวณปริมาณน้ำที่ใช้ในการทดลอง

คำนวณปริมาณน้ำที่ใช้ในการทดลองเบื้องต้นได้จากตารางไอน้ำยวดยิ่ง

## 2. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยน

ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว หรือร้อยละการเปลี่ยนรวม (daf)

$$= 100 [ ( W1_{daf} - W_R ) / W1_{daf} ]$$

## 3. การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลว

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว (daf)} = 100 [ W_{Liq} / W1_{daf} ]$$

## 4. การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง (daf)} = 100 [ W_R / W1_{daf} ]$$

## 5. การคำนวณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส

ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส (daf) = 100 - ร้อยละผลได้ของเหลว - ร้อยละผลได้ของแข็ง

โดย

$W1_{daf}$  = น้ำหนักรวมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วที่ปราศจากความชื้นและเถ้า

$W2_{daf}$  = น้ำหนักถ่านหินที่ปราศจากความชื้นและเถ้า

$W_R$  = น้ำหนักกากที่ปราศจากความชื้นและเถ้าหลังจากชะล้างด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน

$W_{Liq}$  = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของเหลว

## 6. การคำนวณผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณ

ผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณที่ได้จากการคำนวณ สำหรับร้อยละการเปลี่ยน

$$= [X_c \times (100 - \text{ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว})/100] + [X_p \times \text{ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว}/100]$$

ผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณที่ได้จากการคำนวณ สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว

$$= [L_c \times (100 - \text{ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว}/100)] + [L_p \times \text{ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว}/100]$$

โดย

$$X_c = \text{ร้อยละการเปลี่ยนจากการสกัดถ่านหิน}$$

$$X_p = \text{ร้อยละการเปลี่ยนจากการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว}$$

$$L_c = \text{ร้อยละผลได้ของเหลวจากการสกัดถ่านหิน}$$

$$L_p = \text{ร้อยละผลได้ของเหลวจากการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว}$$

## 7. การคำนวณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวคิดเป็นกรัม

ปริมาณ gasoline, kerosene, light gas oil, gas oil และ long residue ในผลิตภัณฑ์ของเหลว (กรัม)

$$= \text{ร้อยละผลได้ของเหลว} \times [(\text{ร้อยละของปริมาณแต่ละสาร})/100]$$

องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว (กรัม)

ปริมาณ gasoline

$$= \text{ร้อยละผลได้ของเหลว} \times [(\text{ร้อยละของปริมาณ naphtha})/100]$$

ปริมาณ kerosene

$$= \text{ร้อยละผลได้ของเหลว} \times [(\text{ร้อยละของปริมาณ kerosene})/100]$$

ปริมาณ light gas oil

$$= \text{ร้อยละผลได้ของเหลว} \times [(\text{ร้อยละของปริมาณ light gas oil})/100]$$

ปริมาณ gas oil

$$= \text{ร้อยละผลได้ของเหลว} \times [(\text{ร้อยละของปริมาณ gas oil})/100]$$

ปริมาณ long residue

$$= \text{ร้อยละผลได้ของเหลว} \times [(\text{ร้อยละของปริมาณ long residue})/100]$$

## ตัวอย่างการคำนวณ

### 1. การคำนวณปริมาณน้ำที่ใช้ในการทดลองเบื้องต้น

ภาวะของการทดลอง

ปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ 250 มิลลิลิตร

อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 420 องศาเซลเซียส

ความดันที่ต้องการ 23 เมกะปาสคัล

จากตารางไอน้ำยิ่งยวด จะได้ว่าปริมาตรจำเพาะ สำหรับอุณหภูมิ 420 เซลเซียสและความดัน 25 เมกะปาสคัล คือ 0.009162 ลูกบาศก์เมตรต่อกิโลกรัม

### 2. การสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว

ภาวะของการทดลอง

อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10: 1

เวลา 1 นาที

การคำนวณ

ปริมาณน้ำที่ใช้ 57.5 กรัม

น้ำหนักยางรถยนต์ใช้แล้ว (Dry basis) = 6.00 กรัม

น้ำหนักยางรถยนต์ใช้แล้ว (Dry and ash free basis) = 5.79 กรัม

น้ำหนักผลได้ของเหลว = 3.13 กรัม

น้ำหนักกากของแข็ง (Dry basis) = 2.10 กรัม

น้ำหนักกากของแข็ง (Dry and ash free basis) = 1.89 กรัม

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนรวม} = \frac{100 \times [5.79 - 1.89]}{5.79} = 67.36$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว} = 100 \times [3.13 / 5.79] = 54.06$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} = 100 \times [1.89 / 5.79] = 32.64$$

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊ส} = 100 - 54.06 - 32.64 = 13.30$$

### 3. การแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว

ภาวะของการทดลอง

อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10: 1

ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว 80

เวลา 1 นาที

การคำนวณ

ปริมาณน้ำที่ใช้ 62.5 กรัม

น้ำหนักถ่านหิน (Dry basis) = 1.25 กรัม

น้ำหนักถ่านหิน (Dry and ash free basis) = 0.98 กรัม

น้ำหนักยางรถยนต์ใช้แล้ว (Dry basis) = 5.00 กรัม

น้ำหนักยางรถยนต์ใช้แล้ว (Dry and ash free basis) = 4.82 กรัม

น้ำหนักผลได้ของเหลว = 2.90 กรัม

น้ำหนักกากของแข็ง (Dry basis) = 2.40 กรัม

น้ำหนักกากของแข็ง (Dry and ash free basis) = 1.95 กรัม

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนรวม} = \frac{100 \times [(0.98+4.82)-1.95]}{(0.98+4.82)} = 66.32$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว} = 100 \times [2.90/(0.98+4.82)] = 49.96$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} = 100 \times [1.95/(0.98+4.82)] = 33.68$$

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊ส} = 100 - 49.96 - 33.64 = 16.36$$

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 4. ผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณจากการคำนวณ

ภาวะ การทดลอง

อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10: 1

ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว 80

ถ่านหิน

จากการสกัดถ่านหินด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

และอัตราส่วนน้ำต่อถ่านหิน 10:1

ร้อยละการเปลี่ยน 53.63

ร้อยละผลได้ของเหลว 22.66

ยางรถยนต์ใช้แล้ว

จากการทดลองการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วที่ อุณหภูมิ 400 องศา

เซลเซียสและอัตราส่วนน้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว 10:1

ร้อยละการเปลี่ยน 63.87

ร้อยละผลได้ของเหลว 46.83

ผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณของร้อยละการเปลี่ยน

$$= [53.63 \times (100 - 80)/100] + [63.87 \times 80/100] = 61.82$$

ผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณของร้อยละผลได้ของเหลว

$$= [22.66 \times (100 - 80)/100] + [46.83 \times 80/100] = 42.00$$

## 5. การคำนวณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวคิดเป็นกรัม

ภาวะการทดลอง

อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว 10: 1

ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว 80

ข้อมูลการทดลอง

ปริมาณร้อยละผลได้ของเหลว (กรัม)	= 54.06
ปริมาณร้อยละ gasoline ในผลิตภัณฑ์ของเหลว	= 23.3
ปริมาณร้อยละ kerosene ในผลิตภัณฑ์ของเหลว	= 8.3
ปริมาณร้อยละ light gas oil ในผลิตภัณฑ์ของเหลว	= 25.7
ปริมาณร้อยละ gas oil ในผลิตภัณฑ์ของเหลว	= 5.2
ปริมาณร้อยละ long residue ในผลิตภัณฑ์ของเหลว	= 37.5

การคำนวณ

$$\begin{aligned} & \text{ปริมาณ gasoline ในผลิตภัณฑ์ของเหลว (กรัม)} \\ & = [54.06 \times (23.3/100)] = 12.60 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{ปริมาณ kerosene ในผลิตภัณฑ์ของเหลว (กรัม)} \\ & = [54.06 \times (8.3/100)] = 4.49 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{ปริมาณ light gas oil ในผลิตภัณฑ์ของเหลว (กรัม)} \\ & = [54.06 \times (25.7/100)] = 13.89 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{ปริมาณ gas oil ในผลิตภัณฑ์ของเหลว (กรัม)} \\ & = [54.06 \times (5.2/100)] = 2.81 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{ปริมาณ long residue ในผลิตภัณฑ์ของเหลว (กรัม)} \\ & = [54.06 \times (37.5/100)] = 20.27 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

## ภาคผนวก ข

### การวิเคราะห์สมบัติถ่านหิน

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

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

###### หลักการ

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส เพื่อให้ไอน้ำระเหยจากถ่านหิน ค่าความชื้นคำนวณได้จากน้ำหนักของถ่านหินที่หายไป

###### เครื่องมือ

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

###### วิธีการทดลอง

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

###### การคำนวณ

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

เมื่อ  $M$  = ร้อยละของปริมาณความชื้น

$W_1$  = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

$W_2$  = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

$W$  = น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)



## 1.2 ปริมาณเถ้าในตัวอย่างถ่านหิน (Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal : ASTM D 3174)

### หลักการ

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

### เครื่องมือ

1. เตาเผา
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝา
3. เดซิกเคเตอร์

### วิธีการทดลอง

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

### การคำนวณ

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

เมื่อ

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

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

#### หลักการ

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร้อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร ให้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อ (Tubular Furnace) ปริมาณสารระเหยคำนวณได้จากน้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินที่หายไป

#### เครื่องมือ

1. เตาเผาแบบท่อ
2. ครุชีเบลทำจากนิเกิลพร้อมฝา
3. เดซิกเคเตอร์

#### วิธีการทดลอง

1. เผาครุชีเบลพร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
2. นำออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดซิกเคเตอร์ จนถึงอุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนักของครุชีเบลพร้อมฝา บันทึกผล
3. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยนิเกิลที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาให้สนิทบันทึกน้ำหนักตัวอย่าง
4. นำถ้วยนิเกิลพร้อมตัวอย่างถ่านหินเผาในเตาเผาแบบท่อ ให้ความร้อนแก่ถ่านหินที่บริเวณด้านบนของเตาเผาแบบท่อนาน 3 นาที และบริเวณกลางเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส อีก 7 นาที ตามลำดับ
5. นำถ้วยนิเกิลออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดซิกเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักของถ้วยนิเกิลพร้อมฝาและถ่านหินที่เหลือ บันทึกผล

#### การคำนวณ

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

เมื่อ	V	=	ร้อยละของสารระเหย
	M	=	ร้อยละของความชื้น
	W <sub>5</sub>	=	น้ำหนักของครุชีเบลพร้อมฝาและน้ำหนักของถ่านหินก่อนเผา (กรัม)
	W <sub>6</sub>	=	น้ำหนักของครุชีเบลพร้อมฝาและน้ำหนักของถ่านหินหลังเผา (กรัม)
	W	=	น้ำหนักตัวอย่างถ่านหินเริ่มต้น (กรัม)

## 1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัวในตัวอย่างถ่านหิน

### การคำนวณ

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

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

### หลักการ

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

### เครื่องมือ

1. Oxygen Bomb Calorimeter

### สารเคมี

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

### การวิเคราะห์

การหาค่าความจุความร้อนมาตรฐานของบอมบ์แคลอริมิเตอร์

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

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

#### การคำนวณ

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

เมื่อ

- E = ค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ (จุลต่อองศาเซลเซียส)
- H = ความร้อนของการเผาไหม้ของกรดเบนโซอิก (จุลต่อกรัม)
- g = น้ำหนักกรดเบนโซอิกที่ใช้ (กรัม)
- $e_1$  = ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตร เทียบเท่ากับ 10 บีบียู
- $e_2$  = ความยาวหลอดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร)  $\times$  ค่าความร้อนของหลอด (บีบียูต่อเซนติเมตร)
- T =  $T_f - T_i$  ผลต่างอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)

ทำการทดลองเหมือนที่กล่าวมาทุกประการตั้งแต่ข้อ 1-12 โดยเปลี่ยนจากกรดเบนโซอิก เป็นถ่านหินแล้วคำนวณค่าความร้อนได้จากสมการต่อไปนี้

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

เมื่อ	$Q_v(\text{gross})$	= ค่าความร้อนของถ่านหิน (จูลต่อกรัม)
	T	= $T_f - T_i$ (องศาเซลเซียส)
	$e_1$	= ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตร เทียบเท่ากับ 10 จูล
	$e_2$	= ความยาวหลอดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) × ค่าความร้อนของหลอด (จูลต่อเซนติเมตร)
	$e_3$	= $25 \times 10^3$ (จูล) × ร้อยละกำมะถัน × น้ำหนักถ่านหินที่ใช้ (กรัม)

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

#### หลักการ

กำมะถันจากน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์ จะถูกทำให้อยู่ในรูปตะกอนแบเรียมซัลเฟต ( $\text{BaSO}_4$ )

#### เครื่องมือ

- เตาเผา (Muffle Furnace)
- ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด
- เดซิเคเตอร์

#### สารเคมี

- น้ำกลั่น
- แอมโมเนียไฮดรอกไซด์เข้มข้น (conc.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ความถ่วงจำเพาะ 0.90
- สารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เจือจาง (1+10) โดยผสมแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 10 ส่วนโดยปริมาตร
- กรดไฮโดรคลอริก (1+1) โดย ผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 1 ส่วนโดยปริมาตร

5. สารละลายแบเรียมคลอไรด์ ( $\text{BaCl}_2$ ) ละลายแบเรียมคลอไรด์ 100 กรัมในน้ำกลั่นและเจือจางให้ได้ปริมาตร 1 ลิตร
6. สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ( $\text{AgNO}_3$ ) ละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.43 กรัมในน้ำกลั่น และปรับปริมาตรสารละลายให้เป็น 100 มิลลิลิตร
7. กระดาษกรองเบอร์ 1 และเบอร์ 42

#### วิธีการทดลอง

1. นำน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์และไตเตรตแล้วมาปรับให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (จาก pH = 5.5 เป็น pH = 7.0)
2. นำไปต้มจนเดือดแล้วกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างกระดาษกรองให้ทั่วด้วยน้ำร้อน 5-6 ครั้ง
3. เติมกรดไฮโดรคลอริกที่เตรียมไว้ 1 มิลลิลิตร นำไปต้มและเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตรทีละน้อยด้วยปิเปต คนให้ทั่วตลอดเวลา ต้มต่อให้เดือดอีก 15 นาที ตั้งทิ้งไว้ค้างคืนหรืออย่างน้อย 2 ชั่วโมง
4. กรองตะกอนแบเรียมซัลเฟตด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ล้างด้วยน้ำร้อนจนหมดแบเรียมคลอไรด์ (ทดสอบได้ด้วยการหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงในน้ำล้างตะกอน 8-10 มิลลิลิตรแล้วน้ำไม่ขุ่น)
5. นำกระดาษกรองที่มีตะกอนแบเรียมซัลเฟตใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ห่อกระดาษหุ้ม ๆ เพื่อป้องกันตะกอนกระเด็นออกจากถ้วย
6. เตาที่อุณหภูมิ 800-850 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ นำออกจากเตาเผา ปิดฝาและทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์
7. ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล

#### การคำนวณ

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

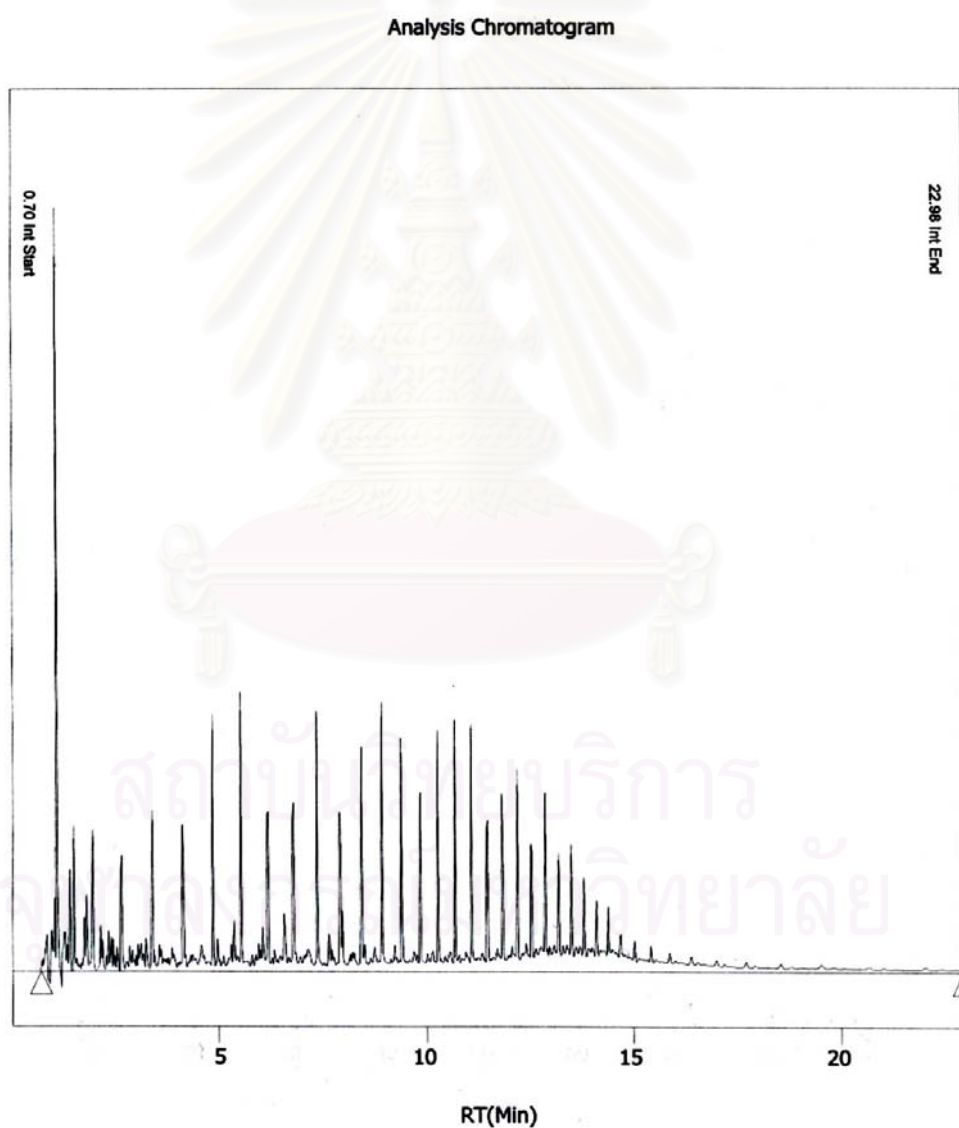
เมื่อ	A	=	น้ำหนักรวมของตะกอนแบเรียมซัลเฟต ( $\text{BaSO}_4$ ) จากตัวอย่างและครุซีเบล (กรัม)
	B	=	น้ำหนักของครุซีเบล (กรัม)
	C	=	น้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น (กรัม)

## ภาคผนวก ค

## การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

## 1. ตัวอย่างโครมาโทแกรมแสดงผลการแยกผลิตภัณฑ์ของเหลว

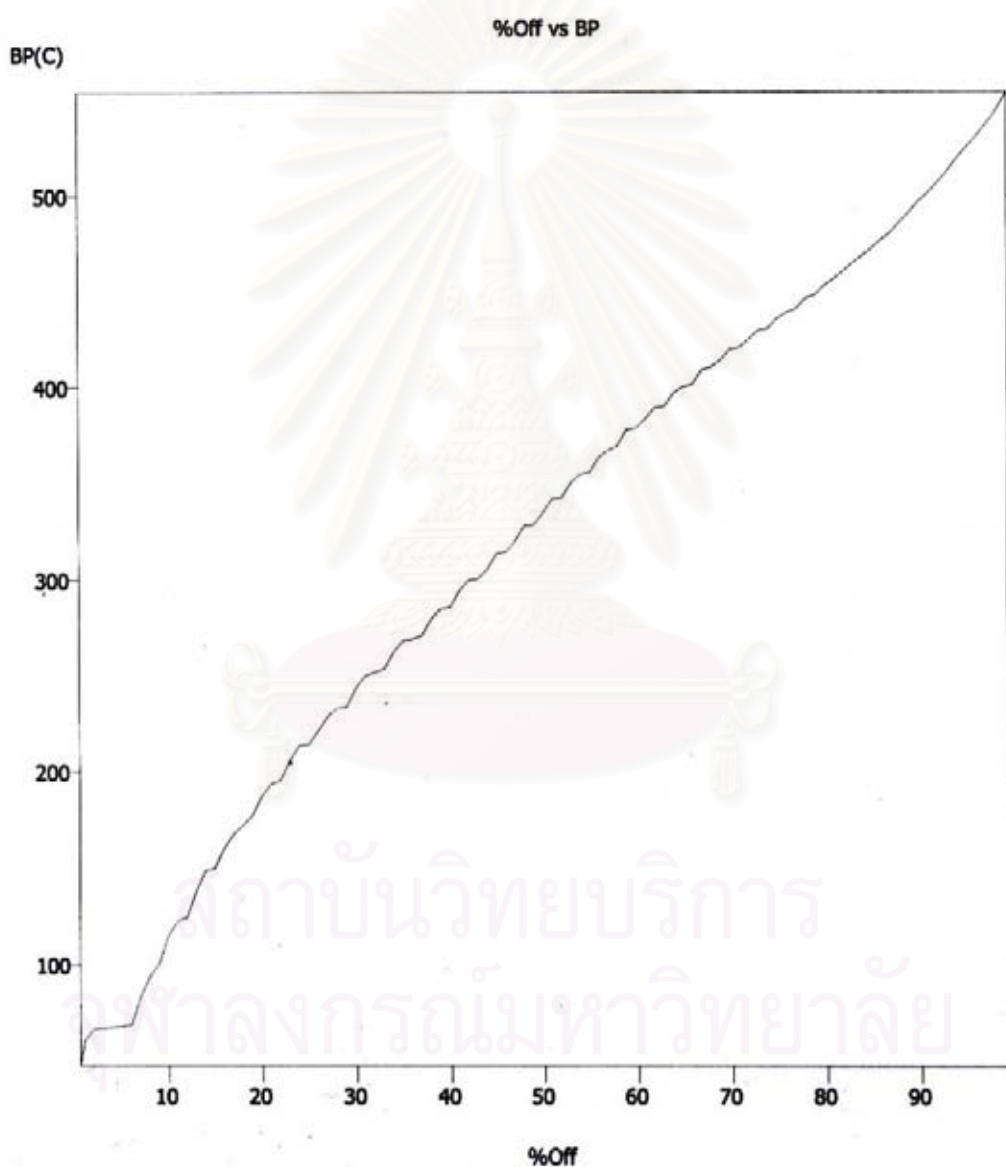
ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะถูกนำมาละลายด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ในอัตราส่วน 1 ต่อ 100 โดยปริมาตร วิเคราะห์องค์ประกอบโดยใช้ Simulated Distillation Gas Chromatograph ตามมาตรฐาน ASTM D 2887 จะได้โครมาโทแกรมดังแสดงในรูปที่ ค1



รูปที่ ค1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมการวิเคราะห์น้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatograph

## 2. ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือด

โครมาโทแกรมที่ได้จากการแยกสารด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี จะนำไปเปลี่ยนเป็นกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดด้วยโปรแกรม Simulated Distillation โดยจะทำการเทียบกับกราฟโครมาโทแกรมของสารผสมมาตรฐานตาม ASTM D2887 และโครมาโทแกรมเมื่อไม่มีการฉีดสารใด ๆ (Blank) ดังแสดงในรูปที่ ค2 จากนั้นจึงทำการแบ่งสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามช่วงจุดเดือด ตามที่ได้อธิบายในบทที่ 3



รูปที่ ค2 ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดของน้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatograph



## ภาคผนวก ง

## การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโดยแก๊สโครมาโทกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ คือ Shimadzu GC-2014 ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบ TCD และคอลัมน์แบบ packed column คือ Porapak Q ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แสดงดังตาราง ง1

ตาราง ง1 ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

3000 Micro GC	Porapak Q
Injector Type	Timed
Carrier Gas	Helium
Detector Type	TCD
Inlet Type	Heated
Sample Inlet Temperature (°C)	45
Injector Temperature (°C)	90
Column Temperature (°C)	50
Sampling Time (ms)	40
Inject Time (ms)	30
Run Time (min)	20
Post Run Time (s)	30
Pressure Equilibration Time (s)	60
Column Pressure (psi)	20.00
Post Run Pressure (psi)	20.00
Detector Filament	Enabled
Detector Sensitivity	High
Detector Data Rate (Hz)	50
Backflush Time (s)	-

## ภาคผนวก จ

## ภาวะในการทดลอง

น้ำมีอุณหภูมิวิกฤตคือ 374 องศาเซลเซียส และมีความดันคือ 22.05 เมกะพาสคัล ทุกการทดลองมีความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ เวลาที่แสดงในตารางคือเวลาตั้งแต่เริ่มเปิดเตาความร้อนที่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิที่กำหนดรวมกับเวลาที่อุณหภูมิคงที่ 1 นาที

ตาราง จ1 ภาวะในการทดลองการสกัดถ่านหินด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤต

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนโดยน้ำหนัก ของน้ำต่อถ่านหิน	เวลาที่ใช้ (นาที)	ความดันสุดท้าย (เมกะพาสคัล)
380	4:1	56	22.4
	10:1	55	22.2
440	4:1	68	24.5
	10:1	65	24.1
420	10:1	61	23.8
400	10:1	62	23.4

ตาราง จ2 ภาวะในการทดลองการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้วในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ น้ำต่อยางรถยนต์ใช้แล้ว	เวลาที่ใช้ (นาที)	ความดันสุดท้าย (เมกะพาสคัล)
380	4:1	53	22.2
	10:1	52	22.5
400	10:1	59	22.9
420	4:1	59	22.9
	6:1	60	23.5
	8:1	62	23.8
440	10:1	63	23.0
	4:1	62	24.4
	10:1	68	24.5
460	10:1	70	23.9

ตาราง ๑3 ภาวะในการทดลองการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วให้เป็นของเหลว  
ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อ ถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว	ร้อยละของ ยางรถยนต์ใช้แล้ว	เวลาที่ใช้ (นาทีก)	ความดันสุดท้าย (เมกะปาสคัล)
380	4:1	20	52	22.7
		80	53	22.6
	10:1	20	54	22.8
		80	53	22.5
400	4:1	80	58	22.7
	6:1	80	57	22.9
	8:1	80	58	22.7
	10:1	20	57	22.8
		40	57	22.7
	60	59	22.9	
	80	57	22.8	
420	10:1	80	64	23.0
440	4:1	20	65	23.9
		80	66	23.7
	10:1	20	66	23.3
		80	65	24.5

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก จ

## การวิเคราะห์ความแปรปรวน

ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวจากการคำนวณที่กล่าวถึงในหัวข้อ 4.5.7 แสดงดังตารางที่ จ1 ก) และ ข)

**ตาราง จ1** ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้วจากการคำนวณ (A = อุณหภูมิ, B = อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและยางรถยนต์ใช้แล้ว, C = ร้อยละยางรถยนต์ใช้แล้ว)

ก) สำหรับร้อยละการเปลี่ยนแปลง

Source of Variation	Sum of Square	Degrees of Freedom	Mean Square	$F_0$
A	348.06	1	348.06	215.60*
B	25.81	1	25.81	15.99*
C	116.05	1	116.05	71.88*
Error	6.46	4	1.61	
Total	496.38	7		

ข) สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว

Source of Variation	Sum of Square	Degrees of Freedom	Mean Square	$F_0$
A	55.42	1	55.42	28.60*
B	78.04	1	78.04	40.28*
C	599.24	1	599.24	309.30*
Error	7.75	4	1.94	
total	740.44	7		

\* มีความสำคัญใน F-test ที่มีความน่าเชื่อถือ 95%,  $F_{0.05,1,4} = 7.71$  ( $F_0 > F_{0.05,1,4}$ )

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวขวัญฤทัย อ่อนศรี เกิดวันที่ 11 เมษายน 2526 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2547 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2548



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย