

การแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



นายบำรุงสุข เทียมพันธ์

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-5314-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CATALYTIC CO-LIQUEFACTION OF COAL AND USED VEGETABLE OIL

Mr.Bamrungsuk Tiamphan

สถาบันวิทยบริการ

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN 974-17-5314-4

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
โดย	นายบำรุงสุข เทียมพันธ์
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.เปี่ยมศักดิ์ เมณะเศวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา  
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

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

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พฤษาทร)

บำรุงสุข เทียมพันธ์ : การแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพืชใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา. (CATALYTIC CO-LIQUEFACTION OF COAL AND USED VEGETABLE OIL)  
 อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, 107 หน้า. ISBN 974-17-5314-4.

การศึกษากการแปรรูปร่วมของถ่านหินลิกไนต์และน้ำมันพืชใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ เพื่อศึกษาตัวแปรกระบวนการคือ อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพืชใช้แล้ว ทำการทดลองแบบแฟกทอเรียลสองระดับ ที่อุณหภูมิ 370-450 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจน 5-9 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพืชใช้แล้ว 5:5 ถึง 7:3 ในเวลา 30 นาที พบว่าตัวแปรกระบวนการที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญคือ อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยไม่มีอันตรกิริยาของทุกตัวแปร ผลของตัวแปรกระบวนการคือ การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลง ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มขึ้น และผลิตภัณฑ์ของเหลวมีคุณภาพดีขึ้น ความดันสูงช่วยให้ผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มขึ้น และไม่มีผลต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลว สำหรับน้ำมันพืชใช้แล้วช่วยเพิ่มปริมาณผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินลดลง และช่วยปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ของเหลว โดยภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 9 เมกะพาสคัล ให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพืชใช้แล้ว 5:5 และ 7:3 เท่ากับร้อยละ 42 และ 38 ตามลำดับ

จากภาวะที่เหมาะสมดังกล่าวคือ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 9 เมกะพาสคัล เมื่อทำการทดลองที่อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพืชใช้แล้ว 3:7 ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 71 เพราะสัดส่วนน้ำมันพืชใช้แล้วที่เพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นด้วย สำหรับการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ (ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 1.67 และ 2.5 ของน้ำหนักถ่านหิน) โมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล (ปริมาณโมลิบดีนัมร้อยละ 1.67 ของน้ำหนักถ่านหิน) และ HZSM-5 (ร้อยละ 1 ของน้ำหนักถ่านหินหรือน้ำมันพืชใช้แล้ว) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดช่วยปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลว โดยโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล และ HZSM-5 ไม่มีผลทำให้ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ช่วยให้ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเหล็กบนถ่านหินเท่ากับร้อยละ 2.5 โดยให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ของเหลวที่อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพืชใช้แล้ว 3:7 5:5 และ 7:3 เท่ากับร้อยละ 85 52 และ 48 ตามลำดับ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ร่วมกับ HZSM-5 ทำให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงเล็กน้อยแต่ช่วยปรับปรุงให้มีคุณภาพดีขึ้น

ภาควิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา	2546	

## 4472311523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: CO-LIQUEFACTION / LIQUEFACTION / COAL / USED VEGETABLE OIL

BAMRUNGSUK TIAMPHAN : CATALYTIC CO-LIQUEFACTION OF COAL AND USED VEGETABLE OIL. THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF.SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Dr. de l' INPT, 107 pp. ISBN 974-17-5314-4.

Catalytic Co-liquefaction of lignite coal and used vegetable oil was carried in a batch reactor to investigate the parameters of process : temperature, hydrogen pressure and the ratio between coal and used vegetable oil. The two level factorial design experiment was study to find out the main and joint interaction effect of parameters. The range of temperature, hydrogen pressure and the ratio between coal and used vegetable oil were 370-450 °C, 5-9 MPa and 5:5-7:3, respectively for 30 minutes of reaction time. The result indicated that all parameters are the main effect for liquid yield; however, interactions between parameters are not significant. The increase temperature caused the reduction of liquid yield but increase coal conversion and quality of liquid product. High hydrogen pressure increased the liquid yield and coal conversion but no significant for quality of liquid product. In addition, the used vegetable oil improved quality of liquid product and increased the liquid yield, but coal conversion was decreased. The optimum condition was temperature at 370°C and 9 MPa of hydrogen pressure to obtain 42 and 38% of liquid yield at 5:5 and 7:3 of the coal and used vegetable oil ratio, respectively.

At temperature and hydrogen pressure at optimum condition, liquid yield for 3:7 of coal and used vegetable oil ratio was increased to 71% because of the large amount of used vegetable oil. For the effect of catalyst addition, such as Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Fe 0.8, 1.67 and 2.5% by weight of coal), Mo(CO)<sub>6</sub> (Mo 1.67% by weight of coal) and HZSM-5 (1% by weight of coal or used vegetable oil) improved the quality of liquid product. Mo(CO)<sub>6</sub> and HZSM-5 have not an effect on the coal conversion and liquid yield. Mean while, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> at 2.5% wt increase coal conversion and liquid yield, the ratio of coal and used vegetable at 3:7, 5:5 and 7:3 have liquid yield 85, 52 and 48% respectively. The quality of liquid product was improved significantly when Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and HZSM-5 were used as hybrid catalyst but liquid yield slightly decreased.

Department Chemical Technology

Student's signature.....

Field of study Chemical Technology

Advisor's signature.....

Academic year 2003

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย และให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดียิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

งานวิจัยเรื่อง “การแปรรูปรวมของถ่านหินและน้ำมันพีซีแล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา” สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากทุนทบวงมหาวิทยาลัย โดยบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.เลอสรอง เมฆสุด และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พุกษาทร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความเห็น คำแนะนำ ตั้งข้อสังเกต ในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย (โรงไฟฟ้าแม่เมาะ) ที่กรุณาอนุเคราะห์ตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและให้คำแนะนำต่าง ๆ ขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ช่วยเหลือตั้งแต่เริ่มดำเนินการวิจัยและเป็นกำลังใจให้จนกระทั่งทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษามีความเจริญก้าวหน้าถึงทุกวันนี้

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# สารบัญ

หน้า

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

## บทที่

1	บทนำ.....	1
2	ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
	2.1 ถ่านหิน.....	3
	2.2 วิธีการพัฒนาการใช้ถ่านหิน.....	10
	2.3 น้ำมันพีช.....	17
	2.4 การเปลี่ยนแปลงโมเลกุลของน้ำมันโดยวิธีทางเคมีความร้อน.....	24
	2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	31
3	เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	35
	3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	35
	3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	36
	3.3 การดำเนินการวิจัย.....	37
	3.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	39
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	46
	4.1 การวิเคราะห์สมบัติสารตั้งต้น.....	46
	4.2 ผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว.....	49
	4.3 การวิเคราะห์การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด.....	57
	4.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	60
	4.5 การแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีชใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	63

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.6 สมบัติของของแข็งส่วนที่เหลือจากการแปรรูปพร้อมของ ถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว.....	72
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	76
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	76
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	78
รายการอ้างอิง.....	79
ภาคผนวก.....	82
ภาคผนวก ก การคำนวณและข้อมูลการทดลอง.....	83
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์สมบัติถ่านหิน.....	87
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์สมบัติน้ำมันพีซีใช้แล้ว.....	94
ภาคผนวก ง การคำนวณการวิเคราะห์ทางสถิติ.....	97
ภาคผนวก จ การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโดยแก๊สโครมาโทกราฟี....	104
ภาคผนวก ฉ การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	105
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	107

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1	มาเซอรอลของถ่านหินและกลุ่มมาเซอรอล..... 7
2.2	การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา..... 8
2.3	กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 15
2.4	สมบัติทางกายภาพบางอย่างของกรดไขมันทั่ว ๆ ไปในน้ำมันพืช และไขมันสัตว์ที่สามารถเทียบได้กับ methyl ester..... 19
2.5	องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์บางชนิดที่ได้ศึกษา เพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซล..... 21
2.6	การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์กับน้ำมันดีเซล..... 22
2.7	ขนาดของโมเลกุลในน้ำมันประเภทต่าง ๆ..... 25
2.8	ความแตกต่างของการแตกตัวด้วยความร้อน และการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา..... 29
3.1	ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา..... 37
3.2	จำนวนการทดลองแบบแฟกทอเรียลสำหรับการทดลองภายใต้บรรยากาศ ของแก๊สไฮโดรเจน โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา..... 38
3.3	การอิมเพกเนตเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 และ 2.5..... 39
4.1	ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้นแบบประมาณ..... 46
4.2	ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้นแบบแยกธาตุ..... 47
4.3	สมบัติทางกายภาพของน้ำมันพืชใช้แล้ว..... 47
4.4	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชใช้แล้ว..... 48
4.5	ร้อยละการเปลี่ยนรวมและร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวแบบไม่รวม ความชื้นและเถ้า สำหรับการแปรปรวนของถ่านหินและน้ำมันพืชใช้แล้ว ให้เป็นของเหลวโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 50
4.6	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลว..... 51
4.7	ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติแบบประมาณของของแข็งส่วนที่เหลือ ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพืชใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที..... 73
4.8	ผลของอุณหภูมิต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อน ของของแข็งส่วนที่เหลือ ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่าง ถ่านหินกับน้ำมันพืชใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที..... 73

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง		หน้า
4.9	ผลของความดันต่อสมบัติแบบประมาณของของแข็งส่วนที่เหลือ ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที.....	74
4.10	ผลของความดันต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของของแข็งส่วนที่เหลือ ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที.....	74
4.11	ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อสมบัติแบบประมาณของของแข็งส่วนที่เหลือ ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที.....	75
4.12	ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของของแข็งส่วนที่เหลือ ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที.....	75
ก1	ข้อมูลการทดลอง สำหรับการทดลองแบบแฟกทอเรียลตัวแปร 2 ระดับ โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา .....	85
ก2	ข้อมูลการทดลอง สำหรับการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	86
ง1	ค่าสัมประสิทธิ์ของอิทธิพลต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวณการวิเคราะห์ความแปรปรวน.....	98
ง2	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของ 3 ตัวแปร.....	99
ง3	ข้อมูลการทดลองร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว.....	100
ง4	การคำนวณหา Contrast ของการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว.....	101
ง5	การวิเคราะห์ Factor Effect Estimate และ SS ของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว.....	101
ง6	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว.....	102
ง7	การตรวจสอบการวินิจฉัยของร้อยละของเหลวจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว.....	103
จ1	ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	104

## สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1	โครงสร้างของถ่านหิน..... 3
2.2	โมเลกุลสมมติของถ่านหิน..... 5
2.3	รูปแสดงส่วนประกอบต่าง ๆ ของถ่านหิน..... 7
2.4	แสดงการให้ไฮโดรเจนของ Tetrahydronaphthalene (Tetralin)..... 11
2.5	เส้นทางการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน..... 12
2.6	กระบวนการสำหรับการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน..... 13
2.7	โครงสร้าง Triglycerides และปฏิกิริยา Transesterification ของน้ำมันพืช..... 18
3.1	เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4842..... 43
3.2	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Agilent 3000A Micro GC..... 43
3.3	ช่างอัลตราโซนิก..... 44
3.4	เครื่องระเหยแบบหมุน..... 44
3.5	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น..... 45
4.1	Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้ของเหลวสำหรับการแปรรูปร่วม ของถ่านหินและน้ำมันพืชใช้แล้ว..... 50
4.2	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนรวม ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลว อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพืชใช้แล้ว คือ 7:3 และ 5:5 ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที..... 52
4.3	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนรวม ร้อยละผลได้ของเหลว ร้อยละผล ได้ของแข็ง และร้อยละผลได้แก๊ส ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วน ระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพืชใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที..... 53
4.4	ผลของอัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพืชใช้แล้วต่อการกระจายตัวของสัดส่วน ผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 9 เมกะพาสคัล..... 54
4.5	ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของเหลว ก. อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพืชใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที และ ข. อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหิน กับน้ำมันพืชใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที..... 55

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
4.6 ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อร้อยละการเปลี่ยนรวม ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที.....	56
4.7 ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วน 5:5 และเวลา 30 นาที.....	58
4.8 ผลของความดันต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วน 5:5 และเวลา 30 นาที.....	58
4.9 ผลของอัตราส่วนของถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที.....	59
4.10 ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที...	61
4.11 ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที.....	61
4.12 ผลของความดันต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วน 5:5 และเวลา 30 นาที.....	62
4.13 ผลของอัตราส่วนของถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที.....	62
4.14 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนและผลได้ของเหลว สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที.....	64
4.15 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกระจายสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที.....	64

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
4.16 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีชใช้แล้ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีชใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที.....	66
4.17 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 1.67 และ 2.5 สำหรับการแปรรูปถ่านหิน ต่อค่าการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ของเหลว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล...	67
4.18 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์สำหรับปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 1.67 และ 2.5 ต่อค่าการเปลี่ยนและผลได้ของเหลว สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีชใช้แล้ว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วน 5:5 และเวลา 30 นาที.....	68
4.19 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์สำหรับปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 1.67 และ 2.5 ต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีชใช้แล้วให้เป็นของเหลว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วน 5:5 และเวลา 30 นาที.....	69
4.20 ผลของอัตราส่วนต่าง ๆ ของถ่านหินกับน้ำมันพีชใช้แล้ว สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีชให้เป็นของเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2.5 ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 9 เมกะพาสคัล.....	70
4.21 ผลของอัตราส่วนต่าง ๆ ของถ่านหินกับน้ำมันพีชใช้แล้วต่อการกระจายสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีชใช้แล้ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2.5 ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 9 เมกะพาสคัล.....	71

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ

หน้า

4.22	ผลของปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 1.67 และ 2.5 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ปริมาณร้อยละ 1 ต่อกรัมของน้ำมันพีซีใช้แล้ว ต่อผลได้ของเหลว และการกระจายสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว สำหรับการแปรรูปร่วมของ ถ่านหินและน้ำมันพีซีให้เป็นของเหลว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกกะพาสคัล และอัตราส่วน 3:7.....	72
ง1	แสดง Normal probability vs Residual ของการออกแบบการทดลอง.....	103
ฉ1	ตัวอย่างโครมาโทแกรมการวิเคราะห์น้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatograph.....	105
ฉ2	ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดของน้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatograph .....	106

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทที่ 1

## บทนำ

### แนวเหตุผล และสมมติฐานของการวิจัย

ปัจจุบันมีความต้องการใช้น้ำมันปิโตรเลียมสูง และปริมาณน้ำมันสำรองของโลกได้ลดลง ทำให้ราคาน้ำมันส่งผลกระทบต่ออุตสาหกรรมต่าง ๆ เป็นอย่างมาก เนื่องจากแหล่งปิโตรเลียมมีอยู่อย่างจำกัดและนับวันความต้องการพลังงานจากปิโตรเลียมเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีต่าง ๆ เพื่อนำพลังงานอื่น ๆ มาทดแทนปริมาณการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงในอนาคตข้างหน้า หรือในภาวะที่น้ำมันเชื้อเพลิงมีราคาสูงมาก เนื่องจากประเทศไทยมีถ่านหินลิกไนต์รวมถึงถ่านหินซับบิทูมินัสเป็นจำนวนมาก และมีราคาไม่แพง ดังนั้นการนำถ่านหินเหล่านี้ที่มีอยู่มากมาแปรรูปให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่ง ซึ่งการแปรรูปถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงเหลวจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดีสามารถนำไปกลั่นเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงต่อไป โดยทั่วไปแล้วการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวจะให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ของเหลวค่อนข้างต่ำ จึงมีความพยายามที่จะเพิ่มปริมาณผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวและปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ของเหลวให้ดีขึ้น โดยการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวนั้นสามารถดำเนินการร่วมกับวัตถุดิบอื่น ๆ ที่มีสมบัติในการผลิตเป็นเชื้อเพลิง เพื่อเป็นการลดต้นทุนของการแปรรูปรวมเราสามารถนำของเสียเช่น น้ำมันพีซีใช้แล้ว หรือ อื่น ๆ มาแปรรูปร่วมเป็นของเหลวได้ ในปัจจุบันปริมาณการใช้น้ำมันพีซีในครัวเรือน และอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้น ทำให้มีปริมาณน้ำมันพีซีใช้แล้วเป็นจำนวนมาก ส่งผลให้เกิดปัญหาทางด้านต่าง ๆ เช่น ปัญหาทางด้านสุขภาพเมื่อนำกลับมาบริโภคใหม่ การปนเปื้อนในธรรมชาติถ้ามีการลักลอบนำมาทิ้ง หรือกำจัดไม่ถูกวิธีเป็นต้น จากการศึกษาน้ำมันพีซีใช้แล้วพบว่า มีองค์ประกอบหลักเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีค่าความร้อนใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล มีปริมาณซัลเฟอร์และกากคาร์บอนต่ำ เหมาะสมที่จะเป็นวัตถุดิบสำหรับการแปรรูปร่วมเป็นของเหลว ดังนั้นจึงได้นำน้ำมันพีซีใช้แล้วเหล่านี้กลับมาใช้ใหม่โดยกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นเชื้อเพลิงเหลว

การแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวจำเป็นต้องใช้ถ่านหินที่มีความเหมาะสม โดยถ่านหินศักดิ์ต่ำ เช่น ลิกไนต์ และซับบิทูมินัส มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้ดี จึงมีความเหมาะสมมากในการนำมาแปรรูปเป็นของเหลว แต่ปัญหาที่พบในการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวคือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวมีคุณภาพค่อนข้างต่ำ ดังนั้นการนำน้ำมันพีซีใช้แล้วมาแปรรูปร่วมกับถ่านหินเป็นของเหลวสามารถช่วยปรับปรุงกระบวนการแปรรูปให้เกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มมากขึ้น และมีคุณภาพที่ดีขึ้น เนื่องจากน้ำมันพีซีใช้แล้วเป็นสารประกอบ

ไฮโดรคาร์บอน และเป็นตัวกลางของเหลวซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการถ่ายโอนความร้อนต่อกระบวนการทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีคุณภาพดีขึ้น กระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวต้องใช้ภาวะที่เหมาะสม เช่น อุณหภูมิ ความดัน ตัวทำละลายที่มีสมบัติเป็นตัวให้ไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยา และอื่น ๆ ซึ่งพบว่าภายใต้ภาวะที่เหมาะสมต่อกระบวนการแปรรูปเป็นของเหลวจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงเหลวได้ดีอีกทางหนึ่ง นั่นคือภาวะที่เหมาะสมทำให้เกิดอนุผลิตอิสระและไฮโดรเจนมาก อนุผลิตอิสระของถ่านหินจะทำปฏิกิริยากับอนุผลิตอิสระของน้ำมันพีซีใช้แล้วได้เป็นของเหลวเพิ่มมากขึ้น หากมีการนำน้ำมันพีซีใช้แล้วมาใช้ให้เกิดประโยชน์จะเป็นการลดปริมาณของเสีย ลดค่าใช้จ่ายในการกำจัด และลดต้นทุนของกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงเหลว

กระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวจึงเป็นแนวทางที่ดีในการแก้ไขปัญหาสิ่งแวดล้อมจากวัตถุดิบเหลือทิ้งต่าง ๆ ที่มีสมบัติในการผลิตเป็นเชื้อเพลิง รวมทั้งยังสามารถช่วยเพิ่มปริมาณและปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวอีกด้วย

#### วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลว รวมทั้งหาภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการแปรรูปร่วมเป็นของเหลว
2. ศึกษากระบวนการแปรรูปร่วมถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

#### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัยนี้

1. ได้ภาวะของตัวแปรต่าง ๆ ที่เหมาะสมในกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
2. สามารถนำน้ำมันพีซีใช้แล้วมาใช้ให้เกิดประโยชน์ ทำให้ลดปริมาณของเสีย ลดต้นทุนของกระบวนการแปรรูปร่วม และเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์



## บทที่ 2

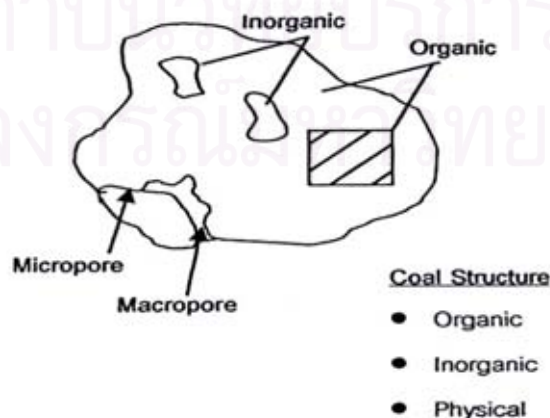
### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ถ่านหิน

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงแข็งชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจากการทับถมของอินทรีย์วัตถุ (Solid organic materials) เช่น ซากพืช ซากสิ่งมีชีวิต และดินโคลนที่มีอินทรีย์วัตถุทับถมอยู่ เมื่อเวลาผ่านไปหลายร้อยล้านปีอินทรีย์วัตถุเหล่านี้เกิดการผุพัง ความร้อน ความกดดัน และการเปลี่ยนแปลงทางธรณีวิทยาของโลก ทำให้อินทรีย์วัตถุเหล่านี้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี ฟิสิกส์ และชีววิทยา จนกระทั่งแปรสภาพเป็นถ่านหินซึ่งถูกอัดเรียงตัวเป็นชั้น ๆ ภายใต้อุณหภูมิของโลก ถ่านหินที่เกิดขึ้นนี้สามารถนำไปจุดติดไฟได้

##### 2.1.1 โครงสร้าง และองค์ประกอบ (Meyers, 1981 ; Sclosburg, 1985)

ถ่านหินเกิดจากการทับถมของซากอินทรีย์วัตถุ โดยทั่วไปแล้วองค์ประกอบหลักของถ่านหินคือ คาร์บอน ซึ่งเป็นธาตุที่เป็นองค์ประกอบมากที่สุด และอยู่เป็นโครงสร้างในโมเลกุลของถ่านหินที่เป็นส่วนอินทรีย์ (Organic Coal Matrix) ซึ่งเป็นส่วนของถ่านหินที่ให้พลังงาน นอกจากนี้ยังมีธาตุองค์ประกอบอื่น ๆ เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน เป็นองค์ประกอบอยู่เล็กน้อย เรียกรวมนั้นว่า Maceral Matter และยังมีธาตุอื่น ๆ ที่รวมเป็นสารประกอบอนินทรีย์แทรกอยู่ในเนื้อถ่านหินหรือรวมตัวเป็นก้อนอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเรียกรวมส่วนนี้ว่า Mineral Matter (Crystalline Inorganic Compound) อยู่กระจัดกระจายทั่วไปในเนื้อถ่านหิน



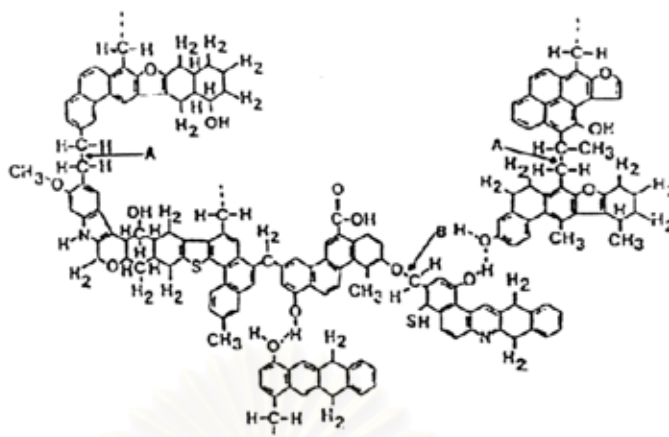
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของถ่านหิน (Meyers, 1981)

เมื่อนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสารประกอบอินทรีย์จะเกิดการเผาไหม้และให้ความร้อนเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส ส่วนที่เหลือจากการเผาไหม้คือเถ้า (Ash) ซึ่งเป็นส่วนของสารประกอบแร่ธาตุ แต่ส่วนประกอบของแร่ธาตุบางส่วนเมื่อเกิดการเผาไหม้จะไม่เกิดเป็นเถ้า เช่น ที่อุณหภูมิสูง ๆ ไฟไรต์ถูกออกซิไดซ์ กำมะถันจะสลายตัวให้เกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอนเนตจะสลายตัวให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนเหล็กจะถูกเปลี่ยนสภาพให้อยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก ซึ่งเป็นส่วนประกอบของเถ้า โครงสร้างโมเลกุลของถ่านหินแบ่งออกเป็น 2 ส่วนตามสมบัติเคมี คือ ส่วนโครงสร้างอินทรีย์ (Organic Structure) และส่วนที่เป็นองค์ประกอบแร่ธาตุตามรูปที่ 2.1

### โครงสร้างอินทรีย์

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

จากการศึกษาสารประกอบอินทรีย์ในโครงสร้างของถ่านหินโดยใช้ Spectroscopy Chromatography และวิธีทางเคมีอื่น ๆ เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินหรือสูตรโมเลกุลของถ่านหินนั้น ยังไม่เป็นที่ทราบแน่นอน ทั้ง ๆ ที่มนุษยรู้จักนำถ่านหินมาใช้ประโยชน์ในรูปแบบต่าง ๆ มาเป็นเวลานาน แต่พอจะคาดเดาได้ว่าโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินประกอบด้วยกลุ่มโมเลกุลวงแหวนแอโรแมติก (Aromatics) และไฮโดรแอโรแมติก (Hydroaromatics) เกาะอยู่ด้วยกันเป็นกลุ่ม ๆ แต่ละกลุ่มอาจเชื่อมกันอยู่ด้วยแขนของโมเลกุลอะลิฟาติก (Aliphatic) ที่อ่อนแอ ภายในกลุ่มแต่ละกลุ่มยังมีวงแหวนที่มีอะตอมของธาตุออกซิเจน หรือธาตุกำมะถัน หรือธาตุไนโตรเจนประกอบอยู่กับธาตุคาร์บอน รวมทั้งกลุ่มที่ทำหน้าที่ความเป็นกรด - เบส อีเทอร์ และอื่น ๆ หมู่ฟังก์ชันซึ่งแทนด้วยไฮโดรเจนในวงแหวน เช่น ไฮดรอกซี คาร์บอกซี อะมิโน และไทออล ดังแสดงเป็นโมเลกุลสมมติในรูปที่ 2.2 ซึ่งโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ จะเชื่อมโยงด้วยพันธะเคมีเป็นพอลิเมอร์เชื่อมขวาง (Crosslinked Polymer) และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างพอลิเมอร์ จากการวัดความสามารถของการเป็นผลึก (Crystallinity) ของถ่านหินโดยใช้ X-ray Scattering Technique พบว่า เมื่อคักดีของถ่านหินสูงขึ้น วงแหวนแอโรแมติกจะเชื่อมกันมากขึ้นและผลึกมีลักษณะคล้ายแกรไฟต์ และเมื่อโมเลกุลของถ่านหินได้รับความร้อน จะเกิดการสลายตัวซึ่งปัจจัยที่สำคัญคือ จำนวนไฮโดรเจนที่มีอยู่ในโมเลกุลวงแหวนไฮโดรแอโรแมติก และแขนอะลิฟาติก ซึ่งแตกตัวออกง่ายที่สุด ทำให้กลุ่มโมเลกุลวงแหวนแตกออกเป็นกลุ่ม ๆ จำนวนมาก



รูปที่ 2.2 โมเลกุลสมมติของถ่านหิน (Schlosburg, 1985)

### ส่วนประกอบที่เป็นแร่ธาตุ

สารประกอบแร่ธาตุที่พบมากที่สุดที่ถ่านหินคือ ซิลิเกต นอกจากนี้ยังประกอบด้วย อะลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม และโพแทสเซียม รวมตัวกันเป็น สารประกอบ หรือ รวมตัวกับอะตอมของธาตุอื่น ๆ เกิดเป็นสารประกอบต่าง ๆ ซึ่งสามารถ แบ่งกลุ่มของสารประกอบได้คือ

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

## 2.1.2 การจำแนกถ่านหิน (ASTM D388, 1994 ; Probststein and Hicks, 1982 ; ทัศนวิทยา บุญเกียรติ, 2542)

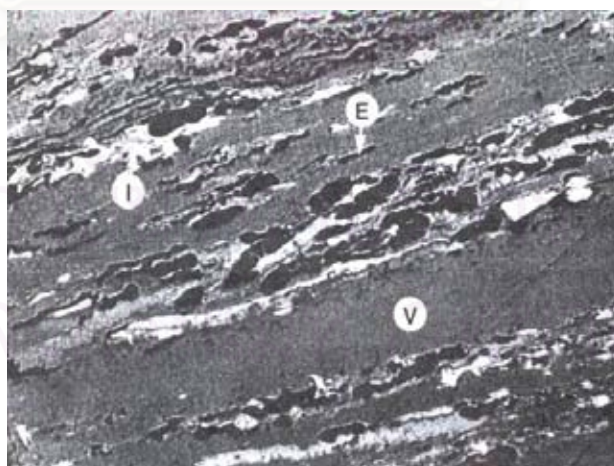
การจำแนกถ่านหินกระทำได้สองลักษณะคือ จำแนกตามชนิด (Type) และจำแนกตาม  
ศักดิ์ (Rank) การศึกษาถ่านหินทางด้านธรณีวิทยาจำแนกถ่านหินตามชนิด โดยแบ่งกลุ่มถ่านหิน  
ไปตามองค์ประกอบทางด้านซิลิคาพรรณา (Petrography) เรียกว่า กลุ่มมาเซอร์ล (Maceral  
Groups) แบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม คือ วิทริไนต์ (Vitrinite) เอกซิไนต์ (Exinite) และอิเนอร์ทีไนต์  
(Inertinite) สองกลุ่มแรกเป็นเนื้อถ่านหินที่ว่องไว กลุ่มหลังถือว่าเป็นส่วนที่ไม่ว่องไว แต่ละกลุ่มมี  
ต้นกำเนิดจากพืชและสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กร่างต่างกัน ดังได้แสดงในตารางที่ 2.1 และรูปที่ 2.3 อย่างไรก็ตาม  
ตามจากการศึกษาถ่านหินด้านอื่นและการนำไปใช้งานจะใช้การจำแนกตามศักดิ์มากกว่าการ  
จำแนกตามชนิด ซึ่งบ่งถึงความเป็นถ่านหินของถ่านหินนั้น ๆ ความเป็นถ่านหิน หรือลำดับการ  
เปลี่ยนเป็นถ่านหิน (Coalification) ขึ้นอยู่กับทั้งอายุและอัตราการเปลี่ยนแปลง จึงไม่ได้  
หมายความว่าถึงเพียงอายุ หรือคุณภาพเท่านั้น

ต้นกำเนิดของถ่านหินเริ่มต้นมาจากการเน่าเปื่อยผุพังเกิดการทับถมซึ่งกันและกันของพืช  
ยืนต้นรวมถึงซากสิ่งมีชีวิตในบริเวณน้ำนิ่ง เมื่อเวลาผ่านไปจึงเริ่มกลายเป็นพีตก่อน แล้วจึง  
เปลี่ยนแปลงต่อไปภายใต้ภาวะความดัน อุณหภูมิ และการทับถมด้วยโคลนและตะกอน ตลอดจน  
การเคลื่อนทับของชั้นหินทำให้เนื้อถ่านหินแน่นแข็งขึ้น สูญเสียน้ำ ออกซิเจน และไฮโดรเจน มาก  
ขึ้น มีความเป็นถ่านหินสูงขึ้นเป็นลำดับ ตั้งแต่ ลิกไนต์ ซับบิทูมินัส บิทูมินัส เชมิแอนทราไซต์  
ไปจนถึงแอนทราไซต์ ดังนั้นถ้าเปรียบเทียบกับเนื้อไม้ที่มีปริมาณน้ำสูง คาร์บอนต่ำ แต่ไฮโดรเจน  
และออกซิเจนสูง เมื่อเนื้อไม้เปลี่ยนไปเป็นพีตในระยะเริ่มต้นและเปลี่ยนเป็นถ่านหินศักดิ์สูงขึ้น จะ  
มีปริมาณคาร์บอนสูงขึ้น ขณะเดียวกันออกซิเจนลดลง และความชื้นลดลงตามลำดับ แต่อย่างไร  
ก็ตามเนื่องจากการกำหนดศักดิ์ของถ่านหินมีความจำเป็นและมีความสำคัญมากโดยเฉพาะในแง่  
การซื้อขายและการอ้างอิง ดังนั้นประเทศต่าง ๆ จึงกำหนดมาตรฐานการกำหนดศักดิ์ของถ่านหิน  
ขึ้นซึ่งแตกต่างกันไป แต่ในที่นี้ขออ้างอิงมาตรฐานของสหรัฐอเมริกาซึ่งนิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย  
นั่นคือ ASTM D388 ดังแสดงในตารางที่ 2.2

การจำแนกศักดิ์ถ่านหิน และการระบุคุณภาพของถ่านหินเกี่ยวกับการเผาไหม้และการให้  
ความร้อนอาศัยผลการวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานต่าง ๆ ของถ่านหินได้แก่ การวิเคราะห์แบบ  
ประมาณ (Proximate Analysis) การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) และค่าความ  
ร้อน ระบบมาตรฐานอเมริกา (American Societies for Testing and Materials : ASTM) เป็น  
ระบบที่ใช้จำแนกถ่านหินในปัจจุบัน โดยจัดให้ถ่านหินมี 4 ลำดับ คือ ลิกไนต์ ซับบิทูมินัส บิทูมินัส  
และแอนทราไซต์

ตารางที่ 2.1 มาเซอรอลของถ่านหินและกลุ่มมาเซอรอล (Probstein and Hicks, 1982)

Maceral Group	Maceral	Composed of or Derived from
Vitrinite	Collinite	Humic gels
	Tellinite	Wood, bark, and cortical tissue
Extrinite	Sporinite	Fungal and other spores
	Cutinite	Leaf cuticles
	Resinite	Resin bodies and waxes
	Alginite	Algal remains
Inertinite	Micrinite	Unspecified detrital matter, <10 $\mu\text{m}$
	Macrinite	Similar, but 10-100 $\mu\text{m}$ grains
	Semifusinite	"Carbonized"
	Fusinite	
	Sclerotinite	Fungal sclerotia and mycelia



รูปที่ 2.3 รูปแสดงส่วนประกอบต่างๆ ของถ่านหิน : V = vitrinite, E = exinite  
I = inertinite (Courtesy of G. J. Pitt, National Coal Board, England, and  
Academic Press Inc. (London) Ltd.) ( Probstein and Hicks, 1982)

ตารางที่ 2.2 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	...	60	31	...	14000	...	
	4. High volatile B bituminous coal	...	...	...	...	13000	14000	
	5. High volatile C bituminous coal	...	...	...	...	11500	13000	
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	

1. ลิกไนต์ (Lignite) มีรากศัพท์มาจากภาษาละติน lignum ซึ่งหมายถึงไม้ เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำที่สุด มีสีน้ำตาล เกิดจากถ่านฟีด โดยยังคงปรากฏร่องรอยของเนื้อไม้อยู่บ้าง โครงสร้างเป็นแผ่นมีความแข็งแรงพอสมควร มีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูง มีสารระเหยและความชื้นสูง ให้ค่าความร้อนต่ำใกล้เคียงกับเซลลูโลส

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

3. บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินคุณภาพสูง มีเนื้อแน่นแข็ง ไม่ปรากฏเป็นชั้นของเนื้อไม้และมีสีดำเป็นมันวาว จัดว่าเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพสูง ใช้เวลาในการแปรสภาพค่อนข้างยาวนาน มีสารระเหยมาก จะเย็นและเกาะตัวเป็นก้อนเมื่อถูกความร้อน ให้ค่าความร้อนสูง ติดไฟง่าย ให้ควันน้อย และมีเถ้าต่ำ เหมาะสำหรับนำไปผลิตเป็นถ่านโค้กและใช้ในอุตสาหกรรมถลุงโลหะ

4. แอนทราไซต์ (Anthracite) เป็นถ่านหินที่จัดว่ามีคุณภาพดีเลิศที่สุด มีลักษณะแข็งเปราะ มีสีดำเป็นมันวาวและมีเนื้อเดียวกัน ปริมาณคาร์บอนคงตัวสูง ความชื้นและสารระเหยต่ำ ทำให้ติดไฟยากแต่เมื่อติดไฟแล้วจะให้ค่าความร้อนสูงมาก และให้เวลาในการเผาไหม้ที่ยาวนาน

### 2.1.3 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

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

**ความชื้น (Moisture)** คือน้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากการนำถ่านหินบดละเอียดไปอบภายใต้ภาวะที่กำหนด น้ำส่วนที่เป็นความชื้น (Inherent Moisture) จะระเหยออกมา ส่วนน้ำที่เป็นส่วนประกอบทั้งอินทรีย์และอนินทรีย์ (Coherent Moisture) ยังคงอยู่ในถ่านหิน

**เถ้า (Ash)** คือน้ำหนักที่คงอยู่หลังจากนำถ่านหินบดละเอียดไปเผาภายใต้ภาวะออกซิไดส์ที่กำหนด โดยเถ้าคือส่วนประกอบอินทรีย์ที่มีอยู่เดิมในถ่านหินที่ถูกออกซิไดส์จนสมบูรณ์ ดังนั้น น้ำหนักของเถ้าจึงน้อยกว่าน้ำหนักของส่วนประกอบอินทรีย์ (แร่ธาตุ) ที่มีอยู่ในถ่านหินเดิม เพราะสารประกอบประเภทคาร์บอนเนต ซัลไฟด์ และอื่น ๆ ถูกออกซิไดส์ไปเป็นสารออกไซด์ทั้งหมด

**สารระเหย (Volatile Matter)** เป็นน้ำหนักที่สูญเสียไปโดยหักน้ำหนักความชื้นออกแล้ว หลังจากการนำถ่านหินบดละเอียด ไปอบภายใต้ภาวะที่กำหนด เพื่อแยกสลายถ่านหินในส่วนที่ระเหยได้ออกมา

**คาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)** เป็นส่วนที่เหลือของโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหิน ประกอบด้วยคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่แต่ไม่ทั้งหมด

### 2.1.4 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)

เป็นการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ที่สำคัญที่มีอยู่ในถ่านหิน คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน และไนโตรเจน บางครั้งวิเคราะห์ฟอสฟอรัสและคลอรีนด้วย ส่วนออกซิเจนเป็นผลต่างระหว่างผลรวมของธาตุองค์ประกอบทั้งหมดกับความชื้นและเถ้า การวิเคราะห์ธาตุกระทำโดยการกลั่นสลายถ่านหินในภาวะออกซิไดส์อย่างรุนแรงจนกระทั่งกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ แล้วหาปริมาณออกไซด์ที่เกิดขึ้นด้วยวิธีทางเคมี หรือทางกายภาพ

## 2.2 วิธีการพัฒนาการใช้ถ่านหิน (Probstein and Hicks, 1982)

### 2.2.1 การพัฒนาเทคนิคการใช้ถ่านหินโดยตรง

การพัฒนาการใช้ถ่านหินโดยตรง คือการพยายามหาเทคนิคใหม่ ๆ หรือปรับปรุงการใช้ถ่านหินที่มีอยู่เดิมให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น โดยสามารถใช้กับถ่านหินที่มีสมบัติต่างกันได้ และสามารถลดมลภาวะที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินให้น้อยลงด้วย ซึ่งทำให้การนำถ่านหินมาใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงเป็นไปได้อย่างกว้างขวางยิ่งขึ้น เช่น Circulating Fluidized-bed combustion

### 2.2.2 การพัฒนาเทคนิคการผลิตแก๊สและน้ำมันสังเคราะห์จากถ่านหิน

การพัฒนาเทคนิคการผลิตแก๊สและน้ำมันสังเคราะห์จากถ่านหินมีความเกี่ยวข้องกับปริมาณไฮโดรเจนภายในถ่านหินซึ่งมีค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับพลังงานเชื้อเพลิงธรรมชาติชนิดอื่น ๆ ดังนั้นการแปรสภาพถ่านหินไปเป็นแก๊ส หรือน้ำมันจะต้องอาศัยกระบวนการทางเคมีที่ซับซ้อน เพื่อให้มีการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจน และลดปริมาณสารอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการจากถ่านหิน

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวมีหลักการคือ การทำให้โมเลกุลของถ่านหินซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่และมีความซับซ้อนเกิดการแตกตัวของพันธะต่าง ๆ ออกเป็นโมเลกุลที่มีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนขนาดเล็ก มีโครงสร้างทางเคมีขนาดเล็ก และสามารถจับเข้ากับโมเลกุลของไฮโดรเจนทำให้สามารถได้ผลผลิตเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสภาพเป็นของเหลวโดยจุดประสงค์ทางเคมีเพื่อที่จะทำให้ถ่านหินแปรสภาพเป็นของเหลวมีดังนี้

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

ปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวคือ สมบัติของถ่านหินชนิดต่าง ๆ อุณหภูมิ ความดัน เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และรวมถึงอาจต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงเป็นของเหลวได้รวดเร็วและมีปริมาณมากขึ้นด้วย สำหรับปัจจัยที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวประกอบด้วย



1. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของถ่านหิน โดยถ่านหินที่มีศักดิ์ต่างกันมีความสามารถในการแปรสภาพเป็นของเหลวได้แตกต่างกัน เช่น ลิกไนต์สามารถแปรสภาพภายใต้ความดัน อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลว แต่ให้ผลผลิตต่ำ เป็นต้น

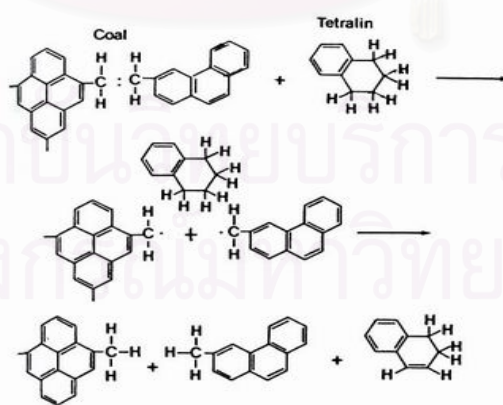
2. อัตราการให้ความร้อนกับกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน เลือกใช้อยู่ที่อุณหภูมิ 350 ถึง 500 องศาเซลเซียส และต้องให้อัตราการเพิ่มความร้อนอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการรวมตัวของโมเลกุลที่แตกตัวแล้วจากการให้ความร้อนกลายเป็นพอลิเมอร์ หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่สามารถให้ไฮโดรเจนแก่กระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวได้

3. เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต้องไม่นานมากนัก เนื่องจากจะทำให้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนแปลงไปเป็นสารที่ระเหยได้

4. ความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 500 ถึง 4000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

5. ตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะหลายชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว และยังมีประสิทธิภาพเป็นพิเศษในช่วงอุณหภูมิที่เกิดการแปรรูปเป็นของเหลว

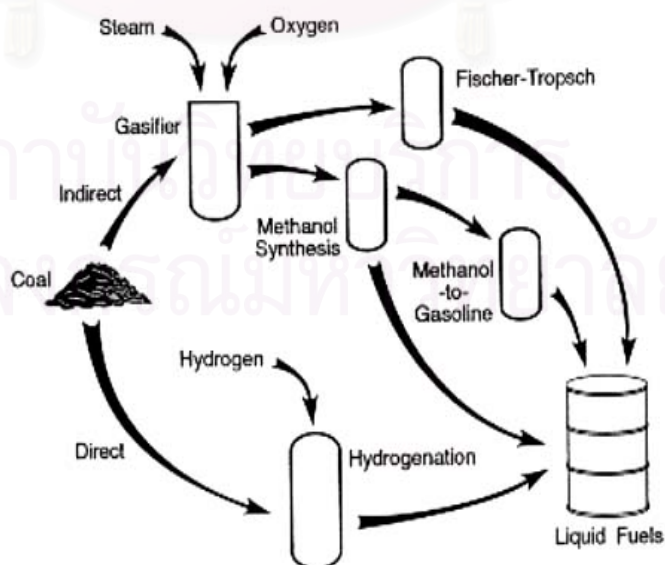
ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยานี้อนุมูลอิสระของถ่านหินสามารถเกิดเสถียรภาพได้โดยการดึงไฮโดรเจนภายในโครงสร้างถ่านหินเองเพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เช่นการดึงไฮโดรเจนจากระบบไฮโดรแอโรแมติกภายในโครงสร้างของถ่านหินเพื่อทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดจากการแตกตัวเสถียรเมื่อไฮโดรเจนของถ่านหินที่สามารถจะให้ได้จำกัดถูกใช้ไป อนุมูลอิสระนั้นจะรวมตัวกันเองเกิดเป็นถ่านชาร์หรือถ่านโค้ก



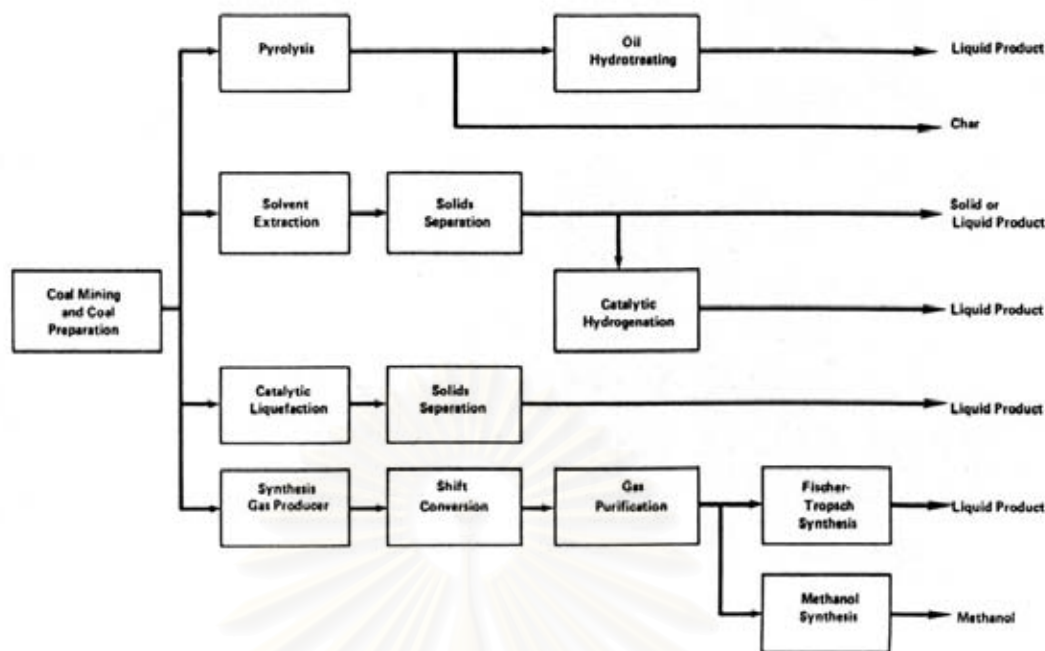
รูปที่ 2.4 แสดงการให้ไฮโดรเจนของ Tetrahydronaphthelene (Tetralin) ( Whitehurst, 1980)

ในกรณีที่มีตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจน เช่น เตตราลิน อนุพลอิสระ จากส่วนที่แตกตัวจากถ่านหินสามารถดึงไฮโดรเจนจากตัวทำละลายเพื่อจะทำให้เกิดเสถียรภาพ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ดังนั้นการเกิดเป็นถ่านชาร์หรือโค้กก็จะลดลง นอกจากนี้ถ้ามีไฮโดรเจนที่เป็นโมเลกุลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมถูกเติมลงไปในระบบ การดูดซับทางเคมี (Chemisorption) ของไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาก็สามารถจะเพิ่มสปีชีส์ไฮโดรเจนที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับอนุพลอิสระจากถ่านหินได้ และมีความเป็นไปได้ว่าโมเลกุลไฮโดรเจนเองยังสามารถที่จะทำให้อนุพลอิสระจากถ่านหินเสถียรได้ถึงแม้ว่าจะไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจนก็ตาม แต่ทว่าอัตราการทำปฏิกิริยานั้นจะช้ากว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับ การเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวของอนุพลอิสระของถ่านหินเองกลายเป็นโค้ก การเพิ่มอุณหภูมิมีผลทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะมากขึ้นด้วย (การแตกตัวด้วยความร้อนของพันธะที่อ่อนแอ) พันธะที่ถูกทำให้แตกออกที่ดำเนินอยู่นี้จะลดความหนืดของระบบนั้นก็คือขนาดโมเลกุลเฉลี่ยก็ลดลงด้วย แต่ก็เป็นการเพิ่มอัตราการให้ไฮโดรเจนด้วยอาจส่งผลทำให้เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้นตาม

สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินสามารถแบ่งออกเป็น 2 เส้นทาง ดังรูปที่ 2.5 คือ การสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินโดยตรง และการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินโดยทางอ้อม ซึ่งการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินโดยตรงนั้นจะนำถ่านหินมาผ่านกระบวนการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenation) ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวโดยตรง ในขณะที่การสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินโดยทางอ้อมนั้นจะนำถ่านหินมาผ่านกระบวนการผลิตแก๊สสังเคราะห์แล้วนำแก๊สสังเคราะห์ที่ผลิตได้ผ่านกระบวนการต่าง ๆ เช่น การสังเคราะห์เมทานอล (Methanol Synthesis) หรือ ฟิชเชอร์-ทรอปส์ (Fischer-Tropsch) เพื่อผลิตเป็นของเหลวต่อไป



รูปที่ 2.5 เส้นทาง การสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน (Speight, 1994)



รูปที่ 2.6 กระบวนการสำหรับการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน (Speight, 1994)

ถ้าแบ่งในแง่ของกระบวนการนั้น การแปรรูปถ่านหินสามารถแบ่งออกเป็น 4 กระบวนการใหญ่ ๆ ตามรูปที่ 2.6 ได้ดังนี้ คือ

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

### กระบวนการไพโรไลซิส

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

องค์ประกอบและปริมาณของผลิตภัณฑ์จะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลาย ๆ อย่าง ได้แก่ อัตราการให้ความร้อน ความดัน ศักดิ์ของถ่านหิน เวลาในการทำปฏิกิริยา ขนาดของอนุภาคถ่านหิน ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ ข้อเสียเปรียบของกระบวนการนี้คือจะให้ปริมาณของชาร์มากแต่ปริมาณของเชื้อเพลิงเหลวน้อย ในทางกลับกันกระบวนการไพโรไลซิสและไฮโดรคาร์บอนไนเซชันจะมีความยุ่งยากน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการเติมไฮโดรเจนในวัฏภาคที่เป็นของเหลว (liquid-

phase hydrogenation process) กระบวนการไพโรไลซิสมักจะใช้ความดันที่ต่ำกว่า 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (690 กิโลพาสคัล) โดยส่วนมากอยู่ในช่วง 5 และ 25 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (34-172 กิโลพาสคัล) แต่กระบวนการไฮโดรคาร์บอนในเซชันต้องใช้อุณหภูมิและความดันภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 300-1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว กระบวนการไพโรไลซิสและไฮโดรคาร์บอนในเซชันสามารถจะดำเนินการที่อุณหภูมิสูงถึง 600 องศาเซลเซียส

#### กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย

กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายจะนำถ่านหินมาผสมกับตัวทำละลายที่มีสมบัติให้ไฮโดรเจน อุณหภูมิสูงถึง 500 องศาเซลเซียส และความดัน 5000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (34.5 เมกะพาสคัล) กระบวนการนี้ปรกติแล้วจะใช้ของเหลว (อาจจะได้มาจากถ่านหินที่แปรสภาพเป็นของเหลวแล้ว) เป็นตัวให้ไฮโดรเจน (hydrogen donor solvent) ซึ่งตัวทำละลายนี้สามารถให้ไฮโดรเจนแก่ถ่านหินที่ภายใต้ภาวะของการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ถ่านหินมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นไปเป็นผลิตภัณฑ์เหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย โดยทั่วไปแล้วอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยามักจะไม่เกิน 510 องศาเซลเซียส การเติมไฮโดรเจนแก่ระบบอาจจะทำระหว่างกระบวนการ (ภายใต้ความดัน) หรือ เริ่มต้นโดยกระบวนการ hydrogenation ของตัวทำละลายที่มีอยู่แล้วในระบบ ไฮโดรเจนสามารถถูกผลิตมาจากถ่านหินที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา หรือจากแก๊สผลิตภัณฑ์ข้างเคียง

กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายสามารถจัดได้เป็น 3 รูปแบบคือ

1. การสกัดเมื่อไม่มีไฮโดรเจนแต่มีตัวทำละลายที่ใช้แล้ว โดยตัวทำละลายที่ใช้แล้วถูกเติมไฮโดรเจนก่อนนำกลับมาใช้ใหม่
2. การสกัดเมื่อมีไฮโดรเจนและตัวทำละลายที่ใช้แล้ว โดยตัวทำละลายที่ใช้แล้วไม่ถูกเติมไฮโดรเจนก่อนนำกลับมาใช้ใหม่
3. การสกัดเมื่อมีไฮโดรเจนและตัวทำละลายที่ใช้แล้ว โดยตัวทำละลายที่ใช้แล้วถูกเติมไฮโดรเจนก่อนนำกลับมาใช้ใหม่

ในแต่ละรูปแบบผลิตภัณฑ์เหลวต่าง ๆ จากการกลั่นสามารถแยกตัวทำละลายเพื่อนำกลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง การสกัดด้วยตัวทำละลายสามารถดำเนินการที่ภาวะไม่รุนแรงแต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีของแข็งไฮโดรเจนสูง หรือน้ำมันหนักที่มีส่วนประกอบเป็นน้ำมันเบาและแก๊สน้อย ถ้าภาวะของการเกิดปฏิกิริยารุนแรงมากขึ้นจะมีการกำจัดกำมะถันและไฮโดรเจนและผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็จะมีน้ำหนักโมเลกุลน้อยลง ตัวทำละลายที่มีสมบัติที่ดีในการให้ไฮโดรเจน เช่น เตตระลีน แสดงดังรูปที่ 2.4

ตารางที่ 2.3 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

### กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

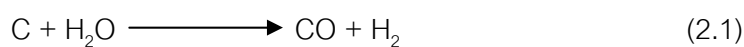
เป็นกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อเติมไฮโดรเจนให้กับถ่านหิน โดยทั่วไปแล้วกระบวนการนี้มักจะใช้ของเหลว (Liquid Medium) เพื่อเป็นตัวกระจายตัวเร่งปฏิกิริยา หรือบางทีอาจจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) หรือทำการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหินโดยตรง โดยตัวอย่างกระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยาได้แสดงในตารางที่ 2.3 สำหรับข้อดีในกระบวนการนี้ก็คือน่าจะไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจน แต่จะต้องมีไฮโดรเจนเพียงพอจากแหล่งอื่น เช่น แก๊สไฮโดรเจน สำหรับข้อเสียโดยปกติจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้สูญเสียความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจาก mineral matter ในถ่านหิน และการเกิดโค้กขึ้นระหว่างเกิดปฏิกิริยา

### กระบวนการผลิตของเหลวโดยทางอ้อม

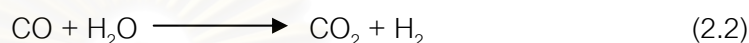
กระบวนการนี้จะดำเนินการเป็นแบบ 2 ขั้นตอน (Two-stage Conversion Operation) โดยในขั้นตอนแรกจะผลิตแก๊สผสมซึ่งได้มาจากการแตกสลายตัวถ่านหินด้วยปฏิกิริยา Steam Reforming และ/หรือ Partial Oxidation ได้แก๊สที่สำคัญคือ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (Syngas; Synthesis Gas) ซึ่งแก๊สเหล่านี้จะถูกทำให้บริสุทธิ์ก่อนโดยการขจัดเอากำมะถัน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

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

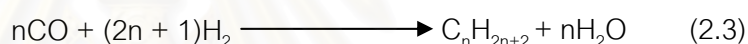
ถ่านหินจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์นั้นจะใช้คุณสมบัติที่มากถึง 800 องศาเซลเซียส และความดันปานกลางดังสมการที่ 2.1



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 (การแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวโดยทางตรง) แต่ก็มีข้อดีคือ

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

## 2.3 น้ำมันพืช

น้ำมันพืชเป็นแหล่งพลังงานสำรองของโลกที่สามารถผลิตขึ้นได้เอง (renewable resource energy) น้ำมันพืชมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีบางอย่างใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ปัจจุบันยังไม่มีการใช้้ำมันพืชกับเครื่องยนต์ดีเซลทั่วไปโดยตรง เนื่องจากปัญหาหลาย ๆ อย่าง การนำน้ำมันพืชมาปรับเปลี่ยนด้วยเทคนิคต่าง ๆ เพื่อผลิตไบโอดีเซลก็เป็นทางเลือกที่ดีและมีความเป็นไปได้สูงในเชิงพาณิชย์ โดยไบโอดีเซลใช้ได้กับเฉพาะเครื่องยนต์ดีเซลเท่านั้น ดังนั้นในหัวข้อนี้จะแสดงถึงสมบัติต่าง ๆ ของกรดไขมัน (fatty acid) ในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ เพื่อเป็นการแสดงให้เห็นว่าน้ำมันพืชเป็นแหล่งพลังงานสำรองที่เหมาะสมสามารถนำมาปรับเปลี่ยนด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น การแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพืชให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง

### 2.3.1 การใช้น้ำมันพืชกับเครื่องยนต์ดีเซล (Saha and Woodward, 1977)

เนื่องจากความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงและภาวะขาดแคลนน้ำมันในอนาคต ทำให้เกิดความพยายามหาพลังงานอื่นมาทดแทนน้ำมัน เช่น การใช้แอลกอฮอล์หรือแก๊สชีวภาพกับเครื่องยนต์เบนซิน ซึ่งนับว่าได้ผลก้าวหน้าพอสมควรแต่สำหรับเครื่องยนต์ดีเซลยังหาพลังงานทดแทนที่มีราคาเหมาะสมไม่ได้ เพราะมีการพัฒนาเครื่องยนต์ดีเซลให้เหมาะสมกับน้ำมันดีเซลจากปีโตรเลียมมากกว่า 50 ปีแล้ว การนำแก๊สหรือเชื้อเพลิงอื่น ๆ มาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลนั้นเกิดปัญหาทางด้านเทคนิคค่อนข้างมาก ทางเลือกของการผลิตน้ำมันดีเซลที่สะอาดและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม คือ น้ำมันพืช แต่เนื่องจากน้ำมันพืชเมื่อใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรง จะมีปัญหาทางด้านจุดวาบไฟ (flash point) และค่าความหนืด (viscosity) ซึ่งเป็นปัญหาหลัก ดังนั้นจึงควรพัฒนาเทคนิคที่จะปรับเปลี่ยนน้ำมันพืชเหล่านี้ให้มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลเพื่อที่จะสามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้อย่างเหมาะสม

การใช้น้ำมันพืชในเครื่องยนต์ดีเซลนั้นได้เคยทดสอบมาก่อนแล้วในเครื่องยนต์ดีเซลยุคแรก ๆ ปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์ได้พัฒนาเทคนิคการนำน้ำมันพืชมาผลิตเป็นน้ำมันที่สามารถใช้ได้ดีกับเครื่องยนต์ดีเซลซึ่งเรียกว่า ไบโอดีเซล (Biodiesel) โดยสามารถดำเนินงานในเชิงพาณิชย์จากการศึกษาของประเทศต่าง ๆ ที่ให้ความสนใจเกี่ยวกับการนำน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ เช่น น้ำมันเมล็ดถั่วเหลือง น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม และรวมถึงน้ำมันเหลือทิ้งจากครัวเรือนและไขมันสัตว์ มาทดแทนน้ำมันดีเซล พบว่ามีปัญหาเกิดขึ้นมากมายในเรื่องของเศรษฐศาสตร์และสมบัติของไบโอดีเซล เนื่องจากน้ำมันพืชไม่เป็นของเหลวที่อุณหภูมิต่ำ เป็นสาเหตุของการสะสมเขม่าภายในเครื่องยนต์ และปัญหาเกี่ยวกับการเผาไหม้ซึ่งรวมถึงเขม่าควันที่เกิดขึ้น ดังนั้นทำให้การนำน้ำมันพืชมาผลิตเป็นน้ำมันดีเซลมีต้นทุนสูงกว่าการผลิตจากน้ำมันปิโตรเลียม

เครื่องยนต์ดีเซลจุดระเบิดโดยความร้อนของการอัดอากาศที่ความดันสูง กระบวนการจุดระเบิดจึงมีความสำคัญกับองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติของน้ำมัน ระดับของการจุดระเบิดแสดงด้วยค่าซีเทน (cetane number ; CN) ซึ่งนิยามโดยเวลาที่ใช้ในการจุดระเบิด น้ำมันที่มีค่าซีเทนสูงจะใช้เวลาสั้น ๆ ในการจุดระเบิด นั่นคือน้ำมันที่มีค่า CN 100 จะใช้เวลาในการจุดระเบิดสั้นมาก ๆ และโดยทั่วไปน้ำมันดีเซลอยู่ในช่วง CN 40-50

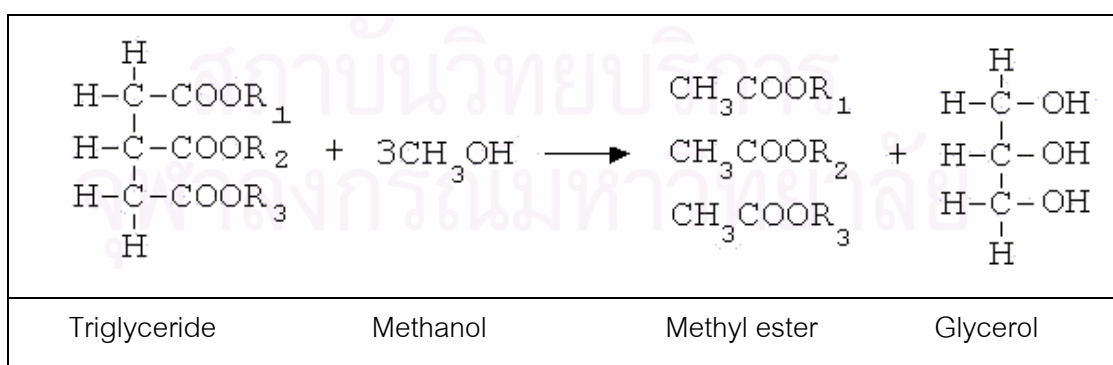
การแบ่งหมวดหมู่ของน้ำมันดีเซล

1. No. 1 diesel fuel (DF1) มีปริมาณของสารระเหยง่ายค่อนข้างสูง เหมาะกับเครื่องยนต์ดีเซลความเร็วสูง และสามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำได้ดี
2. No. 2 diesel fuel (DF2) มีปริมาณของสารระเหยง่ายต่ำกว่า DF1 เหมาะกับเครื่องยนต์ดีเซลโดยทั่วไป และไบโอดีเซลสามารถเปรียบเทียบได้กับ DF2
3. No. 4 diesel fuel (DF4) มีความหนืดสูง มีกากเจือปน และใช้กับเครื่องจักรที่มีความเร็วไม่สูงมากและความเร็วต่ำ

### 2.3.2 องค์ประกอบและสมบัติ

โดยทั่วไปน้ำมันพืชประกอบด้วย triglycerides ในทางเคมีคือ triacylglyceryl esters ของกรดไขมันชนิดต่าง ๆ กับ glycerol ดังรูปที่ 2.7 สมบัติทางกายภาพบางอย่างของกรดไขมันทั่วไปในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์เทียบได้กับ methyl ester ดังแสดงในตารางที่ 2.4 แต่จำนวนของกรดไขมันชนิดอื่น ๆ ทำให้น้ำมันพืช และไขมันสัตว์มีสมบัติต่ำกว่า methyl ester

องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์บางชนิดที่ได้ศึกษาเพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซลแสดงดังตารางที่ 2.5 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์กับน้ำมันดีเซลแสดงในตารางที่ 2.6



รูปที่ 2.7 โครงสร้าง Triglycerides และปฏิกิริยา Transesterification ของน้ำมันพืช

(Saha and Woodward, 1977)



ปฏิกิริยา transesterification ของ triglycerides กับเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาพื้นฐาน แสดงดังรูปที่ 2.7 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ methyl ester และ glycerol ปฏิกิริยานี้สามารถใช้ แอลกอฮอล์ชนิดอื่น ๆ ในการผลิต ester เช่น ethyl ester และ propyl ester

**ตารางที่ 2.4** สมบัติทางกายภาพบางอย่างของกรดไขมันทั่ว ๆ ไปในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ที่สามารถเทียบกับ methyl ester (Saha and Woodward, 1977)

Trivial (Systematic) name <sup>a</sup> ; Acronym <sup>b</sup>	Mol. wt.	m.p. <sup>(1)</sup> (°C)	b.p. <sup>(2)</sup> (°C)	CN <sup>(3)</sup>	Heat of Combustion (kg-cal/mole)
Caprylic acid (Octanoic acid); 8:0	144.22	16.5	239.3		
Capric acid (Decanoic acid); 10:0	172.27	31.5	270	47.6	1453.07
Lauric acid (Dodecanoic acid); 12:0	200.32	44.0	131		1763.25
Myristic acid (Tetradecanoic acid); 14:0	228.38	58.0	250.5		2073.91
Palmitic acid (Hexadecanoic acid); 16:0	256.43	63.0	350		2384.76
Stearic acid (Octadecanoic acid); 18:0	284.48	71.0	360		2696.12
Oleic acid (9Z-octadecanoic acid); 18:1	282.47	16.0	286		2657.4
Linoleic acid (9Z, 12Z- octadecadienoic acid); 18:2	280.45	-5.0	229		
Linolenic acid (9Z, 12Z, 15Z- octadecatrienoic acid); 18:3	278.44	-11.0	230		
Erueic acid (13Z-docosenoic acid); 22:1	338.58		265		

ตารางที่ 2.4 (ต่อ)

Trivial (Systematic) name <sup>a</sup> ; Acronym <sup>b</sup>	Mol. wt.	m.p. <sup>(1)</sup> (°C)	b.p. <sup>(2)</sup> (°C)	CN <sup>(3)</sup>	Heat of Combustion (kg-cal/mole)
Methyl caprylate (Methyl octanoate); 8:0	158.24		193	33.6	1313
Methyl caprate (Methyl decanoate);10:0	186.30		224	47.7	1625
Methyl laurate (Methyl dodecanoate); 12:0	214.35	5.0	266	61.4	1940
Methyl myristate (Methyl tetradecanoate); 14:0	242.41	18.5	295	66.2	2254
Methyl palmitate (Methyl hexadecanoate); 16:0	270.46	30.5	415	74.5	2550
Methyl stearate (Methyl octadecanoate); 18:0	298.51	39.1	442	86.9	2859
Methyl oleate (Methyl 9Z- octadecanoate); 18:1	296.49	-20.0	21805	47.2	2828
Methyl linoleate (Methyl 9Z , 12Z-octadecadienoate); 18:2	294.48	-35.0	215	28.5	2794
Methyl linolenate (Methyl 9Z , 12Z-octadecatrienoate); 18:3	292.46	-57 -52	109	20.6	2750
Methyl erueate (Methyl 13Z- docosenoate); 22:1	352.60		222	76	3454

a) Z แสดงถึงโครงสร้างแบบ cis

b) แสดงถึงจำนวนของธาตุคาร์บอนและพันธะคู่ ตัวอย่างเช่น Oleic acid; 18:1 คือโมเลกุลที่ประกอบด้วยธาตุคาร์บอน 18 อะตอม และพันธะคู่ 1 พันธะ

(1) m.p. = melting point

(2) b.p. = boiling point

(3) CN = cetane number

ตารางที่ 2.5 องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์บางชนิดที่ได้ศึกษาเพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซล (Saha and Woodward, 1977)

Oil or Fat	Fatty Acid Composition (wt.%)							
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
Babassu	44-45	15-17	5.8-9	2.5-5.5	12-16	1.4-3		
Canola			4-5	1-2	55-63	20-31	9-10	1-2
Coconut	44-51	13-18.5	7.5-10.5	1-3	5-8.2	1.0-2.6		
Corn			7-13	2.5-3	30.5-43	39-52	1	
Cottonseed		0.8-1.5	22-24	2.6-5	19	50-52.5		
Linseed			6	3.2-4	13-37	5-23	26-60	
Olive		1.3	7-18.3	1.4-3.3	55.5-84.5	4-19		
Palm		0.6-2.4	32-46.3	4-6.3	37-53	6-12		
Peanut		0.5	6-12.5	2.5-6	37-61	13-41		1
Rapeseed		1.5	1-4.7	1-3.5	13-38	9.5-22	1-10	40-64
Safflower			6.4-7.0	2.4-29	9.7-13.8	75.3-80.5		
Safflower, High-oleic			4-8	2.3-8	73.6-79	11-19		
Sesame			7.2-9.2	5.8-7.7	35-46	35-48		
Soybean			2.3-11	2.4-6	22-30.8	49-53	2-10.5	
Sunflower			3.5-6.5	1.3-5.6	14-43	44-68.7		
Tallow (beef)		3.6	25-37	14-29	26-50	1-2.5		

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.6 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์กับน้ำมันดีเซล  
(Saha and Woodward, 1977)

Oil or Fat	Iodine Value	CN	HG (kJ/kg)	Viscosity (mm <sup>2</sup> /s)	CP <sup>(1)</sup> (°C)	PP <sup>(2)</sup> (°C)	FP <sup>(3)</sup> (°C)
Babassu	10-18	38					
Canola	82-88		39500	297(38°C)		-31.7	260
Coconut	6-12						
Corn	103-140	37.6	39500	34.9(38°C)	-1.1	-40.0	277
Cottonseed	90-119	41.8	39468	33.5(38°C)	1.7	-15.0	234
Crambe	93	44.6	40482	53.6(38°C)	10.0	-12.2	274
Linseed	168-204	34.6	39307	27.238°C)	1.7	-15.0	241
Olive	75-94						
Palm	35-61	42					
Peanut	80-106	41.8	39782	39.6(38°C)	12.8	-6.7	271
Rapeseed	94-120	37.6	39709	37.0(38°C)	-3.9	-31.7	246
Safflower	126-152	41.3	39519	31.3(38°C)	18.3	-6.7	260
Safflower, high-oleic	90-100	49.1	39516	41.2(38°C)	-12.2	-2.06	293
Sesame	140-120	40.2	39349	35.5(38°C)	-3.9	-9.4	260
Soybean	117-143	37.9	39623	32.6(38°C)	-3.9	-12.2	254
Sunflower	110-143	37.1	39575	37.1(38°C)	7.2	-15.0	274
Tallow	35-48		40054	51.15(38°C)			201
No. 2 DF		47	45343	2.7(38°C)	-15.0	-33.0	52

(1) CP = cloud point

(2) PP = pour point

(3) FP = flash point

### 2.3.3 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล คือ เชื้อเพลิงใด ๆ ที่ได้จากชีวมวลที่สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซล หรืออีกในความหมายหนึ่งตาม ASTM ก็คือ mono alkyl ester ของกรดไขมันที่ได้จากน้ำมันเมล็ดพืชหรือไขมันสัตว์

การผลิตเชื้อเพลิงจากชีวมวลมี 4 วิธีคือ

#### 1. เจือจาง (Dilution)

เป็นการผสมน้ำมันพืชกับน้ำมันดีเซลในสัดส่วนต่าง ๆ

#### 2. ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

อาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า hybrid fuels เป็นการทำให้ของเหลว 2 ชนิดที่ไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ องค์ประกอบของไมโครอิมัลชัน คือ น้ำมันพืช แอลกอฮอล์ สารลดแรงตึงผิว (surfactants) และสารปรับปรุงค่าซีเทน (cetane improver)

#### 3. ไพโรไลซิส

เป็นการแยกสลายโมเลกุลน้ำมันพืชด้วยความร้อนให้เป็นไฮโดรคาร์บอนทั้งอิ่มตัว ไม่อิ่มตัว และสาร oxygenate โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท heterogenous เช่น zeolite และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

#### 4. ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification)

เป็นกระบวนการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ (triglycerides) ของน้ำมันพืชเป็น mono alkyl ester ด้วยแอลกอฮอล์ และมีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงดังรูป 2.7 ประโยชน์ของการเปลี่ยนน้ำมันพืชให้เป็น mono alkyl ester ก็คือ mono alkyl ester มีความหนืดต่ำกว่าน้ำมันพืช เมื่อเผาไหม้แล้วจะเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์กว่าน้ำมันดีเซล และลดปฏิกิริยา polymerization ของน้ำมันดีเซลลง ปฏิกิริยา transesterification เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้และอันดับของปฏิกิริยาขึ้นกับสัดส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืช โดยทั่วไปนิยมใช้เมทานอลสังเคราะห์ methyl ester มากที่สุดด้วยเหตุผลหลายประการ ประการหนึ่งคือเมทานอลมีราคาถูกกว่าแอลกอฮอล์ชนิดอื่น ๆ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยานั้นนอกจากเบสแล้วยังใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วย แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่า การผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันนิยมใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากอุณหภูมิและความดันของการเกิดปฏิกิริยาต่ำ

#### 1. ผลได้ผลิตภัณฑ์มาก ผลข้างเคียงและใช้เวลาในการผลิตน้อย

2. เปลี่ยนเป็น methyl ester โดยไม่จำเป็นต้องใช้กระบวนการอื่น ๆ เสริม
3. ไม่จำเป็นต้องใช้สารอื่นร่วมกระบวนการ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ sodium hydroxide (NaOH) หรือ potassium hydroxide (KOH) เนื่องจากสารทั้งสองชนิดนี้จะเข้ากับเมทานอลโดยไม่เกิดผลข้างเคียงใด ๆ ต่อกระบวนการ

#### 2.4 การเปลี่ยนแปลงโมเลกุลของน้ำมันโดยวิธีทางเคมีความร้อน (ปราโมทย์ ไชยเวช และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2543)

การเปลี่ยนแปลงโมเลกุลของน้ำมันโดยวิธีทางเคมี มีจุดประสงค์ที่จะทำให้ขนาดของโมเลกุลเปลี่ยนแปลงไป

หลังจากสงครามโลกครั้งที่ 1 การใช้รถยนต์เป็นที่แพร่หลายมากทำให้เกิดการขาดแคลนน้ำมันเบนซิน เพราะกลั่นออกมาจากน้ำมันดิบอย่างเดียวไม่พอ และเมื่อกลับน้ำมันดิบมากขึ้นก็มีส่วนน้ำมันหนักและกากน้ำมันหนักออกมาด้วย การนำเอากระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน ซึ่งเปลี่ยนน้ำมันหนักและกากส่วนหนึ่ง ไปเป็นองค์ประกอบน้ำมันเบนซินมาใช้ในอุตสาหกรรม ได้ช่วยแก้ปัญหาไปได้บ้าง เพราะได้น้ำมันเบนซินเพิ่มขึ้นอีกมาก กระบวนการนี้ได้ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมตั้งแต่ ค.ศ. 1910 เริ่มต้นก็เพื่อผลิตน้ำมันเบนซินดังกล่าวโดยใช้สารป้อนหลายอย่าง ตอนแรกใช้แก๊สออยล์ซึ่งมีเหลืออยู่ก่อน เพราะให้ปริมาณเบนซินได้มาก และไม่ค่อยมีปัญหาเรื่อง การเกิดโค้ก เมื่อความต้องการเบนซินสูงมากขึ้น ส่วนที่หนักๆ เช่น กากน้ำมันจากหอกถัน ก็นำเข้ามาป้อนในกระบวนการนี้ด้วย ทำให้ผลิตน้ำมันเบนซินเพิ่มขึ้นได้อีกมาก กระบวนการนี้ก็ได้รับการพัฒนาขึ้นตลอดเวลา

เมื่อมีการค้นพบกระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และได้รับการนำเข้ามาใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมัน ทำให้ความสำคัญของกระบวนการแตกตัวด้วยความร้อนลดลงอย่างมาก เพราะกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ สามารถผลิตเบนซินที่มีคุณภาพสูงเป็นจำนวนมาก อันเป็นการเปลี่ยนน้ำมันหนักให้เป็นน้ำมันเบนซินอย่างมีประสิทธิภาพสูง กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน จึงถูกนำมาใช้เพื่อจุดประสงค์อื่น เช่น เพิ่มการผลิตน้ำมันดีเซล เป็นต้น

การแตกตัวของโมเลกุลไม่ว่าจะเกิดด้วยความร้อนอย่างเดียว หรือเกิดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยก็ตาม จะมีผลิตภัณฑ์ส่วนหนึ่ง ซึ่งโมเลกุลมีขนาดเล็กไปไม่สามารถเป็นน้ำมันเบนซินได้ โมเลกุลเหล่านี้คือ แก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยานั้นเอง แก๊สพวกนี้มีความไวต่อปฏิกิริยาต่าง ๆ มาก เพราะมีโอเลฟินเป็นองค์ประกอบสำคัญ อันเป็นจุดเริ่มที่ก่อให้เกิดอุตสาหกรรมปิโตรเคมีขึ้น และได้มีการผลิตสารเคมีต่าง ๆ ออกสู่ท้องตลาด พร้อมกับมีกระบวนการต่าง ๆ เกิดขึ้นมากมาย แก๊สที่เหลือจากการผลิตสารเคมีก็ต้องนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงกลั่นเอง หรือต้องเผาทิ้ง ยิ่งมีการใช้กระบวนการแตกโมเลกุลเท่าใดก็ยิ่งมีปัญหาเกี่ยวกับแก๊สเหล่านี้มากขึ้นเท่านั้น ในขณะเดียวกัน น้ำมันเบนซินก็ยังผลิตได้ไม่พอ จึงได้มีการนำแก๊สที่มีความไวต่อปฏิกิริยานี้มารวมตัวกัน ทำให้

โมเลกุลใหญ่ขึ้นเกิดเป็นของเหลวที่ใช้เป็นเบนซินได้ กระบวนการรวมตัวเหล่านี้ ได้แก่ กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerisation) และกระบวนการแอลคิลเลชัน (Alkylation) ซึ่งปรากฏว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าออกเทนสูงเป็นพิเศษ เหมาะอย่างยิ่งสำหรับการผสมเป็นน้ำมันเบนซินต่อไป

ดังนั้นกระบวนการเปลี่ยนโมเลกุลจึงมีทั้งการทำโมเลกุลเล็กให้ใหญ่ขึ้น เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ ตามตารางที่ 2.7 จะแสดงถึงขนาดของโมเลกุลสำหรับผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่จำเป็นต้องปรับให้พอดี จะเห็นว่าโมเลกุลเล็กจะมีปริมาณไฮโดรเจนสูงกว่าโมเลกุลใหญ่ ดังนั้นเพื่อให้เกิดสมดุลไฮโดรเจน การแตกโมเลกุลไม่ว่าจะใช้กระบวนการใดก็ตาม จะต้องประกอบด้วยวิธีใดวิธีหนึ่งดังต่อไปนี้

1. การไล่คาร์บอนออก (Carbon Rejection) ซึ่งจะทำให้น้ำมันที่เหลือมีปริมาณไฮโดรเจนสูงขึ้น โมเลกุลเล็กลง ได้แก่ กระบวนการ Thermal Cracking, Coking และ Catalytic Cracking
2. การเติมโมเลกุลไฮโดรเจนลงไปช่วย (Hydrogen Addition) เช่น กระบวนการ Hydrocracking และ Hycon ต่างๆ

กระบวนการแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนช่วยเป็นกระบวนการที่นำมาใช้ในภายหลัง เพราะเป็นการแตกตัวของโมเลกุลที่สามารถควบคุมผลได้ผลิตภัณฑ์ได้ดีกว่ากระบวนการอื่น และได้ผลิตภัณฑ์ที่สะอาดและมีคุณภาพดี

**ตารางที่ 2.7** ขนาดของโมเลกุลในน้ำมันประเภทต่าง ๆ

ประเภทน้ำมัน	จำนวนคาร์บอนอะตอมในโมเลกุล	น้ำหนักโมเลกุล	ร้อยละโดยน้ำหนักไฮโดรเจน
Gas C <sub>1-4</sub>	1-4	16-60	20
Gasoline C <sub>5</sub> – 165 °C	5-10	60-140	15
Gas Oil 165-135 °C	10-20	140-280	12.5
Flashed Distillate (350-480°C)	20-30	280-120	12-13
Long Residue 350 °C	20-50	280-700	11-12
Short Residue 480 °C	30-50	420-700	9-11

#### 2.4.1 กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal Cracking)

อิทธิพลของความร้อนทำให้โมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนสลายตัวออกไป Siliman ได้เสนอแนะวิธีนี้ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1871 กระบวนการที่นำมาใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการแรก คือ Burton Process ได้ใช้แพร่หลายในช่วงปี ค.ศ. 1910-1920 หลังจากนั้นได้มีกระบวนการอื่น ๆ

เกิดขึ้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ เช่น กระบวนการ Dubbs เป็นต้น จนเมื่อหมดความนิยมเพราะมี กระบวนการแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาแทนที่ การใช้หน่วยเหล่านี้ก็เบนวัตถุประสงค์ไป คือ ใช้สำหรับการผลิตน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้นจากน้ำมันหนัก หรือกากน้ำมัน ซึ่งเรียกว่า Thermal Gas Oil Unit และใช้ช่วยลดความหนืดของกากน้ำมันในการผลิตน้ำมันเตาชนิดใส โดยเรียกชื่อหน่วยนี้ ว่า Visbreaker นอกจากนี้ยังใช้ในการผลิตโค้กปิโตรเลียมจากกากน้ำมัน โดยเรียกว่า Thermal Coking Process ดังนั้นคำว่า Thermal Cracking จึงเป็นคำกลาง ๆ ที่หมายถึง กระบวนการ เหล่านี้กระบวนการใดก็ได้

#### 2.4.1.1 ปฏิกิริยาที่สำคัญ และขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาที่สำคัญสำหรับการแตกตัวด้วยความร้อน คือ การเปลี่ยนโมเลกุลใหญ่ให้เป็น โมเลกุลเล็ก ๆ โดยใช้อุณหภูมิสูง การแตกตัวนี้ ถ้าเป็นไปได้ควรแตกตัวให้พอดี ๆ จึงเรียกว่ามีการ เลือกเกิดผลิตภัณฑ์พอเหมาะ เพราะถ้าแตกเป็นโมเลกุลเล็กเกินไปเช่น เป็น  $C_1-C_4$  จะเป็นแก๊สสูญเสีย ไปไม่ต้องการ จะเห็นได้จากตารางที่ 2.8 ว่าต้องการผลิตแก๊สออยล์หรือทำการลดความหนืด โมเลกุลของกากน้ำมันที่ป้อนเข้าไม่ควรจะแตกเกินกว่า 2-3 เลี่ยง แต่ถ้าต้องการทำเบนซินควร จะต้องแตกถึง 4-5 เลี่ยง ทั้งนี้ เพื่อให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีขนาดโมเลกุลกำลังดี

การแตกตัวด้วยความร้อนจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะส่วนที่มีแซนโอเลฟิน และไดโอเลฟิน ทำให้ผลิตภัณฑ์เหล่านี้ทำปฏิกิริยากันเองต่อไป โดยเกิดพอลิเมอร์เซชัน และคอนเดนเซชัน กากน้ำมันจากกระบวนการนี้ จึงไม่ค่อยอยู่ตัวอาจเกิดตะกอนน้ำมันได้ง่าย และมีความหนืดเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นการทำปฏิกิริยานี้ทำให้เกิดโค้กขึ้น

ปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน จัดเป็นปฏิกิริยาประเภทอนุมูลอิสระ (Free Radical) แบบเป็นห่วงโซ่ ประกอบด้วยปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน

1. การเริ่มต้น (Initiation) กล่าวคือ การเกิดอนุมูลอิสระขึ้น ซึ่งปฏิกิริยานี้จะทำให้แซนยิดระหว่างอะตอมคาร์บอนแตกออกจากกัน และเกิดเป็นอนุมูลอิสระอันเป็นต้นกำเนิดของปฏิกิริยาอื่น ๆ ต่อไป

2. การเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ (Chain-Carrying) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อเนื่อง คือ เกิดการเปลี่ยนรูปไอโซเมอร์ และแตกตัวออกเป็นโมเลกุลย่อยต่อไป พร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้น เช่นเดียวกันอนุมูลอิสระอาจทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น เกิดเป็นอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้นอีก และได้ไฮโดรคาร์บอนที่ย่อยลง ปฏิกิริยาเหล่านี้จะต่อเนื่องไปเรื่อย ๆ

3. การหยุดปฏิกิริยา (Termination) อนุมูลอิสระจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่อง โดยการทำปฏิกิริยากันเอง รวมเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้น ซึ่งอาจเกิดเป็นโมเลกุลใหญ่โมเลกุลเดี่ยว หรือโมเลกุลย่อย 2 โมเลกุล



ความว่องไวต่อปฏิกริยานั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างของโมเลกุลที่ป้อนเข้าทำปฏิกริยา โดยทั่วไปโมเลกุลใหญ่จะแตกตัวง่ายเกิดโมเลกุลใหม่ และเกิดปฏิกริยาต่อเนื่องอื่น ๆ ตามมา ดังนั้น สารป้อนหนัก เช่น กากน้ำมันจะแตกตัวได้เร็ว โดยไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูง แต่ถ้าเป็นสารป้อนเบา จะต้องใช้อุณหภูมิสูงมากจึงจะได้ปฏิกริยาที่ต้องการ (การแตกตัวกากน้ำมันทำที่อุณหภูมิประมาณ 430 องศาเซลเซียส แต่การแตกตัวอีเทนต้องใช้อุณหภูมิ 830 องศาเซลเซียส)

#### 2.4.1.2 อิทธิพลของตัวแปรในกระบวนการ

การแตกตัวด้วยความร้อนเป็นกระบวนการที่ใช้อิทธิพลของอุณหภูมิมาทำให้ไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่แตกตัวออกเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็ก ๆ ดังนั้นอุณหภูมิจึงเป็นตัวแปรในการปฏิบัติการที่สำคัญลำดับหนึ่ง ตัวแปรสำคัญที่สอง คือ ระยะเวลาที่ปล่อยให้ น้ำมันมีอุณหภูมิสูง (Resident Time) ในการนี้อาจใช้ความดันเข้ามาช่วยโดยปรับความดัน ให้ได้ระยะเวลาที่เกิดปฏิกริยาพอตามต้องการ

#### 2.4.1.3 สมบัติของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน

กระบวนการนี้ทำให้โมเลกุลแตกตัวออก จากตารางที่ 2.7 จะเห็นว่าโมเลกุลเล็กและเบากว่าที่เกิดขึ้น จะมีไฮโดรเจนอยู่มากกว่าสารที่ป้อนเข้า อันเป็นสาเหตุให้ส่วนกากหรือโมเลกุลหนักที่ออกจากกระบวนการมีไฮโดรเจนน้อยลง เป็นการกระจายไฮโดรเจนที่มีอยู่ ออก ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารไม่อิ่มตัว อันเป็นเหตุให้ไม่อยู่ตัวในการเก็บ โดยสมบัติและผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ

1. แก๊ส : ส่วนแก๊สที่ได้จากยอดหอแยก จะประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอน  $C_1 - C_4$ ,  $H_2$  และมีพวกแก๊สเฉื่อยเล็กน้อย ( $N_2$ , CO และ  $CO_2$ ) ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จะมีโอเลฟินมากขึ้นอยู่กับความดันที่ใช้ในหน่วย แก๊สที่ได้ี้จะมี  $C_3$  's และ  $C_4$  's อยู่กว่าร้อยละ 60-65 โดยน้ำหนัก สามารถใช้ทำ LPG ได้

2. ส่วนเบนซิน : เบนซินจากกระบวนการนี้ โดยทั่วไปกล่าวว่ามีสมบัติไม่ดี กล่าวคือส่วน  $C_5 - 165^\circ C$  จะมีโอเลฟินอยู่ร้อยละ 40 - 50 โดยน้ำหนัก นอกจากนั้น ยังมีไดโอเลฟินอยู่ด้วยมาก ตัวไดโอเลฟินเป็นตัวสำคัญที่ทำให้ไม่อยู่ตัว และเกิดยางเหนียวในระหว่างเก็บ โดยที่มีโอเลฟินมาก เบนซินจากกระบวนการนี้จะมีค่าออกเทนสูงกว่าเบนซินที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบโดยตรง กล่าวคือ โดยทั่วไปจะมีค่า RON - O (Research octane number) อยู่ประมาณ 60 - 70 และมี  $H_2S$  รวมทั้งมีกรดอินทรีย์ติดมาด้วย นอกจากนี้มีสารกำมะถันอื่น เช่น เมอร์แคปแทน ดังนั้นจึงต้องนำมาผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเสียก่อน เพื่อให้ได้คุณภาพเหมาะแก่การผสมเป็นน้ำมันเบนซินสำเร็จรูปพร้อมกันนั้นก็ต้องเติมตัวหน่วงการเติมออกซิเจน เพื่อกันการเกิดยางเหนียว

3. แก๊สออยล์ : ส่วนแก๊สออยล์มีทั้งโอเลฟิน และแอโรแมติก แต่จะมีไดโอเลฟินน้อยยามักจะไม่อยู่ตัว เกิดยางเหนียวและตะกอนน้ำมันได้ แม้จะไม่ร้ายเท่าในส่วนเบนซินก็ตาม

นอกจากนั้น สีจะเปลี่ยนได้เร็วมาก กล่าวคือ จะกลายเป็นสีดำถ้าทิ้งไว้ในอากาศเพียง 24 ชั่วโมง โดยที่มีแอมโรแมติกและโอเลฟินอยู่ จึงมักมีความหนาแน่นสูงกว่าแก๊สออยล์ที่ได้จากน้ำมันดิบ และมีค่าซีเทนต่ำ (ประมาณ 40) จึงต้องไปผสมกับแก๊สออยล์ชนิดอื่น ๆ เพื่อให้ได้น้ำมันดีเซลคุณภาพดี แต่ต้องเอาแก๊สออยล์จากหน่วยนี้ ไปผ่านหน่วยไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันเสียก่อน เมื่อเติมไฮโดรเจนเข้าไปแล้วจะอยู่ตัว และคุณภาพดีขึ้น แก๊สออยล์นี้นอกจากจะใช้ในการผสมน้ำมันดีเซลแล้วยังเหมาะสำหรับผสมน้ำมันเตามาก เพราะมีแอมโรแมติกอยู่ด้วย และที่ความหนืดเหมาะสม (V ประมาณ 10) สามารถลดความหนืดของกากน้ำมันได้อย่างมีประสิทธิภาพ

4. กากน้ำมัน : ปฏิกริยาการแตกตัวด้วยความร้อน จะให้กากน้ำมันที่ปริมาณของแอสฟัลทีน (Asphaltene) สูงขึ้น ซึ่งถ้ามากเกินไป จะทำให้เกิดตะกอนน้ำมันแยกตัวตกลงมา เรียกว่า น้ำมันไม่อยู่ตัวเกิดปัญหาตะกอนในถังจุดต้นหม้อกรองและท่อน้ำมัน ดังนั้นปฏิกริยาที่ใช้ในกระบวนการจำต้องไม่รุนแรงเกินไปจนทำให้น้ำมันไม่อยู่ตัว สมบัตินี้เป็นจุดควบคุมว่าจะใช้การแตกตัวด้วยความร้อนได้มากน้อยแค่ไหน สำหรับสารป้อนชนิดหนึ่ง ๆ

#### 2.4.2 กระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Cracking)

การค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยในการแตกตัวโมเลกุลน้ำมันขนาดใหญ่เป็นขนาดที่ ต้องการนับเป็นความก้าวหน้าที่สำคัญมากในอุตสาหกรรมน้ำมัน ทั้งนี้เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ปรับปรุงการแตกตัวโมเลกุลของน้ำมันให้เป็นไปในแนวทางที่ต้องการ สามารถควบคุมและปรับแต่งโมเลกุลที่ได้มีรูปร่างและขนาดเหมาะกับการใช้งานโดยเฉพาะในการผลิตน้ำมันเบนซินเป็นหลัก กระบวนการนี้มีความยืดหยุ่นสูงในการปฏิบัติงาน มีการใช้เทคนิคฟลูอิดเซชันในการเคลื่อนย้ายตัวเร่งปฏิกิริยาจากเครื่องปฏิกรณ์มายังเครื่องปรับปรุงคุณภาพตัวเร่งปฏิกิริยาให้คืนสู่สภาพเดิมแล้วส่งย้อนกลับไปใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ใหม่

##### 2.4.2.1 เคมีของการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นด้วยปฏิกิริยาของคาร์โบเนียมไอออน (Carbonium Ion) ซึ่งตรงกันข้ามกับปฏิกิริยาที่เกิดจากการแตกตัวด้วยความร้อน ซึ่งอาศัยอนุมูลอิสระ โดยที่อนุมูลอิสระของไฮโดรคาร์บอนเกิดจากการที่ไฮโดรคาร์บอนสูญเสียไฮโดรเจนอะตอมไป แต่ตัวมันจะมีสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า ส่วนคาร์โบเนียมไอออนเกิดจากการที่ไฮโดรคาร์บอนสูญเสียไฮโดรไอออนที่มีประจุลบไป ตัวมันเองจึงมีสภาพเป็นบวกทางไฟฟ้า ความแตกต่างของผลิตภัณฑ์จากการแตกตัวด้วยความร้อน และการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 2.8

### 2.4.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

สมบัติทางกายภาพที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่

1. พื้นที่ผิว (Surface Area) วัดโดยใช้วิธีดูดซับไนโตรเจน หน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วก็มีพื้นที่ผิวดลดลงอย่างมาก
2. ปริมาตรของรูพรุน (Pore Volume) เป็นการวัดปริมาตรของที่ว่างเป็นรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยา หน่วยที่ได้เป็นมิลลิลิตรต่อกรัม
3. ความหนาแน่นรวมก้อน (Apparent Bulk Density) หาได้จากการเอาตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งก้อนมาชั่งและหาปริมาตรแล้ว จึงหาออกมาเป็นความหนาแน่นรวม
4. ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Particle Size Distribution) หาได้โดยการร่อนด้วยตะแกรงมาตรฐาน โดยทั่วไปร้อยละ 50-60 ของเนื้อตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีขนาดในช่วง 40-80 ไมครอน ถ้ามีขนาดใหญ่มากเกินไปก็จะไหลเป็นของไหลได้ไม่ดี และถ้ามีส่วนละเอียดมากเกินไปก็จะสูญหายได้ง่าย จึงต้องดูแลให้มีขนาดให้เหมาะสม
5. ปริมาณโลหะหนักที่ติดอยู่เป็นเครื่องวัดปริมาณของสารพิษที่เกาะติดตัวเร่งปฏิกิริยานี้
6. ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา (Activity) มักวัดโดยใช้หน่วยที่ตั้งขึ้นมาเป็นมาตรฐานของห้องทดลองเอง นิยมใช้ไปวัดเป็นค่ายูโอพีไมโครแอคติวิตีเทสต์

### ตารางที่ 2.8 ความแตกต่างของการแตกตัวด้วยความร้อน และการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

การแตกตัวด้วยความร้อน (อนุโมลอิสระ)	การแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (คาร์บอนเนียมไอออน)
1. ได้แก๊สเบา ๆ เป็นส่วนมาก ซึ่งมีคาร์บอนอะตอมต่ำกว่า 3 อะตอม	1. ได้แก๊สซึ่งส่วนมากมีคาร์บอนอะตอม 3-6 อะตอม
2. โอลิฟินมักเป็นแอลฟาโอลิฟินมาก	2. ไม่ค่อยมีแอลฟาโอลิฟิน
3. พาราฟิน จะเป็นแกนตรง	3. พาราฟิน จะเป็นแกนแยกแบบไอโซพาราฟิน
4. แนฟทีน ไม่ไวต่อปฏิกิริยา ไม่เกิดปฏิกิริยา	4. แนฟทีน ที่ได้ไวต่อปฏิกิริยา และเกิดปฏิกิริยาชั้นสอง
5. การแตกแขนงของแอมโรแมติก จะเหลือคาร์บอนอะตอมติดอยู่กับวงแหวนอีก 1-2 อะตอม	5. การแตกแขนงของแอมโรแมติก จะไม่เหลือคาร์บอนอะตอมติดอยู่กับวงแหวนอีกเลย
6. วงแหวนแอมโรแมติกจะไม่ค่อยเปลี่ยน	6. วงแหวนแอมโรแมติกจะไม่ค่อยเปลี่ยน

### 2.4.2.3 อิทธิพลของตัวแปรในกระบวนการ

อิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ในกระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างซับซ้อนและตัวแปรหลายอย่างก็เกี่ยวเนื่องกัน โดยตัวแปรที่สำคัญคือ

1. สมบัติของสารป้อน
2. ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. อุณหภูมิที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์
4. อัตราส่วนระหว่างอัตราการไหลของตัวเร่งปฏิกิริยากับอัตราการไหลของสารป้อน (Catalyst Oil Ratio, C/O)
5. เวลาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (Catalyst Holding Time, CHT)
6. อัตราส่วนระหว่างปริมาณของสารป้อนเป็นต้นต่อชั่วโมงกับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (Weight Hourly Space Velocity, WHSV)

### 2.4.3 กระบวนการแตกตัวใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydrocracking)

เป็นกระบวนการที่ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติดีมากโดยเฉพาะดีเซล และน้ำมันเครื่องบินเจ็ต จัดเป็นกระบวนการที่มีขีดความสามารถสูงในการเปลี่ยนน้ำมันหนัก ๆ ให้เป็นน้ำมันเบา ตั้งแต่ Gasoline จนถึง Middle Distillates และปรับให้ได้น้ำมันชนิดใดมากน้อยแค่ไหนได้ด้วย ซึ่งหน่วยอื่นไม่สามารถทำได้ หน่วยนี้ใช้ความดันและอุณหภูมิสูง

#### 2.4.3.1 เคมีของการแตกตัวใช้ไฮโดรเจนร่วม

กระบวนการนี้เป็นการรวมเคมีเกี่ยวกับคาร์โบเนียมไอออน ของกระบวนการการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ากับเคมีด้านการเติมไฮโดรเจน ผลก็คือ เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีแขนแตกแขนงมาก ปฏิกิริยาของพาราฟิน และแนฟทีน เริ่มต้นจากการเกิดโอเลฟินขึ้นบริเวณที่เป็นโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว โอเลฟินก็ไปทำให้เกิดคาร์โบเนียมไอออน ที่บริเวณที่เป็นกรดต่อไป จากนั้นจะเกิดการแตกตัวแล้วก็จะถูกเติมไฮโดรเจนให้อิ่มตัวแทนที่ปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น

#### 2.4.3.2 อิทธิพลของตัวแปรในกระบวนการ

1. อุณหภูมิ เป็นตัวแปรสำคัญในการคุมการเปลี่ยน (conversion) ให้อยู่ในระดับที่ต้องการ เมื่อใช้ไปสักพักหนึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาจะเริ่มเสื่อมลง ต้องปรับอุณหภูมิที่เครื่องปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นประมาณ 0.1-0.2 องศาฟาเรนไฮต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีอายุ 2-4 ปี ก่อนต้องเผาไต่กออก

2. ความดันของเครื่องปฏิกรณ์จะมีผลต่อความดันย่อยของไฮโดรเจน และแอมโมเนีย โดยค่าการเปลี่ยนจะเพิ่มขึ้นเมื่อความดันย่อยของไฮโดรเจนสูงขึ้น แต่จะต่ำลงถ้าความดันย่อยของแอมโมเนียสูงขึ้น อย่างไรก็ตามอิทธิพลของไฮโดรเจนจะสูงกว่า ดังนั้นการเพิ่มความดันจะเพิ่มค่าการเปลี่ยน
3. อัตราส่วนระหว่างปริมาณของสารป้อนต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (space velocity) เมื่ออัตราส่วนสูงขึ้นเวลาที่เกิดปฏิกิริยาอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง ดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารป้อนจึงต้องเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ตามด้วย

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zhang, et al. (2002) ศึกษาความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฟอร์รัสซัลเฟตเป็นองค์ประกอบหลัก เตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชันบนถ่านหินปิทุมินัสจากประเทศจีน 2 ชนิด เพื่อศึกษาการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว และเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาไอออนซัลไฟด์ที่เตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชัน รูปแบบสารเคมีและการกระจายของขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฟอร์รัสซัลเฟตเป็นองค์ประกอบหลักจากการเตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชันนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคคือ EXAF XRD และ SAXS ตัวเร่งปฏิกิริยาเฟอร์รัสซัลเฟตที่เตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชันแสดงถึงความว่องไวที่สำคัญในการแปรรูปถ่านหินปิทุมินัสเป็นของเหลว แต่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไอออนซัลไฟด์ที่เตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชัน การเติมโซเดียมซัลไฟด์หรือยูเรียในกระบวนการเตรียมเฟอร์รัสซัลเฟตโดยวิธีอิมเพกเนชันสามารถเพิ่มอัตราการแปรรูปถ่านหินในระดับเดียวกันกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอออนซัลไฟด์ที่เตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชัน การเติมโซเดียมซัลไฟด์จะไม่สนับสนุนการเกิดไอออนซัลไฟด์บนพื้นผิวถ่านหินเหมือนความเชื่อทั่วไป จากการวิเคราะห์พบว่าเหล็กที่เตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชันบนพื้นผิวถ่านหินโดยส่วนมากมีรูปแบบเป็น  $\alpha$ -FeOOH ซึ่งจะไม่สนใจรูปแบบอื่น ๆ ของเหล็กและตัวสนับสนุน โดยมากเส้นผ่าศูนย์กลางที่เป็นไปได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเฟอร์รัสซัลเฟตเป็นองค์ประกอบหลักที่เตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชันนำมาวิเคราะห์ด้วย SAXS คือ 40 – 50 Å

Hirono, et al. (1999) ได้ศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ไพไรต์ และ  $\alpha$ -FeOOH ในกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวใน batch autoclaves จุดประสงค์เพื่อที่จะพัฒนาเป็นอุตสาหกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-based จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเกิด  $H_2S$  ในกระบวนการแปรรูปเป็นของเหลวส่งเสริมการถ่ายโอนไฮโดรเจน และป้องกันการลดความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสันับสนุน

กระบวนการไฮโดรแครกกิงของถ่านหิน และกระบวนการไฮโดรจีเนชันของผลิตภัณฑ์ ปริมาณที่มากพอของ  $H_2S$  จะส่งเสริมผลลัพธ์ของการเกิดปฏิกิริยาที่ดี ปริมาณของซัลเฟอร์ที่เพิ่มขึ้นในอัตราส่วนโดยโมล S/Fe เท่ากับ 2 จะเพิ่มความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-based อย่างมีนัยสำคัญ ในกระบวนการแปรรูปถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe-based ที่ถูกบดละเอียดจะเพิ่ม active site และความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ไพไรต์ และ  $\alpha$ -FeOOH แสดงถึงความสามารถของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว และมีความเป็นไปได้ในเชิงอุตสาหกรรม เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาไม่แพงและเมื่อนำมาใช้กับถ่านหินไม่ต้องการซัลเฟอร์เพิ่ม

Ikenaga, et al. (2000) ศึกษาการแปรรูปร่วมเป็นของเหลวของสาหร่ายขนาดเล็ก (Microalgae) 3 ชนิด คือ Chlorella, Spirulina และ Littorale กับถ่านหิน 2 ชนิด คือ Australian Yallourn และ Illinois No.6 ดำเนินการภายใต้ความดันไฮโดรเจนใน 1-methynaphthalene อุณหภูมิ 350 – 400 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ การแปรรูปร่วมของ Chlorella และ Yallourn ประสบผลสำเร็จด้วยปริมาณซัลเฟอร์ต่อเหล็กที่มากพอคือ S/Fe เท่ากับ 4 ซึ่งจะเกิด  $Fe_{1-x}S$  ในปริมาณที่เพียงพอ โดยเชื่อว่า  $Fe_{1-x}S$  มีความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว การเปลี่ยนแปลงและผลได้ของสัดส่วนที่ละลายได้ด้วยเฮกเซน มีค่าใกล้เคียงกันกับที่ได้จากกระบวนการแปรรูปร่วมอื่น ๆ ที่มีลำดับการเกิดปฏิกิริยาเหมือนกัน อัตราส่วนผสมที่เท่ากันของ Chlorella และ Yallourn มีการเปลี่ยนแปลงร้อยละ 99.8 และส่วนที่ละลายได้ด้วยเฮกเซนร้อยละ 65.5 ภายใต้ภาวะคือ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และตัวเร่งปฏิกิริยา  $Fe(CO)_5$  ที่ S/Fe เท่ากับ 4 เมื่อนำ Spirulina และ Littorale มาแปรรูปร่วมกับถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอออนพบว่ามีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงที่เหมือนกัน ส่วนในด้านการแปรรูปร่วมของสาหร่ายกับถ่านหิน Illinois No.6 ซึ่งเป็นถ่านหินที่มีปริมาณซัลเฟอร์ในรูปแบบของไพไรต์ ผลได้ของน้ำมันในกระบวนการแปรรูปร่วมมีค่าใกล้เคียงกับที่ได้จากกระบวนการแปรรูปร่วมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $Fe(CO)_5$ -S ที่ S/Fe เท่ากับ 2 ส่วน  $Ru_3(CO)_{12}$  แสดงถึงผลลัพธ์ที่ดีในการแปรรูปร่วมถ่านหินและสาหร่ายเป็นของเหลว

Dandik, et al. (1998) ศึกษาการแยกสลายด้วยความร้อน ของน้ำมันดอกทานตะวันใช้แล้วดำเนินการด้วย fractionating packed column ใน 3 ระดับของความยาวคือ 180, 360 และ 540 มิลลิเมตร อุณหภูมิ 400 และ 420 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมคาร์บอเนต อัตราส่วนร้อยละ 1 5 10 และ 20 ของน้ำหนักของน้ำมัน พบว่าการใช้ packed column จะเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของการแยกสลายผลิตภัณฑ์ด้วยความร้อน การเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาและ

อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาสามารถเพิ่มปริมาณของผลได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนเหลว มีการเปลี่ยนแปลงของน้ำมันเป็นผลิตภัณฑ์เหลวร้อยละ 48 – 83 ของน้ำหนักของน้ำมัน ส่วนประกอบของผลิตภัณฑ์คือ แก๊ส ไฮโดรคาร์บอนเหลว กรดคาร์บอกซิลิก คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน และน้ำ การเพิ่มความยาวของ packed column จะเพิ่มจำนวนของแก๊ส โค้ก และลดจำนวนของไฮโดรคาร์บอนเหลวกับกรด การเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิสามารถเพิ่มผลิตภัณฑ์ของแก๊สกับไฮโดรคาร์บอนเหลว ลดการเกิดน้ำ กรด และโค้ก ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบหลักของไฮโดรคาร์บอนเหลวคือ ไฮโดรคาร์บอน  $C_5 - C_{11}$  ซึ่งผลได้สูงสุดคิดเป็นร้อยละ 36.4 ของผลิตภัณฑ์ ภายใต้ภาวะคือ โซเดียมคาร์บอเนตร้อยละ 10 ความยาวของ packed column 180 มิลลิเมตร และอุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สมือองค์ประกอบหลักคือ ไฮโดรคาร์บอน  $C_1 - C_3$

อภิชาติ ศิริพจนาวรรณ (2545) ศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินบ้านปูและพอลิพรอพิลีนให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอิน-เตตราลิน และโทลูอิน-เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่องขนาด 78 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ 400-475 องศาเซลเซียส ความดัน 5-12.2 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับพอลิพรอพิลีนจาก 10:0 ถึง 6:4 โดยใช้การทดลองแบบแฟกทอเรียลสองระดับที่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและพอลิพรอพิลีน และร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งตัวแปรกระบวนการที่ศึกษาคือ อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับพอลิพรอพิลีน พบว่าอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับพอลิพรอพิลีน อุณหภูมิและความดันส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินกับพอลิพรอพิลีน และร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมากที่สุดตามลำดับ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของตัวแปรกระบวนการต่อการกระจายของหมู่ไฮโดรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ของเหลว พบว่าการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพอลิพรอพิลีนให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอิน-เตตราลินภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงสุกร้อยละ 69 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 12.2 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับพอลิพรอพิลีน 6:4 ส่วนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพอลิพรอพิลีนให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอิน-เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงสุกร้อยละ 61 ที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับพอลิพรอพิลีน 6:4

เอกสิทธิ์ แย้มศรี (2546) ศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินบ้านปูและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบชซ์ที่อุณหภูมิ 370-450 องศาเซลเซียส ความดัน 5-9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 1:9 ถึง 6:4 และเวลา 30 นาที โดยใช้การทดลองแบบแฟกทอเรียลสองระดับที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวตัวแปรที่ได้ศึกษาคือ อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว พบว่าอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วและอุณหภูมิเป็นตัวแปรกระบวนการที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ จากการศึกษาผลของอุณหภูมิยังพบอีกว่าทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด โดยภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 ได้ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วและร้อยละผลได้ของเหลวเท่ากับ 63 และ 27 ตามลำดับ จากการศึกษาผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ โมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล ไอร์ออน(III)ซัลไฟด์ และซิงค์คลอไรด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น ในขณะที่การแปรรูปร่วมด้วยไทลูอิน-เตตราลิน (70:30 ปริมาตรโดยปริมาตร) ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียสให้ร้อยละผลได้ของเหลวมากที่สุดเท่ากับ 55 และร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้วเท่ากับ 64

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 3

### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การดำเนินงานวิจัยเน้นการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว โดยมีน้ำมันพีซีใช้แล้วเป็นตัวกลางของเหลว (liquid media) ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการถ่ายโอนความร้อนต่อกระบวนการทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีคุณภาพดีขึ้น และได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มมากขึ้น โดยดำเนินการทดลองภายในห้องปฏิบัติการเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงเหลวจากถ่านหินลิกไนต์และน้ำมันพีซีใช้แล้ว แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วนคือ การทดลองภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน และการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแปรรูปคือ ของเหลว แก๊ส และกากของแข็ง (ถ่านโค้ก) จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

1. เครื่องบดถ่านหินชนิดหยาบและชนิดละเอียด
2. เครื่องร่อนแยกและตะแกรงร่อนถ่านหินขนาด 250 ไมครอน (เบอร์ 60)
3. เตาอบ (Oven)
4. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ผลิตโดย Parr Instrument Company Model 4842 แสดงในรูปที่ 3.1 ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 อุปกรณ์วัดอุณหภูมิ ประกอบไปด้วยเทอร์โมคัปเปิลพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) อุปกรณ์วัดความดันประกอบด้วยมาตรวัดความดันและอุปกรณ์วัดความดันแบบดิจิตอล (Pressure Transducer) อุปกรณ์การกวนประกอบด้วยใบกวนพร้อมชุดกำหนดและวัดความเร็วรอบของใบกวน เครื่องปฏิกรณ์สามารถทำงานที่อุณหภูมิสูงสุดไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุดไม่เกิน 34 เมกะพาสคัล
5. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) Agilent 3000A Micro GC ประกอบไปด้วยดีเทคเตอร์ (Detector) แบบ TCD และคอลัมน์แบบ packed column จำนวน 3 ชนิด คือ Molecular sieve, Plot-Q และ OV-1 สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส แสดงในรูปที่ 3.2

6. อ่างอัลตราโซนิก (Ultrasonic Bath) Bransonic 521 แสดงในรูปที่ 3.3 สำหรับทำการสกัดของเหลวด้วยตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) จากกากของแข็งด้วยเทคนิคการสกัดแบบอัลตราโซนิก
7. เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary Evaporator) Bunchi Rotavapor R-200 แสดงในรูปที่ 3.4
8. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) และซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น (Simulated Distillation) Varian CP-3800 ประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบ FID และคอลัมน์ CP-SIL 5 CP สำหรับวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ตามมาตรฐาน ASTM D2887 แสดงในรูปที่ 3.5
9. อุปกรณ์การกรองพร้อมกระดาษกรอง Whatman glass microfibre filters (GF/C)
10. เครื่องแคลอริมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter ) ผลิตโดยบริษัท Parr Instrument Company model 1341EE

### 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

1. ถ่านหินลิกไนต์บดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 60 จากการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย (โรงไฟฟ้าแม่เมาะ) จังหวัดลำปาง
2. น้ำมันพืชใช้แล้ว (น้ำมันปาล์ม) จากโรงอาหารคณะพาณิชยศาสตร์และการบัญชี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
3. แก๊สไฮโดรเจน 99.99% บรรจุในถังเก็บแรงดันสูงขนาด 6 ลูกบาศก์เมตรจากบริษัทเอนไวโรเมต
4. เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) 99.99% จาก Fisher Chemicals
5. คาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS<sub>2</sub>) 99% จาก Merck
6. แก๊สมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส จาก Supelco
7. โซเดียมซัลไฟด์ (Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O) จาก Panreac Quimica
8. ไอร์รอน (III) คลอไรด์ (Fe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) จาก APS
9. โมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล (Mo(CO)<sub>6</sub>) จาก Fluka
10. HZSM-5

### 3.3 การดำเนินงานวิจัย

#### 3.3.1 การออกแบบการทดลองสำหรับการแปรรูปร่วมโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีช ใช้แล้วให้เป็นของเหลว แนวโน้มของงานวิจัยนี้เน้นการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว โดยมีน้ำมันพีช ใช้แล้วเป็นตัวกลางของเหลว (liquid media) ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการถ่ายโอนความร้อนของกระบวนการทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีคุณภาพดีขึ้น และได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงออกแบบการทดลองให้อัตราส่วนของถ่านหินมากกว่าน้ำมันพีชใช้แล้ว เนื่องจากถ่านหินมีปริมาณสำรองมากเมื่อนำมาแปรรูปให้ร้อยละผลได้ของเหลวน้อย การแปรรูปร่วมของถ่านหินกับน้ำมันพีชใช้แล้วภายใต้ภาวะที่เหมาะสมจะให้ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มมากขึ้น แต่น้ำมันพีชใช้แล้วที่เกิดขึ้นภายในประเทศมีปริมาณไม่สูงมาก การรวบรวมปริมาณน้ำมันพีชใช้แล้วจากแหล่งต่าง ๆ จึงเป็นการเพิ่มต้นทุนของกระบวนการต่อไปในอนาคตหากปริมาณน้ำมันพีชใช้แล้วเพิ่มมากขึ้น และการจัดเก็บรวบรวมทำได้ยากขึ้น แนวโน้มของการดำเนินงานวิจัยสามารถออกแบบการทดลองให้อัตราส่วนของน้ำมันพีชใช้แล้วเพิ่มมากขึ้นได้ตามความเหมาะสม

ดำเนินการทดลองแบบแฟกทอเรียล (Factorial design) โดยแต่ละตัวแปร มี 2 ระดับ และทำการทดลองครบทุกการทดลอง ตัวแปรที่ทำการศึกษามี 3 ตัวแปร คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความดันของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น และอัตราส่วนของถ่านหินต่อน้ำมันพีชใช้แล้ว โดยใช้เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา

ตัวแปร	ระดับต่ำ(-)	ระดับสูง(+)
1. ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น (เมกะพาสคัล) : A	5	9
2. อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) : B	370	450
3. อัตราส่วนของถ่านหินต่อน้ำมันพีชใช้แล้ว : C	5:5	7:3

จากการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล ตัวแปรที่ทำการศึกษามี 3 ตัวแปร และแต่ละตัวแปร มี 2 ระดับ จำนวนการทดลองคือ  $2^3$  การทดลองและทำการทดลองซ้ำทั้งหมด (Replicate) อีก  $2^3$  การทดลอง เพื่อตรวจสอบความถูกต้องของข้อมูลที่ได้จากการทดลองและตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของโมเดลการออกแบบการทดลองนี้ ดังแสดงในตารางที่ 3.2 จากนั้น

ทำการทดลองเพิ่มเติมที่ภาวะอื่น ๆ เพื่อตรวจสอบคูทธิพลของตัวแปรแต่ละตัวแปรต่อร้อยละผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ผลิตได้

**ตารางที่ 3.2** จำนวนการทดลองแบบแฟกทอเรียลสำหรับการทดลองภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

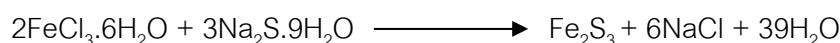
ลำดับการทดลอง	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจน (เมกะพาสคัล)	อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว
1	370	5	5 : 5
2	370	5	7 : 3
3	370	9	5 : 5
4	370	9	7 : 3
5	450	5	5 : 5
6	450	5	7 : 3
7	450	9	5 : 5
8	450	9	7 : 3

### 3.3.2 การทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำการทดลองคือ HZSM-5 (ปริมาณ HZSM-5 ร้อยละ 1 ต่อกรัมของถ่านหินหรือน้ำมันพีซีใช้แล้ว) โมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิด (ปริมาณโมลิบดีนัมร้อยละ 1.67 ต่อกรัมของถ่านหิน) และไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านหิน (ปริมาณเหล็กร้อยละ 0.8, 1.67 และ 2.5 ต่อกรัมของถ่านหิน) ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 9 เมกะพาสคัล และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาทีโดยเริ่มนับจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้

สำหรับ HZSM-5 และโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิด ที่ใช้ทดลองมีลักษณะเป็นผงของแข็ง โดยการผสมลงไปเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับถ่านหิน

สำหรับไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ทำการอิมเพกเนตบนถ่านหิน (Liu, et al., 1996) จากปฏิกิริยา



โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้

1. ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 1.67 เตรียมสารละลาย  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 0.12 โมลต่อลิตร จำนวน 500 มิลลิลิตร และสารละลาย  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 0.08 โมลต่อลิตร จำนวน 500 มิลลิลิตร ซึ่งถ่านหินบดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 60 ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้วจำนวน 134.12 กรัม

2. นำถ่านหินใส่ภาชนะพร้อมกับเติมสารละลาย  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  กวนส่วนผสมเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติมสารละลาย  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ลงไปในส่วนผสมพร้อมทั้งกวนต่อไปอีก 2 ชั่วโมง

3. กรองถ่านหินออกจากสารละลาย จากนั้นอบถ่านหินที่เตรียมได้เป็นเวลา 1 คืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์สำหรับการทดลองต่อไป

ตารางที่ 3.3 การอิมเพกเนตเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 และ 2.5

ปริมาณเหล็กบน ถ่านหิน (%)	น้ำหนักถ่านหิน ; dry basis (กรัม)	สารละลาย $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ปริมาตร 500 มิลลิลิตร (โมล/ลิตร)	สารละลาย $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ปริมาตร 500 มิลลิลิตร (โมล/ลิตร)
0.8	60	0.026	0.017
2.5	60	0.081	0.054

### 3.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

#### 3.5.1 การเตรียมตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเริ่มต้นและใช้ในการทดลอง

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

### 3.5.2 การเตรียมน้ำมันพืชใช้แล้วในการทดลอง

1. นำน้ำมันพืชใช้แล้วมากรองด้วยกระดาษกรองละเอียด (No. 1) เพื่อแยกสิ่งเจือปนต่าง ๆ ออก
2. เก็บน้ำมันพืชใช้แล้วที่ผ่านการกรองไว้ในภาชนะปิดเพื่อป้องกันการดูดซึมออกซิเจน (Oxygen absorption) ในอากาศ

### 3.5.3 วิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของถ่านหินเริ่มต้นก่อนการแปรรูปให้เป็นของเหลวได้แก่

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

### 3.5.4 วิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของน้ำมันพืชใช้แล้วก่อนการแปรรูปรวมให้เป็นของเหลวได้แก่

1. การวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ทางกายภาพ (Physical property)
2. การวิเคราะห์องค์ประกอบกรดไขมัน (Fatty acid composition)

### 3.5.5 การแปรรูปรวมของถ่านหินและน้ำมันพืชใช้แล้วให้เป็นของเหลว

1. ชั่งถ่านหินและน้ำมันพืชใช้แล้วรวมกันตามอัตราส่วนที่กำหนดจำนวน 30 กรัมใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ เดิมตัวเร่งปฏิกิริยาในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ใส่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนพร้อมทั้งอัดแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้องจนถึงความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นที่กำหนด (อัดแก๊สไฮโดรเจนเฉพาะกรณีทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน)
3. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมทั้งทดสอบรอยรั่ว จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ โดยระบบของเครื่องควบคุมอุณหภูมิมีอัตราการให้ความร้อนประมาณ 6 องศาเซลเซียสต่อนาที ตั้งค่าความเร็วรอบของใบกวน 550 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที โดยเริ่มนับเวลาเมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนด
4. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนเหลือประมาณ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปกรณ์ให้ความร้อน ใช้พัดลมไฟฟ้าเป่าเครื่องปฏิกรณ์จนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง
5. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยเชื่อมต่อเครื่องปฏิกรณ์กับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีผ่าน gas sampling valve

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

### 3.5.6 การคำนวณผลลัพธ์จากการทดลอง

$$\text{ค่าร้อยละการเปลี่ยนรวม} = 100 \left[ (W_{1_{daf}} - W_R) / W_{1_{daf}} \right]$$

(% Total conversion)

$$\text{ค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน} = 100 \left[ (W_{2_{daf}} - W_R) / W_{2_{daf}} \right]$$

(% Coal conversion)

$$\text{ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของเหลว (% Liquid yield)} = 100 \left[ W_{Liq} / W_{1_{daf}} \right]$$

$$\text{ค่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของแข็ง (% Solid yield)} = 100 \left[ W_R / W_{1_{daf}} \right]$$

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

โดย

$$W_{1_{daf}} = \text{น้ำหนักรวมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วที่ปราศจากความชื้นและเถ้า}$$

$$W_{2_{daf}} = \text{น้ำหนักถ่านหินที่ปราศจากความชื้นและเถ้า}$$

$$W_R = \text{น้ำหนักกากที่ปราศจากความชื้นและเถ้าหลังจากชะล้างด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน}$$

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

### 3.5.7 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

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

### 3.5.8 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย Simulated Distillation Gas Chromatography (SDGC)

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่อง SDGC ดำเนินตาม ASTM D2887 จะวิเคราะห์ของเหลวตามจุดเดือดของสารและสามารถแบ่งออกเป็นสัดส่วนดังต่อไปนี้

IBP - 200°C = gasoline

200°C - 250°C = kerosene

250°C - 370°C = gas oil

370°C – FBP = long residue

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

อุณหภูมิหัวฉีด (Injector Temperature) เท่ากับ 298 องศาเซลเซียส

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

อุณหภูมิดีเทคเตอร์ (Detector Temperature) เท่ากับ 320 องศาเซลเซียส

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





รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4842



รูปที่ 3.2 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

Agilent 3000A Micro GC



รูปที่ 3.3 อ่างอัลตราโซนิก



รูปที่ 3.4 เครื่องระเหยแบบหมุน



รูปที่ 3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองการกลั่น (Simulated Distillation Gas Chromatograph Varian CP-3800)

สถาบันวิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีช ใช้แล้วให้เป็นของเหลว การดำเนินงานวิจัยเน้นการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว โดยมีน้ำมันพีชใช้แล้วเป็นตัวกลางของเหลว (liquid media) ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการถ่ายโอนความร้อนต่อกระบวนการทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีคุณภาพดีขึ้น และได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มมากขึ้น งานวิจัยนี้จึงออกแบบการทดลองให้อัตราส่วนของถ่านหินมากกว่าน้ำมันพีชใช้แล้ว โดยทำการทดลองแบบแฟกทอเรียลเพื่อลดจำนวนการทดลองซึ่งแต่ละตัวแปรที่ทำการศึกษามี 2 ระดับ คือ ระดับสูง และระดับต่ำ ตัวแปรที่ได้ทำการศึกษาคือ อุณหภูมิ ความดันของแก๊สไฮโดรเจน เริ่มต้น และอัตราส่วนของถ่านหินต่อน้ำมันพีชใช้แล้ว งานวิจัยนี้สามารถแสดงผลกระทบของตัวแปรแต่ละตัวแปรต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว สัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

จากนั้นศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว ทำการวิเคราะห์สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวโดยแบ่งตามจุดเดือดและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการแปรรูป

#### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติของสารตั้งต้น

##### 4.1.1 สมบัติเบื้องต้นของถ่านหิน

ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) แสดงในตารางที่ 4.1 โดยวิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM ดังแสดงไว้ในภาคผนวก ข

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้นแบบประมาณ

การวิเคราะห์แบบประมาณ (% wt. dry basis)	
สารระเหย (Volatile Matter)	54.12
คาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)	20.87
เถ้า (Ash)	25.01

ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) ตามมาตรฐาน ASTM D5291-96 ด้วยเครื่อง CHNS/O Analyzer (Perkin Elmer PE2400 Series II) โดยทำการวิเคราะห์เฉพาะธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน แสดงดังตารางที่ 4.2

**ตารางที่ 4.2** ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้นแบบแยกธาตุ

การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (% wt. daf basis)	
C	68.16
H	7.91
N	2.18
S (ASTM D2015-92)	4.16
O (ผลต่าง)	17.59
ค่าความร้อน (MJ/kg)	25.94

จากตารางที่ 4.1 และ 4.2 แสดงให้เห็นว่าถ่านหินมีปริมาณของเถ้าและซัลเฟอร์สูงกว่าถ่านหินศักดิ์สูงคือ ร้อยละ 25.01 และร้อยละ 4.16 ตามลำดับ อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนต่อไฮโดรเจนประมาณ  $CH_{1.39}$

#### 4.1.2 สมบัติของน้ำมันพีซีใช้แล้ว

ผลการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ทางกายภาพของน้ำมันพีซีใช้แล้วแสดงดังตารางที่ 4.3 และผลการวิเคราะห์องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพีซีใช้แล้วแสดงดังตารางที่ 4.4

**ตารางที่ 4.3** สมบัติทางกายภาพของน้ำมันพีซีใช้แล้ว

สมบัติทางกายภาพ	
ความหนาแน่น (15.6 °C) (g/ml) : ASTM D1298	0.92
ความหนืด (40 °C) (mm <sup>2</sup> /s) : ASTM D2270	44.56
จุดวาบไฟ (°C) : ASTM D92	318
จุดไหลเท (°C) : ASTM D97	6
กากคาร์บอน (%) : ASTM D189	0.2305
เถ้า (%) : ASTM D482	0.0023

จากตารางที่ 4.3 แสดงสมบัติทางกายภาพของน้ำมันพีซีใช้แล้ว พบว่าน้ำมันพีซีใช้แล้วมีความหนืดและจุดวาบไฟสูง ไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลโดยตรง แต่น้ำมันพีซีใช้แล้วมีปริมาณของกากคาร์บอนและเถ้าต่ำมาก เหมาะสมที่จะนำมาปรับเปลี่ยนด้วยเทคนิคต่าง ๆ ทางเคมีเพื่อผลิตเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถใช้กับเครื่องจักรทั่ว ๆ ไป

**ตารางที่ 4.4** ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพีซีใช้แล้ว

องค์ประกอบกรดไขมัน (%)	
C12:0 Lauric acid	1.13
C14:0 Myristic acid	2.26
C16:0 Palmitic acid	36.36
C18:0 Stearic acid	5.43
Total saturated fatty acid	45.18
C16:1 palmitoleic acid	1.06
C18:1 Oleic acid	38.68
C18:2 Linoleic acid	15.08
Total unsaturated fatty acid	54.82

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบกรดไขมันจากตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าน้ำมันพีซีใช้แล้วประกอบด้วยกรดไขมันชนิดอิ่มตัวร้อยละ 45.18 และกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวร้อยละ 54.82 ซึ่งกรดไขมันชนิดอิ่มตัวโดยมากอยู่ในรูป Palmitic acid ส่วนกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวโดยมากอยู่ในรูป Oleic acid และ Linoleic acid

กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีความว่องไวต่อการเกิดออกซิเดชัน ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการนำมาใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ โดยอัตราการดูดซึมออกซิเจนของ Linolenic acid (C18:3) Linoleic acid (C18:2) และ Oleic acid (C18:1) คือ 800:100:1 ตามลำดับ ดังนั้นจากการวิเคราะห์องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพีซีใช้แล้วนี้แสดงให้เห็นว่า ปริมาณของ Oleic acid ซึ่งเป็นกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีปริมาณมากทำให้น้ำมันพีซีใช้แล้วนี้ไม่เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องและเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันปาล์มดังตารางที่ 2.5 พบว่ามีองค์ประกอบใกล้เคียงกัน แสดงว่าน้ำมันพีซีใช้แล้วนี้ยังมีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นวัตถุดิบของกระบวนการต่าง ๆ ทางเคมีได้

## 4.2 ผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของเหลว

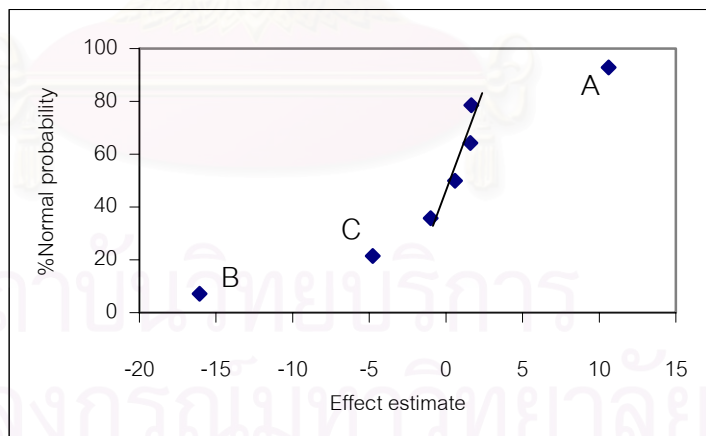
### 4.2.1 ผลของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละผลได้ของเหลว

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีช ใช้แล้วให้เป็นของเหลว แนวโน้มของงานวิจัยนี้เน้นการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว โดยมีน้ำมันพีช ใช้แล้วเป็นตัวกลางของเหลว ซึ่งช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการถ่ายโอนความร้อนต่อกระบวนการทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีคุณภาพดีขึ้น และได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากภายในประเทศมีปริมาณสำรองถ่านหินมากและน้ำมันพีชใช้แล้วมีปริมาณน้อยกว่า ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงออกแบบการทดลองให้อัตราส่วนของถ่านหินมากกว่าน้ำมันพีชใช้แล้ว

การแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีชใช้แล้วให้เป็นของเหลวนั้นได้ทำการทดลองแบบ แพกทอเรียลภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ไม่มีการเติมตัวทำละลาย และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 4.5 จากการทดลองพบว่าค่าผลได้ของเหลวอยู่ในช่วงประมาณร้อยละ 10 - 42 ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนของถ่านหินกับน้ำมันพีชใช้แล้ว สำหรับการตรวจสอบอิทธิพลของตัวแปรกระบวนการแสดงดังรูปที่ 4.1 โดยนำอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ มาสร้างเป็น Normal probability plot พบว่าตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากเส้นตรงมากคือ อุณหภูมิ และความดันแก๊สไฮโดรเจน ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากเส้นตรงน้อยคือ อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีชใช้แล้ว ซึ่งตัวแปรเหล่านี้แสดงว่าเป็นปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลว นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 4.6 ซึ่งแสดงถึงการวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of Variance) พบเช่นเดียวกันว่าอุณหภูมิและความดันแก๊สไฮโดรเจนมีค่า  $F_0$  ที่ได้จากการคำนวณคือ 349.53 และ 151.96 ตามลำดับ มีค่ามากกว่าค่า  $F_{0.05,1,8}$  ที่ได้จากตารางคือ 5.32 ค่อนข้างมาก สำหรับอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีชใช้แล้วมีค่า  $F_0$  ที่ได้จากการคำนวณคือ 30.75 มีค่ามากกว่าค่า  $F_{0.05,1,8}$  ที่ได้จากตารางเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับของอุณหภูมิและความดัน ซึ่งเป็นการยืนยันว่า อุณหภูมิ ความดันแก๊สไฮโดรเจน และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีชใช้แล้วเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลว โดยอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีชใช้แล้ว 5:5 ถึง 7:3 มีอิทธิพลต่อผลได้ของเหลวเพียงเล็กน้อย

ตารางที่ 4.5 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงรวมและร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวแบบไม่รวมความชื้นและ  
 ฝ้า (daf) สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซที่ใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยไม่ใช้ตัวเร่ง  
 ปฏิกริยา

ลำดับ การ ทดลอง	ตัวแปร			ชุดการทดลองที่ 1		ชุดการทดลองที่ 2		ค่าเฉลี่ย	
	ความดันแก๊ส ไฮโดรเจน (MPa), A	อุณหภูมิ (°C), B	อัตราส่วนถ่าน หินต่อน้ำมันพีซ ใช้แล้ว, C	ร้อยละ การ เปลี่ยน รวม	ร้อยละ ผลได้ ของเห ลว	ร้อยละ การ เปลี่ยน รวม	ร้อยละ ผลได้ ของเห ลว	ร้อยละ การ เปลี่ยน รวม	ร้อยละ ผลได้ ของเห ลว
1	5	370	5 : 5	71.33	35.05	70.93	35.02	71.13	35.04
2	5	370	7 : 3	63.89	26.11	65.14	28.10	64.52	27.11
3	9	370	5 : 5	75.30	41.09	74.73	41.73	75.02	41.41
4	9	370	7 : 3	73.34	39.89	72.49	37.39	72.92	38.64
5	5	450	5 : 5	71.33	15.53	72.26	15.92	71.80	15.73
6	5	450	7 : 3	63.16	10.61	64.37	11.30	63.77	10.96
7	9	450	5 : 5	78.39	29.92	78.16	24.87	78.28	27.40
8	9	450	7 : 3	76.21	22.16	75.11	25.42	75.66	23.79



รูปที่ 4.1 Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้ของเหลวสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหิน  
 และน้ำมันพีซที่ใช้แล้ว



ตารางที่ 4.6 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลว

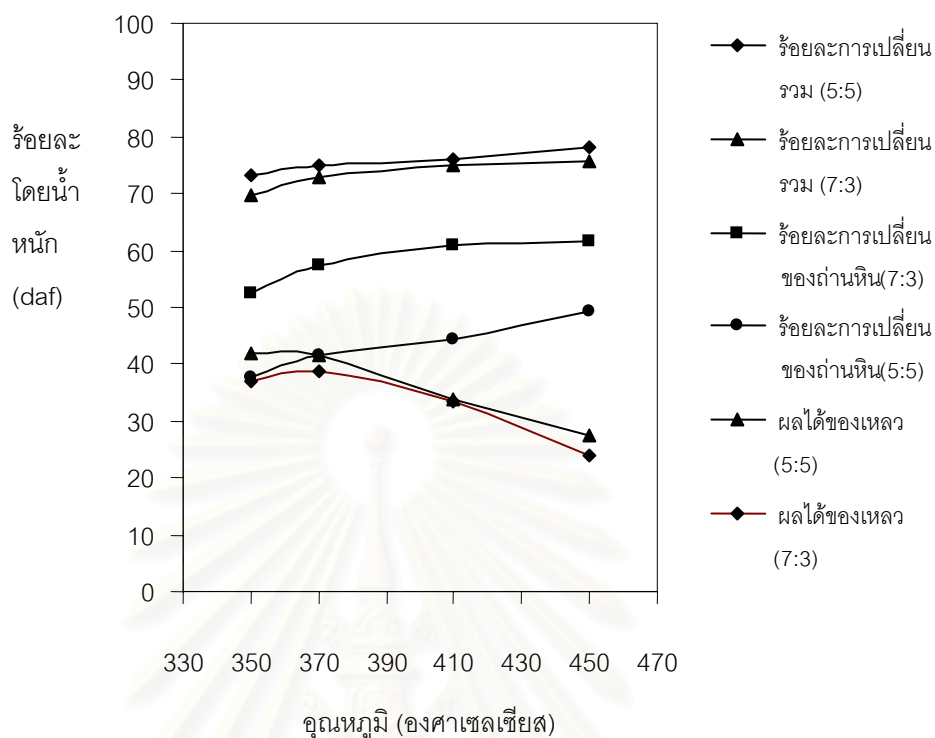
Source of Variation	Sum of Square	Degree of freedom	Mean square	F <sub>0</sub>	F <sub>0.05,1,8</sub>
Pressure (A)	449.80	1	449.80	151.96	5.32
Temperature (B)	1034.58	1	1034.58	349.53	
Coal:Used vegetable oil ratio (C)	91.00	1	91.00	30.75	
Error	23.68	8	2.96		
Total	1625.29	15			

จากการออกแบบการทดลองนี้พบว่าภาวะที่ดีที่สุดสำหรับกระบวนการแปรรูปรวมคือ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 สำหรับผลลัพธ์ที่ได้จากการออกแบบการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าร้อยละผลได้ของเหลว (อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียสและความดัน 9 เมกะพาสคัล) ที่อัตราส่วนถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 สูงกว่าที่อัตราส่วน 7:3 เพียงเล็กน้อย ดังแสดงในตารางที่ 4.5 ดังนั้นหากอนาคตข้างหน้าปริมาณน้ำมันพีซีใช้แล้วภายในประเทศมีปริมาณมากขึ้นและต้องการใช้เป็นวัตถุดิบในการแปรรูปรวมเป็นเชื้อเพลิงเหลว สามารถออกแบบการทดลองให้ปริมาณสัดส่วนน้ำมันพีซีใช้แล้วเพิ่มมากขึ้น เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เหลวเพิ่มขึ้นด้วย

#### 4.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปรวมถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว

จากการออกแบบการทดลองการแปรรูปรวมถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวที่ภาวะอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วคือ 5:5 และ 7:3 พบว่าความดันที่ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวมากที่สุด คือ 9 เมกะพาสคัล โดยที่อัตราส่วน 5:5 และอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ได้ของเหลวสูงสุดร้อยละ 41.41 ค่าการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินร้อยละ 41.71 และค่าการเปลี่ยนแปลงรวมร้อยละ 75.02 สำหรับที่อัตราส่วน 7:3 และอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ได้ของเหลวสูงสุดร้อยละ 38.64 ค่าการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินร้อยละ 57.41 และค่าการเปลี่ยนแปลงรวมร้อยละ 72.92

ดังนั้นในหัวข้อนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว ที่อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และ 7:3 ความดันคงที่ 9 เมกะพาสคัล และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30 นาที



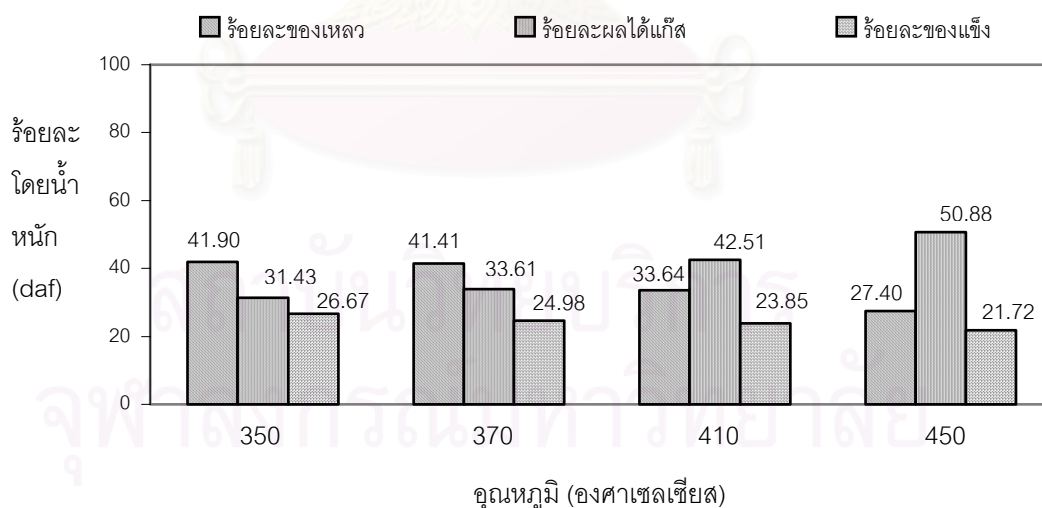
**รูปที่ 4.2** ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนรวม ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลว อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วคือ 5:5 และ 7:3 ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที

การแปรรูปร่วมของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวที่ภาวะอุณหภูมิ 350-450 องศาเซลเซียส ความดันภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วคือ 5:5 และ 7:3 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที แสดงในรูปที่ 4.2

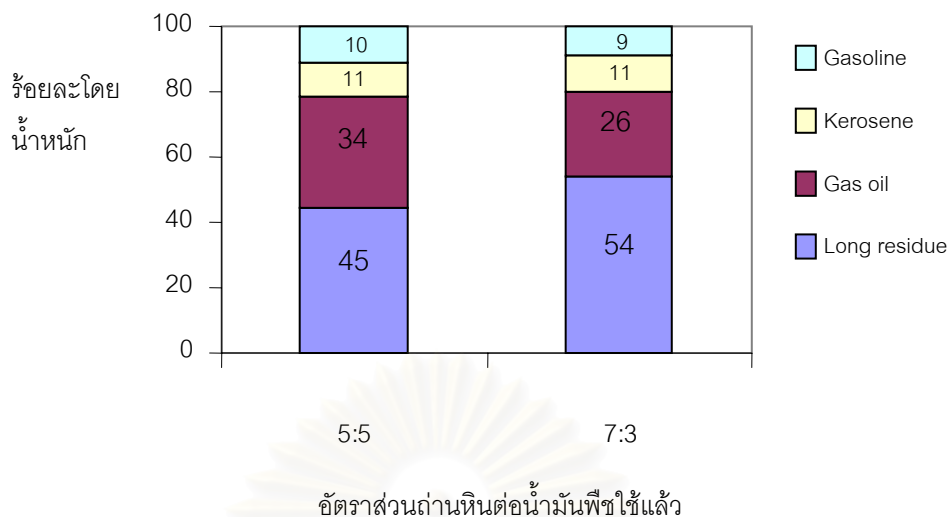
พบว่าสำหรับอัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 7:3 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 350 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 37.10 เป็น 38.64 เนื่องจากที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ถ่านหินซึ่งมีโมเลกุลขนาดใหญ่แตกตัวออกเป็นโมเลกุลขนาดเล็กมากขึ้น และทำปฏิกิริยาได้ดีกับอนุมูลอิสระของน้ำมันพีซีใช้แล้วและโมเลกุลของไฮโดรเจน จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 370 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเหลวลดลงจาก 38.64 เป็น 23.79 เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้การแตกตัวของของเหลวกลายเป็นอนุมูลอิสระที่มีขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ซึ่งอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะถูกเติมไฮโดรเจนทำให้มีเสถียรภาพเป็นโมเลกุลขนาดเล็กกลายเป็นแก๊สเพิ่มมากขึ้น

แนวโน้มเดียวกันสำหรับอัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 350 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเหลวค่อนข้างคงที่จาก 41.90 เป็น 41.41 จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 370 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเหลวลดลงจาก 41.41 เป็น 27.40 ซึ่งจากรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แสดงว่าเกิดการแตกตัวของของเหลวกลายเป็นแก๊สอย่างมากที่อุณหภูมิสูงกว่า 370 องศาเซลเซียส

สำหรับค่าการเปลี่ยนของถ่านหินที่อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วคือ 5:5 และ 7:3 พบว่าค่าการเปลี่ยนของถ่านหินที่อัตราส่วน 7:3 มากกว่าที่อัตราส่วน 5:5 เนื่องจากปริมาณสัดส่วนของน้ำมันพีซีใช้แล้วเพิ่มขึ้นมีผลทำให้ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินลดลง เพราะว่าน้ำมันพีซีใช้แล้วประกอบด้วยกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว ไม่มีสมบัติเป็นตัวให้ไฮโดรเจน มีค่าความหนืดสูง และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำกว่าแก๊สไฮโดรเจน ดังนั้นเมื่อปริมาณสัดส่วนน้ำมันพีซีใช้แล้วเพิ่มมากขึ้นทำให้โอกาสที่โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับถ่านหินลดน้อยลงถ่านหินจึงแตกตัวเป็นอนุภาคอิสระได้น้อยลง แต่การเพิ่มปริมาณสัดส่วนน้ำมันพีซีใช้แล้วจะส่งผลดีต่อประสิทธิภาพการถ่ายโอนความร้อนของกระบวนการทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีคุณภาพดีขึ้น และผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มมากขึ้น ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.4 และ 4.2 ตามลำดับ



**รูปที่ 4.3** ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของเหลว ร้อยละผลได้แก๊ส และร้อยละผลได้ของแข็ง ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที

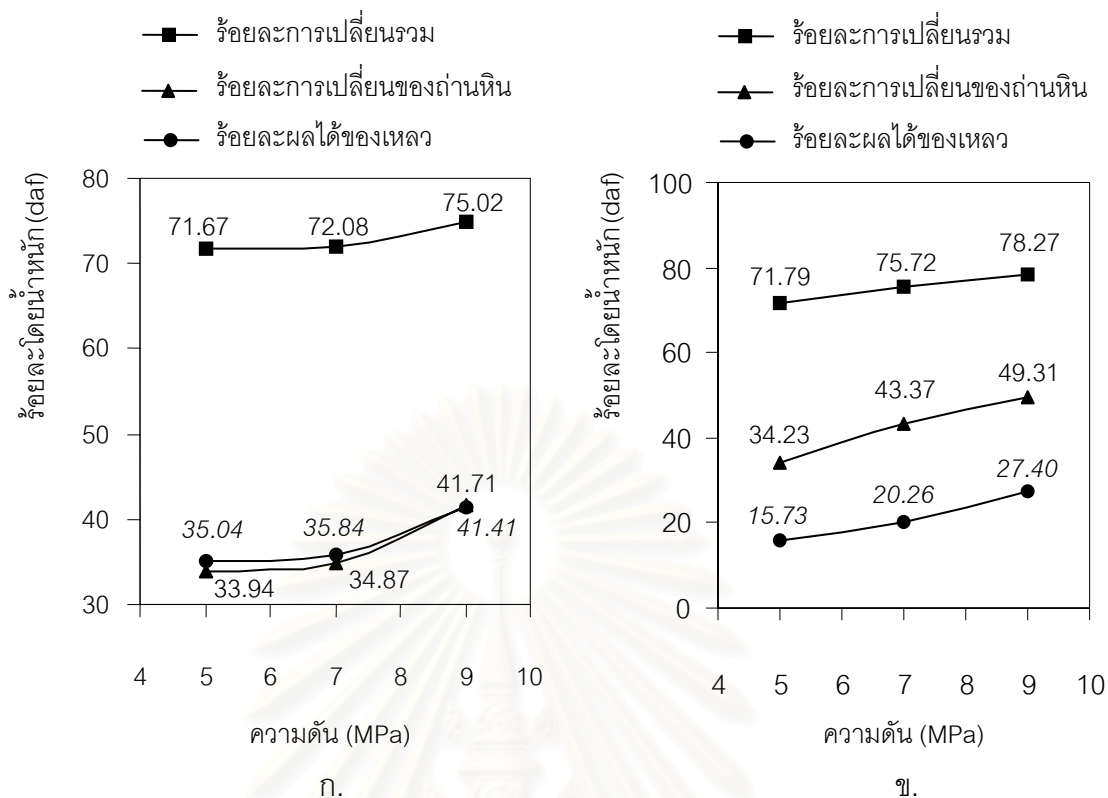


**รูปที่ 4.4** ผลของอัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 9 เมกะพาสคัล

#### 4.2.3 ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปร่วมถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว

จากการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล เพื่อศึกษาผลของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละผลได้ของเหลวสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลว ในหัวข้อ 4.2.1 พบว่าความดันมีผลต่อการเปลี่ยนร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ การตรวจสอบอิทธิพลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวได้ทำการทดลองที่ภาวะความดัน 5 – 9 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 370 และ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.5

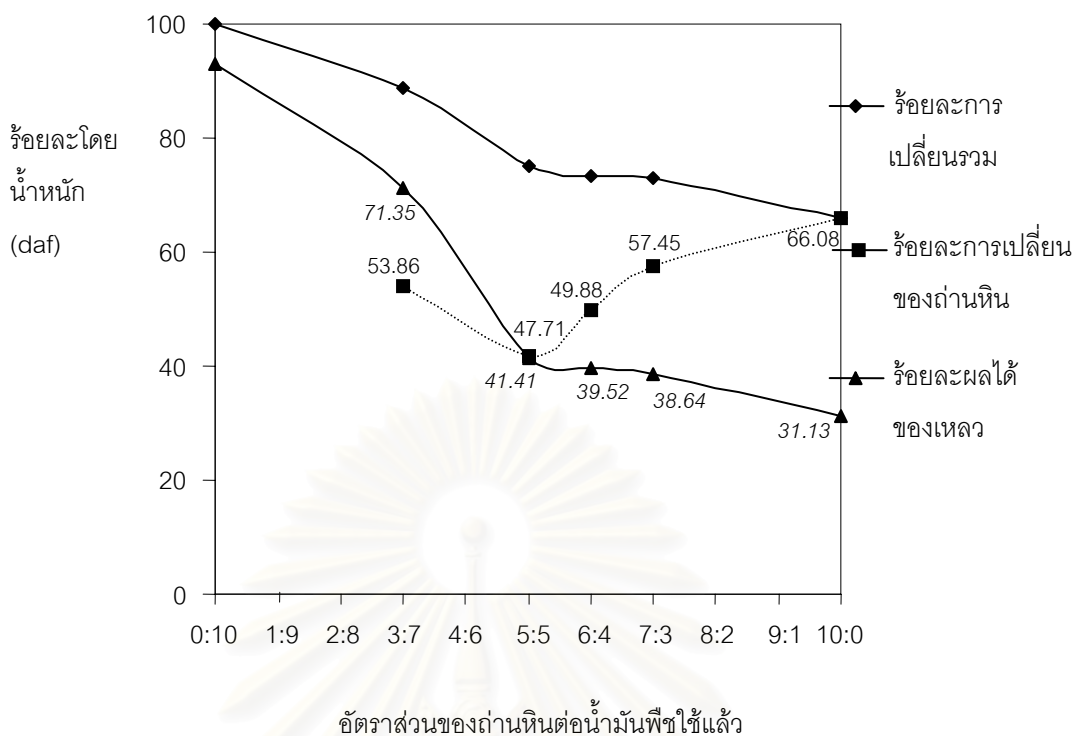
จากการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 เมื่อความดันเพิ่มขึ้นจาก 5 เมกะพาสคัล เป็น 9 เมกะพาสคัล พบว่าร้อยละการเปลี่ยนรวมเพิ่มขึ้นจาก 71.67 เป็น 75.02 ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มขึ้นจาก 33.94 เป็น 41.71 และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 35.04 เป็น 41.41 ทั้งนี้เนื่องจากถ่านหินที่ได้รับความร้อนเกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระ ซึ่งอนุมูลอิสระนี้จะทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระของน้ำมันพีซีใช้แล้วและถูกเติมไฮโดรเจนจากโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน สำหรับการทดลองที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ก็ให้ผลการทดลองในทำนองเดียวกันกับที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส



**รูปที่ 4.5** ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลง และร้อยละผลได้ของเหลว ก. อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างลำต้นกับน้ำมันพืชใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที และ ข. อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างลำต้นกับน้ำมันพืชใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที

#### 4.2.4 ผลของอัตราส่วนระหว่างลำต้นกับน้ำมันพืชใช้แล้ว ต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปรวมลำต้นและน้ำมันพืชใช้แล้ว

จากการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล การแปรรูปรวมลำต้นและน้ำมันพืชใช้แล้วให้เป็นของเหลว ที่ภาวะอัตราส่วนระหว่างลำต้นกับน้ำมันพืชใช้แล้วที่ต้องการ คือ 5:5 และ 7:3 พบว่าอุณหภูมิและความดันที่ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวมากที่สุด คือ 370 องศาเซลเซียส และ 9 เมกะพาสคัล ตามลำดับ โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงรวม ร้อยละการเปลี่ยนของลำต้น และร้อยละผลได้ของเหลวที่อัตราส่วน 5:5 คือร้อยละ 75.02 41.71 และ 41.41 สำหรับที่อัตราส่วน 7:3 คือร้อยละ 72.92 57.45 และ 38.64 ดังนั้นในหัวข้อนี้ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างลำต้นกับน้ำมันพืชใช้แล้วต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนคองที่ 9 เมกะพาสคัล เวลาในการทำปฏิกิริยาคองที่ 30 นาที และอัตราส่วนต่าง ๆ ระหว่างลำต้นกับน้ำมันพืชใช้แล้ว



**รูปที่ 4.6** ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินต่อน้ำมันพืชใช้แล้วต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงรวม ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที

จากรูปที่ 4.6 ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพืชใช้แล้วต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงรวม และร้อยละผลได้ของเหลว พบว่าเมื่อปริมาณของน้ำมันพืชใช้แล้วเพิ่มขึ้นจากอัตราส่วน 10:0 เป็น 7:3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินลดลงจาก 66.08 เป็น 57.45 และร้อยละผลได้ของเหลว เพิ่มขึ้นจาก 31.13 เป็น 38.64 โดยน้ำมันพืชใช้แล้วช่วยเพิ่มปริมาณผลได้ของเหลวแต่ทำให้ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินลดลง สังเกตการทดลองที่มีถ่านหิน 100 เปอร์เซ็นต์ (10:0) เมื่อถ่านหินได้รับความร้อนจะเกิดการแตกตัวเป็นอนุโมลอิสระและสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนเกิดเป็นของเหลวและแก๊สได้โดยตรง เมื่อมีน้ำมันพืชใช้แล้ว 30 เปอร์เซ็นต์ (7:3) น้ำมันพืชจะแทรกตัวอยู่ในช่องว่างระหว่างถ่านหิน โดยน้ำมันพืชใช้แล้วประกอบด้วยกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว ไม่มีสมบัติเป็นตัวให้ไฮโดรเจน มีค่าความหนืดสูง และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ต่ำกว่าแก๊สไฮโดรเจน ดังนั้นเมื่อปริมาณสัดส่วนน้ำมันพืชใช้แล้วเพิ่มมากขึ้นทำให้โอกาสที่โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับอนุโมลอิสระของถ่านหินลดน้อยลง ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินจึงลดลงแต่ที่ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็นผลได้ที่มาจากน้ำมันพืชใช้แล้วที่เติมเข้าไปนั่นเอง

เมื่อปริมาณของน้ำมันพืชใช้แล้วเพิ่มขึ้นจากอัตราส่วน 7:3 เป็น 5:5 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินลดลงจาก 57.45 เป็น 41.71 และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 38.64 เป็น 41.41

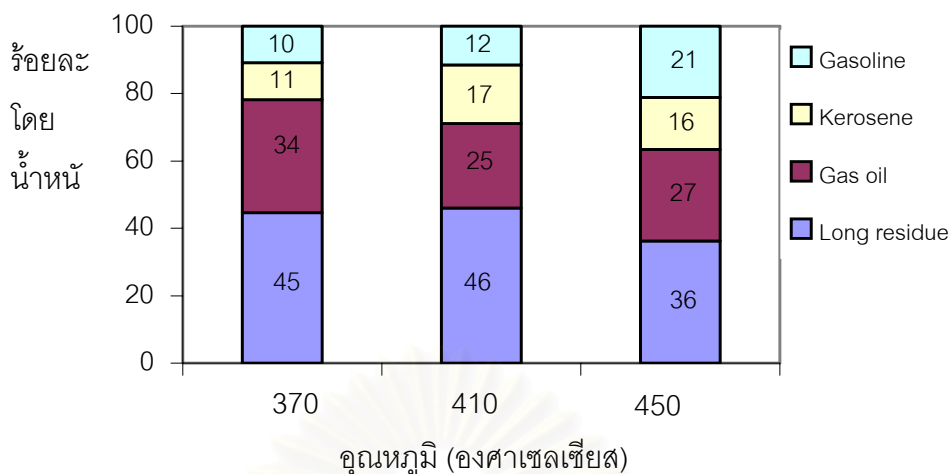
เนื่องจากที่อัตราส่วน 5:5 ถ่านหินถูกเคลือบด้วยน้ำมันพีซีใช้แล้วมากกว่าที่อัตราส่วน 7:3 ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของระบบลดลงโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนเข้าทำปฏิกิริยากับถ่านหินได้น้อยกว่าที่อัตราส่วน 7:3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินจึงลดลง แต่การเพิ่มปริมาณน้ำมันพีซีใช้แล้วจะช่วยเพิ่มปริมาณผลได้ของเหลวของระบบ

จากนั้นเมื่อปริมาณของน้ำมันพีซีใช้แล้วเพิ่มขึ้นจากอัตราส่วน 5:5 เป็น 3:7 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มขึ้นจาก 41.71 เป็น 53.86 และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 41.41 เป็น 71.35 เนื่องจากที่อัตราส่วน 5:5 ถ่านหินถูกเคลือบด้วยน้ำมันพีซีใช้แล้วแต่ที่อัตราส่วน 3:7 ปริมาณน้ำมันพีซีใช้แล้วมากกว่าถ่านหิน ทำให้ประสิทธิภาพการถ่ายโอนความร้อนของระบบดีขึ้น ถ่านหินซึ่งมีโมเลกุลขนาดใหญ่สามารถแตกตัวออกเป็นโมเลกุลขนาดเล็กมากขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินจึงเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยที่อัตราส่วน 3:7 ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวค่อนข้างมาก เนื่องจากปริมาณเริ่มต้นของน้ำมันพีซีใช้แล้วมากซึ่งผลได้ของเหลวนี้มาจากทั้งถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว

#### 4.3 การวิเคราะห์การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด

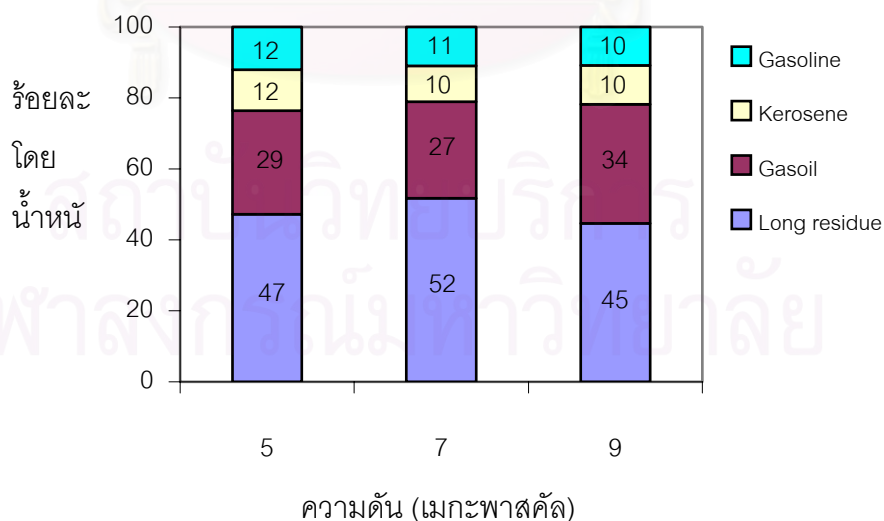
##### 4.3.1 การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดเป็น แก๊สโซลีน (Gasoline) เคโรซีน (Kerosene) แก๊สออยล์ (Gas Oil) และกากน้ำมันหนัก (Long Residue)

ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว ได้นำมาวิเคราะห์การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดซึ่งแบ่งเป็น แก๊สโซลีน เคโรซีน แก๊สออยล์ และกากน้ำมันหนัก ผลการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้ ที่ภาวะอุณหภูมิ 370-450 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 370 องศาเซลเซียส เป็น 450 องศาเซลเซียส การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีโมเลกุลขนาดเล็กคือผลรวมสัดส่วนของแก๊สโซลีน เคโรซีน และแก๊สออยล์ เพิ่มขึ้นเพราะอุณหภูมิสูงมีส่วนช่วยในการทำให้โมเลกุลของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วเกิดการแตกตัวให้อนุโมลอิสระที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง อีกทั้งอุณหภูมิสูงช่วยในการทำให้โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวคือ กากน้ำมันหนัก ซึ่งมีโมเลกุลขนาดใหญ่แตกตัวเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงด้วย ดังจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิสูงจะได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากหรือกากน้ำมันหนักน้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำ โดยที่สัดส่วนของกากน้ำมันหนักที่น้อยลงแสดงถึงคุณภาพผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ดีขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ดังนั้นถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิสูงจะได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวปริมาณน้อยลง แต่ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้นั้นมีคุณภาพดีขึ้น



**รูปที่ 4.7** ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วน 5:5 และเวลา 30 นาที

สำหรับการแปรปรวมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว ที่ภาวะความดัน 5–9 เมกะพาสคัล อุณหภูมิคงที่ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที แสดงในรูปที่ 4.8 พบว่าความดันมีผลไม่มากต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด เนื่องจากความดันมีผลไม่มากเมื่อเทียบกับอุณหภูมิต่อการทำให้โมเลกุลของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วเกิดการแตกตัวให้อนุโมเลกุลอิสระที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง ส่งผลให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลวไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญกับความดัน

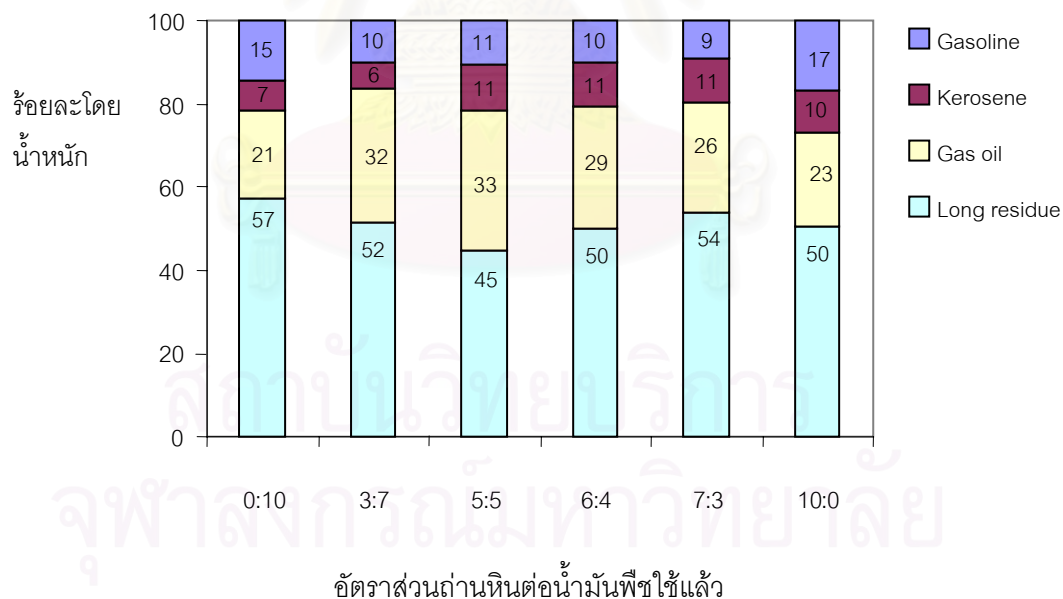


**รูปที่ 4.8** ผลของความดันต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วน 5:5 และเวลา 30 นาที



สำหรับการแปรรูปรวมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วที่ภาวะอุณหภูมิคงที่ 370 องศาเซลเซียส ความดันคงที่ 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 0:10 3:7 5:5 7:3 และ 10:0 ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.9 พบว่าอัตราส่วนของถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งแบ่งตามจุดเดือดอย่างมีนัยสำคัญ การนำถ่านหินมาแปรรูปเป็นของเหลว (อัตราส่วน 10:0) ให้ผลิตภัณฑ์เหลวที่เป็นกาน้ำมันหนักน้อยกว่าการแตกตัวของน้ำมันพีซีใช้แล้ว (อัตราส่วน 0:10)

ดังนั้นปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งแบ่งตามจุดเดือดที่ได้จากการแปรรูปรวมเป็นของเหลวจึงมีความสัมพันธ์กันตามไปด้วย เช่น เมื่อปริมาณถ่านหินมากกว่าน้ำมันพีซีใช้แล้วผลได้ของเหลวที่เป็นกาน้ำมันหนักส่วนใหญ่มาจากการแตกตัวของถ่านหิน ในทำนองเดียวกันเมื่อปริมาณน้ำมันพีซีใช้แล้วมากกว่าถ่านหินผลได้กาน้ำมันหนักส่วนใหญ่มาจากการแตกตัวของน้ำมันพีซีใช้แล้ว แต่ที่อัตราส่วนของถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วเป็น 5:5 ความเหมาะสมของอัตราส่วนและประสิทธิภาพที่ดีในการถ่ายโอนความร้อนของระบบ ผลได้ของเหลวจากทั้งถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วจึงแตกตัวเป็นของเหลวที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง ทำให้การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดมีคุณภาพดีขึ้น



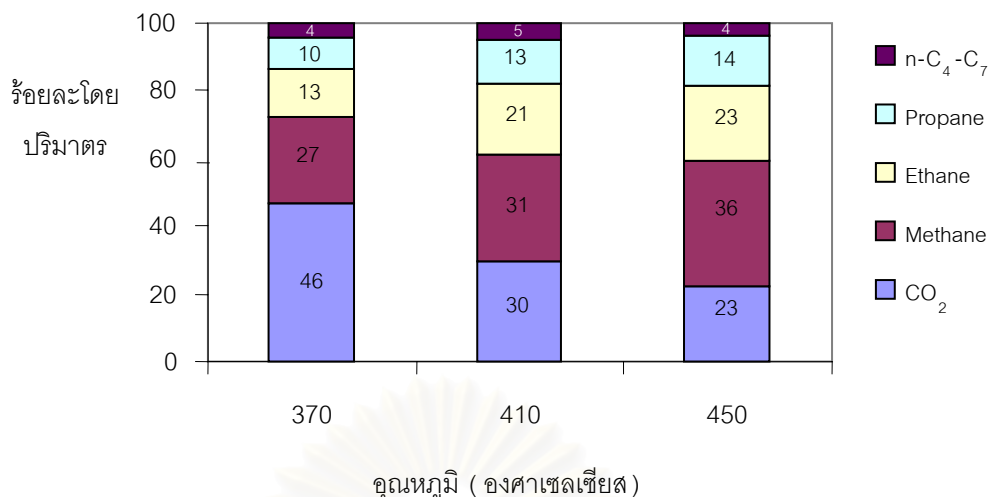
**รูปที่ 4.9** ผลของอัตราส่วนของถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที

#### 4.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส

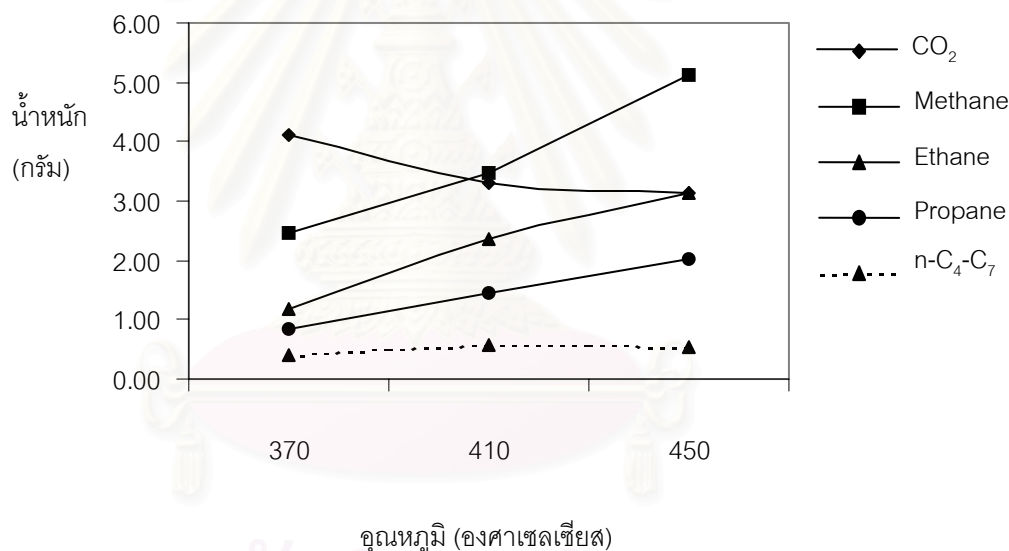
##### 4.4.1 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลว คือ ของเหลว แก๊ส และของแข็ง ผลิตภัณฑ์แก๊สหลักที่เกิดจากกระบวนการได้แก่ มีเทน อีเทน โพรเพน แก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลใหญ่ ( $C_4-C_7$ ) และคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สอื่น ๆ แต่มีปริมาณน้อยมาก เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังนั้นในหัวข้อนี้จะทำการศึกษาผลของตัวแปรกระบวนการที่มีต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น

ผลของอุณหภูมิสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ภาวะ อุณหภูมิ 370-450 องศาเซลเซียส ความดันคงที่ 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วคงที่ 5:5 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที แสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สัดส่วนของแก๊สไฮโดรคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น เพราะอุณหภูมิสูงมีส่วนช่วยในการทำให้โมเลกุลของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วเกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กลง อีกทั้งทำให้โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวแตกตัวเป็นโมเลกุลที่เล็กลงซึ่งก็คือผลิตภัณฑ์แก๊สนั่นเอง โดยเมื่อเปรียบเทียบปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นจากการเพิ่มอุณหภูมิพบว่า แก๊สไฮโดรคาร์บอนมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นว่าการทดลองที่อุณหภูมิสูงให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลง เพราะว่าคุณสมบัติสูงมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวแตกตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็กเปลี่ยนเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.11 สำหรับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นในกระบวนการ จากการแตกตัวของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วเป็นโมเลกุลที่มีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนขนาดเล็ก ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่มีอยู่ในโครงสร้างของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าคงที่สมดุล (K) ของปฏิกิริยาจะลดลง อัตราการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จึงลดลงด้วย

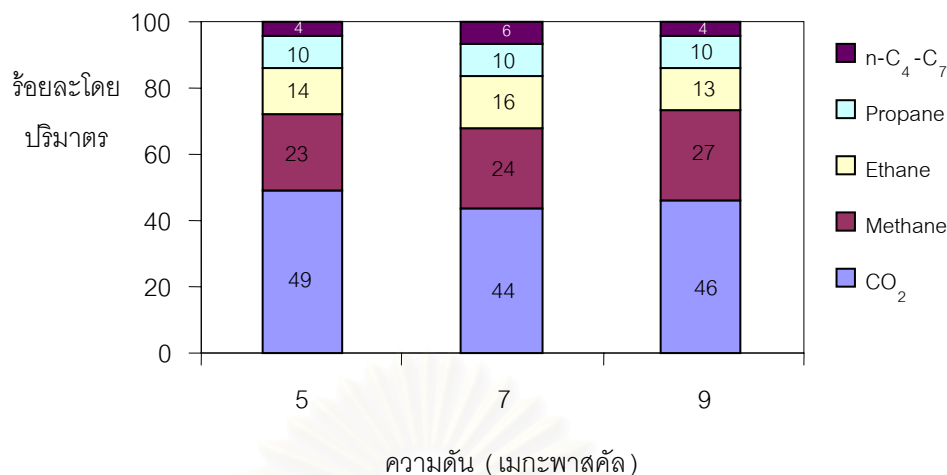


**รูปที่ 4.10** ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที



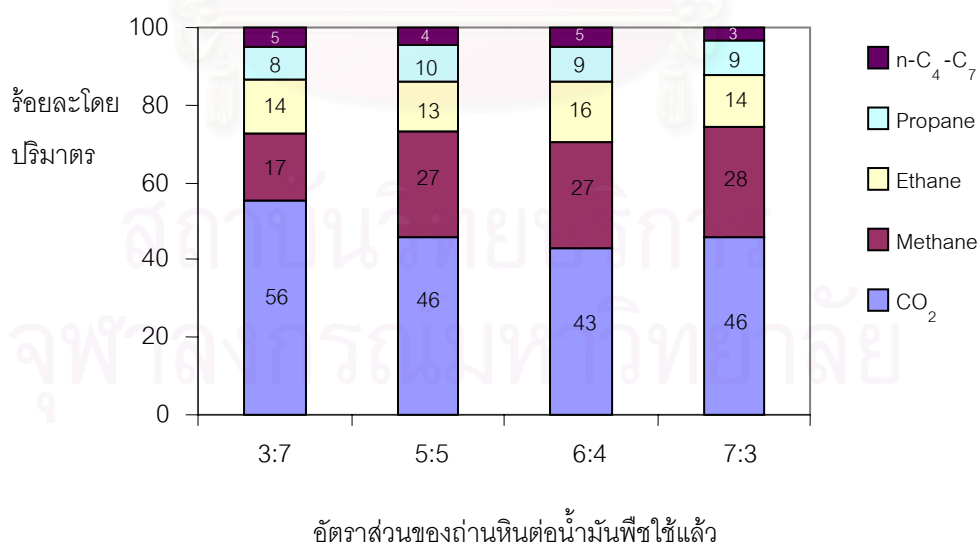
**รูปที่ 4.11** ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที

ผลของความดันสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ภาวะอุณหภูมิตั้งที่ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 5-9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วคงที่ 5:5 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที แสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าความดันไม่มีผลต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากความดันมีผลไม่ชัดเจนเหมือนอุณหภูมิต่อการแตกตัวของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว เป็นโมเลกุลขนาดเล็ก



**รูปที่ 4.12** ผลของความดันต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที

ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส ที่ภาวะอุณหภูมิคงที่ 370 องศาเซลเซียส ความดันคงที่ 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 3:7 ถึง 7:3 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที แสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าที่อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วเป็น 3:7 ร้อยละของแก๊สไฮโดรคาร์บอนมีค่าน้อยที่สุด เนื่องจากที่อัตราส่วน 3:7 ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมีค่ามากและน้ำมันพีซีใช้แล้วแตกตัวเป็นแก๊สได้น้อย



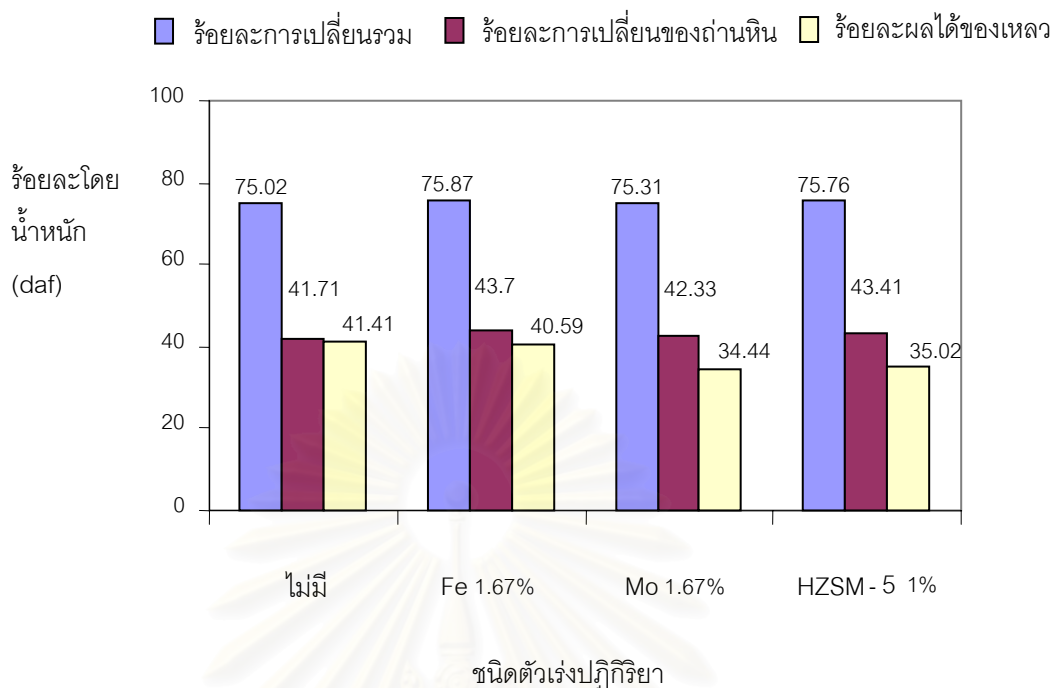
**รูปที่ 4.13** ผลของอัตราส่วนของถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที

#### 4.5 การแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

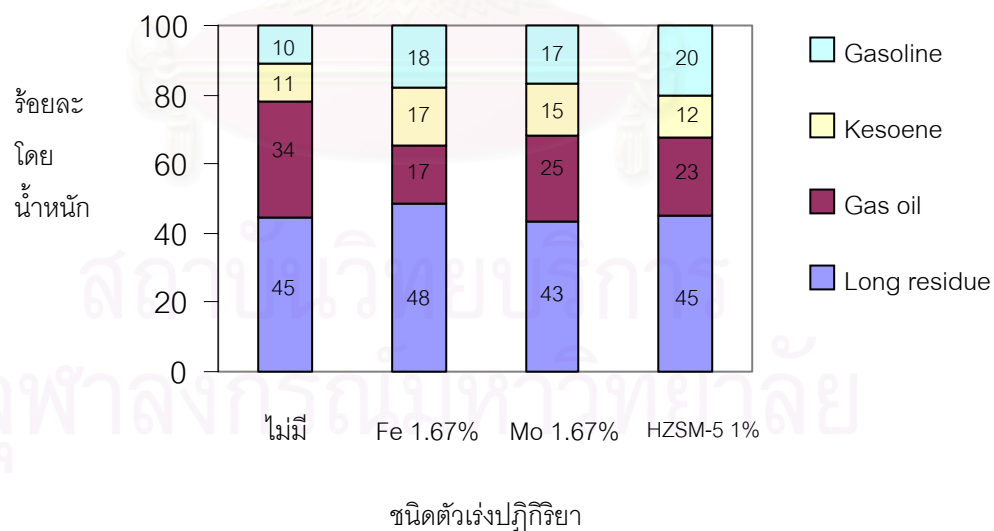
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำการทดลองคือ HZSM-5 (ปริมาณ HZSM-5 ร้อยละ 1.00 ต่อกรัมของถ่านหินหรือน้ำมันพีซีใช้แล้ว) โมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Precursor (ปริมาณโมลิบดีนัมร้อยละ 1.67 ต่อกรัมของถ่านหิน) และไอริออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านหิน (ปริมาณเหล็กร้อยละ 0.80 1.67 และ 2.50 ต่อกรัมของถ่านหิน) ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 9 เมกะพาสคัล และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาทีโดยเริ่มนับจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้

##### 4.5.1 ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว

จากการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลเพื่อศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว ภาวะที่ดีที่สุดสำหรับกระบวนการแปรรูปร่วมคือ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที เมื่อศึกษาการแปรรูปร่วมภายใต้ภาวะนี้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 (ปริมาณ HZSM-5 ร้อยละ 1.00 ต่อกรัมของถ่านหิน) โมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล (ปริมาณโมลิบดีนัมร้อยละ 1.67 ต่อกรัมของถ่านหิน) และไอริออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านหิน (ปริมาณเหล็กร้อยละ 1.67 ต่อกรัมของถ่านหิน) พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินคงที่ และผลได้ของเหลวลดลงเล็กน้อยสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล แสดงดังรูปที่ 4.14 แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยปรับปรุงผลิตภัณฑ์ของเหลวให้มีคุณภาพดีขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.15



**รูปที่ 4.14** ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าการเปลี่ยนและผลได้ของเหลว สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที



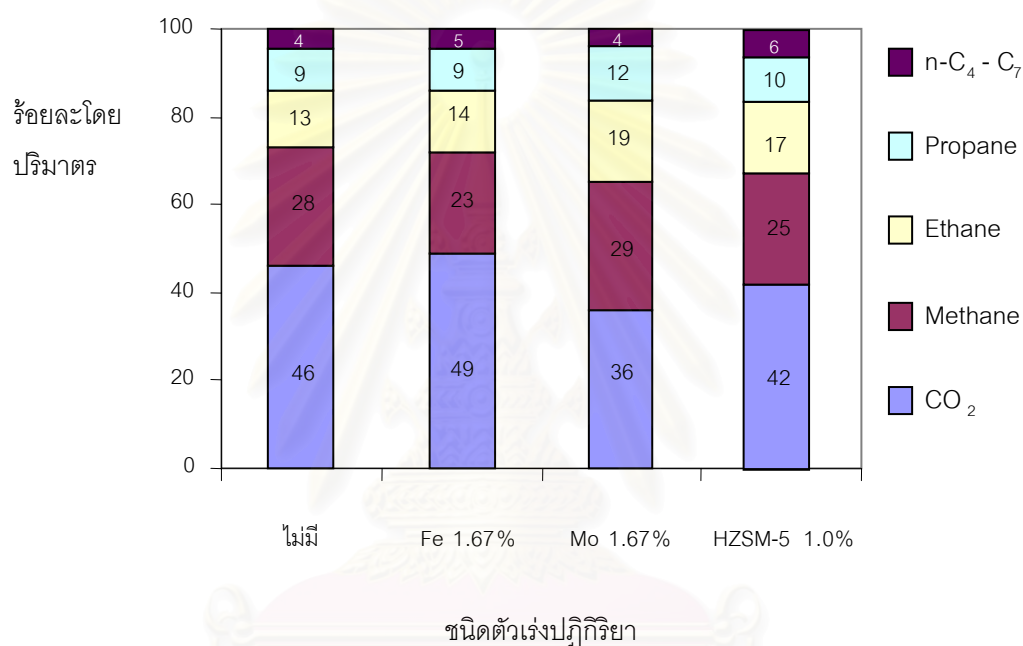
**รูปที่ 4.15** ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกระจายสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที

จากงานวิจัยของ Ikenaga, et al. (2000) ศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและสาหร่ายขนาดเล็กให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเติมโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิดสำหรับการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวมาก เนื่องจากที่ภาวะการเกิดปฏิกิริยาโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิดเปลี่ยนเป็นโมลิบดีนัมซัลไฟด์จากซัลเฟอร์ที่มีอยู่ในถ่านหิน ซึ่งโมลิบดีนัมซัลไฟด์นี้เชื่อว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Active Species) ที่ดีมากสำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว แต่จากการทดลองการแปรรูปร่วมถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินคงที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้อาจมีสาเหตุจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เหมาะสมกับปริมาณกัมมะถันที่มีอยู่ในถ่านหินทำให้ภาวะการเกิดโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิดเปลี่ยนเป็นโมลิบดีนัมซัลไฟด์ลดลง และอาจเกิดจากโมลิบดีนัมซัลไฟด์ไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวต่อการแตกตัวของน้ำมันพีซีใช้แล้ว

ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้กับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลว พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินคงที่ และค่าร้อยละผลได้ของเหลวลดลงเล็กน้อย ทั้งนี้อาจมีสาเหตุจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการมีปริมาณน้อย ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำหน้าที่เพียงช่วยให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวแตกตัวเป็นของเหลวที่มีคุณภาพดีขึ้น ถ้าเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มมากขึ้น แต่ผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊สก็จะเพิ่มมากขึ้นด้วย

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านหิน จากการศึกษาของ Liu, et al. (1996) โดยทำการอิมเพกเนตไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านหิน พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวกับแก๊สเพิ่มมากขึ้น ซึ่งเชื่อว่า ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ เมื่ออยู่รวมกับถ่านหินที่ประกอบด้วยซัลเฟอร์ภายใต้ภาวะอุณหภูมิและความดันสูง สามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง คือ ไพโรไทต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว จากการทดลองแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วโดยมีปริมาณเหล็กร้อยละ 1.67 พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและค่าร้อยละผลได้ของเหลวคงที่ ซึ่งเป็นไปได้ว่าปริมาณของเหล็กบนถ่านหินไม่เหมาะสม ดังนั้นการเปลี่ยนปริมาณเหล็กบนถ่านหินให้เหมาะสมสามารถเปลี่ยนไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ให้อยู่ในรูปของตัวเร่งปฏิกิริยาไพโรไทต์ที่มีความว่องไวสูงได้

สำหรับการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.16 พบว่าปริมาณของแก๊สไฮโดรคาร์บอนเปลี่ยนอย่างมีนัยสำคัญ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 และโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิด ช่วยให้โมเลกุลของของเหลวซึ่งมีขนาดใหญ่แตกตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ทำให้ค่าผลได้ของเหลวลดลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลที่ตามมาคือคุณภาพของผลิตภัณฑ์เหลวและปริมาณแก๊สไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น



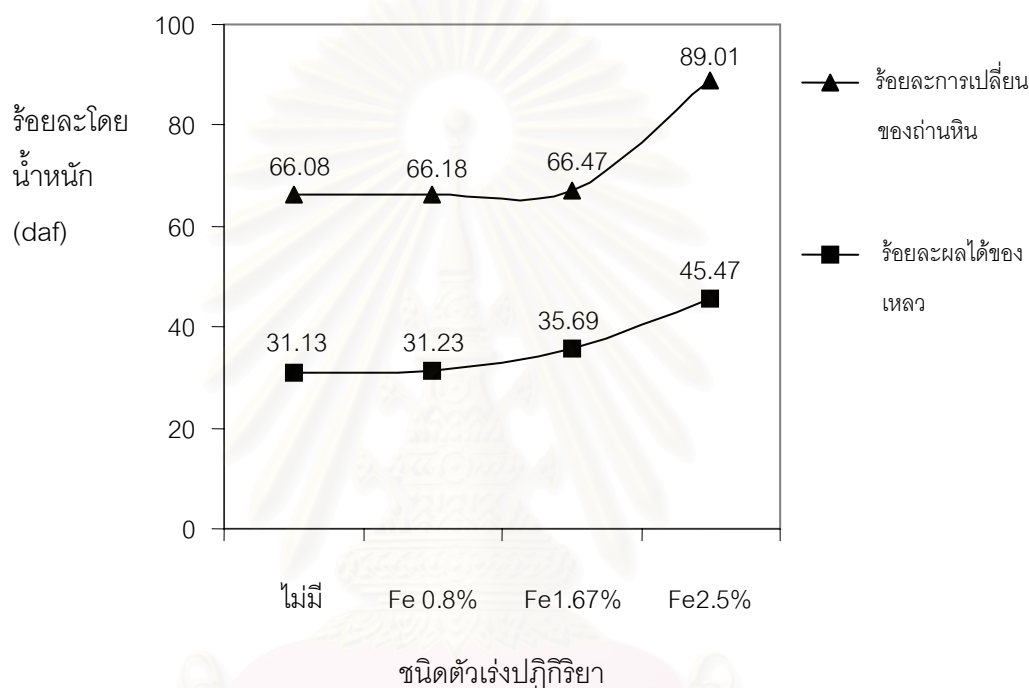
**รูปที่ 4.16** การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที

#### 4.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์อิมเพกเนตบนถ่านหิน

เพื่อทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์สำหรับการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว ทำการทดลองแปรรูปเฉพาะถ่านหินให้เป็นของเหลวที่ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 1.67 และ 2.5 อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 9 เมกะพาสคัล พบว่าเมื่อปริมาณเหล็กบนถ่านหินเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.8 เป็น 1.67 ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินคงที่จากร้อยละ 66.18 เป็น 66.47 จากนั้นเมื่อปริมาณเหล็กบนถ่านหินเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 1.67 เป็น 2.5 ค่าการเปลี่ยนของ



ถ่านหินเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 66.47 เป็น 89.01 เนื่องจากไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปไพโรไทต์ซึ่งมีความว่องไวสูง สำหรับร้อยละผลได้ของเหลวมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเหล็กบนถ่านหินเพิ่มมากขึ้น เพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้โมเลกุลที่แตกตัวออกจากโครงสร้างถ่านหินถูกเติมไฮโดรเจนเปลี่ยนเป็นของเหลวเพิ่มมากขึ้น ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.17 แต่ที่ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2.5 ให้ผลได้สัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวมีคุณภาพต่ำ (แสดงดังรูปที่ 4.21)

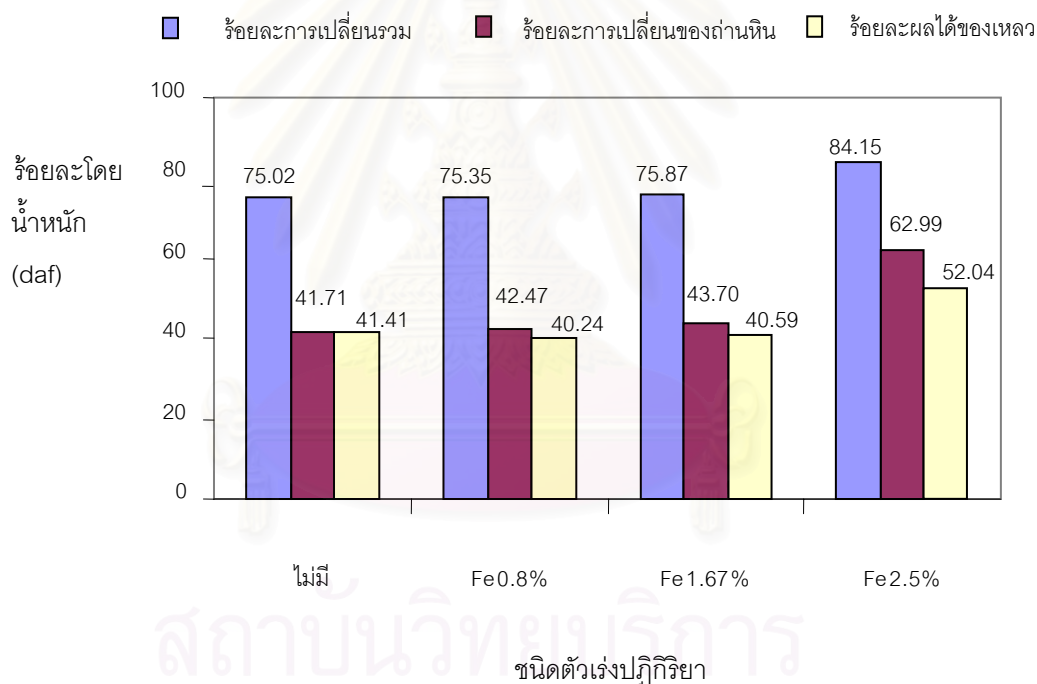


**รูปที่ 4.17** ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 1.67 และ 2.5 สำหรับการแปรรูปถ่านหิน ต่อค่าการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ของเหลวที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล

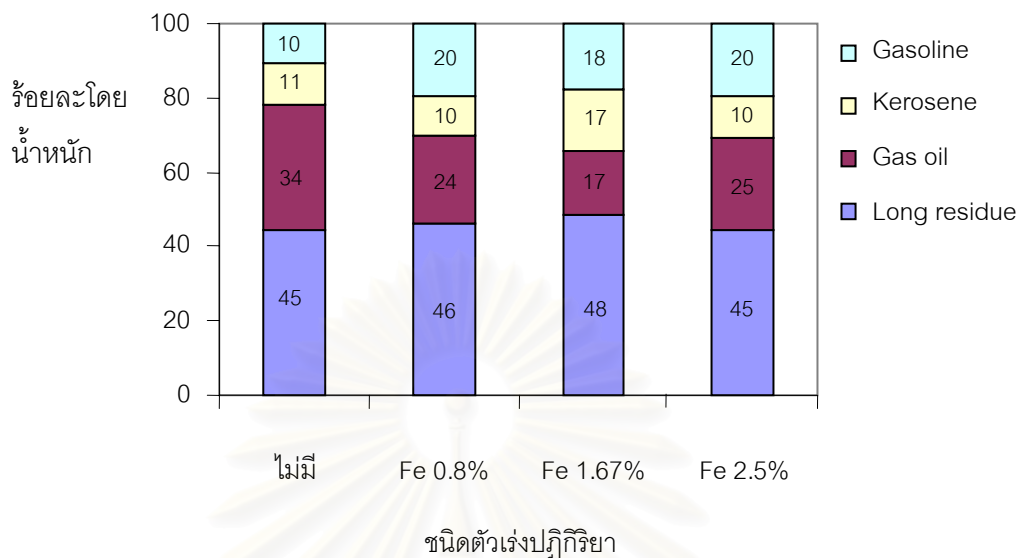
ผลของปริมาณเหล็กบนถ่านหิน สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว

การทดลองแปรรูปร่วมถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว ที่ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 1.67 และ 2.5 อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนของถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 แสดงดังรูปที่ 4.18

พบว่าปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 และ 1.67 ให้ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ของเหลวคงที่เมื่อเปรียบเทียบกับ การทดลองโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.18 แต่ช่วยปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลวให้ดีขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ แสดงดังรูปที่ 4.19 โดยปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 1.67 ให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีคุณภาพดีกว่าปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 เนื่องจากการเพิ่มปริมาณเหล็กบนถ่านหินมากขึ้นทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวแตกตัวออกเป็นของเหลวที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น สำหรับการทดลองที่ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2.5 พบว่าค่าการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น (แสดงดังรูปที่ 4.18) เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 1.67 จากร้อยละ 40.59 เป็น 52.04 เนื่องจากไอร์ออน (III) ซัลไฟด์เปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไพโรไทต์ที่มีความว่องไวสูง



**รูปที่ 4.18** ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์สำหรับปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 1.67 และ 2.5 ต่อค่าการเปลี่ยน และผลได้ของเหลว สำหรับการแปรรูปรวมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที

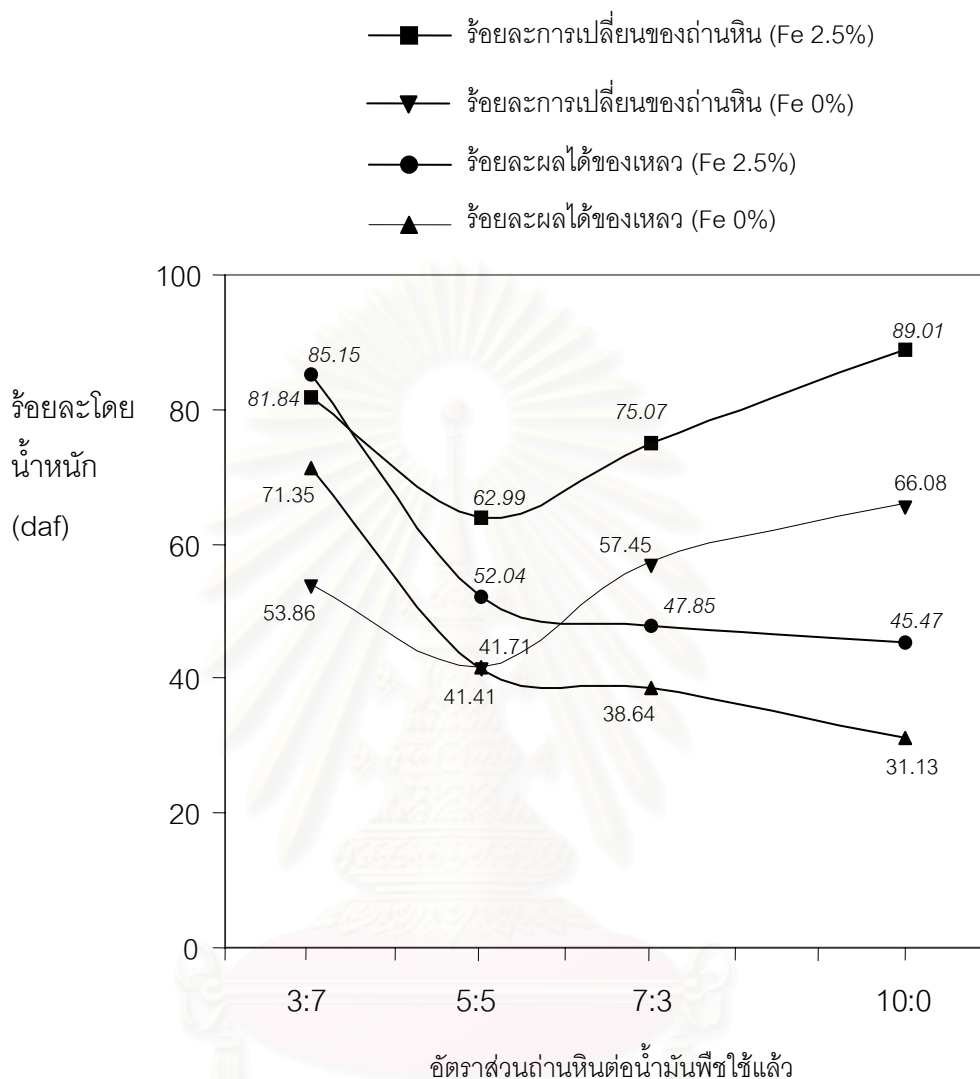


**รูปที่ 4.19** ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 1.67 และ 2.5 ต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที

ผลของอัตราส่วนของถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2.5 สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว

**รูปที่ 4.20** แสดงผลของการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2.5 ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนต่าง ๆ ของถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว

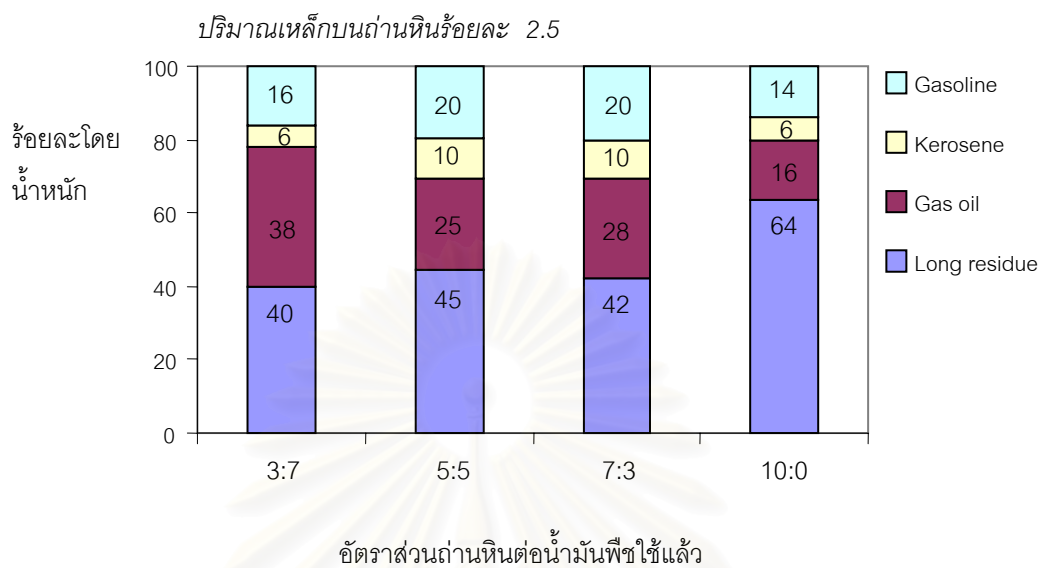
พบว่าผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ของเหลว มีแนวโน้มเดียวกับที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 4.2.4 โดยการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ของเหลวเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2.5 ทำให้ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์เปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไพโรไทต์ซึ่งมีความว่องไวสูง ถ่านหินจึงแตกตัวออกเป็นโมเลกุลขนาดเล็กมากขึ้นและทำปฏิกิริยากับโมเลกุลไฮโดรเจนเปลี่ยนเป็นของเหลวมากขึ้น ดังนั้นผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวของระบบจึงมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งผลได้ของเหลวมาจากทั้งถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว



**รูปที่ 4.20** ผลของอัตราส่วนต่าง ๆ ของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2.5 ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 9 เมกกะพาสคัล

สำหรับสัดส่วนการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวเมื่อมีเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2.5 แสดงดังรูปที่ 4.21 พบว่าการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีคุณภาพต่ำเมื่อนำน้ำมันพีซีใช้แล้วมาแปรรูปร่วมกับถ่านหินให้เป็นของเหลว สามารถทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมีคุณภาพดีขึ้น โดยเมื่อเปรียบเทียบกับ การทดลองโดยไม่ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.9 จะเห็นได้ว่าการทดลองที่ใช้ถ่านหินร่วมกับน้ำมันพีซีใช้แล้วได้สัดส่วนของกากน้ำมันหนัก

ลดลงเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปริมาณเหล็กบนถ่านหินช่วยปรับปรุงให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมีคุณภาพดีขึ้น



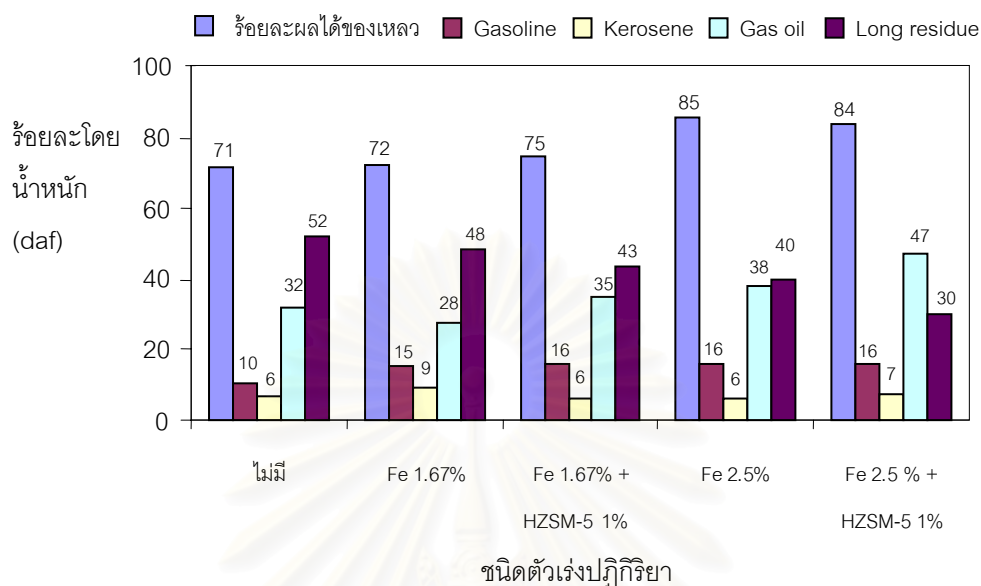
**รูปที่ 4.21** ผลของอัตราส่วนต่าง ๆ ของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อการกระจายสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 2.5 ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 9 เมกะพาสคัล

การปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลวให้ดีขึ้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว

การแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว ที่ภาวะอัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 3:7 อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 9 เมกะพาสคัล ให้ผลได้ของเหลวมากกว่าร้อยละ 70 โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ยังมีปริมาณกาบน้ำมันหนักสูง เพื่อเป็นการปรับปรุงผลิตภัณฑ์ของเหลวให้มีคุณภาพดีขึ้น ได้ดำเนินการทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ แสดงดังรูปที่ 4.22

โดยปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 1.67 และ 2.5 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ปริมาณร้อยละ 1 ต่อกรัมของน้ำมันพีซีใช้แล้ว พบว่าผลได้ของเหลวและสัดส่วนการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวขึ้นกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณเหล็กบนถ่านหินทำให้ถ่านหินเปลี่ยนเป็นของเหลวเพิ่มมากขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ช่วยปรับปรุงผลได้ของเหลวให้มีคุณภาพดีขึ้น ดังนั้นถ้าต่อไปในอนาคตปริมาณของน้ำมันพีซีใช้แล้วเพิ่มมากขึ้น การดำเนินการ

แปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวที่อัตราส่วน 3:7 ก็จะมีเหมาะสมเพิ่มมากขึ้นด้วย



**รูปที่ 4.22** ผลของปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 1.67 และ 2.5 ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ปริมาณร้อยละ 1 ต่อกรัมของน้ำมันพีซีใช้แล้ว ต่อผลได้ของเหลวและการกระจายสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และอัตราส่วน 3:7

#### 4.6 สมบัติของของแข็งส่วนที่เหลือจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว

##### 4.6.1 ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติของของแข็งส่วนที่เหลือ

ของแข็งส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวในช่วง อุณหภูมิ 370-450 องศาเซลเซียส ความดันคงที่ 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วคงที่ 5:5 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ได้นำมาทำการวิเคราะห์สมบัติแบบประมาณและค่าความร้อน เพื่อหาร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อน ดังแสดงในตารางที่ 4.7 และ 4.8 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนในตารางที่ 4.7 และ 4.8 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนเพิ่มขึ้นด้วย เพราะที่อุณหภูมิสูงร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มขึ้น ส่วนที่เป็นสารระเหยถูกสลายออกมาจากถ่านหินด้วยความร้อนมากขึ้น และส่วนที่เป็นสายโซ่อะลิฟาติกภายในโครงสร้างของถ่านหินถูกสลายด้วยความร้อนออกมามากขึ้นกลายเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก (Speight, 1994) ทำให้ภายในโครงสร้างถ่านหิน เหลือส่วนที่เป็นคาร์บอนคงตัวมากขึ้น

**ตารางที่ 4.7** ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติแบบประมาณของของแข็งส่วนที่เหลือ ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที

สมบัติแบบประมาณ (%dry basis)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)		
	370	410	450
สารระเหย	19.72	17.82	14.08
คาร์บอนคงตัว	44.00	46.68	47.61
เถ้า	36.27	35.50	38.31
ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน	41.71	44.34	49.31

**ตารางที่ 4.8** ผลของอุณหภูมิต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของของแข็งส่วนที่เหลือ ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าความร้อน (dry basis) (MJ/kg)	ค่าความร้อน (daf) (MJ/kg)	ร้อยละการเพิ่มค่า ความร้อน (daf)
370	20.24	32.04	23.53
410	21.65	33.57	29.42
450	22.10	35.82	38.10

#### 4.5.2 ผลของความดันต่อสมบัติของของแข็งส่วนที่เหลือ

ของแข็งส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลว ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 5-9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ได้นำมาทำการวิเคราะห์สมบัติแบบประมาณและค่าความร้อน ดังแสดงในตารางที่ 4.9 และ 4.10 เพื่อหาร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อน พบว่าความดันมีผลน้อยกว่าอุณหภูมิต่อการเพิ่มค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อน เนื่องจากความดันมีผลน้อยกว่าอุณหภูมิต่อการแตกตัวของถ่านหินเป็นโมเลกุลขนาดเล็ก

**ตารางที่ 4.9** ผลของความดันต่อสมบัติแบบประมาณของของแข็งส่วนที่เหลือ ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที

สมบัติแบบประมาณ (%dry basis)	ความดัน (เมกะพาสคัล)		
	5	7	9
สารระเหย	24.02	21.67	19.72
คาร์บอนคงตัว	41.09	43.62	44.00
เถ้า	34.88	34.71	36.27
ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน	33.94	35.84	41.71

**ตารางที่ 4.10** ผลของความดันต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของของแข็งส่วนที่เหลือ ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5 และเวลา 30 นาที

ความดัน (เมกะพาสคัล)	ค่าความร้อน (dry basis) (MJ/kg)	ค่าความร้อน (daf) (MJ/kg)	ร้อยละการเพิ่มค่า ความร้อน (daf)
5	19.07	29.29	12.90
7	20.22	30.96	19.36
9	20.24	32.04	23.53

#### 4.6.3 ผลของอัตราส่วนของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อสมบัติของของแข็งส่วนที่เหลือ

ของแข็งส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปพร้อมของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวที่ภาวะ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว 10:0 ถึง 3:7 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ได้นำมาทำการวิเคราะห์สมบัติแบบประมาณและค่าความร้อน (Gross Calorific Value) เพื่อหาร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อน ดังแสดงในตารางที่ 4.11 และ 4.12 พบว่าเมื่ออัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วเพิ่มขึ้น ค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนขึ้นกับค่าการเปลี่ยนของถ่านหิน เนื่องจากปริมาณน้ำมันพีซีใช้แล้วมีผลต่อค่าการเปลี่ยนของถ่านหิน ดังอธิบายไว้ในหัวข้อ 4.2.4 เมื่อค่าการ



เปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มขึ้นส่วนที่เป็นสารระเหยแตกตัวออกมาจากถ่านหินมากขึ้น ทำให้ภายในโครงสร้างถ่านหินเหลือส่วนที่เป็นคาร์บอนคงตัวมากขึ้น มีผลให้ค่าความร้อนสูงขึ้น

**ตารางที่ 4.11** ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อสมบัติแบบประมาณของของแข็งส่วนที่เหลือ ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที

สมบัติแบบประมาณ (% dry basis)	อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว				
	3:7	5:5	7:3	10:0	10:0 (Fe 2.5%)
สารระเหย	12.22	19.72	10.92	9.72	4.44
คาร์บอนคงตัว	41.50	44.00	42.40	40.20	24.41
เถ้า	46.28	36.27	46.68	50.08	71.15
ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน	53.86	41.71	57.45	66.08	89.01

**ตารางที่ 4.12** ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของของแข็งส่วนที่เหลือ ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที

อัตราส่วนถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว	ค่าความร้อน (dry basis) (MJ/kg)	ค่าความร้อน (daf) (MJ/kg)	ร้อยละการเพิ่ม ค่าความร้อน (daf)
3:7	19.36	36.05	38.96
5:5	20.42	32.04	23.53
7:3	19.79	37.11	43.08
10:0	18.87	37.80	45.74
10:0 (Fe 2.5%)	12.05	41.77	61.01

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษากระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลว ในช่วงอุณหภูมิ 370-450 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 5-9 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้วต่าง ๆ โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วนคือ การแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลว และการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า

การแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

1. จากการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลโดยเน้นการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว ปัจจัยที่มีลำดับความสำคัญต่อร้อยละผลได้ของเหลวจากมากไปน้อยคือ อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว โดยภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 9 เมกะพาสคัล

2. การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มขึ้น แต่ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวน้อยลง เพราะอุณหภูมิสูงทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวแตกตัวให้ผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น ผลที่ตามมาคือสัดส่วนการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดดีขึ้น

3. ความดันสูงช่วยให้ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น เพราะโมเลกุลที่แตกตัวออกมาจากถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วถูกเติมไฮโดรเจนเปลี่ยนเป็นของเหลวมากขึ้น แต่ความดันไม่มีผลต่อสัดส่วนการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดอย่างมีนัยสำคัญ

4. น้ำมันพีซีใช้แล้วช่วยให้เกิดผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นและสัดส่วนการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดดีขึ้น แต่ทำให้ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินลดลง เพราะน้ำมันพีซีไม่มีสมบัติเป็นตัวให้ไฮโดรเจนที่ดี มีค่าความหนืดหนืดสูง และลดค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของระบบ

5. การเพิ่มปริมาณน้ำมันพีซีใช้แล้วให้มากกว่าถ่านหิน สำหรับการทดลองแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว พบว่าน้ำมันพีซีใช้แล้วช่วยเพิ่มผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวให้สูงขึ้นมาก ซึ่งผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมาจากทั้งถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว

6. ปัจจัยที่มีความสำคัญมากที่สุดต่อสัดส่วนการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดคือ อุณหภูมิ เพราะที่ภาวะอุณหภูมิสูงผลิตภัณฑ์ของเหลวโมเลกุลใหญ่แตกตัวให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวโมเลกุลเล็กได้มากขึ้น ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลวจึงมีคุณภาพดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ แต่ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวน้อยลง

7. ปัจจัยที่มีผลมากต่อผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊สคือ อุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิสูงปริมาณแก๊สไฮโดรคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น เพราะอุณหภูมิสูงทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวและโมเลกุลที่แตกตัวออกมาจากถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว แตกตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็กเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น

8. ของแข็งที่เหลือจากกระบวนการแปรรูปร่วมมีค่าความร้อนสูงขึ้น ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้

#### การแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ (ปริมาณเหล็กบนถ่านหินร้อยละ 0.8 และ 1.67) โมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล (ปริมาณโมลิบดีนัมร้อยละ 1.67 ของน้ำหนักถ่านหิน) และ HZSM-5 (ร้อยละ 1 ของน้ำหนักถ่านหินหรือน้ำมันพีซีใช้แล้ว) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดช่วยปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลว โดยโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล และ HZSM-5 ไม่มีผลทำให้ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น

2. ตัวเร่งปฏิกิริยา ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ช่วยให้ค่าการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเหล็กบนถ่านหินเท่ากับร้อยละ 2.5 เพราะตัวเร่งปฏิกิริยา ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์เปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไพโรไทต์ซึ่งมีความว่องไวสูง

3. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ร่วมกับ HZSM-5 ทำให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงเล็กน้อยแต่ช่วยปรับปรุงให้มีคุณภาพดีขึ้น

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการเตรียมถ่านหินก่อนการทดลอง เช่นการกำจัด mineral matter เพื่อลดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดลอง ศึกษาการบวมตัวของถ่านหิน และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลากหลายชนิดขึ้น

2. การแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวสามารถดำเนินการร่วมกับผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบหลักของไฮโดรคาร์บอน ดังนั้นควรนำผลิตภัณฑ์เหลือทิ้งต่าง ๆ ที่มีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอน มาใช้ในกระบวนการแปรรูปรวมให้เป็นของเหลว เพื่อเป็นการลดปริมาณผลิตภัณฑ์เหลือทิ้งและปริมาณการใช้ถ่านหิน

3. ศึกษาความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์และเชิงพาณิชย์ สำหรับการผลิตเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์ รวมทั้งศึกษาการนำมาใช้ได้จริง และการขยายขนาดให้ใหญ่ขึ้น



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

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

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

เอกสิทธิ์ แยมศรี. การแปรรูปร่วมน้ำมันและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.

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

อภิชาติ ศิริพจนาวรรณ. การแปรรูปร่วมน้ำมันและพอลิพรอพิลีนให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

### ภาษาอังกฤษ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dandik, L. and Aksoy, H. L., Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium  
cabonate by using fractionating pyrolysis reactor. Fuel Processing Technology  
57(1998) : 37-41.

Hirono, K., Kouza, M., Okada, T., Kobayashi, M., Ikenaga, N. and Suzuki, T., Catalytic  
activity of iron compounds for coal liquefaction. Fuel 78(1999) : 1867-1873

- Ikenaga, N., Ueda, C., Matsui, T. Ohtsuki, M. and Suzuki, T., Co-liquefaction of Micro Algae with Coal Using Coal Liquefaction Catalysts. Energy & Fuels15(2001) : 350-355.
- Liu, Z., Yang, J., Zondlo, J.W., Stiller, A.H. and Dadyburjor, D.B., In situ impregnated iron-based catalysts for direct coal liquefaction. Fuel75(1996) : 51-57.
- McHugh, M.A. and Krukoniš V.J. Supercritical Fluid Extraction. 2<sup>nd</sup> ed. U.S.A. : Butterworth-Heinemann, 1994.
- Montgomery, D.C. Design and Analysis of Experiments. 5<sup>th</sup> ed. New York : John Wiley & Sons, 2001.
- Probstein, R.F. and Hicks, R.E. Synthetic Fuels. Singapore : McGraw-Hill Book, 1982.
- Saha, B.C., Wodward, J. Fuel and Chemicals from Biomass. Acs. Symposium series 666. (1997) : 172 – 208
- Speight, J.G., The Chemistry and Technology of Coal. 2<sup>nd</sup> ed., Revised and Expanded, New York : Mercel Dekker, 1994.
- Speight, J.G., The Chemistry and Technology of Petroleum. 3<sup>rd</sup> ed., Revised and Expanded, New York : Mercel Dekker, 1998.
- Zhang, L., Yang, J., Zhu, J., Liu, Z., Li, B., Hu, T. and Dong, B. Properties and liquefaction activities of ferrous sulfate based catalyst impregnated on two Chinese bituminous coals. Fuel 81(2002) : 951-958.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ภาคผนวก ก

## การคำนวณและข้อมูลการทดลอง

## การคำนวณ

## 1. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนรวม

$$\begin{aligned} & \text{ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว หรือร้อยละการเปลี่ยนรวม (daf)} \\ & = 100 [ (W1_{\text{daf}} - W_R) / W1_{\text{daf}} ] \end{aligned}$$

## 2. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน (daf)} = 100 [ (W2_{\text{daf}} - W_R) / W2_{\text{daf}} ]$$

## 3. การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลว

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

## 4. การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง

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

## 5. การคำนวณร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์

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

โดย

$$W1_{\text{daf}} = \text{น้ำหนักรวมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้วที่ปราศจากความชื้นและเถ้า}$$

$$W2_{\text{daf}} = \text{น้ำหนักถ่านหินที่ปราศจากความชื้นและเถ้า}$$

$$W_R = \text{น้ำหนักกากที่ปราศจากความชื้นและเถ้าหลังจากชะล้างด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน}$$

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

### ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะของการทดลอง

อัตราส่วนของถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว 5:5

ความดัน 9 เมกะพาสคัล

อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส

การคำนวณ

น้ำหนักถ่านหิน (Dry basis) = 14.9890 กรัม

น้ำหนักถ่านหิน (Dry and ash free basis) = 11.2403 กรัม

น้ำหนักน้ำมันพีซีใช้แล้ว = 14.9942 กรัม

น้ำหนักผลได้ของเหลว = 10.78 กรัม

น้ำหนักกากของแข็ง (Dry basis) = 10.2280 กรัม

น้ำหนักกากของแข็ง (Dry and ash free basis) = 6.4793 กรัม

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนรวม} = \frac{100 \times [(11.2403 + 14.9942) - 6.4793]}{(11.2403 + 14.9942)} = 75.30$$

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน} = \frac{100 \times [11.2403 - 6.4793]}{11.2403} = 42.36$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว} = 100 \times [10.78 / (11.2403 + 14.9942)] = 41.09$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} = 100 \times [6.4793 / (11.2403 + 14.9942)] = 24.70$$

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊ส} = 100 - 41.09 - 24.70 = 34.21$$

สถาบันวิจัยปิโตรเคมี  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ก1 ข้อมูลการทดลอง สำหรับการทดลองแบบแฟกทอเรียลตัวแปร 2 ระดับ โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

ลำดับ การ ทดลอง	ตัวแปร			ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ชุดการทดลองที่ 1					ชุดการทดลองที่ 2				
	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	อัตราส่วน		T.con <sup>(1)</sup>	C.con <sup>(2)</sup>	L.y <sup>(3)</sup>	G.y <sup>(4)</sup>	S.y <sup>(5)</sup>	T.con	C.con	L.y	G.y	S.y
					1	5	370	5 : 5	-	72.41	35.66	35.05	37.36	27.59
2	5	370	7 : 3	-	63.89	43.24	26.11	37.78	36.11	65.14	45.22	28.1	37.04	34.86
3	9	370	5 : 5	-	75.30	42.36	41.09	34.21	24.70	74.73	41.05	41.73	33.00	25.27
4	9	370	7 : 3	-	73.34	58.14	39.89	33.45	26.66	72.49	56.76	37.39	35.10	27.51
5	5	450	5 : 5	-	71.33	33.18	15.53	55.80	28.67	72.26	35.27	15.92	56.34	27.74
6	5	450	7 : 3	-	63.16	42.13	10.61	52.55	36.84	64.37	44.08	11.3	53.07	35.63
7	9	450	5 : 5	-	78.39	49.60	29.92	48.47	21.61	78.16	49.02	24.87	53.29	21.84
8	9	450	7 : 3	-	76.21	62.61	22.16	54.05	23.79	75.11	60.89	25.42	49.69	24.89

(1) T.con = Total conversion, (2) C.con = Coal conversion

(3) L.y = Liquid yield, (4) G.y = Gas yield

(5) S.y = Solid yield

ตาราง ก2 ข้อมูลการทดลอง สำหรับการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ลำดับ การ ทดลอง	ตัวแปร			ตัวเร่งปฏิกิริยา	ชุดการทดลองที่ 1					ชุดการทดลองที่ 2				
	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	อัตรา ส่วน		T.con	C.con	L.y	G.y	S.y	T.con	C.con	L.y	G.y	S.y
1	9	370	5 : 5	Fe 1.67%wt. of coal	75.87	43.7	40.59	35.28	24.13					
2	9	370	5 : 5	Mo 1.67%wt. of coal	75.31	42.33	34.44	40.87	24.69					
3	9	370	5 : 5	HZSM-5 1%wt. of coal	75.76	43.41	35.02	40.74	24.24					
4	9	370	10 : 0	Fe 0.8%wt. of coal	66.18	66.18	31.23	34.94	33.83					
5	9	370	10 : 0	Fe 1.67%wt. of coal	66.47	66.47	35.69	30.78	33.53					
6	9	370	10 : 0	Fe 2.5%wt. of coal	89.01	89.01	45.47	43.54	10.99					
7	9	370	5 : 5	Fe 0.8%wt. of coal	75.35	42.47	40.24	35.11	24.65					
8	9	370	5 : 5	Fe 2.5%wt. of coal	83.74	62.06	51.91	31.84	16.26	84.55	63.93	52.17	32.37	15.46
9	9	370	3 : 7	Fe 2.5%wt. of coal	95.58	81.84	85.15	10.43	4.42					
10	9	370	7 : 3	Fe 2.5%wt. of coal	84.14	75.07	47.85	36.29	15.86					
11	9	370	3 : 7	Fe 1.67%wt. of coal + HZSM-5	90.44	60.77	74.59	15.85	9.56					
				1%wt. of V.oil <sup>(1)</sup>										
12	9	370	3 : 7	Fe 2.5%wt. of coal + HZSM-5	95.56	81.76	83.61	11.95	4.44					
				1%wt. of V.oill										

(1) V.oil = Used vegetable oil

## 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 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง (จนกระทั่งน้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินคงที่) ทิ้งให้เย็นในเดซิกเคเตอร์
4. ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างถ่านหินที่อบแล้วพร้อมฝาปิด บันทึกผล

###### การคำนวณ

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

เมื่อ  $M$  = ร้อยละของปริมาณความชื้น

$W_1$  = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

$W_2$  = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

$W$  = น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

## 1.2 ปริมาณเถ้าในตัวอย่างถ่านหิน (Standard Test Method for Ash in the Analysis

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

### หลักการ

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

### เครื่องมือ

1. เตาเผา
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝา
3. เดซิกเคเตอร์

### วิธีการทดลอง

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

### การคำนวณ

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

เมื่อ

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

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

#### หลักการ

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร ให้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อ (Tubular Furnace) ปริมาณสารระเหยคำนวณได้จากน้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินที่หายไป

#### เครื่องมือ

1. เตาเผาแบบท่อ
2. ครุชีเบลทำจากนิเกิลพร้อมฝา
3. เดสติกเคเตอร์

#### วิธีการทดลอง

1. เเผาครุชีเบลพร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
2. นำออกจากเตาเผา ที่ตั้งให้เย็นในเดสติกเคเตอร์ จนถึงอุณหภูมิห้อง ซึ่งน้ำหนักของครุชีเบลพร้อมฝา บันทึกผล
3. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยนิเกิลที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาให้สนิทบันทึกน้ำหนักตัวอย่าง
4. นำถ้วยนิเกิลพร้อมตัวอย่างถ่านหินเผาในเตาเผาแบบท่อ ให้ความร้อนแก่ถ่านหินที่บริเวณด้านบนของเตาเผาแบบท่อนาน 3 นาที และบริเวณกลางเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส อีก 7 นาที ตามลำดับ
5. นำถ้วยนิเกิลออกจากเตาเผา ที่ตั้งให้เย็นในเดสติกเคเตอร์ ซึ่งน้ำหนักของถ้วยนิเกิลพร้อมฝาและถ่านหินที่เหลือ 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. สารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.0709 N (3.76 กรัมต่อลิตร) สารละลายนี้ปริมาตร 1 มิลลิลิตรมีค่าเท่ากับ 1 แคลอรี
6. น้ำล้างบอมบ์ ละลายสารละลายเมทิลออเรนจ์อิ่มตัว 1 มิลลิลิตรในน้ำกลั่น 1 ลิตร

### การวิเคราะห์

การหาค่าความจุความร้อนมาตรฐานของบอมบ์แคลอริมิเตอร์

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



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

#### การคำนวณ

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

เมื่อ

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

ทำการทดลองเหมือนที่กล่าวมาทุกประการตั้งแต่ข้อ 1-12 โดยเปลี่ยนจากกรดเบนโซอิก เป็นถ่านหิน แล้วคำนวณค่าความร้อนได้จากสมการต่อไปนี้

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

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

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

#### หลักการ

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

#### 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) โดยผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 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 ห่อกระดาษหลวม 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

## การวิเคราะห์สมบัติน้ำมันพีซีใช้แล้ว

## การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของน้ำมันพีซีใช้แล้ว

## 1. การหาค่า °API ด้วยอ่างน้ำ (ASTM D1298)

1. ใส่น้ำในอ่างน้ำปริมาณครึ่งหนึ่ง
2. ใส่น้ำแข็งและกวนน้ำกับน้ำแข็งให้เข้ากันด้วยเครื่องกวน
3. เติมน้ำให้ได้ระดับที่สูงกว่าระดับของน้ำมันในระบบอกตวง
4. วัดอุณหภูมิภายในระบบอกตวงและภายในอ่างน้ำ ให้มีอุณหภูมิเท่ากันตามที่กำหนด
5. ใช้นิ้วมือคืบ hydrometer แล้วหย่อนลงในระบบอกตวงอย่างรวดเร็วโดยค่อย ๆ หย่อน จากนั้นอ่านค่าของ hydrometer ตรงส่วนที่สัมผัสกับส่วนโค้งของน้ำมันกับขีดของสเกล ให้รายงานเป็นค่า °API
6. ทดลองอย่างน้อย 2 ครั้ง ค่าที่ได้ต่างกันไม่เกิน 0.2 °API

## 7. การคำนวณ

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{Spgr \frac{60^{\circ}}{60^{\circ}}} - 131.5$$

## 2. การหาค่าความหนืด (Kinematic Viscosity and Viscosity Index) (ASTM D227)

1. ตรวจสอบระดับ parafin ในอ่างควบคุม
2. ปรับอุณหภูมิของอ่างควบคุม (40 หรือ 100 °C)
3. รอกจนกระทั่งอุณหภูมิของ parafin ในอ่างควบคุมตรงตามที่กำหนดไว้
4. ใส่วัตถุอย่างของเหลวลงใน Viscometer แล้วแช่ทิ้งไว้ประมาณ 25-30 นาที
5. จับเวลาที่ของเหลวเคลื่อนที่ผ่านกระเปาะ บันทึกเป็นวินาที
6. การคำนวณ

$$V = k(t - U) \quad \text{โดยที่} \quad K = \text{Viscosity index}$$

$$U = \text{Correction factor}$$

$$t = \text{Time (s)}$$

$$V = \text{Kinematic viscosity (mm}^2/\text{s)}$$

### 3. การหาปริมาณกากคาร์บอน (Carbon residue) (ASTM D189-01)

1. เขย่าตัวอย่างน้ำมันให้เข้ากัน ให้ความร้อนกับน้ำมันจนมีอุณหภูมิ  $50 \pm 10$  °C เป็นเวลาครึ่งชั่วโมง เพื่อลดความหนืดของน้ำมัน หลังจากนั้นนำไปกรองผ่านกระดาษเบอร์ 100
2. ชั่งน้ำหนักน้ำมัน (ปราศจากความชื้นและสารแขวนลอย) 10 กรัม  $\pm$  5 มิลลิกรัม ใส่ลงในถ้วยทดสอบ (porcelain crucible) ที่มีลูกแก้ว 2 ลูก
3. ให้ความร้อนกับน้ำมัน  $10 \pm 1.5$  นาที (ไม่ควรมีควัน)
4. เมื่อควันปรากฏเหนือปล่องไฟให้นำ burner มาจ่อด้านข้างปล่องไฟเพื่อให้ไอของน้ำมันเกิดการเผาไหม้ช่วงเวลาที่ใช้ในการเผาไหม้ไอของน้ำมันคือ  $13 \pm 1$  นาที
5. เวลารวมที่ใช้ในการเผาไหม้น้ำมันคือ  $30 \pm 2$  นาที หลังจากนั้นหยุดการเผาไหม้โดยปล่อยให้ทิ้งไว้ 15 นาที นำไปใส่ในเดซิเคเตอร์ และทำการชั่งน้ำหนัก คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของกากคาร์บอน

### 4. การหาปริมาณเถ้า (Ash) (ASTM D482-95)

1. นำถ้วยทดสอบไปให้ความร้อนใน muffle furnace ที่อุณหภูมิ 700 - 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้นนำไปใส่ในเดซิเคเตอร์ ประมาณ 10 - 30 นาที ชั่งน้ำหนักให้ละเอียดถึง 0.1 มิลลิกรัม
2. ใช้ตัวอย่างน้ำมันประมาณ 9 - 100 กรัม โดยขึ้นกับค่า Expected ash, mass %
3. นำถ้วยทดสอบที่มีตัวอย่างน้ำมันไปให้ความร้อนด้วย burner เพื่อให้เกิดควันหนาแน่นจนสามารถติดไฟได้อย่างสม่ำเสมอ จนกระทั่งเปลวไฟดับ
4. หลังจากนั้นนำไปใส่ใน muffle furnace ที่อุณหภูมิ 700 - 800 องศาเซลเซียส จนกระทั่งสารที่สามารถเผาไหม้ได้หายไปหมด (ประมาณ 1 ชั่วโมง) ทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้องในเดซิเคเตอร์ หลังจากนั้นชั่งน้ำหนักของเถ้าที่เหลือให้ละเอียดถึง 0.1 มิลลิกรัม คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของเถ้า

### 5. การทดสอบจุดไหลเท (Pour point) (ASTM D97)

1. เตรียมตัวอย่างน้ำมันให้มีอุณหภูมิสูงกว่าจุดเกิดหมอก (cloud point) อย่างน้อย 15 องศาเซลเซียส
2. เทน้ำมันลงใน cylindrical glass เท่ากับระดับที่กำหนดไว้

3. ปิด cylindrical glass ด้วยจุกไม้ก๊อกที่เสียบเทอร์โมมิเตอร์ โดยให้เทอร์โมมิเตอร์อยู่แน่นพอประมาณและมีแกนร่วมกับ cylindrical glass
4. เติมน้ำแข็ง และหรือ สารเคมีที่เหมาะสมลงในอ่างทำความเย็น (cooling bath)
5. นำ cylindrical glass ที่ปิดแล้วใส่ลงในอ่างทำความเย็น
6. บันทึกอุณหภูมิจุดเกิดหมอก อุณหภูมิที่เกิดผลึกที่ผิว และอุณหภูมิสุดท้ายที่ไหลได้ (จุดไหลเท)

#### 6. การทดสอบจุดวาบไฟ (Flash point) (ASTM D90-92)

1. เทตัวอย่างลงในถ้วยทดสอบจนถึงขีดที่กำหนด
2. จุดเปลวไฟทดสอบ และปรับเปลวไฟให้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.2 – 4.8 มิลลิเมตร
3. เพิ่มอุณหภูมิของตัวอย่างให้สูงขึ้นด้วยอัตรา 14 – 17 องศาเซลเซียสต่อนาที เมื่ออุณหภูมิของตัวอย่างใกล้ถึงจุดวาบไฟ ให้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 5 – 6 องศาเซลเซียสต่อนาที
4. เมื่ออุณหภูมิของตัวอย่างใกล้ถึงจุดวาบไฟ เคลื่อนเปลวไฟทดสอบผ่านถ้วยทดสอบ ทุกครั้งที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น 2 องศาเซลเซียส โดยให้เปลวไฟผ่านจุดศูนย์กลางของถ้วย ประมาณ 1 วินาที
5. เมื่อเกิดไฟวาบขึ้นที่จุดใดจุดหนึ่งบนผิวน้ำของตัวอย่าง อ่านอุณหภูมิจากเทอร์โมมิเตอร์แล้วบันทึกเป็นจุดวาบไฟ
6. ถ้าต้องการหาจุดติดไฟ (fire point) ให้ความร้อนตัวอย่างต่อไป โดยให้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 5 – 6 องศาเซลเซียสต่อนาที เคลื่อนเปลวไฟทดสอบผ่านถ้วยทดสอบ ทุกครั้งที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น 2 องศาเซลเซียส จนกระทั่งตัวอย่างติดไฟและเกิดการลุกไหม้อยู่เป็นเวลาอย่างน้อย 5 วินาที อุณหภูมิที่จุดนี้คือ จุดติดไฟ

สถาบันวิจัยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ง

### การคำนวณการวิเคราะห์ทางสถิติ

#### 1. การทดลองแบบแฟคทอเรียล (Montgomery, 2001)

##### 1.1 สัญลักษณ์ของแฟคทอเรียล

- i) อักษรภาษาอังกฤษตัวใหญ่ (A, B, C) แทนตัวแปรหรือปัจจัยที่ต้องการศึกษา เช่น อุณหภูมิ และความดัน เป็นต้น
- ii) อักษรภาษาอังกฤษตัวใหญ่ที่เขียนรวมกัน (Combination) เช่น AB, AC, BC, ABC หมายถึงปฏิกริยาสัมพันธ์ (Interaction)
- iii) อักษรภาษาอังกฤษตัวเล็กที่เขียนรวมกัน เช่น ab, ac, bc, abc หมายถึงการทดลองที่เกิดจากการรวมกันของอิทธิพลปัจจัยต่าง ๆ เรียกว่า Treatment Combination

ตัวแปรหรือปัจจัยของการทดลองมีเพียง 2 ระดับ จะแทนแต่ละระดับของแต่ละปัจจัย เป็น  $-1$  และ  $+1$  โดย  $-1$  แทนระดับต่ำ และ  $+1$  แทนระดับสูง ตามลำดับ ดังตาราง 3.1

สัญลักษณ์แทนการทดลองที่เกิดจากการรวมกันของอิทธิพลปัจจัยต่าง ๆ มีความหมายคือ การทดลองที่ปรากฏสัญลักษณ์ของปัจจัยใดแสดงว่าทำการทดลองที่ระดับ  $+1$  ของปัจจัยนั้น และปัจจัยที่ไม่ปรากฏสัญลักษณ์ทำที่ระดับ  $-1$  เช่น

(-1) แสดงว่าทำการทดลองที่ระดับ  $-1$  ทุกปัจจัย

a ทำการทดลองที่ระดับอุณหภูมิ  $+1$  และปัจจัยอื่น ๆ ทำที่ระดับ  $-1$  ดังนั้นภาวะของการทดลองคือ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 1 ต่อ 9

abc ทำการทดลองที่ระดับ  $+1$  ทุกปัจจัย เป็นต้น

##### 1.2 ความหมายของค่าที่สำคัญ

- i) อิทธิพลหลัก (Main Effect) หมายถึง อิทธิพลของปัจจัยที่ศึกษา
- ii) ปฏิกริยาสัมพันธ์ (Interaction) หมายถึง การแสดงออกของระดับต่าง ๆ ในปัจจัยหนึ่งไม่เท่ากันเมื่อเปรียบเทียบกับจากระดับหนึ่งไปอีกระดับหนึ่งของอีกปัจจัย
- iii) อิทธิพลแฟคทอเรียล (Factorial Effects) หมายถึง อิทธิพลต่าง ๆ ทั้งอิทธิพลหลักและปฏิกริยาสัมพันธ์ทั้งหมดในการทดลองซึ่งจะมีเท่ากับ จำนวนการรวมตัว  $- 1$  หรือเท่ากับองศาความเป็นอิสระ (Degree of Freedom) ของสิ่งทดลอง

## 2. การคำนวณ

การคำนวณการวิเคราะห์ความแปรปรวนจะใช้ข้อมูลของร้อยละผลได้ของเหลว รูปแบบของ Treatment Combinations อิทธิพลแพททอเรียล และค่าสัมประสิทธิ์ที่ใช้ในการคำนวณ แสดงในตาราง ง1

เครื่องหมาย + และ - คือ +1 และ -1 ซึ่งเป็นค่าสัมประสิทธิ์ของการเปรียบเทียบ หรือ อิทธิพลแพททอเรียลต่าง ๆ นั้นเอง ดังนั้นอิทธิพลแพททอเรียล A คือ การเปรียบเทียบระหว่างระดับ -1 และ +1 ของปัจจัย A

ตาราง ง1 ค่าสัมประสิทธิ์ของอิทธิพลต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวณการวิเคราะห์ความแปรปรวน

Treatment Combinations	Factorial Effects						
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
(1)	-1	-1	-1	1	1	1	-1
a	1	-1	-1	-1	-1	1	1
b	-1	1	-1	-1	1	-1	1
ab	1	1	-1	1	-1	-1	-1
c	-1	-1	1	1	-1	-1	1
ac	1	-1	1	-1	1	-1	-1
bc	-1	1	1	-1	-1	1	-1
abc	1	1	1	1	1	1	1

วิธีการหาค่าสัมประสิทธิ์ คือ

อิทธิพลแพททอเรียล A : ให้ค่า + แก่ Treatment Combinations ที่มีสัญลักษณ์ a นอกนั้นให้ค่า -

อิทธิพลแพททอเรียล B : ให้ค่า + แก่ Treatment Combinations ที่มีสัญลักษณ์ b นอกนั้นให้ค่า -

อิทธิพลปฏิริยาสัมพันธ์ AB : ให้คูณสัมประสิทธิ์ของ A กับ B เข้าด้วยกันได้เป็นสัมประสิทธิ์ของ AB



การวิเคราะห์ความแปรปรวนของการทดลองที่มี 3 ตัวแปร คือ A, B และ C ซึ่งมีจำนวนระดับเป็น a, b และ c ตามลำดับ แสดงในตารางที่ ๒

ตาราง ๒ การวิเคราะห์ความแปรปรวนของ 3 ตัวแปร

SOV	SS	DF	MS	$F_0$
A	$SS_A$	a-1	$MS_A = SS_A/DF_A$	$MS_A/MS_E$
B	$SS_B$	b-1	$MS_B = SS_B/DF_B$	$MS_B/MS_E$
AB	$SS_{AB}$	(a-1)(b-1)	$MS_{AB} = SS_{AB}/DF_{AB}$	$MS_{AB}/M_{SE}$
C	$SS_C$	c-1	$MS_C = SS_C/DF_C$	$MS_C/M_{SE}$
AC	$SS_{AC}$	(a-1)(c-1)	$MS_{AC} = SS_{AC}/DF_{AC}$	$MS_{AC}/M_{SE}$
BC	$SS_{BC}$	(b-1)(c-1)	$MS_{BC} = SS_{BC}/DF_{BC}$	$MS_{BC}/M_{SE}$
ABC	$SS_{ABC}$	(a-1)(b-1)(c-1)	$MS_{ABC} = SS_{ABC}/DF_{ABC}$	$MS_{ABC}/M_{SE}$
Error	$SS_E$	abc(n-1)	$MS_E = SS_E/DF_E$	
Total	$SS_T$	abcn-1		

SOV = Source of Variation

SS = Sums of Squares

DF = Degree of Freedom

MS = Mean of Square

เมื่อ

$$SS_A = (\text{Contrast}_A)^2/n2^k$$

$$SS_B = (\text{Contrast}_B)^2/n2^k$$

$$SS_{AB} = (\text{Contrast}_{AB})^2/n2^k$$

$$SS_C = (\text{Contrast}_C)^2/n2^k$$

$$SS_{AC} = (\text{Contrast}_{AC})^2/n2^k$$

$$SS_{BC} = (\text{Contrast}_{BC})^2/n2^k$$

$$SS_{ABC} = (\text{Contrast}_{ABC})^2/n2^k$$

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - y^2 \dots / n ; n = \text{จำนวนค่าสังเกตทั้งหมด}$$

$$SS_E = SS_T - SS_A - SS_B - SS_{AB} - SS_C - SS_{AC} - SS_{BC} - SS_{ABC}$$

ตารางที่ ง3 ข้อมูลการทดลองร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรปรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีช  
ใช้แล้ว

Treatment Combinations	ร้อยละผลได้ของเหลว (daf)		ผลรวมร้อยละ ละผลได้ ของเหลว (daf)
	ชุดการ ทดลอง 1	ชุดการ ทดลอง 2	
(1)	35.05	35.02	70.07
a	41.09	41.73	82.82
b	15.53	15.92	31.45
ab	29.92	24.87	54.79
c	26.11	28.10	54.21
ac	39.89	37.39	77.28
bc	10.61	11.30	21.91
abc	22.16	25.42	47.58

ตารางที่ ง3 เป็นข้อมูลการทดลองของร้อยละผลได้ของเหลวซึ่งจะนำมาหาค่า contrast การหา contrast ดังตารางที่ ง4 เพื่อดูอิทธิพลของปัจจัยใด ๆ หาได้โดยคุณเครื่องหมายบวกหรือลบในสมมติของปัจจัยนั้น ๆ กับผลการทดลองที่ได้ในแต่ละ Treatment combinations แล้วนำมาบวกกันทั้งหมด ตารางที่ ง5 ได้นำผลจากการหาค่า contrast มาหาค่า Effect Estimate และ Sum of Squares ในการทดลองที่มีหลายตัวแปรสามารถสร้างตารางการวิเคราะห์ความแปรปรวนได้ซึ่งเป็นตัวอย่างการคำนวณโดยใช้ข้อมูลร้อยละผลได้ของเหลวดังแสดงในตารางที่ ง6 และการตรวจสอบการวินิจฉัยของร้อยละผลได้ของเหลวได้แสดงในตารางที่ ง7

ตารางที่ ๔ การคำนวณหา Contrast ของการแปรรูปร่วมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว

<i>Treatment Combinations</i>	<i>Factorial Effects</i>						
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
(1)	-70.07	-70.07	-70.07	+70.07	+70.07	+70.07	-70.07
a	+82.82	-82.82	-82.82	-82.82	-82.82	+82.82	+82.82
b	-31.45	+31.45	-31.45	-31.45	+31.45	-31.45	+31.45
ab	+54.79	+54.79	-54.79	+54.79	-54.79	-54.79	-54.79
c	-54.21	-54.21	+54.21	+54.21	-54.21	-54.21	+54.21
ac	+77.28	-77.28	+77.28	-77.28	+77.28	-77.28	-77.28
bc	-21.91	+21.91	+21.91	-21.91	-21.91	+21.91	-21.91
abc	+47.58	+47.58	+47.58	+47.58	+47.58	+47.58	+47.58
<i>Contrast</i>	84.83	-128.66	13.19	-38.16	12.66	4.64	-7.99

ตารางที่ ๕ การวิเคราะห์ Factor Effect Estimate และ SS ของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับน้ำมันพีซีใช้แล้ว

<i>Factor</i>	<i>Effect Estimate</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Percent Contribution</i>
B	-16.08	1034.58	7.14
C	-4.77	91.00	21.43
ABC	-1.00	3.99	35.71
BC	0.58	1.35	50.00
AC	1.58	10.02	64.29
AB	1.65	10.87	78.57
A	10.60	449.80	92.86

ตารางที่ 6 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปรวมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว

Source of Variation	Degree of Freedom	Sum of Square	Mean Square	$F_0$	$F_{0.05,1,8}$
A	1	449.80	449.80	151.96	5.32
B	1	1034.58	1034.58	349.53	5.32
AB	1	10.87	10.87	3.67	5.32
C	1	91.00	91.00	30.75	5.32
AC	1	10.02	10.02	3.39	5.32
BC	1	1.35	1.35	0.46	5.32
ABC	1	3.99	3.99	1.35	5.32
Error	8	23.68	2.96		
Total	15	1625.29			

แสดงว่า ความดัน (A) อุณหภูมิ (B) และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินต่อน้ำมันพีซีใช้แล้ว (C) มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ สำหรับ Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้ของเหลวสำหรับการแปรรูปรวมของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว แสดงดังรูปที่ 4.1

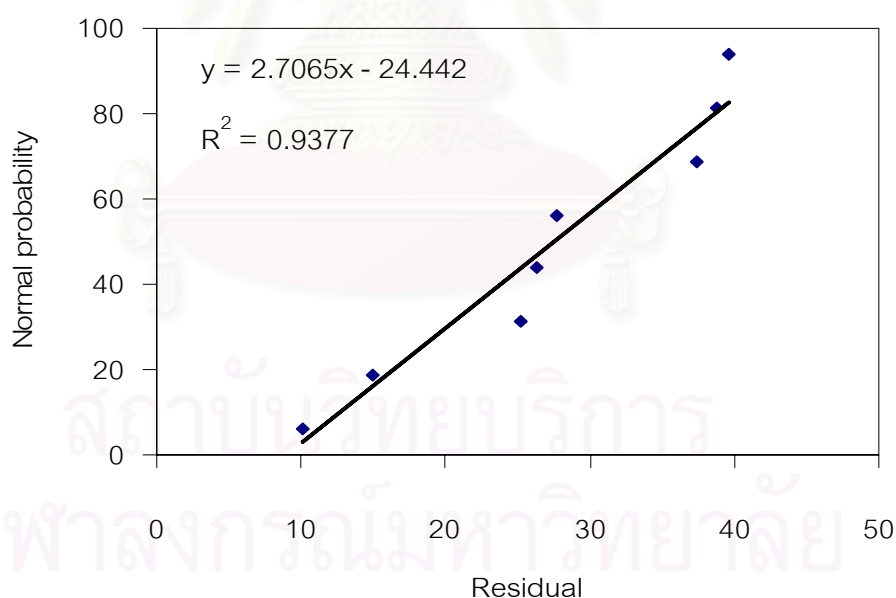
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ๗7 การตรวจสอบการวินิจฉัยของร้อยละของเหลวจากการแปรปรู่มของถ่านหินและน้ำมันพีซีใช้แล้ว

Treatment	y	$\hat{y}$	$e = y - \hat{y}$
(1)	70.07	32.63	37.44
a	82.82	43.24	39.58
b	31.45	16.55	14.90
ab	54.79	27.16	27.63
c	54.21	27.86	26.35
ac	77.28	38.47	38.82
bc	21.91	11.78	10.13
abc	47.58	22.39	25.19

เมื่อ Regression Model ที่ใช้หาค่า Estimate ของร้อยละผลได้ของเหลว คือ

$$\hat{y} = 27.51 + 5.30x_A - 8.04x_B - 2.38x_C$$



รูป ๗1 แสดง Normal probability vs Residual ของการออกแบบการทดลอง

จากรูป ๗1 แสดงให้เห็นว่ากราฟที่ได้มีลักษณะเป็นแนวเส้นตรง โดยมี  $R^2 = 0.9377$  ดังนั้นกล่าวได้ว่า การออกแบบการทดลองที่ตั้งสมมุติฐานว่าการกระจายของ random error เป็นแบบ normal probability จึงสมเหตุผล

## ภาคผนวก จ

## การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สโดยแก๊สโครมาโทกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ คือ Agilent 3000A Micro GC ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบ TCD และคอลัมน์แบบ packed column จำนวน 3 คอลัมน์คือ Molecular sieve Plot-Q และ OV-1 โดยข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แสดงดังตาราง จ1

ตาราง จ1 ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

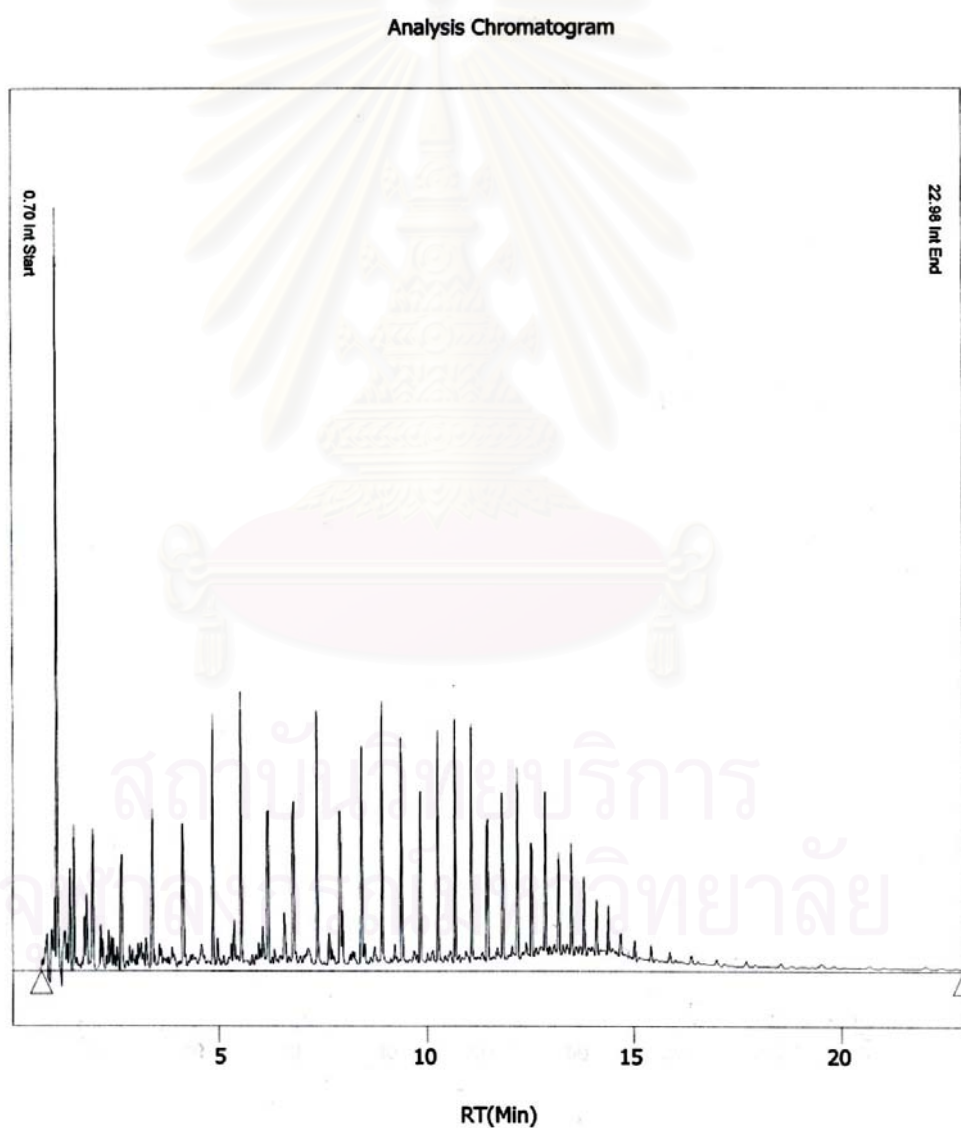
3000 Micro GC	Molecular sieve	Plot Q	OV-1
Injector Type	Backflush	Timed	Timed
Carrier Gas	Argon	Helium	Helium
Detector Type	TCD	TCD	TCD
Inlet Type	Heated	Heated	Heated
Sample Inlet Temperature (°C)	45	45	45
Injector Temperature (°C)	100	55	85
Column Temperature (°C)	110	60	90
Sampling Time (s)	10	10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

## ภาคผนวก จ

## การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

## 1. ตัวอย่างโครมาโทแกรมแสดงผลการแยกผลิตภัณฑ์ของเหลว

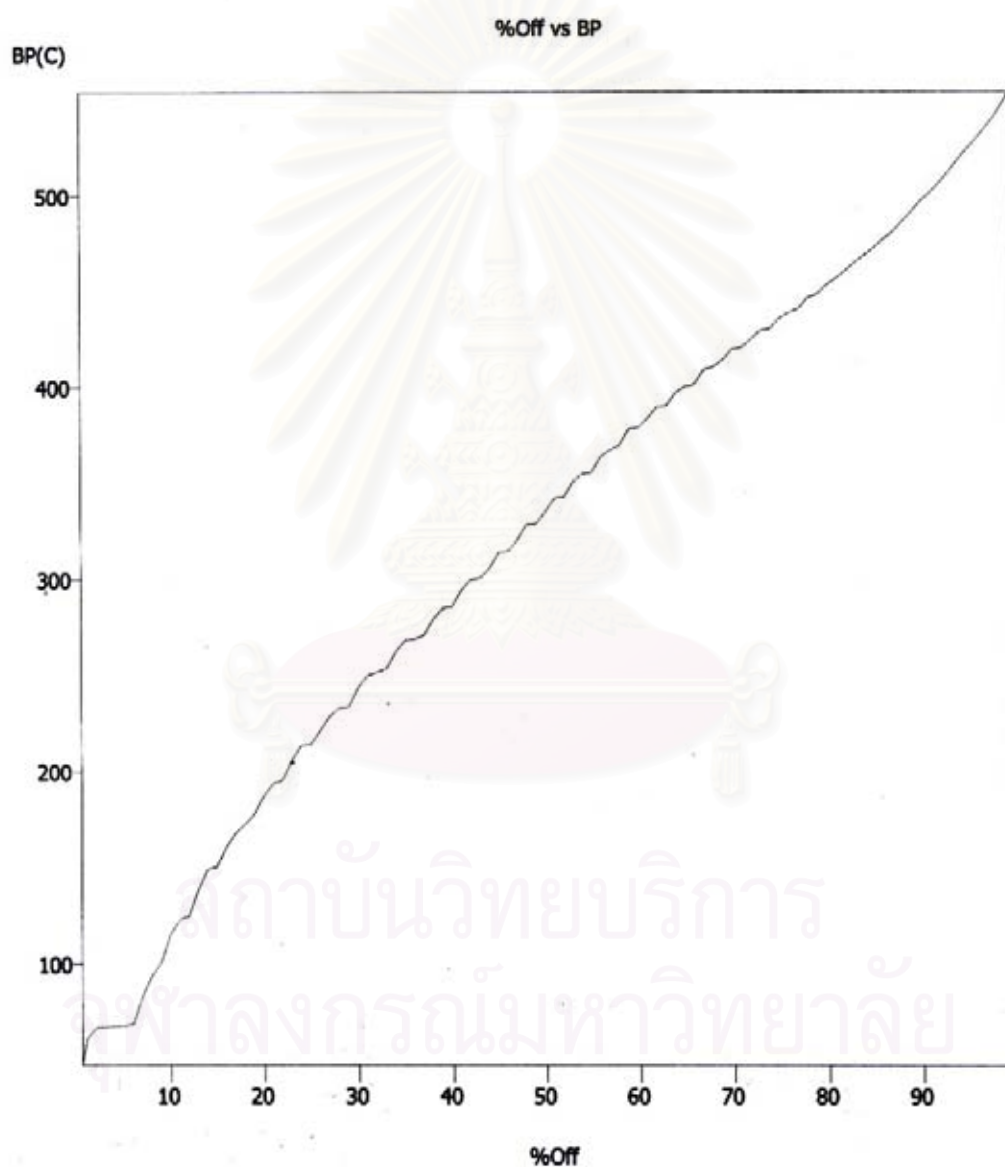
ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะถูกนำมาละลายด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ในอัตราส่วน 1 ต่อ 100 โดยปริมาตร วิเคราะห์หองค์ประกอบโดยใช้ Simulated Distillation Gas Chromatograph ตามมาตรฐาน ASTM D 2887 จะได้โครมาโทแกรมดังแสดงในรูปที่ จ1



รูปที่ จ1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมการวิเคราะห์น้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatograph

## 2. ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือด

โครมาโทแกรมที่ได้จากการแยกสารด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี จะนำไปเปลี่ยนเป็นกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดด้วยโปรแกรม Simulated Distillation โดยจะทำการเทียบกับกราฟโครมาโทแกรมของสารผสมมาตรฐานตาม ASTM D2887 และโครมาโทแกรมเมื่อไม่มีการฉีดสารใดๆ (Blank) ดังแสดงในรูปที่ ๑2 จากนั้นจึงทำการแบ่งสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามช่วงจุดเดือด ตามที่ได้อธิบายในบทที่ 3



รูปที่ ๑2 ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดของน้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatograph



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายบำรุงสุข เขียมพันธ์ เกิดวันที่ 26 สิงหาคม 2521 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2542 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2544



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย