

การแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว



นายเอกสิทธิ์ แยมศรี

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

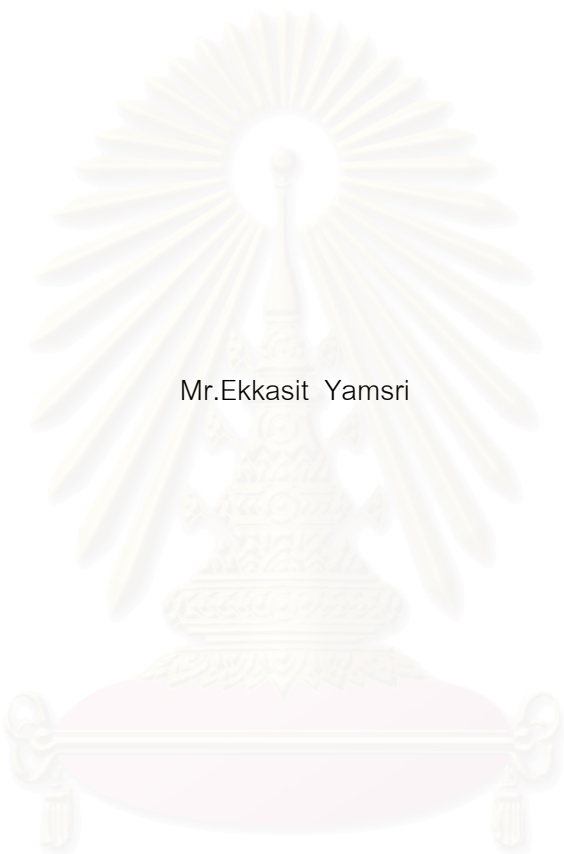
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-3639-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CO-LIQUEFACTION OF COAL AND USED GREASE



Mr.Ekkasit Yamsri

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN 974-17-3639-8

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว
โดย	นายเอกสิทธิ์ แยมศรี
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.วันชัย โพธิ์พิจิตร)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เลอสรวง เมฆสุด)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.แก้ววดี พุกษาทร)

เอกสิทธิ์ แยมศรี : การแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว  
(CO-LIQUEFACTION OF COAL AND USED GREASE) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สมเกียรติ  
งามประเสริฐสุทธิ, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, 97 หน้า. ISBN 974-  
17-3639-8.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินบ้านปูและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 370-450 องศาเซลเซียส ความดัน 5-9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 1 ต่อ 9 ถึง 6 ต่อ 4 และเวลา 30 นาที โดยใช้การทดลองแบบแฟกทอเรียลสองระดับที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลว ตัวแปรที่ได้ศึกษาคือ อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว พบว่าอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วและอุณหภูมิเป็นตัวแปรกระบวนการที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลว อย่างมีนัยสำคัญ จากการศึกษาผลอุณหภูมิยังพบอีกว่าทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด โดยภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 ได้ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วและร้อยละผลได้ของเหลวเท่ากับ 63 และ 27 ตามลำดับ จากการศึกษาผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ โมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล ไอร์ออน(III)ซัลไฟด์ และซิงค์คลอไรด์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น ในขณะที่การแปรรูปร่วมด้วยโทลูอิน-เตตราลิน (70:30 ปริมาตรโดยปริมาตร) ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียสให้ร้อยละผลได้ของเหลวมากที่สุดเท่ากับ 55 และร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้วเท่ากับ 64

## สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

# # 4472513023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: CO-LIQUEFACTION / COAL / USED GREASE

EKKASIT YAMSRI : CO-LIQUEFACTION OF COAL AND USED GREASE.THESIS

ADVISOR : ASSOC.PROF.SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Dr. de l' INPT, THESIS

CO-ADVISOR : PROF.PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D. 97 pp. ISBN 974-17-3639-8.

Co-liquefaction of Banpoo coal and used grease has been studied in a batch reactor at a temperature range of 370-450°C, 5-9 MPa of initial hydrogen pressure, 1:9-6:4 of coal:grease ratio and reaction time of 30 min. The two level factorial experimental design was performed to investigate the effects of process variables of liquid yield. The process variables are temperature, pressure and coal:grease ratio. It was found that liquid yield was significantly affected by coal:grease ratio and temperature. From a study of temperature effect, the change of liquid distribution was also found. At the optimum condition of 370°C, 5 MPa and coal:grease ratio 6:4, conversion and liquid yield reached 63 and 27%, respectively. By adding  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  and  $\text{ZnCl}_2$  catalysts, no effect of catalysts on the change of liquid yield was found. The maximum liquid yield reached 55% at 370°C of temperature and conversion was obtained 64% for co-liquefaction in supercritical toluene-tetralin (70:30 v/v).

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department	Chemical Technology	Student's signature.....
Field of study	Chemical Technology	Advisor's signature.....
Academic year	2003	Co-advisor's signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุสิติ และ ศ.ดร.ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ ที่กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำ และช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัย ด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี รวมถึงทุนบัณฑิตวิทยาลัย ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

ขอขอบคุณ บริษัท บ้านปู จำกัด (มหาชน) ที่กรุณาอนุเคราะห์ตัวอย่างถ่านหิน เพื่อใช้ในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและให้คำแนะนำต่าง ๆ ขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ช่วยเหลือและเป็นกำลังใจให้การทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

ขอขอบคุณบุคลากรศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำปรึกษาทางด้านเครื่องมือวิเคราะห์

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่บริษัท ซี.อี. คอมบิเนชั่น จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์จัดหาวิธีการวิเคราะห์ตัวอย่างจระบีใช้แล้ว รวมทั้งให้คำแนะนำทางด้านเทคนิคเครื่องมือการวิเคราะห์ต่าง ๆ

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

บทที่	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1    บทนำ.....	1
2    เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 ถ่านหิน.....	3
2.2 กระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน.....	10
2.3 จาระบี.....	14
2.4 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	16
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
3    เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	30
3.1 รูปแบบการศึกษา.....	30
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	30
3.3 สารตั้งต้นและสารเคมี.....	31
3.4 การดำเนินการวิจัย.....	31
3.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	34
4    ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	40
4.1 การวิเคราะห์สมบัติสารตั้งต้น.....	40
4.2 ผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว.....	42
4.3 การวิเคราะห์การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด...	50
4.4 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์.....	53
4.5 สมบัติของของแข็งส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับ จาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว.....	55

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4.6 การแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	57
4.7 การแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต.....	61
4.8 ผลการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของเหลวและคุณภาพของเหลว สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว.....	65
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	68
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	68
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	69
รายการอ้างอิง.....	70
ภาคผนวก.....	73
ภาคผนวก ก.....	74
ภาคผนวก ข.....	75
ภาคผนวก ค.....	84
ภาคผนวก ง.....	92
ภาคผนวก จ.....	94
ภาคผนวก ฉ.....	95
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	97

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1	มาเซอรอลของถ่านหินและกลุ่มมาเซอรอล..... 7
2.2	การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา..... 8
2.3	กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา..... 13
2.4	สมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว..... 18
2.5	การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของแก๊ส ของไหลภาวะเหนือวิกฤต และของเหลว..... 21
3.1	ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา..... 31
3.2	จำนวนการทดลองแบบแฟกทอเรียลสำหรับการทดลองภายใต้บรรยากาศของ แก๊สไฮโดรเจนโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลาย..... 32
4.1	ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้นแบบประมาณ..... 39
4.2	ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้นแบบแยกธาตุ..... 40
4.3	ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของจาระบีใช้แล้ว..... 40
4.4	ผลการวิเคราะห์ชนิดโลหะและปริมาณโลหะในจาระบีใช้แล้ว..... 41
4.5	ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของ เหลวแบบไม่รวมความชื้นและเถ้า สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและ จาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว..... 42
4.6	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลว..... 43
4.7	ผลของอุณหภูมิต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของ ของแข็งส่วนที่เหลือแบบไม่รวมความชื้น ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัลอัตรา ส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที..... 55
4.8	ผลของความดันต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของ ของแข็งส่วนที่เหลือแบบไม่รวมความชื้น ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที..... 55
4.9	ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อค่าความร้อนและ และร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของของแข็งส่วนที่เหลือแบบไม่รวม ความชื้น ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และ เวลา 30 นาที..... 56

## สารบัญ (ต่อ)

ญ

บทที่		หน้า
4.10	ผลของการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของของแข็งส่วนที่เหลือแบบไม่รวมความชื้น ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลา 40 นาที.....	64
4.11	ผลการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของเหลวในงานวิจัยนี้.....	65
ค1	ค่าสัมประสิทธิ์ของอิทธิพลต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวณการวิเคราะห์ความแปรปรวน.....	84
ค2	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของ 2 ตัวแปร.....	84
ค3	ข้อมูลการทดลองร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว.....	85
ค4	การคำนวณหา contrast ของการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว.....	86
ค5	การวิเคราะห์ Factor Effect Estimate และ SS ของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว.....	86
ค6	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว.....	87
ค7	การตรวจสอบการวินิจฉัยของร้อยละของเหลวจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว.....	87
ค8	การวิเคราะห์ความแปรปรวนเพื่อทดสอบความเป็นเส้นตรงของอิทธิพลของปัจจัยต่อร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว.....	89
ง1	ปริมาณพื้นที่และ retention time ที่ได้จากการวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี สำหรับแก๊ส มีเทน อีเทน โพรเพน และบิวเทน.....	90
ง2	ปริมาณพื้นที่และ Retention time ที่ได้จากการวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี สำหรับแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์.....	90
ง3	การวิเคราะห์ปริมาณสารตัวอย่างจากการเทียบกับสารมาตรฐาน.....	91

## สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้างของถ่านหิน.....	4
2.2	โมเลกุลสมมติของถ่านหิน.....	5
2.3	รูปแสดงส่วนประกอบต่าง ๆ ของถ่านหิน.....	7
2.4	แสดงการให้ไฮโดรเจนของ Tetrahydronaphthalene (Tetralin).....	11
2.5	เส้นทางการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน.....	11
2.6	กระบวนการสำหรับการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน.....	12
2.7	เฟสไดอะแกรมของของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	17
2.8	เส้นทางการเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต.....	18
2.9	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ ความหนาแน่น และความดันในรูปของ ตัวแปรรีดิวซ์.....	20
2.10	ผลของความดันที่มีต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและความหนาแน่นของ คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต.....	20
2.11	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและความ ดันต่าง ๆ .....	22
2.12	ความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤตและตัว ทำละลายที่นิยมใช้กันทั่วไปในรูปของ Hildebrand Solubility Parameter.....	24
3.1	เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4842.....	37
3.2	เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary Evaporator).....	37
3.3	เครื่องอัลตราโซนิก.....	38
3.4	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Hewlett Packard 5890 Series II.....	38
3.5	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น.....	39
4.1	Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้ของเหลวสำหรับการแปรรูป ร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว.....	44
4.2	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว และร้อยละ ผลได้ของเหลว ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที.....	46
4.3	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้ของเหลว ร้อยละผลได้ ของแข็ง ร้อยละผลได้แก๊สที่ ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่าง ถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที.....	46

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ฎ

รูปที่	หน้า	
4.4	ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้ของเหลวที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที.....	49
4.5	ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้ของเหลว ที่ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะ پاسคัล เวลา 30 นาที.....	49
4.6	ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ความดัน 9 เมกะ پاسคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที.....	51
4.7	ผลของความดันต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที.....	51
4.8	ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะ پاسคัล เวลา 30 นาที.....	52
4.9	ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อปริมาณสัดส่วน ผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะ پاسคัล เวลา 30 นาที.....	52
4.10	ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 9 เมกะ پاسคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที.....	54
4.11	ผลของความดันต่อการกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที.....	54
4.12	ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะ پاسคัล และเวลา 30 นาที.....	55

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ฐ

รูปที่	หน้า	
4.13	ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลา 30 นาที.....	59
4.14	ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลา 30 นาที.....	59
4.15	ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกระจายตัวของสัดส่วนแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลา 30 นาที.....	60
4.16ก	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวที่อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 ด้วยโทลูอินภาวะเหนือวิกฤต.....	62
4.16ข	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวที่อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 ด้วยโทลูอิน-เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต.....	62
4.17ก	ผลของอุณหภูมิต่อการแปรปรวมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้โทลูอินภาวะเหนือวิกฤต.....	63
4.17ข	ผลของอุณหภูมิต่อการแปรปรวมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้โทลูอิน-เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต.....	63
4.18	การเปรียบเทียบการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดระหว่างน้ำมันดิบและเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์จากกระบวนการแปรปรวมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว.....	67
จ1	โครมาโทแกรมการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี.....	94
ข1	ตัวอย่างโครมาโทแกรมการวิเคราะห์น้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatography.....	95

รูปที่

หน้า

๑๒	ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดของน้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatography.....	96
----	---	----



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 1

### บทนำ

#### ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันนี้ราคาน้ำมันปิโตรเลียมได้ส่งผลกระทบต่ออุตสาหกรรมต่าง ๆ เป็นอย่างมาก เนื่องจากแหล่งปิโตรเลียมมีอยู่อย่างจำกัดและนับวันความต้องการพลังงานจากปิโตรเลียมเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นจึงได้มีการหาหนทางนำเทคโนโลยีต่าง ๆ มาใช้ผลิตน้ำมันทดแทนปิโตรเลียมจากแหล่งพลังงานอื่น ๆ ได้แก่การผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากถ่านหินเป็นต้น เนื่องจากประเทศไทยมีถ่านหินลิกไนต์รวมถึงถ่านหินซับบิทูมินัสเป็นจำนวนมาก และมีราคาไม่แพง ดังนั้นการนำถ่านหินเหล่านี้ที่มีอยู่มากมาแปรรูปให้เป็นของเหลวก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการผลิตเป็นพลังงาน นอกจากนี้แล้วปัจจุบันได้มีการใช้จาระบีเป็นสารหล่อลื่นกับเครื่องจักรกลอย่างแพร่หลาย ส่งผลให้ปริมาณของจาระบีใช้แล้วเกิดขึ้นมาก ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการกำจัดมากขึ้นด้วย ดังนั้นหากมีการนำจาระบีใช้แล้วมาใช้ให้เกิดประโยชน์ จะเป็นการลดปริมาณของเสีย และลดค่าใช้จ่ายในการกำจัด หากมีการนำจาระบีใช้แล้วมาใช้ในกระบวนการแปรรูปร่วมกับถ่านหินให้เป็นของเหลว ก็สามารถช่วยลดต้นทุนในการแปรรูปเป็นของเหลวด้วย

การแปรรูปเป็นของเหลวจำเป็นต้องใช้ถ่านหินที่มีความเหมาะสม ซึ่งพบว่าถ่านหินศักดิ์ต่ำ เช่นลิกไนต์และซับบิทูมินัสมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้ดี จึงมีความเหมาะสมมากในการนำมาแปรรูปเป็นของเหลว นอกจากนี้แล้วกระบวนการแปรรูปเป็นของเหลวต้องใช้ภาวะที่เหมาะสมอีกด้วย เช่น อุณหภูมิ ความดัน ตัวทำละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา และอื่น ๆ ซึ่งพบว่า หากมีการใช้ตัวทำละลายที่มีสมบัติเป็นตัวให้ไฮโดรเจนกับกระบวนการแปรรูปเป็นของเหลวจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงเหลวได้ดีอีกทางหนึ่ง ดังนั้นจากการศึกษาจาระบีใช้แล้วพบว่า เป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณไฮโดรเจนสูง ได้อนุมูลอิสระและไฮโดรเจนมาก อนุมูลอิสระของจาระบีจะทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระของถ่านหินได้เป็นของเหลวเกิดขึ้นมากในกระบวนการแปรรูปเป็นของเหลว และในจาระบีใช้แล้วมีองค์ประกอบของโลหะต่าง ๆ เช่น เหล็ก สังกะสี โคบอลต์ โมลิบดีนัม ฯลฯ มีความสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ สามารถลดภาวะรุนแรงของกระบวนการ ดังนั้นการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วจึงเป็นวิธีการที่น่าสนใจอีกวิธีการหนึ่งในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์

#### วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษากระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

2. ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการแปรรูปร่วมให้เป็นของเหลว รวมทั้งหาภาวะที่เหมาะสมในการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

#### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว
2. นำจาระบีใช้แล้วกลับมาใช้ให้เป็นประโยชน์โดยไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 2

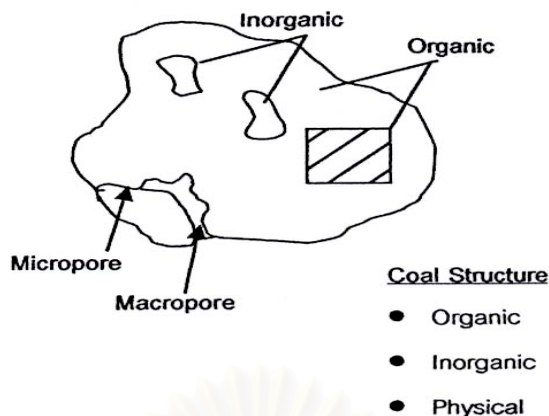
### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ถ่านหิน (Coal)

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงธรรมชาติที่เป็นหินตะกอนรูปหนึ่งที่เกิดจากการสะสมของซากพืชที่ตายหรือชิ้นส่วนของพืชตลอดจนดินโคลนที่มีอินทรีย์วัตถุที่ทับถมกันแล้วสะสม จนเมื่อเวลาผ่านไปเป็นร้อยล้านปี เกิดการเปลี่ยนแปลงทางธรณีวิทยาของโลก เกิดความร้อนและความกดดันมากขึ้น จนตะกอนซากพืชที่ทับถมกันเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ฟิสิกส์ และชีววิทยา จนแปรสภาพเป็นถ่านหินที่สามารถติดไฟได้จึงมีการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง

##### 2.1.1 โครงสร้างและองค์ประกอบของถ่านหิน (Meyers, 1981 and Sclosburg, 1985)

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



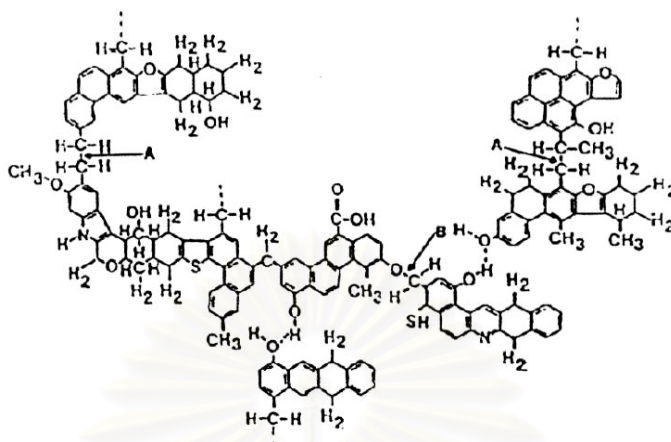
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของถ่านหิน (Meyers, 1981)

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

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

จากการศึกษาสารประกอบอินทรีย์ในโครงสร้างของถ่านหินโดยใช้ Spectroscopy Chromatography เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินหรือสูตรโมเลกุลของถ่านหินนั้น ยังไม่เป็นที่ทราบแน่นอน ทั้ง ๆ ที่มนุษย์รู้จักนำถ่านหินมาใช้ประโยชน์ในรูปแบบต่าง ๆ มาเป็นเวลานาน แต่พอจะทราบว่าโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินประกอบด้วยกลุ่มโมเลกุลวงแหวนแอโรแมติก (Aromatics) และไฮโดรแอโรแมติก (Hydroaromatics) เกาะอยู่ด้วยเป็นกลุ่ม ๆ แต่ละกลุ่มอาจเชื่อมกันอยู่ด้วยแขนของโมเลกุลอะลิฟาติก (Aliphatic) ที่อ่อนแอ ภายในกลุ่มแต่ละกลุ่มยังมีวงแหวนที่มีอะตอมของธาตุนอกซิเจนหรือกำมะถันหรือไนโตรเจนประกอบอยู่กับคาร์บอน 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 เมื่อค่าคีของถ่านหินสูงขึ้น วงแหวนแอโรแมติกจะเชื่อมกันมากขึ้นและผลึกมีลักษณะคล้ายแกรไฟต์ และเมื่อโมเลกุลของถ่านหินได้รับความร้อน จะเกิดการสลายตัวซึ่งปัจจัยที่สำคัญคือ จำนวนไฮโดรเจนที่มี

อยู่ในโมเลกุลวงแหวนไฮโดรแอโรแมติก และแซนอะลิฟาติก ซึ่งแตกตัวออกง่ายที่สุด ทำให้กลุ่มโมเลกุลวงแหวนแตกออกเป็นกลุ่ม ๆ จำนวนมาก



รูปที่ 2.2 โมเลกุลสมมติของถ่านหิน (Schlosburg, 1985)

### ส่วนประกอบที่เป็นแร่ธาตุ

สารประกอบแร่ธาตุที่พบมากที่สุดที่ถ่านหินคือ ซิลิคอน นอกจากนี้ยังประกอบด้วย อะลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม และโพแทสเซียม รวมตัวกันเป็นสารประกอบ หรือ รวมตัวกับอะตอมของธาตุอื่น ๆ เกิดเป็นสารประกอบต่าง ๆ ซึ่งสามารถแบ่งกลุ่มของสารประกอบได้คือ

1. กลุ่มคาร์บอเนต (Carbonate) เช่น แคลไซต์ (Calcite) โดโลไมต์ (Dolomite) และแอนเกอร์ไรต์ (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) ซึ่งเป็นหมู่แร่ธาตุที่มีมากที่สุดที่ถ่านหิน เช่น อิลไลต์ (Illite) และเคโอลิไนต์ (Kaolinite) เป็นต้น
5. แร่ธาตุอื่น ๆ เช่น ควอตซ์ (Quartz) เฟลด์สปาร์ (Feldspar) เป็นต้น

### 2.1.2 การจำแนกถ่านหิน (ASTM D388, 1994, Probst and Hicks, 1982 และ ทัศนวิทยา บุญเกียรติ, 2542)

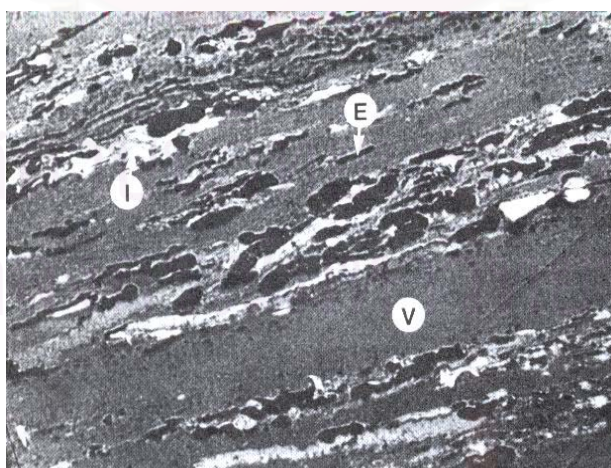
การจำแนกถ่านหินกระทำได้สองลักษณะคือ จำแนกตามชนิด (Type) และจำแนกตาม  
ศักดิ์ (Rank) การศึกษาถ่านหินด้วยธรณีวิทยาจำแนกถ่านหินตามชนิด ซึ่งแบ่งกลุ่มถ่านหินไป  
ตามองค์ประกอบทางด้านสัณฐานวิทยา (Petrography) เรียกว่า กลุ่มมาเซอรัล (Maceral Groups)  
3 กลุ่ม คือ วิทรีไนต์ (Vitrinite) เอกซีไนต์ (Exinite) และ อินเออร์ติไนต์ (Inertinite) สองกลุ่มแรก  
เป็นเนื้อถ่านหินที่ว่องไว กลุ่มหลังถือว่าเป็นส่วนที่ไม่ว่องไว แต่ละกลุ่มมีต้นกำเนิดจากพืชและสิ่งมีชีวิต  
ขนาดเล็กรวมกัน ดังได้แสดงในตารางที่ 2.1 และรูปที่ 2.3 อย่างไรก็ตาม การศึกษาถ่านหิน  
ด้านอื่นและการนำไปใช้งานจะใช้การจำแนกตามศักดิ์มากกว่าการจำแนกตามชนิด ซึ่งบ่งถึง  
ความเป็นถ่านหินของถ่านหินนั้น ๆ ความเป็นถ่านหิน หรือ ลำดับการเปลี่ยนเป็นถ่านหิน  
(Coalification) ขึ้นอยู่กับทั้งอายุและอัตราการเปลี่ยนแปลง จึงไม่ได้หมายความว่าถึงเพียงอายุ หรือ  
คุณภาพเท่านั้น

ต้นกำเนิดของถ่านหินมาจากการเน่าเปื่อยทับถมของพืชชั้นต้นในบริเวณน้ำนิ่ง เริ่มกลายเป็น  
พีตก่อน แล้วจึงเปลี่ยนแปลงต่อไปภายใต้ภาวะความดันและอุณหภูมิเนื่องจากการปิดทับด้วย  
โคลนและตะกอน ตลอดจนการเคลื่อนทับของชั้นหินทำให้เนื้อถ่านหินแน่นแข็งขึ้น สูญเสียน้ำ  
ออกซิเจน และไฮโดรเจน มากขึ้น ความเป็นถ่านหินสูงขึ้นเป็นลำดับ ตั้งแต่ ลิกไนต์ ชับบิทูมินัส  
บิทูมินัส เซมิแอนทราไซต์ ไปจนถึง แอนทราไซต์ ดังนั้นถ้าเปรียบเทียบกับเนื้อไม้ที่มีปริมาณน้ำสูง  
คาร์บอนต่ำ แต่ไฮโดรเจน และออกซิเจนสูง เมื่อเนื้อไม้เปลี่ยนไปเป็นพีตในระยะเริ่มต้นและเปลี่ยน  
เป็นถ่านหินศักดิ์สูงขึ้น จะมีปริมาณคาร์บอนสูงขึ้น ขณะเดียวกันออกซิเจนลดลง และความชื้น  
ลดลงตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากการกำหนดศักดิ์ของถ่านหินมีความจำเป็นและมีความ  
สำคัญมากโดยเฉพาะในแง่การซื้อขายและการอ้างอิง ดังนั้นประเทศต่าง ๆ จึงกำหนดมาตรฐาน  
การกำหนดศักดิ์ของถ่านหินขึ้นซึ่งแตกต่างกันไป แต่ในที่นี้ขออ้างอิงมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา  
ซึ่งนิยมใช้กันแพร่หลาย คือ 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 ชับบิทูมินัส บิทูมิ  
นัสและแอนทราไซต์

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, <math><10\ \mu\text{m}</math>
	Macrinite	Similar, but 10-100 $\mu\text{m}$ grains
	Semifusinite	"Carbonized" woody tissue
	Fusinite	
	Sclerotinite	Fungal sclerotia and mycelia



รูปที่ 2.3 รูปแสดงส่วนประกอบต่างๆ ของถ่านหิน: V = vitrinite, E = extrinite

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

1. ลิกไนต์ (Lignite) มีรากศัพท์มาจากภาษาละติน lignum ซึ่งหมายถึงไม้ ถ่านหินลิกไนต์มีความเป็นถ่านหินน้อยที่สุด จัดเป็นถ่านหินอ่อน (Soft Coal) จึงมีร่องรอยของเนื้อไม้ มีสีที่บดำน มีความชื้นและสารระเหยสูง มีค่าความร้อนต่ำใกล้เคียงกับเชลลูโลส

2. ซับบิทูมินัส (Subbituminous) เป็นถ่านหินศักดิ์สูงถัดจากลิกไนต์ บางทีเรียกว่าลิกไนต์ดำ (Black Lignite) ซึ่งหนังสือบางเล่มระบุว่า เป็นถ่านหินอ่อนเช่นกัน แม้จะมีร่องรอยคาร์บอนสูงกว่าลิกไนต์ มักจะมีความชื้นสูงและมีปริมาณเถ้าสูงด้วย แต่เนื่องจากมีสมบัติจุดไฟติดง่าย และไม่เอี่ยมเกาะเป็นก้อน จึงเป็นที่นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิงในระบบเผาไหม้ขนาดใหญ่

3. บิทูมินัส (Bituminous) เป็นถ่านหินศักดิ์สูงซึ่งมีความเป็นถ่านหินมากขึ้น จัดเป็นถ่านหินแข็งชนิดหนึ่ง มีความเป็นมันวาวมากขึ้น แต่ยังคงมีปริมาณสารระเหยสูงทำให้เผาไหม้ได้ดี และเป็นวัตถุดิบที่ดีในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ทั้งแก๊สและของเหลว ถ่านหินบิทูมินัสบางกลุ่มมีคุณสมบัติการเอี่ยมเกาะเป็นก้อนเมื่อให้ความร้อนที่เหมาะสมที่จะนำไปผลิตถ่านโค้กคุณภาพดีที่ใช้ถลุงเหล็กและโลหะอื่น ๆ

4. แอนทราไซต์ (Antracite) เป็นถ่านหินศักดิ์สูงที่สุด มีความแข็งเปราะ มีสีดำเป็นเนื้อเดียวกัน มีสีที่บดำน มีปริมาณคาร์บอนสูงใกล้เคียงกับกราไฟต์ และมีปริมาณกำมะถันต่ำ ถึงแม้จะมีคุณภาพดีแต่ติดไฟได้ยากและอัตราการเผาไหม้ช้าจึงไม่นิยมใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรง แต่นำมาใช้ในการถลุงโลหะมากกว่า

### 2.1.3 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

เป็นการวิเคราะห์กลุ่มองค์ประกอบในด้านหินออกเป็น ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว ความชื้นและเถ้าเป็นส่วนสารประกอบอินทรีย์ที่เจือปนมากับเนื้อถ่านหิน ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ ประกอบด้วยสารระเหยและคาร์บอนคงตัว มักนิยมเรียกสองส่วนนี้รวมกันว่า ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustibles)

ความชื้น (Moisture, M) เป็นน้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากการอบถ่านหินบดละเอียด เจนผ่านตะแกรง ขนาด 250 ไมโครเมตร ภายใต้ภาวะที่กำหนดที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง น้ำส่วนที่เป็นความชื้น (Inherent Moisture) จะระเหยออกมา ส่วนน้ำที่เป็นส่วนประกอบทั้งอินทรีย์และอนินทรีย์ (Coherent Moisture) ยังคงอยู่ในถ่านหิน

เถ้า (Ash, A) เป็นน้ำหนักที่คงอยู่หลังจากเผาถ่านหินบดละเอียดเจนผ่านตะแกรง ขนาด 250 ไมโครเมตร ภายใต้ภาวะออกซิไดส์ที่กำหนดที่อุณหภูมิ 700-750 องศาเซลเซียส เถ้า คือ ส่วนประกอบอินทรีย์ที่มีอยู่เดิมในถ่านหินที่ถูกออกซิไดส์จนสมบูรณ์ ดังนั้น น้ำหนักของเถ้า จึงน้อยกว่าน้ำหนักของส่วนประกอบอินทรีย์ (แร่ธาตุ) ที่มีอยู่ในถ่านหินเดิม เพราะ สารประกอบประเภทคาร์บอนเนต ซัลไฟด์ และอื่น ๆ ถูกออกซิไดส์ไปเป็นสารออกไซด์ทั้งหมด ความสัมพันธ์ของร้อยละของแร่ธาตุกับร้อยละของเถ้าโดยประมาณคือ

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

สารระเหย (Volatile Matter, VM) เป็นน้ำหนักที่สูญเสียไป (หักความชื้นออกแล้ว) หลังจากการอบถ่านหินบดละเอียดเจนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร ภายใต้ภาวะที่กำหนดที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที โดยไม่ให้สัมผัสกับอากาศเพื่อกลั่นสลายถ่านหินให้ส่วนที่ระเหยได้ออกมา

คาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon, FC) เป็นส่วนที่เหลือของโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหิน ประกอบด้วยคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่แต่ไม่ทั้งหมด ในการวิเคราะห์ได้จากการคำนวณผลต่าง คือ

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

### 2.1.4 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)

เป็นการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ที่สำคัญที่มีอยู่ในถ่านหิน คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน และไนโตรเจน บางครั้งวิเคราะห์ฟอสฟอรัสและคลอรีนด้วย ส่วนออกซิเจนเป็นผลต่างระหว่าง 100 กับผลรวมของร้อยละธาตุองค์ประกอบทั้งหมดกับร้อยละความชื้นและเถ้า การวิเคราะห์ธาตุ

กระทำโดยการกลั่นสลายถ่านหินในภาวะออกซิไดส์อย่างรุนแรงจนกระทั่งกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ แล้วหาปริมาณออกไซด์ที่เกิดด้วยวิธีทางเคมี หรือทางกายภาพ ปัจจุบันใช้เครื่องมือที่วิเคราะห์ธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน และไนโตรเจน ได้พร้อมกัน คือ เครื่อง CHNS elemental analyzer การรายงานผลแบบแยกธาตุแสดงเป็นร้อยละโดยมวลและรายงานร้อยละความชื้นและร้อยละเถ้าร่วมด้วย

## 2.2 กระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน (Speight, 1994, Prostein and Hicks, 1982)

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวมีหลักการคือ การทำให้โมเลกุลของถ่านหินซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่และมีความซับซ้อนเกิดการแตกตัวของพันธะต่าง ๆ ออกเป็นโมเลกุลที่มีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนขนาดเล็ก มีโครงสร้างทางเคมีขนาดเล็กและสามารถจับเข้ากับโมเลกุลของไฮโดรเจนทำให้สามารถได้ผลผลิตเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสภาพเป็นของเหลว โดยจุดประสงค์ทางเคมีเพื่อที่จะทำให้ถ่านหินแปรสภาพเป็นของเหลวมีดังนี้

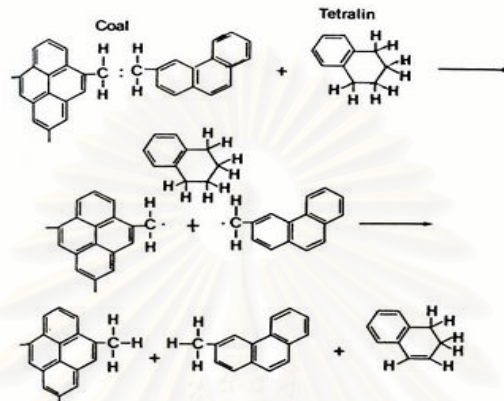
1. ลดอิทธิพลของพันธะที่อ่อนแอ เช่น แวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) รวมทั้งพันธะไฮโดรเจนด้วย เพื่อแยกหน่วยถ่านหินขนาดใหญ่ให้กลายเป็นหน่วยถ่านหินขนาดเล็ก
2. ทำให้เกิดการแยกสลายของสายโซ่พันธะของ แอโรแมติก-อะลิฟาติก แอโรแมติก-แอโรแมติก และคาร์บอน-เฮเทอโรอะตอม (เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจน และกำมะถัน) ภายในถ่านหินเพื่อที่จะกลายเป็นส่วนที่มีขนาดเล็ก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

ในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยานั้นอนุมูลอิสระของถ่านหินสามารถเกิดเสถียรภาพได้โดยการดึงไฮโดรเจนภายในโครงสร้างถ่านหินเองเพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเช่นการดึงไฮโดรเจนจากระบบไฮโดรแอโรแมติกภายในโครงสร้างของถ่านหินเพื่อทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดจากการแตกตัวเสถียรเมื่อไฮโดรเจนของถ่านหินที่สามารถจะให้ได้จำกัดถูกใช้ไป อนุมูลอิสระนั้นจะรวมตัวกันเองเกิดเป็นถ่านชาร์ (หรือโค้ก)

ในกรณีที่มีตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจน เช่น เตตราลีน อนุมูลอิสระจากส่วนที่แตกตัวจากถ่านหินสามารถจะดึงไฮโดรเจนจากตัวทำละลายเพื่อจะให้เกิดความเสถียรดังแสดงในรูปที่ 2.4 ดังนั้นการเกิดเป็นถ่านชาร์หรือโค้กก็จะลดลง นอกจากนี้ถ้ามีไฮโดรเจนที่เป็นโมเลกุลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมถูกเติมลงไปในระบบ การดูดซับทางเคมี

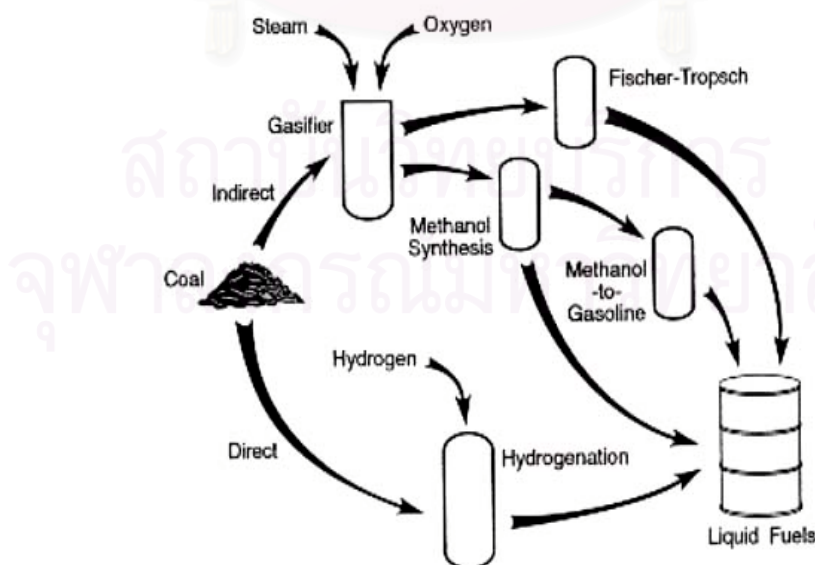


(Chemisorption) ของไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาก็สามารถจะเพิ่มสปีชีส์ไฮโดรเจนที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระจากถ่านหินได้ และมีความเป็นไปได้ว่าโมเลกุลไฮโดรเจนเองยังสามารถที่จะทำให้อนุมูลอิสระจากถ่านหินเสถียรได้ถึงแม้ว่าจะไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจนก็ตาม แต่ทว่าอัตราการทำปฏิกิริยานั้นจะช้ากว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับ การเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวของอนุมูลอิสระของถ่านหินเองกลายเป็นได้ก



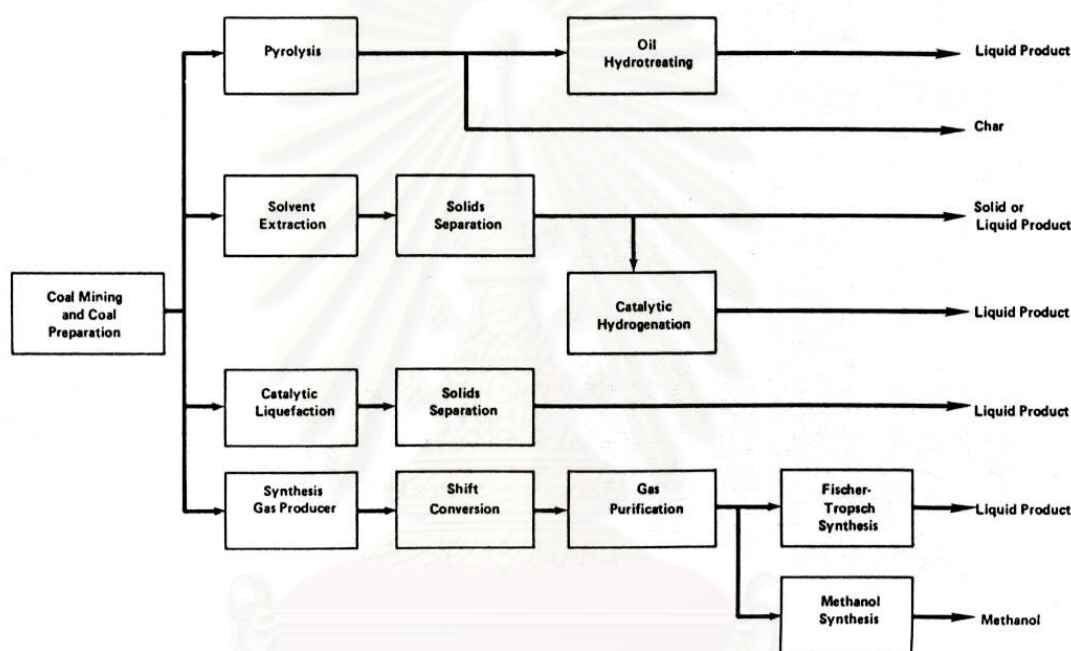
รูปที่ 2.4 แสดงการให้ไฮโดรเจนของ Tetrahydronaphthelene (Tetralin) ( Whitehurst, 1980)

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการแตกตัวของพันธะก็จะมากขึ้นด้วย (การแตกตัวด้วยความร้อนของพันธะที่อ่อนแอ) พันธะที่ถูกทำให้แตกออกที่ดำเนินอยู่นี้จะลดความหนืดของระบบนั้นก็คือขนาดโมเลกุลเฉลี่ยก็ลดลงด้วย แต่ก็เป็นการเพิ่มอัตราการให้ไฮโดรเจนด้วยอาจส่งผลทำให้เกิดแก๊สผลิตภัณฑ์มากขึ้นตาม



รูปที่ 2.5 เส้นทางการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน (Speight, 1994)

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



รูปที่ 2.6 กระบวนการสำหรับการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน (Speight, 1994)

ถ้าแบ่งในแง่ของกระบวนการนั้น สามารถแบ่งออกเป็น 4 กระบวนการใหญ่ ๆ ตามรูปที่ 2.6 ได้ดังนี้ คือ

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

#### กระบวนการไพโรไลซิส

เป็นกระบวนการให้ความร้อนแก่ถ่านหินในระบบที่ปราศจากออกซิเจนที่อุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลทำให้ถ่านหินเปลี่ยนแปลงกลายเป็นแก๊ส ของเหลว และชาร์ แต่

พบว่าเกิดการชาร์จะเกิดมากถึงร้อยละ 45 โดยน้ำหนักเทียบกับการบ้อนถ่านหิน การแตกสลายเพื่อจะได้เป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับอัตราการให้ความร้อน ความดัน ชนิดถ่านหิน เวลาในการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิของถ่านหิน รูปแบบของเครื่องปฏิกรณ์ ข้อเสียสำหรับกระบวนการนี้ก็คือได้ปริมาณชาร์มากและปริมาณของเหลวที่ต้องการน้อย ข้อดีคือ กระบวนการนี้ไม่ยุ่งยาก และปฏิบัติการที่ความดันไม่สูงมากนัก ซึ่งโดยปกติแล้วจะปฏิบัติการที่ความดันน้อยกว่า 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ส่วนในกรณีที่ใช้ความดันภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่เรียกว่าไฮโดรคาร์บอนไนเซชัน (Hydrocarbonization) จะทำการปฏิบัติการที่ความดัน 300-1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และโดยปกติแล้วอุณหภูมิที่ใช้ จะมากถึง 600 องศาเซลเซียส

#### กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย

เป็นกระบวนการที่มีการนำถ่านหินมาผสมกับตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจน อุณหภูมิที่ใช้สูงถึง 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงถึง 5000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

#### กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เป็นกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อเติมไฮโดรเจนให้กับถ่านหิน โดยทั่วไปแล้วกระบวนการนี้มักจะใช้ของเหลว (Liquid Medium) เพื่อเป็นตัวกระจายตัวเร่งปฏิกิริยา หรือบางที่อาจจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) หรือทำการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหินโดยตรง โดยตัวอย่างกระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยาได้แสดงในตารางที่ 2.3 สำหรับข้อดีในกระบวนการนี้ก็ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจน แต่จะต้องมีไฮโดรเจนเพียงพอจากแหล่งอื่น เช่น แก๊สไฮโดรเจน สำหรับข้อเสียโดยปกติจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้สูญเสียความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจาก mineral matter ในถ่านหิน และการเกิดโค้กเกิดขึ้นระหว่างเกิดปฏิกิริยา

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

กระบวนการผลิตของเหลวโดยทางอ้อมจากถ่านหินจะทำปฏิบัติการเป็นแบบ 2 ขั้นตอน (Two-stage Conversion Operation) โดยในขั้นตอนแรกจะผลิตแก๊สผสมซึ่งได้มาจากการแตกสลายตัวได้แก่ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน (Syngas; Synthesis Gas) ซึ่งแก๊สเหล่านี้จะถูกทำให้บริสุทธิ์ก่อนโดยทำการขจัดเอากำมะถัน ไนโตรเจน และอนุภาคเล็ก ๆ ออกไป หลังจากนั้นขั้นที่สองจึงทำการเปลี่ยนแก๊สเหล่านี้ไปเป็นของเหลวจำพวกไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และบางทีอาจจะนำมาผลิตเป็นของเหลวอื่น ๆ เช่นแอมโมเนีย และเมทานอล

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

ถ่านหินจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์นั้นจะใช้อุณหภูมิที่มากถึง 800 องศาเซลเซียส และความดันปานกลางดังสมการ



แก๊สไฮโดรเจนจะถูกผลิตเพิ่มเพื่อใช้ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ของเหลว โดยผ่านปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (Water-gas Shift) ดังสมการ



หลังจากนั้นแก๊สผสมต่าง ๆ จะถูกทำให้บริสุทธิ์ เช่น แก๊สที่มีสมบัติเป็นกรด และอื่น ๆ จึงสามารถเปลี่ยนไปเป็นไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ ได้ ดังสมการ



ปฏิกิริยาเหล่านี้จะส่งผลให้เกิดสารประกอบจำพวกอะลิฟาติกที่มีจุดเดือดต่ำจนถึงจุดเดือดปานกลาง โดยในทางการค้าแล้วกระบวนการนี้จะใช้ผลิตสารจำพวกโอเลฟิน (Olefin) และสารที่มีออกซิเจนอยู่ในโมเลกุล (Oxygenated Material) ด้วย

### 2.3 จาระบี (Grease) (Speight, 1999)

จาระบีมีลักษณะคล้ายน้ำมันหล่อลื่นซึ่งมีลักษณะเหนียวข้น เป็นตัวทำให้น้ำมันเกาะอยู่บน





สบู่โซดาที่ใช้ผลิตจาระบีทำได้โดยการเติมไขมันและโซเดียมไฮดรอกไซด์ในภาชนะให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นจึงเติมน้ำมันลงไปผสมเข้าด้วยกัน

### 2.3.3 สบู่ลิเทียมและสบู่แบเรียม (Lithium and Barium Soap)

สบู่ชนิดนี้เมื่อนำมาผลิตเป็นจาระบีแล้วพบว่าจะเป็นการเอาคุณสมบัติที่ดีของสบู่ไลม์และสบู่โซดาเข้าด้วยกัน และจาระบีที่ผลิตด้วยสบู่จำพวกนี้สามารถกั้นน้ำได้ และนำมาใช้ได้ทั้งอุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง ในตอนแรกเริ่มนั้นสบู่เหล่านี้ผลิตขึ้นมาสำหรับเครื่องบินแต่ในปัจจุบันนี้สบู่เหล่านี้ถูกใช้อย่างแพร่หลายเพื่อผลิตเป็นจาระบีสำหรับเครื่องยนต์ และเครื่องจักรในโรงงานอุตสาหกรรมภายใต้ชื่อ จาระบีอเนกประสงค์ โดยส่วนใหญ่แล้วจาระบีที่ผลิตจากสบู่ลิเทียมและสบู่แบเรียมจะมีขั้นตอนคล้ายคลึงกันกับการผลิตจาระบีจากสบู่โซดาแต่ต้องใช้อุณหภูมิในการผสมที่ 205 องศาเซลเซียส

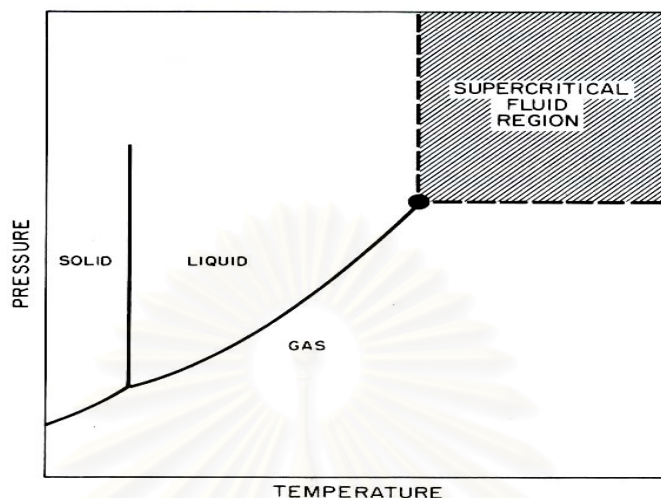
### 2.3.4 สบู่อะลูมิเนียม (Aluminum Soap)

สบู่อะลูมิเนียมทำจากสบู่โซดาโดยการเติมสบู่โซดาลงไปในสารละลายอะลูมิเนียมซัลเฟต (Aluminum Sulfate) อะลูมิเนียมจะไปแทนที่โซเดียมในสบู่และโซเดียมจะถูกกำจัดออกไปกับน้ำหรือโซเดียมซัลเฟต จากนั้นสบู่อะลูมิเนียมจะนำมาผสมกับน้ำมันในสัดส่วนที่ต้องการ จาระบีที่ผลิตมาจากเกลืออะลูมิเนียมนี้ส่วนใหญ่ใช้กับเฟืองที่มีความเคลือบที่ช้า ๆ และทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ๆ

## 2.4 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (อุทัย ไสธนะพันธ์ และรพีพล ภาโวาท, 2536)

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Fluids, SCF) หมายถึง สารใด ๆ ในภาวะซึ่งจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือของเหลว ภาวะเช่นนี้สามารถอธิบายได้จากแผนภูมิวัฏภาคความดัน-อุณหภูมิ (Pressure-temperature Phase Diagram) ของสารบริสุทธิ์ใด ๆ เช่นตามรูปที่ 2.7 จะแสดงบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยมีเส้นการระเหิด (Sublimation Line) อยู่ระหว่างบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็งกับแก๊ส เส้นการหลอมละลาย (Fusion Line) อยู่ระหว่างของแข็งกับของเหลว และ เส้นความดันไอ (Vapor Pressure Line) อยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว จุดที่อยู่ระหว่างทั้ง 3 สถานะเรียกว่า Triple Point (TP) และเมื่อพิจารณาถึงแก๊สที่สามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้ซึ่งมี 2 วิธีโดยการเพิ่มความดัน หรือลดอุณหภูมิเพื่อลดพลังงานจลน์ ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลงเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุด ๆ นี้ โมเลกุลของแก๊สจะมีพลังงานจลน์มากแม้จะให้ความดันเท่าใดก็ไม่สามารถทำให้แก๊สเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิสูงสุดที่แก๊สยังสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (Critical Temperature,  $T_c$ ) และความดันที่จุดนี้จะเรียกว่า

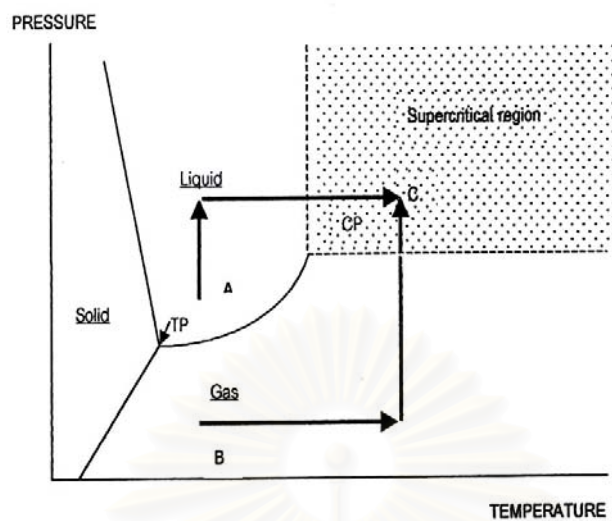
ความดันวิกฤต (Critical Pressure,  $P_c$ ) จุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิวิกฤต และความดันเท่ากับความดันวิกฤตเรียกว่าจุดวิกฤต (Critical Point, CP)



รูปที่ 2.7 เฟสไดอะแกรมของของไหลภาวะเหนือวิกฤต (McHugh, 1994)

ที่อุณหภูมิมากกว่า อุณหภูมิวิกฤต และความดันมากกว่า ความดันวิกฤต สารจะอยู่ในภาวะที่มีสมบัติจำแนกไม่ได้ว่าเป็นแก๊สหรือของเหลว เรียกว่าสารที่อยู่ในภาวะนี้ว่า ของไหลภาวะเหนือวิกฤต ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติอยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว ดังแสดงในตารางที่ 2.4 ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีค่าใกล้เคียงกับของเหลว เมื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย โมเลกุลของสารที่ต้องการละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤตเกิดอันตรกิริยา (Interaction) กัน ลดพลังงานเอนทาลปี เกิดการละลายได้ดี และขณะเดียวกันของไหลภาวะเหนือวิกฤตก็มีความหนืดและการแพร่กระจายใกล้เคียงกับแก๊ส ทำให้สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย (Solute Matrix) ได้ดี ด้วยสมบัติเหล่านี้จึงนำของไหลภาวะเหนือวิกฤตมาใช้เป็นตัวทำละลายซึ่งมีข้อดีเหนือตัวทำละลายที่เป็นของเหลวคือ มีอัตราการถ่ายโอนมวลเร็วกว่าและมีความสามารถในการทำละลาย (Solvent Power) ที่ดีกว่า

มีเส้นทางที่แตกต่างกัน 2 เส้นทาง ตามรูปที่ 2.8 ในการทำให้เป็นของไหลภาวะเหนือวิกฤตตามที่ต้องการ เส้นทางแรกคือ เริ่มต้นที่จุด A สารอยู่ในสถานะของเหลว เพิ่มความดันให้สูงกว่าความดันวิกฤตของสารนั้นที่อุณหภูมิคงที่ ต่อมาเพิ่มอุณหภูมิให้สูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของสารนั้นที่ความดันคงที่จนกระทั่งสารนั้นเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤตที่จุด C เส้นทางที่สองคือ เริ่มต้นที่จุด B สารนั้นอยู่ในสถานะแก๊ส ให้ความร้อนแก่สารนั้นจนกระทั่งสารนั้นมีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตที่ความดันคงที่ ต่อมาเพิ่มความดันให้สูงกว่าความดันวิกฤตของสารนั้นที่อุณหภูมิคงที่



รูปที่ 2.8 เส้นทางการเข้าสู่ภาวะเหนือวิกฤต (จุด C) จากของเหลว (จุด A) และจากแก๊ส (จุด B) (Lugue de Castro et al., 1994)

ตารางที่ 2.4 สมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว (อุทัย ไสธนะพันธ์ และรพีพล ภาโววาท, 2536)

State of Fluid	Density ( $\text{g/cm}^3$ )	Diffusivity ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	Viscosity ( $\text{g/cm sec}$ )
Gas			
$P = 1 \text{ atm}, T = 15\text{-}30^\circ\text{C}$	$(0.6 - 2) \times 10^{-3}$	0.1 – 0.4	$(1 - 3) \times 10^{-4}$
Liquid			
$P = 1 \text{ atm}, T = 15\text{-}30^\circ\text{C}$	0.6 – 1.6	$(0.2 - 2) \times 10^{-5}$	$(0.2 - 3) \times 10^{-2}$
Supercritical			
$P = P_c, T = T_c$	0.2 – 0.5	$0.7 \times 10^{-3}$	$(1 - 3) \times 10^{-4}$
$P = 4P_c, T = T_c$	0.4 – 0.9	$0.2 \times 10^{-3}$	$(3 - 9) \times 10^{-4}$

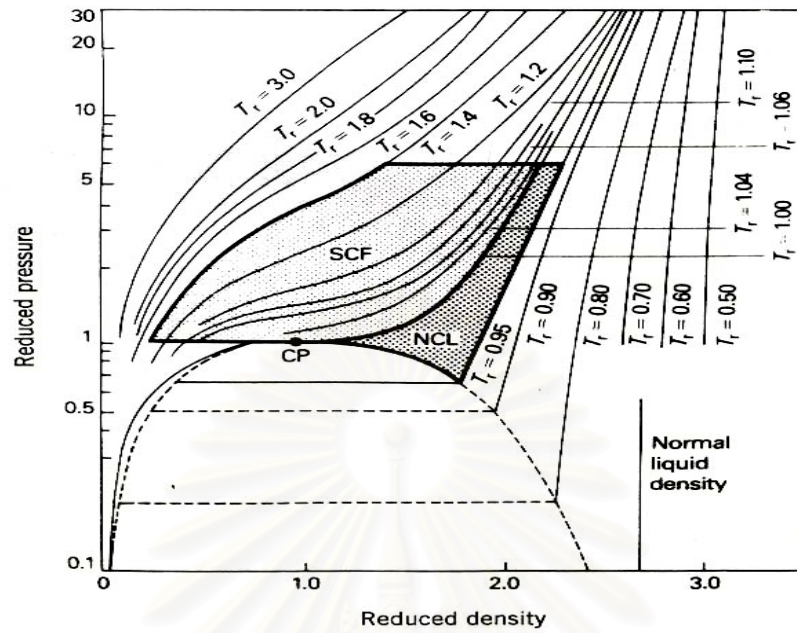


การศึกษาการละลายของสารในของไหลภาวะเหนือวิกฤต ครั้งแรกในปี 1879 โดย J.B. Hannay และ J. Hogarth แสดงการละลายของ Methyl Halides ในของไหลภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอลและคาร์บอนเตตระคลอไรด์ แต่ไม่ได้รับความสนใจมากนัก มีการศึกษาถึงประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตอย่างจริงจังเมื่อไม่นานมานี้เอง ตัวอย่างการศึกษาทางด้านของไหลภาวะเหนือวิกฤตซึ่งลงตีพิมพ์ใน Journal Analytical Chemistry ก่อนปี 1986 มีเพียง 2 เรื่องเท่านั้น แต่ตั้งแต่ปี 1986 จนถึงกลางปี 1989 มีมากถึง 26 เรื่อง เหตุผลสำคัญที่ทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้รับความสนใจได้แก่ การค้นพบว่าตัวทำละลายที่ใช้ในอุตสาหกรรมเป็นอันตรายต่อสุขภาพ ทำลายสิ่งแวดล้อม และแหล่งของตัวทำละลายมีจำกัดลง

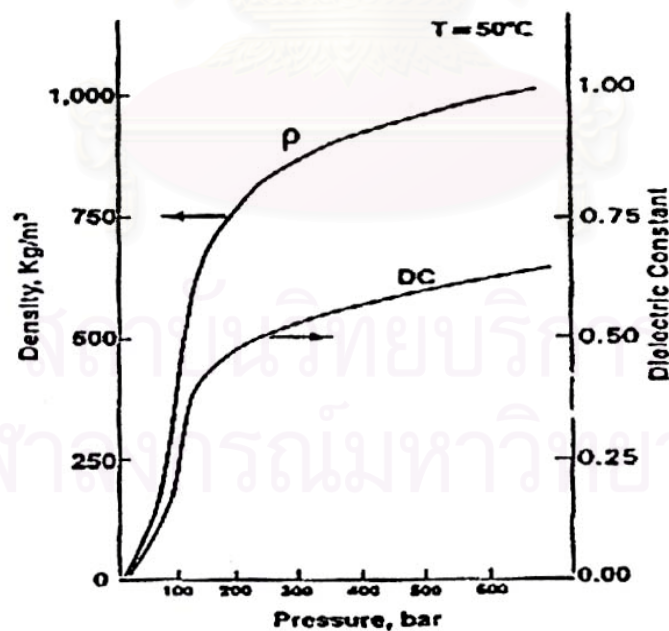
การใช้ประโยชน์จากของไหลภาวะเหนือวิกฤตเริ่มต้นในราวทศวรรษ 1930 ซึ่งในระยะแรกจะมุ่งเน้นที่การนำมาใช้เป็นตัวทำละลายในงานสกัด (Supercritical Fluid Extraction, SFE) โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม และอุตสาหกรรมอาหาร และถูกนำมาใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ (Mobile Phase) ในงานวิเคราะห์ (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) ครั้งแรกในปี 1962

ในปี 1981 D.F. Williams อธิบายสมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ ความหนาแน่นและความดัน นำเสนอในรูปของตัวแปรรีดิวซ์ ( $T_r = T/T_c$ ,  $P_r = P/P_c$ ) จากรูปที่ 2.9 ในช่วงที่เป็นเส้นโค้ง คือ บริเวณที่ของเหลวและแก๊สมีความสมดุลกัน (ช่วงที่แก๊สเกิดการควบแน่นเป็นของเหลว) ของไหลเหนือวิกฤต คือ บริเวณที่อุณหภูมิรีดิวซ์และความดันรีดิวซ์มีค่ามากกว่า 1 ส่วนช่วงอุณหภูมิรีดิวซ์ 0.95-1.0 เรียกว่าของเหลวใกล้จุดวิกฤต (Near Critical) ที่บริเวณจุดวิกฤต การเปลี่ยนแปลงความดันเพียงเล็กน้อยจะทำให้ความหนาแน่นเปลี่ยนแปลงไปมาก แต่ที่อุณหภูมิสูง ๆ (อุณหภูมิรีดิวซ์มีค่ามาก) กราฟมีลักษณะลาดชัน การเพิ่มความหนาแน่นจำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแปลงความดันอย่างมาก ก่อให้เกิดปัญหาด้านเครื่องมือและที่อุณหภูมิสูง ๆ ความหนาแน่นจะมีค่าค่อนข้างต่ำจนไม่เหมาะสมที่จะใช้งาน ดังนั้นจึงนิยมใช้ของไหลเหนือวิกฤตในภาวะบริเวณเหนือจุดวิกฤตเล็กน้อยเนื่องจากสามารถเปลี่ยนความสามารถในการทำละลายโดยการปรับความดันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

ความสามารถในการปรับเปลี่ยนความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤต แสดงให้เห็นได้ชัดเจนในรูปที่ 2.10 เมื่ออุณหภูมิคงที่ที่ 50 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มความดันค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant) ของคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเพิ่มขึ้นเทียบความเป็นขั้ว (Polarity) ได้ตั้งแต่เพนเทน (Pentane) จนถึงอะซิโตน (Acetone)



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ ความหนาแน่น และความดันในรูปของตัวแปรรีดิวซ์ (Taylor, 1996)



รูปที่ 2.10 ผลของความดันที่มีต่อค่าคงที่ได้อิเล็กทริกและความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ ภาวะเหนือวิกฤต (Lugue de Castro et al., 1994)

#### 2.4.1 สมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

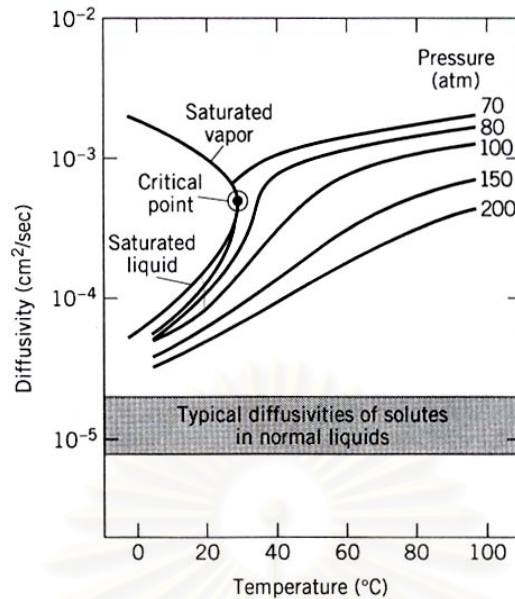
##### สมบัติการถ่ายโอน (Transport Properties)

จากการที่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนืดต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับของเหลวแล้ว ดังตารางที่ 2.5 และยังมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูง ดังรูปที่ 2.11 ทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง สามารถแทรกซึมเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลายได้ดี ทำให้ตัวถูกละลายที่ละลายเข้าไปในของไหลภาวะเหนือวิกฤตกระจายออกจากบริเวณที่เกิดการสกัดไปบริเวณอื่นได้ง่าย คือมีอัตราการถ่ายโอนมวลดี ส่งผลให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลายที่ดี อย่างไรก็ตาม ความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสัมพันธ์กับปัจจัยหลายประการเช่น อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของของไหลภาวะเหนือวิกฤต จึงต้องมีการปรับภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สกัดสารที่ต้องการได้ดีที่สุดและมีสารที่ไม่ต้องการปนมาน้อยที่สุด อัตราเร็วของการถ่ายโอนมวลนอกจากเป็นผลโดยตรงจากความหนืดและความสามารถในการแพร่ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตแล้ว ยังขึ้นกับระยะทางการแพร่และขอบเขตการแพร่ซึ่งเป็นปัจจัยจากโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย

ตารางที่ 2.5 การเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของแก๊ส ของไหลภาวะเหนือวิกฤต และของเหลว (Taylor, 1996)

	Density (g/mL)	Dynamic Viscosity (g/cm-sec)	Diffusion Coefficient (cm <sup>2</sup> /sec)
Gas (ambient)	0.0006–0.002	0.0001–0.003	0.1–0.4
Supercritical fluid ( $T_c, P_c$ )	0.2–0.5	0.0001–0.0003	0.0007
Liquid (ambient)	0.6–1.6	0.002–0.03	0.000002–0.00002

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



**รูปที่ 2.11** ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและความดันต่าง ๆ (Taylor, 1996)

#### ความสามารถในการทำละลาย (Solvent Power)

เป็นสมบัติเด่นประการหนึ่งของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่เหนือกว่าตัวทำละลายที่เป็นของเหลวทั่วไปเนื่องจากสามารถปรับให้มีความเข้มข้นได้ง่ายกว่า โดยการปรับภาวะของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ประการแรกคือ อุณหภูมิ โดยทั่ว ๆ ไปการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวทำละลายที่เป็นของเหลว จะทำให้มีการละลายเพิ่มขึ้น แต่ในของไหลภาวะเหนือวิกฤต การเพิ่มอุณหภูมิจะก่อให้เกิดผล 2 ประการที่ขัดแย้งกัน

1. เพิ่มการละลายของตัวถูกละลาย
2. ลดความหนาแน่น ทำให้โมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤตกับตัวถูกละลายอยู่ห่างกัน การละลายของตัวถูกละลายจึงลดลง

ผลรวมของผลที่ขัดแย้งกัน 2 ประการนี้คือ ความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤตเพิ่มขึ้น ซึ่งข้อขัดแย้งประการที่สอง สามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มความดันให้กับของไหลภาวะเหนือวิกฤตเพื่อคงสภาพความหนาแน่นให้ใกล้เคียงกับภาวะเดิมก่อนที่จะมีการเพิ่มอุณหภูมิ กล่าวโดยสรุปคือ ตัวแปรที่มีผลโดยตรงต่อความสามารถในการละลาย คือ อุณหภูมิ และความหนาแน่น และความดันมีผลทางอ้อมโดยส่งผ่านความหนาแน่น

ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการทำละลาย อุณหภูมิ และความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤต สามารถแสดงในรูปสมการของ Chrastill ดังนี้

$$C = d^k \exp\left(\frac{a}{T + b}\right) \quad (2.3)$$

ซึ่ง

$C$  = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในของไหลภาวะเหนือวิกฤต (g/l)

$d$  = ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤต (g/l)

$k$  = Association Number ซึ่งได้แสดงถึง Complex Formed ระหว่างตัวถูกละลาย-ตัวทำละลาย

$T$  = อุณหภูมิ (K)

$a, b$  = ค่าคงที่

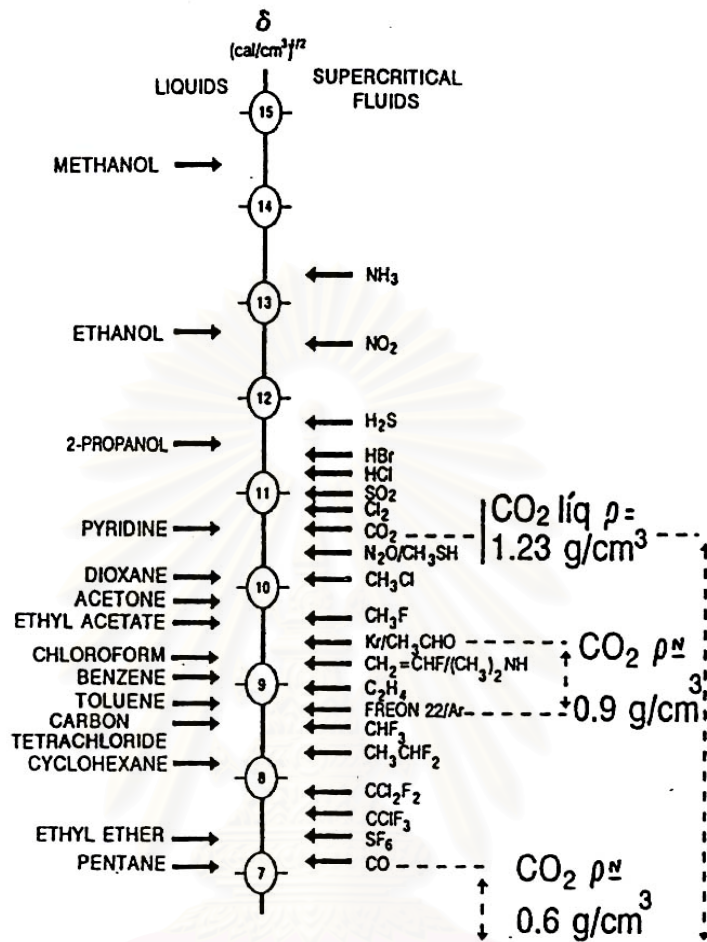
#### สมบัติการเลือก (Selectivity Properties)

เป็นสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ที่สามารถปรับอุณหภูมิ และความดัน เพื่อให้มีความสามารถในการทำละลาย ที่เหมาะสมเฉพาะกับสารที่ต้องการสกัดให้มีการสกัดที่มากที่สุด โดยที่มีสารที่ไม่ต้องการปนออกมาน้อยที่สุด และเนื่องจากของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้รวมเอาสมบัติของแก๊สซึ่งมีค่าการแพร่สูง ความหนืดต่ำ และสมบัติของของเหลวซึ่งมีความหนาแน่นและค่าการละลายสูง ดังนั้นของไหลภาวะเหนือวิกฤตจึงมีความสามารถที่จะใช้เป็นตัวทำละลายที่ให้ประสิทธิภาพสูงและใช้เวลาอันรวดเร็วในการสกัด

#### 2.4.2 การเลือกชนิดของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

การเลือกชนิดของของไหลภาวะเหนือวิกฤตเพื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลายขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ ที่สำคัญคือ ความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤตแต่ละชนิด ความสามารถในการทำละลายอาจแสดงในรูปของ Hildebrand Solubility Parameter ( $\delta_s$ ) ตามรูปที่ 2.12





รูปที่ 2.12 ความสามารถในการทำละลายของของไหลสถานะเหนือวิกฤตและตัวทำละลายที่นิยมใช้กันทั่วไปในรูปแบบของ Hildebrand Solubility Parameter (Lugue de Castro et al., 1994)

นอกจากนี้ยังมีการใช้สารช่วยปรับปรุง (Modifiers) คือ ตัวทำละลายที่สอง (Secondary Solvent) ได้แก่ ตัวทำละลายทั่วไปชนิดต่าง ๆ ซึ่งสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับของไหลปฐมภูมิ (Primary Fluid) ได้อย่างสมบูรณ์ มีผลให้เพิ่มความสามารถในการทำละลายของของไหลสถานะเหนือวิกฤต

อย่างไรก็ตามการเติมสารช่วยปรับปรุงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟสไดอะแกรม การทำนายพฤติกรรมของตัวทำละลายจึงเป็นไปได้ยาก เนื่องจากความรู้ทางด้านนี้ยังมีข้อจำกัด ผลของสารช่วยปรับปรุงจึงต้องใช้ในการทดลองเป็นเครื่องตัดสิน

#### 2.4.3 ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

แม้ว่าของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะเป็นที่รู้จักกันมานานแล้ว แต่การนำมาใช้ประโยชน์เริ่มแพร่หลายเมื่อไม่นานมานี้เอง สามารถสรุปประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้ดังนี้

1. ใช้เป็นตัวทำละลายในงานสกัด (Supercritical Fluid Extraction) ทั้งงานสกัดเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์จำนวนมาก ๆ และที่ได้รับการพัฒนาค่อนข้างมาก คือ งานสกัดในปริมาณน้อย ๆ จุดประสงค์เพื่อนำสารสกัดไปวิเคราะห์ต่อไป
2. ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ในงานวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี (Supercritical Fluid Chromatography)
3. ใช้เป็นเฟสให้มีการเกิดออกซิเดชันของสารอินทรีย์ เช่น ออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤต เป็นต้น

#### 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ramdoss et al. (1996) ได้ทำการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมเหลือทิ้งซึ่งมีจาระบีในน้ำมันเครื่องใช้แล้ว ตัวแปรการทดลองได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน เวลาในการทำปฏิกิริยา ปริมาณถ่านหินและปริมาณจาระบี การเปลี่ยนแปลงของถ่านหินพบว่าจะเพิ่มมากขึ้นตามอุณหภูมิ ความดันไฮโดรเจน เวลาในการทำปฏิกิริยาและปริมาณถ่านหิน การเปลี่ยนแปลงของถ่านหินจะมีค่ามากกว่า 90% และได้ปริมาณการเปลี่ยนแปลงไปเป็นน้ำมันสูงถึง 50% ที่ปริมาณถ่านหินคงที่ เมื่อมีปริมาณจาระบีเพิ่มมากขึ้นพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินจะเพิ่มตามไปด้วย เนื่องจากการกระทำตัวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะหนักที่มีอยู่ในจาระบี อย่างเช่น โมลิบดีนัม และความเป็นแอโรแมติก (aromaticity) ที่มีค่าสูงของจาระบีใช้แล้วเป็นตัวทำละลายที่ดีที่สุดสำหรับกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว น้ำมันและจาระบีใช้แล้วนั้นได้ถูกขจัดโลหะในระหว่างกระบวนการแปรรูปร่วมและความหนืดของน้ำมันก็ลดลงด้วย

Liu et al. (1996) ได้ทำการศึกษาวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวโดยตรง 3 วิธี โดยการใช้ ferric sulfide เป็นตัว precursor และรวมทั้งการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบทางกายภาพ (physical mixing) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อบแห้งแบบภาวะเหนือวิกฤต (supercritically dried catalyst) อีกสองวิธีที่เหลือนั้นจะเป็นการอิมเพกเนชันตัวเร่งปฏิกิริยาในถ่านหิน สองวิธีสุดท้ายนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเตรียมแบบ in situ ด้วย ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคือ 1.67% โดยน้ำหนัก แต่บางครั้งจะน้อยกว่านั้นคือจะน้อยกว่า 0.5% โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นถึงการปรับปรุงและเพิ่มความว่องไวในการเปลี่ยนแปลงไปเป็นน้ำมันได้อย่างมีนัยสำคัญเมื่อได้ทำการเปรียบเทียบโดยที่ไม่ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้

เป็นของเหลวโดยตรง สำหรับกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา IIS และได้มีการใช้ตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจนอย่างอ่อน ๆ และตัวทำละลายที่มีคุณสมบัติให้ไฮโดรเจนที่ตีมาก ๆ ด้วย ดังนั้นวิธีแบบ IIS จะเป็นวิธีที่มีประสิทธิผลสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว

Zhang et al. (2002) ได้ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบหลักเป็น ferrous sulfate ที่ถูกอิมเพกเนตบนถ่านหินจากประเทศจีน 2 ชนิดในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว และเปรียบเทียบกับอิมเพกเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา iron sulfide การรวมตัวกันทางเคมีและการกระจายขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกอิมเพกเนตด้วย ferrous sulfate ได้ตรวจสอบโดยใช้ EXAFS XRD และ SAXS ferrous sulfate ที่ทำการอิมเพกเนชันและแสดงให้เห็นว่าความว่องไวในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวจะมากอย่างมีนัยสำคัญสำหรับถ่านหินบิทูมินัส แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา iron sulfide พบว่าความว่องไวจะน้อยกว่า เมื่อมีการเติม  $\text{Na}_2\text{S}$  หรือยูเรีย ลงไปใน ferrous sulfate ในกระบวนการอิมเพกเนชันจะเพิ่มการเปลี่ยนแปลงถ่านหินมากขึ้นอีกชั้นหนึ่งเมื่อเทียบกับอิมเพกเนชันด้วย iron sulfide การเติม  $\text{Na}_2\text{S}$  นั้นไม่ได้ส่งเสริมการรวมตัวเป็น iron sulfide บนพื้นผิวของถ่านหินอย่างมีนัยสำคัญตามที่เคยเชื่อกันมา เหล็กที่ถูกอิมเพกเนชันบนถ่านหินได้เปลี่ยนแปลงเป็น  $\gamma\text{-FeOOH}$  ซึ่งเป็นอีกรูปหนึ่งของเหล็กและเป็นตัวโปรโมเตอร์ เส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยา ferrous sulfate ที่ได้ตรวจสอบโดย SAXS มีค่าประมาณ  $40\text{-}50 \text{ \AA}$

Rafiqul et al. (2000) ศึกษากระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินบิทูมินัสจากประเทศจีนกับขานอ้อยซึ่งเป็นของเสียจำพวกชีวมวลโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาด 300 มิลลิลิตร. อุณหภูมิอยู่ในช่วง 350-450 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 15-45 นาที ความดันไฮโดรเจน 300-700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (2.04-4.76 เมกะพาสคัล) เมื่อมีการเติมขานอ้อยและเตตระลินจะมีผลต่อการแปรรูปเป็นของเหลว ภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการแปรรูปร่วมที่สอดคล้องกับปริมาณน้ำมันที่ได้ ได้ใช้วิธีการออกแบบการทดลอง (Factorial Experiment Design Method) ผลได้ของน้ำมันมีค่ามากถึง 48% ที่ภาวะดีที่สุดคือ อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และเวลาในการทำปฏิกิริยา 40 นาที แบบจำลองพื้นผิวตอบสนองอันดับสองทางคณิตศาสตร์แบบโพลิโนเมียล (polynomial mathematical model-second order response surface model) ได้มาจากความสัมพันธ์ที่ได้เป็นผลได้ของน้ำมันและค่าการเปลี่ยนแปลงกับตัวแปรหลัก สมการได้มาจากการตรวจสอบอิทธิพลของตัวแปรและปัจจัยที่มีผลเกี่ยวข้องในภาวะที่ทำการทดลองมีค่าภายในช่วงไม่มากกว่าและน้อยกว่า 5%



Song et al. (2000) ศึกษาการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการใหม่โดยมีการใช้โมลิบดีนัมซัลไฟด์ ( $\text{MoS}_2$ ) พบว่าการเติมน้ำในปริมาณที่เหมาะสม สามารถปรับปรุงค่าการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินซัลฟิวไรด์โดยที่ไม่ได้ใช้ตัวทำละลายภายใต้ ภาวะ 350 องศาเซลเซียส โดยใช้ ammonium tetrathiomolybdate (ATTM) เป็น precursor เพื่อ เปลี่ยนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoS}_2$  ที่กระจายตัว ภายใต้ความดันของไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามการ เติมน้ำในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะทำให้การเปลี่ยนแปลงของ ถ่านหินลดลง ถึงแม้ว่าการเติมน้ำในปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมินี้จะเป็นผลดีเพียง เล็กน้อยก็ตาม นอกจากนี้ยังมีการตรวจสอบอิทธิพลของน้ำที่เติมลงไปกับการทดลองโดยใช้ temperature program ในกระบวนการแปรรูปเป็นของเหลว (TPL) เพื่อผลดีสำหรับอิทธิพลร่วม ระหว่างน้ำและตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมที่อุณหภูมิต่ำ TPL กับการใช้ ATTM และมีการเติมน้ำที่ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ตามด้วยการกำจัดน้ำออกและทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศา เซลเซียส จะให้ผลการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินและผลได้ของน้ำมันดี ปฏิกิริยาของ dinaphthyl ether (DNE) ได้มีการทดลองด้วยเพื่อดูอิทธิพลของการเติมน้ำ การเติมน้ำใน ATTM จะทำให้ค่า การเปลี่ยนแปลงของ DNE ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเพิ่มมากขึ้น การรวบรวมของข้อมูลจาก การทดลองขั้นแรกและขั้นที่สองของ DNE กับถ่านหินที่อุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส แสดงให้ เห็นว่าน้ำจะมีผลใน highly active  $\text{MoS}_2$  in situ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส แต่น้ำไม่ได้มีผล ส่งเสริมหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาเมื่อ active catalyst ได้เกิดขึ้น การใช้ ATTM กับการเติมน้ำและ นำน้ำออกและใช้ temperature program อาจจะมีประสิทธิผลต่อกระบวนการเปลี่ยนแปลงถ่าน หินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัว

Ikenaga et al. (2001) ได้ศึกษาการแปรรูปรวมของถ่านหินกับสาหร่าย (Chlorella, Spirulina and Littorale) ให้เป็นของเหลว โดยใช้ 1-methylnaphthalene เป็นตัวทำละลาย ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาทีโดยใช้ตัว เร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้แก่  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  และ  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  พบว่า เมื่อมีการเติมกำมะถันลงไป ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเหล็กในอัตราส่วนกำมะถันต่อเหล็กเท่ากับ 4 จะเกิด  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  ซึ่งเชื่อกันว่า เป็น active species สำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว ในสภาวะอัตราส่วนถ่านหินต่อ สาหร่ายเท่ากับ 1 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล และเวลา 60 นาที พบว่า เป็นภาวะที่ดีที่สุดซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนมากถึง 99.8 เปอร์เซ็นต์ และ สัดส่วนที่ละลายในเฮกเซน 65.5 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้แล้วสำหรับ  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  ซึ่งได้มีการเติม กำมะถันต่อรูบิเดียมในอัตราส่วนเท่ากับ 2 พบว่าค่าการเปลี่ยนและสัดส่วนที่ละลายในเฮกเซนเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับไม่มีการเติมกำมะถัน

Shishido et al. (1991) ศึกษาผลของตัวทำละลายร่วม คือ เตตราลิน และเอทานอล ต่อการสกัดถ่านหินโดยใช้โทลูอินภาวะเหนือวิกฤติ ในการทดลองใช้ถ่านหินจาก 11 แหล่ง และสกัดด้วยตัวทำละลาย 3 ตัวคือ โทลูอิน โทลูอิน-เตตราลิน และ โทลูอิน-เอทานอล จากการทดลองพบว่า การเติมเตตราลิน หรือเอทานอล ลงไปในโทลูอิน ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของถ่านทั้ง 11 ชนิดเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะเกิดเสถียรภาพของส่วนที่เป็นอนุโมลอิสระที่เกิดจากการถ่ายโอนไฮโดรเจนจากเตตราลินไปยังยังการรวมกันของอนุโมลอิสระกับถ่านหินและการเสื่อมของสารสกัดได้ ดังนั้นการเติมเตตราลินจึงช่วยในการเพิ่มร้อยละของการเปลี่ยนแปลง และผลได้ของเหลวของถ่านหิน ส่วนเอทานอลนั้นถึงแม้ว่าจะมีความสามารถในการทำละลายน้อยกว่าโทลูอิน แต่ว่าเอทานอลเข้าไปปะทะกับโครงสร้างของถ่านหิน ซึ่งผลได้ของเหลวที่ถูกผลิตขึ้นจะได้มาจากการปะทะนี้ และยังพบอีกว่าการเติมเอทานอลให้มากขึ้นทำให้ความสามารถในการทำละลายของของผสมโทลูอิน-เอทานอลลดลง ส่วนร้อยละของการเปลี่ยนแปลงและผลได้ที่เป็นของเหลวมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดจากนั้นลดลงตามปริมาณเอทานอลที่เติมลงไป

อภิชาติ ศิริพจนาวรรณ (2545) ศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินบ้านปูและพอลิพรอพิลีนให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอิน-เตตราลิน และโทลูอิน-เอทานอลภาวะเหนือวิกฤติ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่องขนาด 78 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิ 400-475 องศาเซลเซียส ความดัน 5-12.2 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับพอลิพรอพิลีนจาก 10:0 ถึง 6:4 โดยใช้การทดลองแบบแฟกทอเรียลสองระดับที่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงถ่านหินและพอลิพรอพิลีน และร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว ซึ่งตัวแปรกระบวนการที่ศึกษาคือ อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับพอลิพรอพิลีน พบว่าอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับพอลิพรอพิลีน อุณหภูมิ และความดันส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงถ่านหินกับพอลิพรอพิลีน และร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมากที่สุดตามลำดับ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของตัวแปรกระบวนการต่อการกระจายของหมู่ไฮโดรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ของเหลว พบว่าการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพอลิพรอพิลีนให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอิน-เตตราลินภาวะเหนือวิกฤติให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงสุกร้อยละ 69 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 12.2 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับพอลิพรอพิลีน 6:4 ซึ่งผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวร้อยละ 9 แอโรแมติกร้อยละ 9 เรซินร้อยละ 17 และแอสฟัลทีนร้อยละ 65 ส่วนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพอลิพรอพิลีนให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอิน-เอทานอลภาวะเหนือวิกฤติให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงสุกร้อยละ 61 ที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับพอลิพรอพิลีน 6:4 ซึ่งผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้

ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวร้อยละ 19 แอโรแมติกร้อยละ 12 เรซินร้อยละ 36 และแอสฟัลทีนร้อยละ 33

สฤษดี แสงอ่อน (2545) ศึกษาการแปรรูปถ่านหินบ้านปู้ด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตโทลูอิน-เตตราลีน และโทลูอิน-เฮทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 370-490 องศาเซลเซียส ความดัน 5-12.2 เมกะพาสคัล และเวลา 60-90 นาที โดยใช้การทดลองแบบแฟกทอเรียลสองระดับที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว ซึ่งตัวแปรกระบวนการที่ศึกษาคือ อุณหภูมิ ความดัน และเวลา พบว่าอุณหภูมิและความดันส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวมากที่สุดตามลำดับ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของตัวแปรกระบวนการต่อการกระจายของหมู่ไฮโดรคาร์บอนและสมบัติถ่านหินส่วนเหลือพบว่าการแปรรูปรวมถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอิน-เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ของเหลวสูงสุดร้อยละ 33 ที่อุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะพาสคัล และเวลา 90 นาที ซึ่งผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวร้อยละ 7 แอโรแมติกร้อยละ 13 เรซินร้อยละ 13 และแอสฟัลทีนร้อยละ 64 ส่วนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอิน-เฮทานอลภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ของเหลวสูงสุดร้อยละ 26 ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 12.2 เมกะพาสคัลและเวลา 90 นาที ซึ่งผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวร้อยละ 8 แอโรแมติกร้อยละ 1 เรซินร้อยละ 24 และแอสฟัลทีนร้อยละ 67

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 3

### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

#### 3.1 รูปแบบการศึกษา

เป็นการวิจัยที่ทดลองในห้องปฏิบัติการเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินซับบิทูมินัสกับจาระบีใช้แล้วโดยแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ การทดลองในภาวะภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน การทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน และการทดลองโดยใช้วิธีสกัดด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต และทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.2.1 เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ผลิตโดย Parr Instrument Company model 4842 แสดงในรูปที่ 3.1 มีปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 ประกอบไปด้วยเทอร์โมคัปเปิลพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) อุปกรณ์วัดความดันซึ่งประกอบด้วย มาตรฐานวัดความดันและอุปกรณ์วัดความดันแบบดิจิตอล (Pressure Transducer) ไบโวกวนพร้อมอุปกรณ์กำหนดและวัดความเร็วรอบของไบโวกวน ทำงานที่อุณหภูมิสูงสุด 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุด 34 เมกะพาสคัล

3.2.2 เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic) Bransonic 521 แสดงในรูปที่ 3.2 สำหรับทำการสกัดของเหลวด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) จากกากของแข็งด้วยเทคนิคการสกัดแบบอัลตราโซนิก

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

3.2.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) Hewlett Packard 5890 series II พร้อมดีเทคเตอร์ (Detector) แบบ TCD และ คอลัมน์ Porapak Q สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ แสดงในรูปที่ 3.4

3.2.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) และซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น (Simulated Distillation) Varian CP-3800 พร้อมดีเทคเตอร์แบบ FID และคอลัมน์ CP-SIL 5 CP สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ตามมาตรฐาน ASTM D2887 แสดงในรูปที่ 3.5

3.2.6 เครื่องแคลอริมิเตอร์ (Oxygen Bomb Calorimeter) ผลิตโดยบริษัท Parr Instrument Company model 1341EE

- 3.2.7 เตาอบ (Oven)
- 3.2.8 อุปกรณ์การกรองพร้อมกระดาษกรอง Whatman glass microfibre filters (GF/C)
- 3.2.9 เครื่องบดถ่านหินชนิดหยาบและชนิดละเอียด
- 3.2.10 ตะแกรงร่อนถ่านหินและเครื่องร่อนแยกขนาด 250 ไมครอน (เบอร์ 60)

### 3.3 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 3.3.1 ถ่านหินซับบิทูมินัสบดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 60 จากบริษัทบ้านปู จังหวัดลำพูน
- 3.3.2 จาระบีใช้แล้วจากการรถไฟแห่งประเทศไทย
- 3.3.3 แก๊สไฮโดรเจน 99.99% บรรจุในถังเก็บแรงดันสูงขนาด 6 ลูกบาศก์เมตรจากบริษัท เอนไวโรเมต
- 3.3.4 เตตระไฮโดรฟูแรน 99.99% จาก Fisher Chemicals
- 3.3.5 โทลูอีน 99% จาก Fisher Chemicals
- 3.3.6 เตตราลีน 95-98% จาก Acros Organics
- 3.3.7 คาร์บอนไดซัลไฟด์ 99% จาก Merck
- 3.3.8 แก๊สมาตรฐานสำหรับวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ จาก Supelco
- 3.3.9 โซเดียมซัลไฟด์ จาก Panreac Quimica
- 3.3.10 ไอร์รอน (III) คลอไรด์ จาก APS
- 3.3.11 ซิงค์คลอไรด์ จาก APS
- 3.3.12 โมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล จาก Fluka

### 3.4 การดำเนินการวิจัย

- 3.4.1 การทดลองแบบแฟกทอเรียล โดยแต่ละตัวแปร มี 2 ระดับ และทำการทดลองครบทุกการทดลอง ตัวแปรที่ทำการศึกษามี 3 ตัวแปร คือ อุณหภูมิ ความดันของแก๊สไฮโดรเจน เริ่มต้น และอัตราส่วนถ่านหินต่อจาระบีใช้แล้ว ตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา

ตัวแปร	ระดับต่ำ(-)	ระดับสูง(+)
1. อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส), A	370	450
2. ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น (เมกะพาสคัล), B	5	9
3. อัตราส่วนของถ่านหินต่อจาระบีใช้แล้ว, C	1:9	6:4

เนื่องจากตัวแปรที่ทำการศึกษามี 3 ตัวแปร และแต่ละตัวแปร มี 2 ระดับ จำนวนการทดลองคือ  $2^3$  การทดลอง พร้อมทั้งการทดลองค่ากลางของระดับตัวแปร 3 การทดลอง เพื่อตรวจสอบคู่อิทธิพลของตัวแปรแต่ละตัวแปรต่อร้อยละผลผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ผลิตได้ พร้อมทั้งตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของโมเดลการออกแบบการทดลองนี้ ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 จำนวนการทดลองแบบแฟกทอเรียลสำหรับการทดลองภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลาย

การทดลองที่	อุณหภูมิ องศาเซลเซียส	ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจน เมกะพาสคัล	อัตราส่วนถ่านหิน ต่อจาระบีใช้แล้ว
1	370	5	1:9
2	370	5	6:4
3	370	9	1:9
4	370	9	6:4
5	450	5	1:9
6	450	5	6:4
7	450	9	1:9
8	450	9	6:4
9	410	7	3.5:6.5
10	410	7	3.5:6.5
11	410	7	3.5:6.5

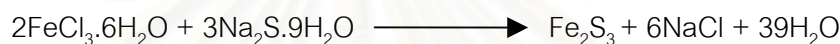


### 3.4.2 การทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำการทดลองคือ ซิงค์คลอไรด์ จำนวน 1.67 มิลลิโมลต่อกรัมของสารตั้งต้น โมลิบดินัมเฮกซะคาร์บอนิล จำนวน 1.67 มิลลิโมลต่อกรัมของสารตั้งต้น และไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านหิน (ปริมาณเหล็ก 1.67 กรัมต่อกรัมถ่านหิน) ที่ภาวะ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 5 เมกะพาสคัล อัตราส่วนถ่านหินต่อจาระบีใช้แล้ว 6:4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาทีโดยเริ่มนับจากอุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้

สำหรับ ซิงค์คลอไรด์และโมลิบดินัมเฮกซะคาร์บอนิลที่ใช้ทดลองมีลักษณะเป็นผงของแข็ง โดยการผสมลงไปเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับถ่านหิน

สำหรับไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ ทำการอิมเพกเนตบนถ่านหินจากปฏิกิริยา



โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลาย  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 0.15 โมลต่อลิตร จำนวน 500 มิลลิลิตร และสารละลาย  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร จำนวน 500 มิลลิลิตร
2. ชั่งถ่านหินบดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 60 ที่ผ่านการอบแห้งแล้ว จำนวน 167.21 กรัม
3. 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
4. กรองถ่านหินออกจากสารละลาย จากนั้นอบถ่านหินที่เตรียมได้เป็นเวลา 1 คืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วเก็บไว้ในเดสลิเคเตอร์สำหรับการทดลองต่อไป

### 3.4.3 การทดลองโดยใช้ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตที่ใช้ในการทดลอง มี 2 ชนิด คือ ไทลูอิน และเตตราลิน 30% ในไทลูอิน 70% โดยปริมาตร ซึ่งไทลูอินมีอุณหภูมิวิกฤตเท่ากับ 318.7 องศาเซลเซียส ความดันวิกฤตเท่ากับ 4.11 เมกะพาสคัล และเตตราลินมีอุณหภูมิวิกฤตเท่ากับ 447.2 องศาเซลเซียส ความดันวิกฤตเท่ากับ 3.30 เมกะพาสคัล

การคำนวณสมบัติวิกฤตของตัวทำละลายไทลูอิน-เตตราลินนั้นได้ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการคำนวณคือ HYSYS ver.2.4.1 ของบริษัท Hyprotech สำหรับการคำนวณใช้สมการสถานะ

ของ Peng-Robinson ในการหา อุณหภูมิวิกฤต และความดัน ดังนี้ อุณหภูมิวิกฤตเท่ากับ 361.1 องศาเซลเซียส และความดันวิกฤตเท่ากับ 4.07 เมกะพาสคัล

ในการทดลองใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นกับตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตเท่ากับ 1 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก คือ ถ่านหินต่อจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 จำนวน 30 กรัม และตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต 30 กรัม ที่ภาวะ 370 410 450 และ 480 องศาเซลเซียสตามลำดับ

### 3.5 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

3.5.1 การเตรียมตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเริ่มต้นและใช้ในการทดลอง

1. ตากถ่านหินทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อไล่ความชื้นอิสระจนน้ำหนักคงที่
2. บดถ่านหินให้มีขนาดเล็กด้วยเครื่องบดหยาบและบดละเอียดตามลำดับ
3. นำถ่านหินที่บดได้มาร่อนโดยผ่านตะแกรงเบอร์ 60 จากนั้นตากถ่านหินจนมีความชื้นสมดุลกับอากาศประมาณ 3 วัน
4. ถ่านหินสำหรับการทดลองจะนำอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่เพื่อกำจัดความชื้น

3.5.2 การเตรียมจาระบีใช้แล้วในการทดลอง

1. อบจาระบีใช้แล้วที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 คืนเพื่อไล่ความชื้นที่มีอยู่
2. เก็บจาระบีใช้แล้วที่ผ่านการอบไว้ในเดสิคเคเตอร์สำหรับการทดลองต่อไป

3.5.3 วิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของถ่านหินเริ่มต้นก่อนการแปรรูปให้เป็นของเหลวได้แก่

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

3.5.4 วิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของจาระบีใช้แล้วก่อนการแปรรูปให้เป็นของเหลวได้แก่

1. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)
2. ค่าความร้อนและปริมาณกำมะถันรวม
3. ปริมาณโลหะโดยใช้ ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) ด้วยวิธีการย่อยด้วยกรด

### 3.5.5 การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว

1. ชั่งถ่านหินและจาระบีรวมกันตามอัตราส่วนที่กำหนด จำนวน 30 กรัมลงในเครื่องปฏิกรณ์ เติมตัวเร่งปฏิกิริยาในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือเติมตัวทำละลายในกรณีใช้ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต
2. ใส่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนพร้อมทั้งอัดแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้องในกรณีทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน
3. ประกอบเครื่องปฏิกรณ์พร้อมกับทดสอบรอยรั่ว จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิ โดยระบบของเครื่องควบคุมอุณหภูมิมีอัตราทำให้ความร้อนประมาณ 6 องศาเซลเซียสต่อนาที ตั้งค่าความเร็วรอบของไบกวน 550 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 30 นาที โดยเริ่มนับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด
4. เมื่อครบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ จนเหลือ 150 องศาเซลเซียส จากนั้นยกเครื่องปฏิกรณ์ออกจากอุปรกรณ์ให้ความร้อน เป่าเครื่องปฏิกรณ์ด้วยพัดลมไฟฟ้าจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง
5. ใช้ gas sampling cylinder เก็บตัวอย่างแก๊สที่อุณหภูมิห้องเพื่อวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
6. นำผลิตภัณฑ์ของเหลวและกากของแข็งใส่ในขวดสก็ด ชะล้างผลิตภัณฑ์ที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยเตตระไฮโดรฟูแรนปริมาณ 200 มิลลิลิตรจนหมดพร้อมทั้งเทเตตระไฮโดรฟูแรนที่ใช้ล้างเครื่องปฏิกรณ์ผสมลงไปกับผลิตภัณฑ์ที่ใส่ในขวดสก็ด
7. ทำการสกัดผลิตภัณฑ์ของเหลวออกจากของแข็งด้วยเตตระไฮโดรฟูแรนด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
8. กรองสารละลายของเหลวออกจากกากของแข็งด้วยอุปกรณ์การกรองสูญญากาศ
9. นำสารละลายของเหลวที่ได้ไประเหยเพื่อแยกตัวทำละลายออกจากผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน
10. ชั่งน้ำหนักของเหลวแยกได้ และเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวไว้ในขวดเพื่อรอการวิเคราะห์ต่อไป

### 3.5.6 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ คือ Hewlett Packard 5890 Series II ซึ่งประกอบด้วย ดีเทคเตอร์แบบ TCD และ Pack Column โดยมี Stationary Phase คือ Porapak Q ภาวะที่ใช้คือ

อุณหภูมิหัวฉีด (Injector Temperature) เท่ากับ 90 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิคอลัมน์ (Column Temperature or Oven Temperature) เท่ากับ 100 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิดีเทคเตอร์ (Detector Temperature) เท่ากับ 130 องศาเซลเซียส

แก๊สตัวพา (Carrier Gas) ใช้แก๊สฮีเลียมโดยมีอัตราการไหล เท่ากับ 15 มิลลิลิตรต่อนาที ปริมาณแก๊สตัวอย่าง เท่ากับ 2-3 ไมโครลิตร

### 3.5.7 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย Simulated Distillation Gas Chromatography

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยวิธีนี้จะวิเคราะห์ตามจุดเดือดของสารดังต่อไปนี้

IBP - 200°C = gasoline

200°C - 250°C = kerosene

250°C - 350°C = light gas oil

350°C - 370°C = gas oil

370°C - FBP = long residue

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวไปละลายในคาร์บอนไดซัลไฟด์ในอัตรา 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 นาทีจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 320 องศาเซลเซียสแล้วคงที่เป็นเวลา 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 เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary Evaporator)





รูปที่ 3.3 เครื่องอัลตราโซนิก



รูปที่ 3.4 แก๊สโครมาโทกราฟ Hewlett Packard 5890 Series II





รูปที่ 3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองการกลั่น (Simulated Distillation  
GasChromatograph Varian CP-3800)

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว โดยการทดลองแบบแฟกทอเรียลแต่ละตัวแปร มี 2 ระดับ คือ ระดับสูง และระดับต่ำ และทำการทดลองครบทุกการทดลองเพื่อลดจำนวนการทดลองและศึกษาผลกระทบของตัวแปรแต่ละตัวแปรต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว (Montgomery, 1997) ซึ่งตัวแปรที่ได้ทำการศึกษาคือ อุณหภูมิ ความดันของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น และอัตราส่วนของถ่านหินต่อจาระบีใช้แล้ว จากนั้นศึกษาอิทธิพลของตัวแปรปฏิบัติการต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวและสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งแบ่งตามจุดเดือด (ASTM D 2887) และองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการแปรรูปด้วย จากนั้นศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต ได้แก่ โทลูอิน และโทลูอิน-เตตราลิน ที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวและสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งแบ่งตามจุดเดือดด้วย

#### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติของสารตั้งต้น

##### 4.1.1 สมบัติเบื้องต้นของถ่านหิน

ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) ตามมาตรฐาน ASTM ดังแสดงไว้ในภาคผนวก แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้นแบบประมาณ

การวิเคราะห์แบบประมาณ (%dry basis)	
เถ้า (Ash)	10.35
สารระเหย (Volatile Matter)	38.75
คาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)	50.90

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

**ตารางที่ 4.2** ผลการวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้นแบบแยกธาตุ

การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (% daf basis)	
C	67.57
H	4.70
N	0.93
S	0.54
O (ผลต่าง)	26.26
ค่าความร้อน (Gross Calorific Value, MJ/kg)	22.65

4.1.2 สมบัติและองค์ประกอบของจาระบีใช้แล้ว

ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของจาระบีใช้แล้ว ด้วยเครื่อง CHNS/O Analyzer (Perkin Elmer PE2400 Series II) แสดงในตารางที่ 4.3

**ตารางที่ 4.3** ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของจาระบีใช้แล้ว

การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (% daf basis)	
C	82.85
H	16.24
N	0.03
S	0.88
O (ผลต่าง)	0
ค่าความร้อน (Gross Calorific Value, MJ/kg)	79.39
เถ้า (Ash, % dry basis)	2.17

ผลการวิเคราะห์โลหะและปริมาณโลหะหนักในจาระบีใช้แล้ว แสดงในตารางที่ 4.4 โดยใช้เครื่อง ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) โดยการย่อยจาระบีด้วยกรดตามมาตรฐาน HMU 800 ดังแสดงไว้ในภาคผนวก ข

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์ชนิดโลหะและปริมาณโลหะในจาระบีใช้แล้ว

ธาตุ	ปริมาณธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
Al	0.0112
Ba	0.0019
Fe	0.1836
Co	0.0001
Cu	0.0007
Mo	0.0004
Ni	0.0001
V	0.0001
Zn	0.2175

จากการวิเคราะห์พบปริมาณโลหะหนักในจาระบีใช้แล้ว ซึ่งเชื่อว่าโลหะหนักในจาระบีเช่น เหล็ก โมลิบดีนัม และสังกะสี สามารถทำหน้าที่ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวได้ ดังนั้นการใช้จาระบีใช้แล้วจึงเป็นผลดีในการแปรรูปร่วมด้วย (Ramdoss et al., 1996)

#### 4.2 ผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของเหลว

##### 4.2.1 ผลของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละผลได้ของเหลว

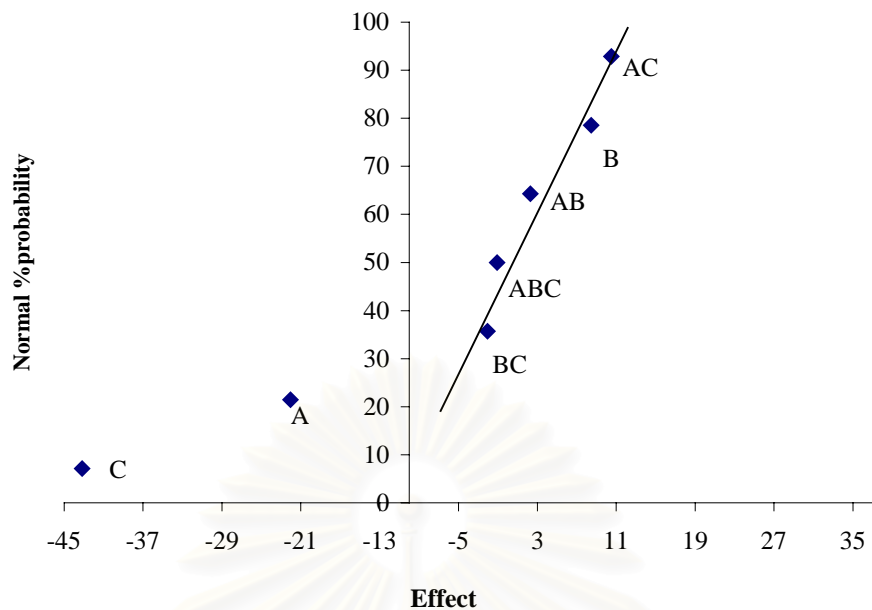
การแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวนั้นซึ่งได้ทดลองแบบแฟกทอเรียลภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีการเติมตัวทำละลาย ดังแสดงในตารางที่ 4.5 พบว่า ค่าร้อยละผลได้ของเหลวอยู่ในช่วง 14-87 ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และอัตราส่วนของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว จากรูปที่ 4.1 แสดงอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ นำมาสร้างเป็น Normal probability plot พบว่า ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากเส้นตรง คือ อุณหภูมิ และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว ซึ่งตัวแปรเหล่านี้แสดงว่าเป็นปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลว นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 4.6 ซึ่งแสดงถึงการวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of Variance) พบเช่นเดียวกันว่า อุณหภูมิ และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วซึ่งมีค่า  $F_0$  ที่ได้จากการคำนวณ คือ 23.67 และ 90.72 ตามลำดับ มีค่ามากกว่า ค่า  $F$  ที่ได้จากตารางคือ 7.71 ที่ความเชื่อมั่น 95% ซึ่งเป็นการยืนยันว่า อุณหภูมิ และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลว จากการออกแบบการทดลองนี้พบว่า ภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการแปรรูปร่วม คือ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความ

ตัน 9 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 1 ต่อ 9 แต่เนื่องจากประเทศไทยมีถ่านหินเป็นจำนวนมากและต้องการใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงเหลวมากขึ้นเรื่อยๆ และความดันในช่วง 5-9 เมกะพาสคัลไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลว ดังนั้นภาวะที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4

**ตารางที่ 4.5** ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวแบบ ไม่รวมความชื้นและเถ้า สำหรับการแปรรูปรวมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

การทดลอง	ตัวแปร			ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินกับจาระบี	ร้อยละผลได้ของเหลว
	อุณหภูมิ(องศาเซลเซียส), A	ความดัน (เมกะพาสคัล), B	อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบี, C		
1	370	5	1:9	91.45	80.19
2	370	5	6:4	62.38	27.47
3	370	9	1:9	95.80	87.33
4	370	9	6:4	65.40	32.67
5	450	5	1:9	93.58	44.25
6	450	5	6:4	65.04	14.71
7	450	9	1:9	97.71	58.15
8	450	9	6:4	72.56	22.31

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.1 Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้ของเหลวสำหรับการแปรรูปร่างของถ่านหินกับจาระบิใช้แล้ว

ตารางที่ 4.6 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลว

Source of Variation	Sum of Square	Degree of Freedom	Mean Square	F <sub>0</sub>
Temperature (A)	973.29	1	973.29	23.67
Ratio of coal:grease (C)	3730.75	1	3730.75	90.72
AC	220.50	1	220.50	5.36
Error	164.49	4	41.12	
Total	5089.03	7		

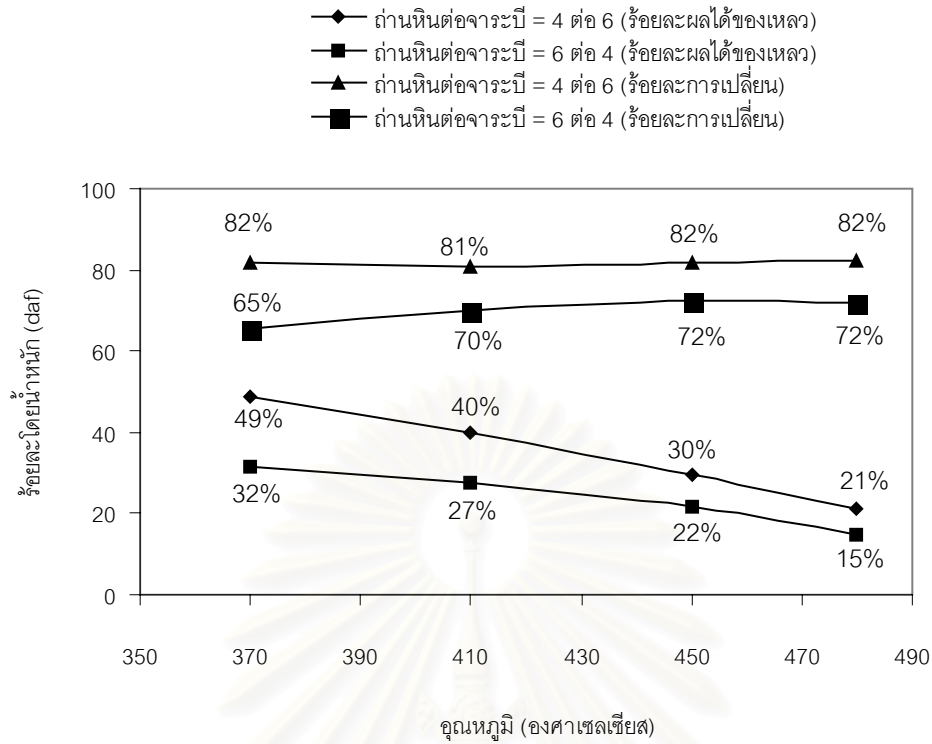
ใช้ค่า  $\alpha = 0.05$  ได้ค่า  $F_{0.05,1,4} = 7.71$



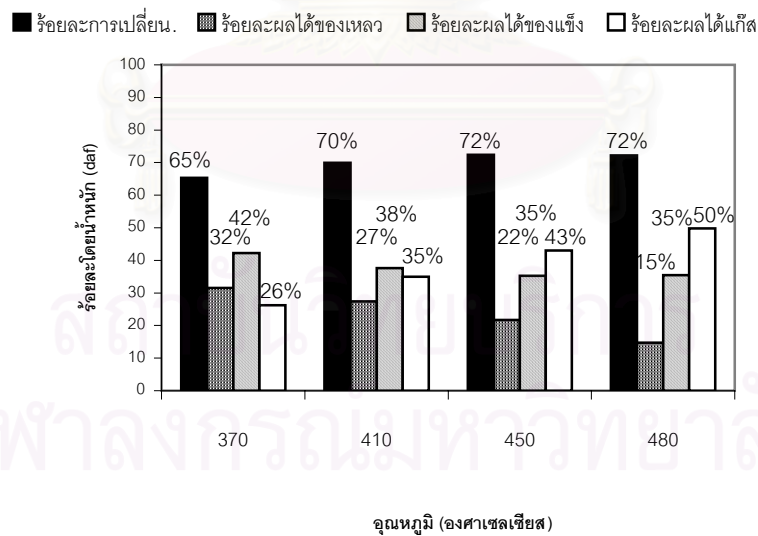
#### 4.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว และร้อยละผล ได้ของเหลวจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

การแปรรูปร่วมถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว จากการออกแบบการทดลอง ที่  
ภาวะอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วที่ต้องการ คือ 6 ต่อ 4 และความดันที่ให้ปริมาณ  
ผลิตภัณฑ์ของเหลวมากที่สุด คือ 9 เมกะพาสคัล ได้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว  
เท่ากับ 65 และ ร้อยละผลได้ของเหลวเท่ากับ 33 ดังนั้นในหัวข้อนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อร้อย  
ละผลได้ของเหลว ที่อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และ 4 ต่อ 6 ความดันคง  
ที่ 9 เมกะพาสคัล และเวลาในการทำปฏิกิริยาคงที่ 30 นาที ตามลำดับ

สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวที่ภาวะอุณหภูมิ 370-  
480 องศาเซลเซียส ความดันภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 9 เมกะพาสคัล อัตรา  
ส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และ 4 ต่อ 6 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที  
แสดงในรูปที่ 4.2 พบว่า สำหรับอัตราส่วนถ่านหินต่อจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น  
จาก 370 องศาเซลเซียสจนถึงอุณหภูมิ 480 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเหลวลดลงจาก 32  
เป็น 15 และแนวโน้มเดียวกันสำหรับอัตราส่วนถ่านหินต่อจาระบีใช้แล้ว 4 ต่อ 6 พบว่า ร้อยละผล  
ได้ของเหลวลดลงจาก 49 เป็น 21 ทั้งนี้เนื่องจาก เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้การแตกตัวของของเหลว  
กลายเป็นอนุภาคน้ำที่มีขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ซึ่งอนุภาคน้ำที่เกิดขึ้นจะถูกเติมไฮโดรเจนทำให้มี  
เสถียรภาพเป็นโมเลกุลขนาดเล็กกลายเป็นแก๊สเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจากรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่า เมื่อ  
อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะได้แก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ในขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นร้อยละการ  
เปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้นเนื่องจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราการแตกตัวของถ่าน  
หินเป็นอนุภาคน้ำที่จะถูกเติมไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเช่นเดียวกัน



รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนผ่านหินและจากระดับใช้แล้ว และร้อยละผลได้ของเหลว ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้ของเหลว ร้อยละผลได้ของแข็ง ร้อยละผลได้แก๊สที่ ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างผ่านหินกับจากระดับใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที

#### 4.2.3 ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว

จากการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลและการศึกษาผลของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละผลได้ของเหลวในหัวข้อ 4.2.1 พบว่าความดันไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ

การตรวจสอบศึกษาอิทธิพลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวได้ทำการทดลองที่สภาวะความดัน 5-9 เมกะพาสคัล 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ซึ่งพบว่า เมื่อความดันเพิ่มขึ้นจาก 5 เมกะพาสคัลเป็น 9 เมกะพาสคัล ร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย จาก 65 เป็น 72 และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย จาก 14 เป็น 22 เพราะถ่านหินที่ได้รับความร้อนมีการแตกตัวให้อนุมูลอิสระ (Radical Coal Fragment) ซึ่งอนุมูลอิสระนี้จะถูกเติมไฮโดรเจนซึ่งได้มาจากจาระบีใช้แล้ว และได้มาจากโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน แต่การเติมไฮโดรเจนที่มาจากโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนโมเลกุลนั้นเกิดขึ้นได้ยาก ซึ่งจำเป็นจะต้องใช้ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนและความดันสูงมาก (Speight, 1994) ดังนั้นเมื่อความดันของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นในช่วง 5-9 เมกะพาสคัลนี้ จึงมีผลทำให้ ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

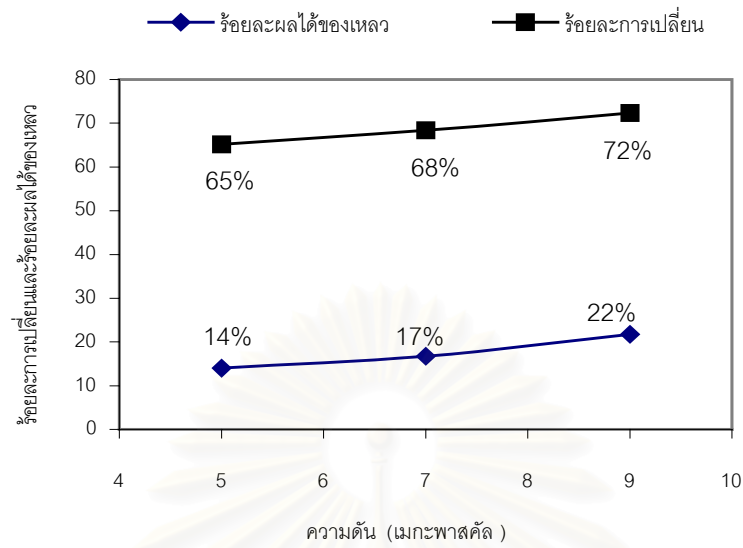
ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ramdoss et al. (1996) ศึกษาการใช้ประโยชน์จากของเสียปิโตรเลียมซึ่งได้แก่ น้ำมันเครื่องใช้แล้วและจาระบีใช้แล้วในการแปรรูปร่วมของถ่านหิน ซึ่งได้ทำการศึกษาที่ภาวะ ความดัน 5.2 – 10.3 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ปริมาณถ่านหินร้อยละ 10 ปริมาณจาระบีใช้แล้วในของเสียปิโตรเลียมร้อยละ 0 และ 10 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ พบว่า เมื่อความดันเพิ่มขึ้นในช่วง 5.2-8.3 เมกะพาสคัล ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่เมื่อความดันเพิ่มขึ้นในช่วง 8.3-10.3 เมกะพาสคัล ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว เพิ่มขึ้นมากอย่างเห็นได้ชัด และจากการงานวิจัยของ Rafiqul et al. (2000) ศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับขานอ้อยโดยการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ซึ่งได้ทำการศึกษาที่ภาวะความดันของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 2.1-4.8 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 40 นาที พบว่าความดันไม่มีผลต่อ ร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของเหลว

#### 4.2.4 ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีและร้อยละผลได้ของเหลว

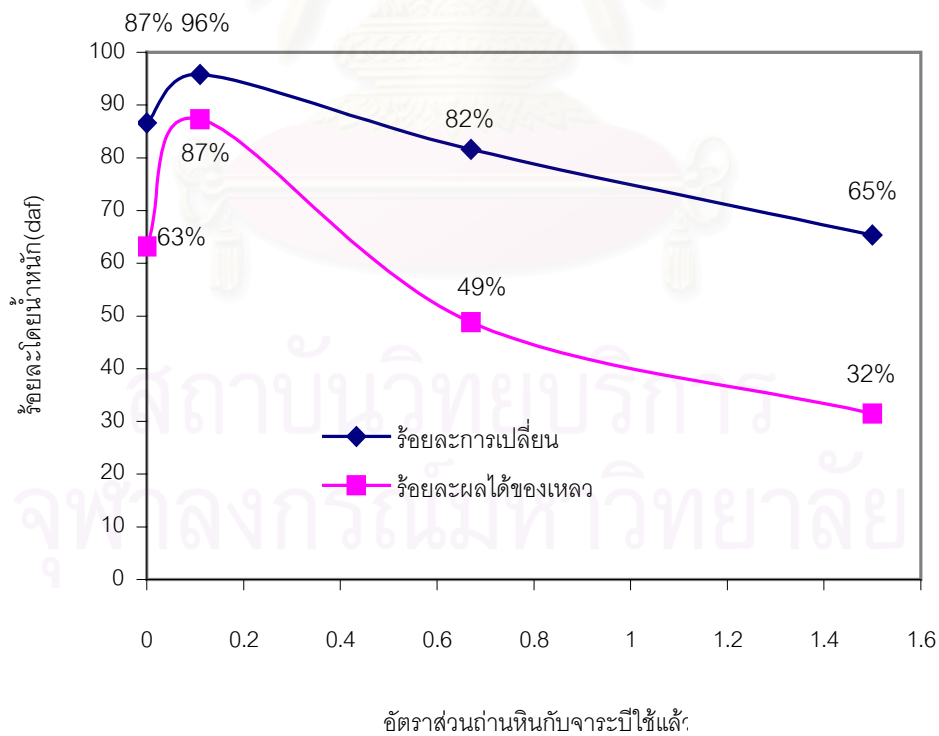
การแปรรูปร่วมถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว จากการออกแบบการทดลอง ที่ภาวะอุณหภูมิ 370-450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วที่ ต้องการ คือ 6 ต่อ 4 และความดันที่ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวมากที่สุด คือ 9 เมกะพาสคัล ได้ ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว 65 และ ร้อยละผลได้ของเหลว 33 ดังนั้นในหัวข้อนี้ ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว ที่อัตราส่วนถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 0 ต่อ 10 ถึง 6 ต่อ 4 ความดันคงที่ 9 เมกะพาสคัล และเวลาในการทำปฏิกิริยาคงที่ 30 นาที ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวพบว่า เมื่ออัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วเพิ่มขึ้นจาก 0 ต่อ 10 ถึง 1 ต่อ 9 ร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้น จาก 87 เป็น 96 เนื่องจาก ในภาวะที่มีถ่านหินร้อยละ 10 จาระบีสามารถให้ไฮโดรเจนกับอนุมูลอิสระจากถ่านหินซึ่งได้จากการแตกตัวด้วยความร้อนมากกว่าการให้ไฮโดรเจนกับอนุมูลอิสระจากการแตกตัวของจาระบีเอง เมื่ออัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วเพิ่มขึ้น จาก 1 ต่อ 9 เป็น 6 ต่อ 4 พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนลดลงจาก 96 เป็น 65 และร้อยละผลได้ของเหลวลดลง จาก 87 เป็น 33 เนื่องจากเมื่อปริมาณจาระบีลดลง การเติมไฮโดรเจนให้กับอนุมูลอิสระจากการแตกตัวของถ่านหินลดลงทำให้ร้อยละการเปลี่ยนและผลได้ของเหลวลดลง นอกจากนี้การลดปริมาณจาระบีในระบบเป็นการลดปริมาณการแตกตัวของจาระบีเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเช่นเดียวกัน

งานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ramdoss et al. (1996) ที่ศึกษาการใช้ประโยชน์จากของเสียปิโตรเลียมซึ่งได้แก่ น้ำมันเครื่องใช้แล้วและจาระบีใช้แล้วในการแปรรูปร่วมของถ่านหิน ซึ่งได้ทำการศึกษาที่ภาวะปริมาณถ่านหินร้อยละ 10 ถึง 40 ความดัน 8.6 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะพบว่า ปริมาณถ่านหินที่เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 30 เป็น 40 มีผลต่อการลดลงของร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว



รูปที่ 4.4 ผลของความชื้นต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลง ร้อยละผลได้ของเหลว ที่ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที



รูปที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลง ร้อยละผลได้ของเหลว ที่ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความชื้น 9 เมกะพาสคัล เวลา 30 นาที

### 4.3 การวิเคราะห์การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด

4.3.1 การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด เป็น แก๊สโซลีน (Gasoline) เคโรซีน(Kerosene) แก๊สออยล์เบา(Light Gas Oil) แก๊สออยล์(Gas Oil) และ กากน้ำมันหนัก (Long Residue)

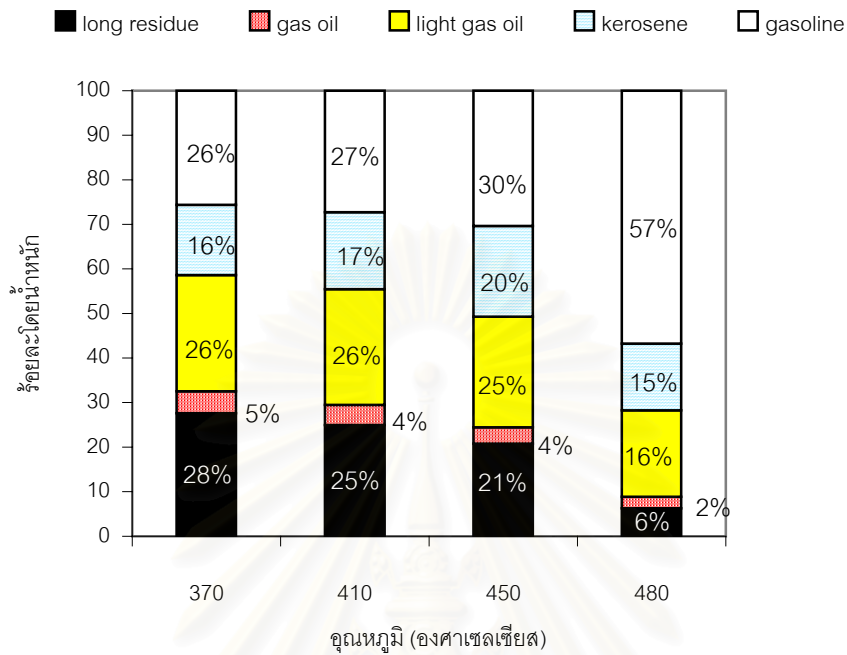
ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว ได้นำมาวิเคราะห์การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ซึ่งแบ่งเป็น แก๊สโซลีน เคโรซีน แก๊สออยล์เบา แก๊สออยล์และกากน้ำมันหนัก ที่ภาวะอุณหภูมิ 370-480 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาทีได้ผลดังนี้คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 370 องศาเซลเซียส เป็น 480 องศาเซลเซียส การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีโมเลกุลขนาดเล็กคือผลรวมสัดส่วนของแก๊สโซลีน เคโรซีน แก๊สออยล์เบา และแก๊สออยล์เพิ่มขึ้น เพราะอุณหภูมิสูงมีส่วนช่วยในการทำให้โมเลกุลของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วเกิดการแตกตัวให้อนุโมลอิสระที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง อีกทั้งอุณหภูมิสูงช่วยในการทำให้โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวคือ กากน้ำมันหนักซึ่งมีโมเลกุลขนาดใหญ่แตกตัวเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงด้วย ดังจะเห็นได้ว่า ที่อุณหภูมิสูงจะได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลมาก หรือ กากน้ำมันหนัก น้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำ โดยที่สัดส่วนของกากน้ำมันหนักที่น้อยลงแสดงถึงคุณภาพผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ดีขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ดังนั้น ถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิสูงจะได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวปริมาณน้อยลง แต่ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้นั้นมีคุณภาพดีมากขึ้น

สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว ที่ภาวะอุณหภูมิตั้งที่ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 5-9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที แสดงในรูปที่ 4.7 พบว่า ความดันไม่มีผลต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ส่งผลให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลวไม่เปลี่ยนแปลงตามความดัน

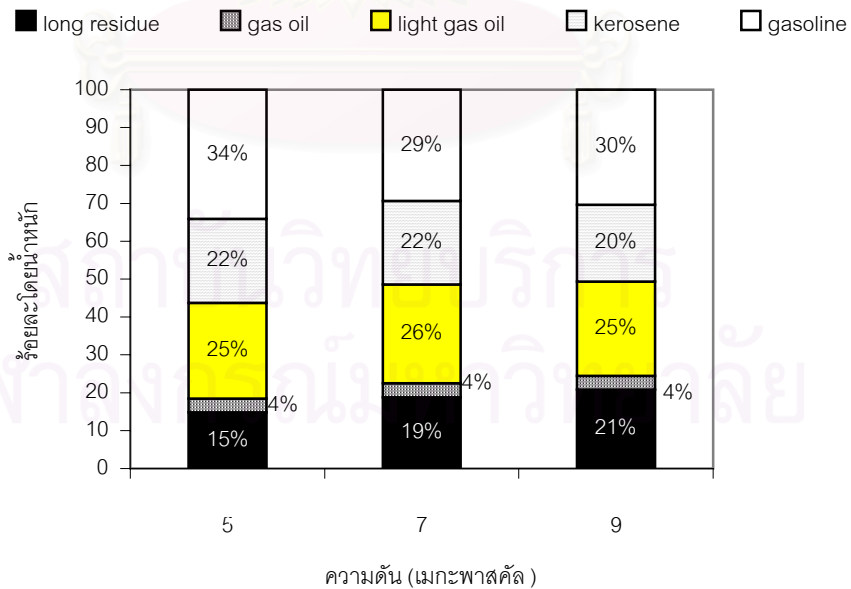
สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วที่ภาวะอุณหภูมิตั้งที่ 370 องศาเซลเซียส ความดันคงที่ 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 1 ต่อ 9 4 ต่อ 6 และ 6 ต่อ 4 ตามลำดับ ดังแสดงรูปที่ 4.8 จากรูปนี้ไม่สามารถอธิบายอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วได้อย่างชัดเจน จึงแสดงใหม่เป็นรูปที่ 4.9 แสดงถึงอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวซึ่งแบ่งตามจุดเดือด พบว่า เมื่ออัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วเพิ่มขึ้นจาก 1 ต่อ 9 เป็น 6 ต่อ 4 ปริมาณของทุกสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงตามปริมาณของเหลวที่ลดน้อยลง ที่เนื่องมาจากปริมาณ



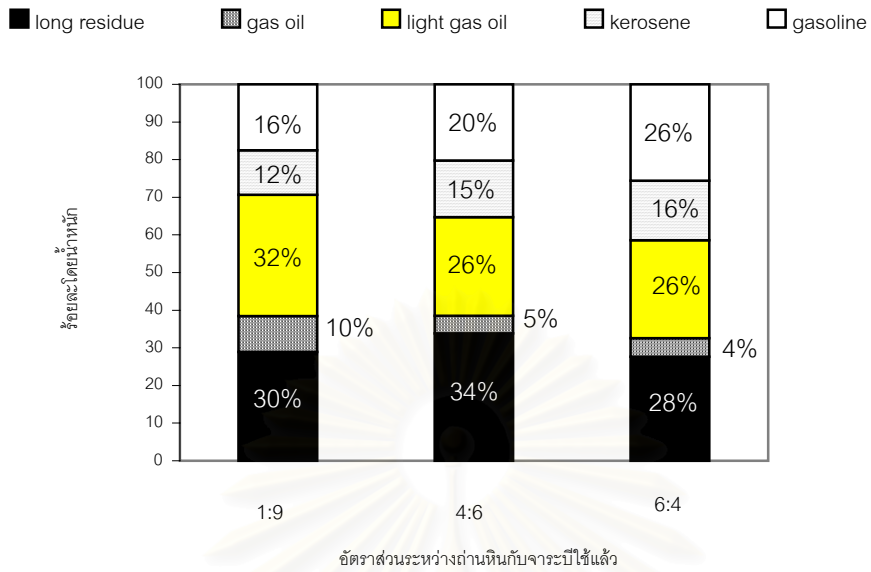
จากระบบที่ลดน้อยลงจะไปลดการให้ไฮโดรเจนกับอนุมลพิษระจากถ่านหินเกิดเสถียรภาพกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวน้อยลงนั่นเอง



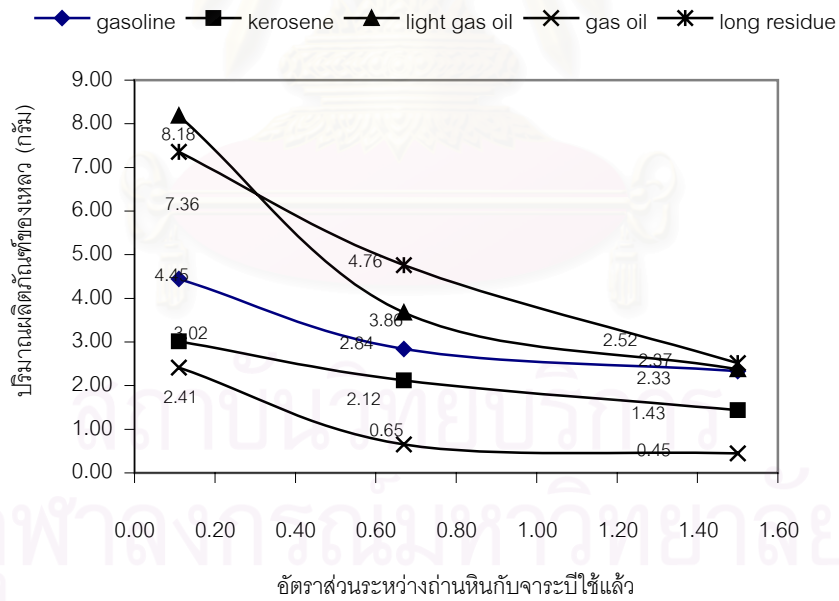
รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจากระบบที่ใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที



รูปที่ 4.7 ผลของความดันต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจากระบบที่ใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที



รูปที่ 4.8 ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล เวลา 30 นาที



รูปที่ 4.9 ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อปริมาณสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล เวลา 30 นาที

#### 4.4 การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์

##### 4.4.1 การกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

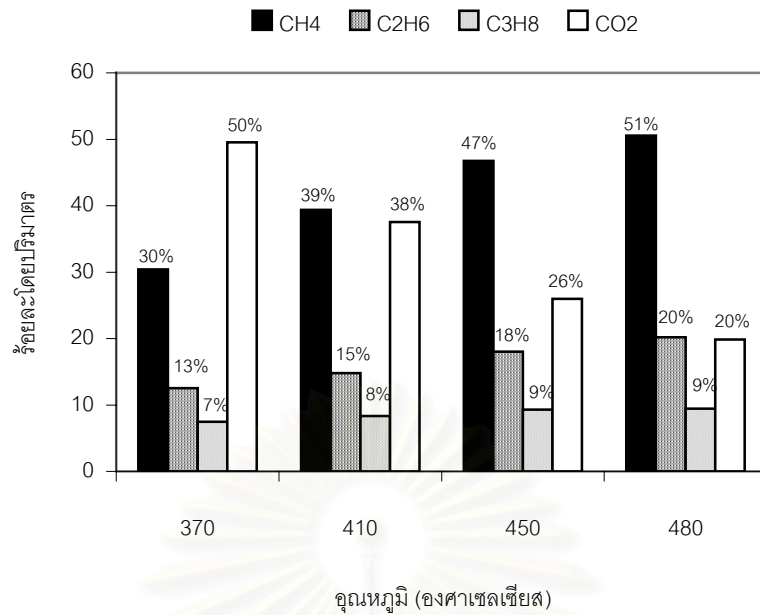
การกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว ได้แก่ มีเทน (Methane) อีเทน (Ethane) โพรเพน (Propane) และคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide)

ผลของอุณหภูมิสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวต่อการกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ภาวะ อุณหภูมิ 370-480 องศาเซลเซียส ความดันคงที่ 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วคงที่ 6 ต่อ 4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที แสดงในรูปที่ 4.10 พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สัดส่วนของแก๊สไฮโดรคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น เพราะอุณหภูมิสูงมีส่วนช่วยในการทำให้โมเลกุลของถ่านหิน และจาระบีใช้แล้ว เกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กลง อีกทั้งช่วยในการทำให้โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวแตกตัวเป็นโมเลกุลที่เล็กลงซึ่งก็คือแก๊สนั่นเอง

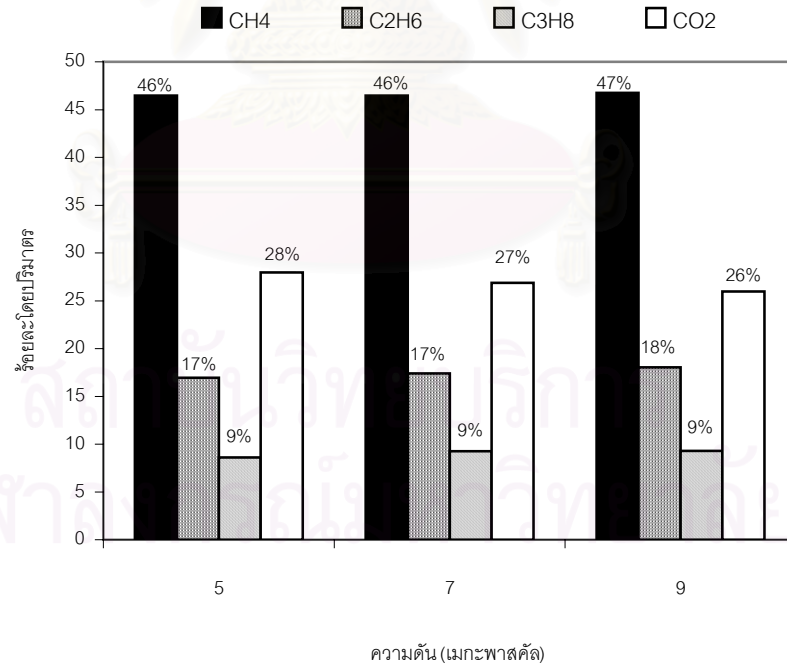
ผลของความดันสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ภาวะอุณหภูมิกคงที่ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 5-9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วคงที่ 6 ต่อ 4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที แสดงในรูปที่ 4.11 พบว่า ความดันไม่มีผลต่อการกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์

ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ภาวะอุณหภูมิกคงที่ 370 องศาเซลเซียส ความดันคงที่ 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 1 ต่อ 9 ถึง 6 ต่อ 4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที แสดงในรูปที่ 4.12 พบว่า อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วไม่มีผลต่อการกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์

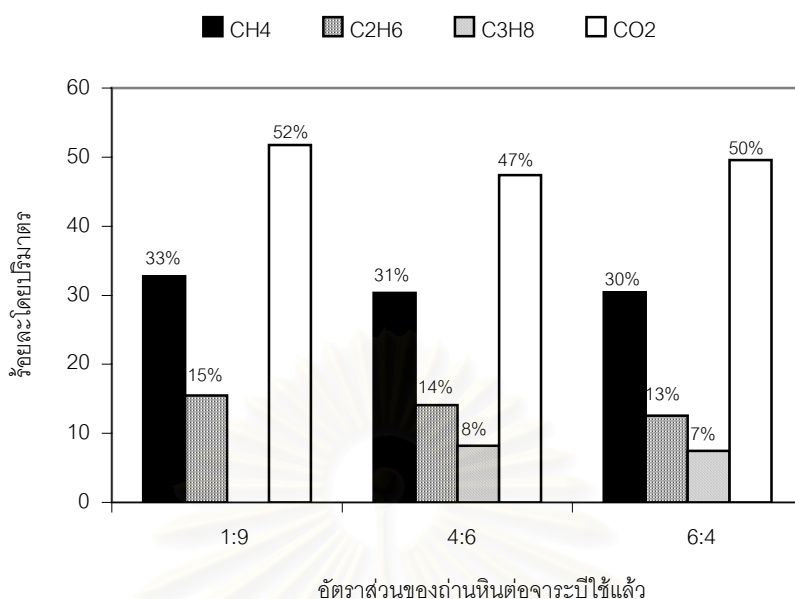
สถาบันนวัตกรรมการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลา 30 นาที



รูปที่ 4.11 ผลของความดันต่อการกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลา 30 นาที



**รูปที่ 4.12** ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อการกระจายตัวของแก๊สผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที

#### 4.5 สมบัติของของแข็งส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

##### 4.5.1 ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติของของแข็งส่วนที่เหลือแบบไม่รวมความชื้น

ของแข็งส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวในช่วง อุณหภูมิ 370-450 องศาเซลเซียส ความดันคงที่ 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วคงที่ 6 ต่อ 4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ได้นำมาทำการวิเคราะห์หา ค่าความร้อน (Gross Calorific Value) และร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อน ดังแสดงในตารางที่ 4.7 พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนเพิ่มขึ้นด้วย เพราะอุณหภูมิในช่วงนี้ส่วนที่เป็นสารระเหยถูกสลายออกมาจากถ่านหินด้วยความร้อนมากขึ้น (J.G. Speight, 1994) และส่วนที่เป็นสายโซ่อะลิฟาติกภายในโครงสร้างของถ่านหินถูกสลายด้วยความร้อนออกมามากขึ้นกลายเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กเช่นเดียวกัน ทำให้ภายในโครงสร้างถ่านหิน เหลือส่วนที่เป็นคาร์บอนคงตัวมากขึ้น จากการวิเคราะห์ของแข็งส่วนที่เหลือไม่รวมความชื้นแบบประมาณที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาทีได้ร้อยละเท่ากับ 12.49

**ตารางที่ 4.7** ผลของอุณหภูมิต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของของแข็ง ส่วนที่เหลือแบบไม่รวมความชื้น ที่ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบี ใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าความร้อน (MJ/kg)	ร้อยละการเพิ่ม ค่าความร้อน
370	30.55	34.90
410	30.71	35.59
450	30.83	36.11

ร้อยละสารระเหยเท่ากับ 23.44 และร้อยละคาร์บอนคงตัวเท่ากับ 64.07 ดังนั้น อุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นจึงเป็นผลทำให้ค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน

#### 4.5.2 ผลของความดันต่อสมบัติของของแข็งส่วนที่เหลือแบบไม่รวมความชื้น

ของแข็งส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวที่ภาวะ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 5-9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ได้นำมาทำการวิเคราะห์หาค่าความร้อน และร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนดังแสดงในตารางที่ 4.8 พบว่า ความดันไม่มีผลต่อการเพิ่มค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนอย่างเห็นได้ชัด

**ตารางที่ 4.8** ผลของความดันต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของของแข็ง ส่วนที่เหลือแบบไม่รวมความชื้น ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที

ความดัน (เมกะพาสคัล)	ค่าความร้อน (MJ/kg)	ร้อยละการเพิ่ม ค่าความร้อน
5	30.74	35.71
7	30.68	35.46
9	30.83	36.11



#### 4.5.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินต่อจาระบีใช้แล้วต่อสมบัติของของแข็งส่วนที่เหลือแบบไม่รวมความชื้น

ของแข็งส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวที่ภาวะ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 1 ต่อ 9 ถึง 6 ต่อ 4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ได้นำมาทำการวิเคราะห์หาค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนดังแสดงในตารางที่ 4.9 พบว่า เมื่ออัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วเพิ่มขึ้น ค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เพราะปริมาณถ่านหินที่เพิ่มขึ้น อนุโมลอิสระที่เกิดจากการแตกตัวด้วยความร้อนของถ่านหินมีเพิ่มมากขึ้นด้วยเช่นกัน ซึ่งอนุโมลอิสระจากถ่านหินนี้จะเข้าไปรวมกันเพื่อให้อยู่ในรูปที่เสถียรกลายเป็นของแข็งที่มีปริมาณคาร์บอนมากขึ้นจึงทำให้ค่าความร้อนมีค่าสูงขึ้น

**ตารางที่ 4.9** ผลของอัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของของแข็งส่วนที่เหลือแบบไม่รวมความชื้น ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล และเวลา 30 นาที

อัตราส่วนถ่านหินต่อจาระบี	ค่าความร้อน (MJ/kg)	ร้อยละการเพิ่ม ค่าความร้อน
1:9	26.27	15.97
4:6	28.12	24.16
6:4	30.55	34.90

#### 4.6 การแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.6.1 ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว

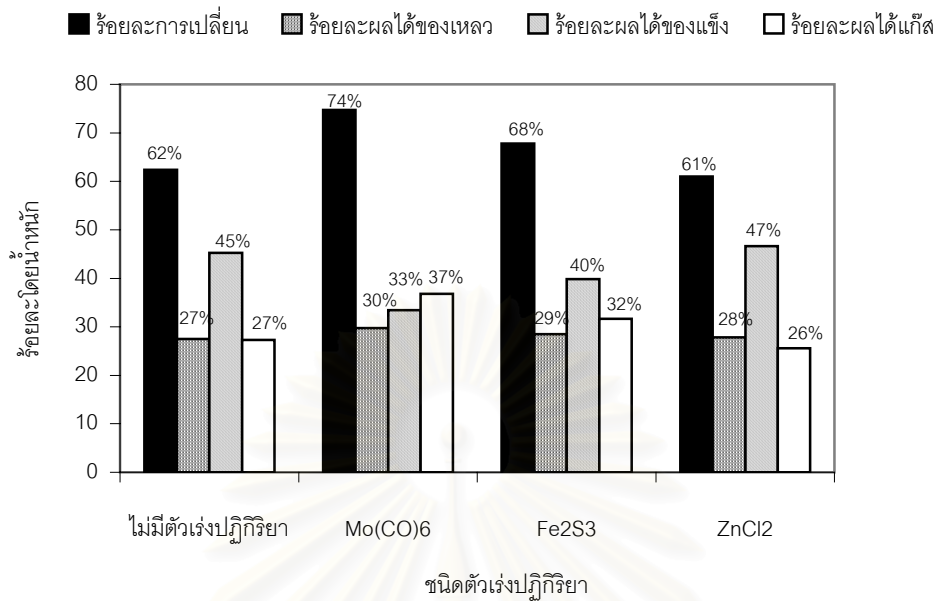
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา คือ โมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ) 1.67 มิลลิโมลต่อกรัมของสารตั้งต้น ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Precursor ซิงค์คลอไรด์ ( $\text{ZnCl}_2$ ) 1.67 มิลลิโมลต่อกรัมของสารตั้งต้น และไอร์ออน(III)ซัลไฟด์ ( $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ) บนถ่านหินซึ่งมีปริมาณเหล็กร้อยละ 1.67 ของถ่านหิน ผลจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหมาะสมในการแปรรูปร่วมของถ่านหิน

และจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว คือ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 แสดงในรูปที่ 4.13 พบว่า การเติมโมลิบดินัมเฮกซะคาร์บอนิลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวมากที่สุด เนื่องจากที่ภาวะการเกิดปฏิกิริยา โมลิบดินัมเฮกซะคาร์บอนิลเปลี่ยนเป็นโมลิบดินัมซัลไฟด์จากกำมะถันที่มีอยู่ในถ่านหินซึ่งโมลิบดินัมซัลไฟด์นี้เชื่อว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Active Species) ที่ดีมากสำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุด คือ 75 และ 30 ตามลำดับ ส่วนไอร์ออน(III)ซัลไฟด์ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว คือ 68 และ 29 ตามลำดับ ซึ่งเชื่อว่า ไอร์ออน(III)ซัลไฟด์ สามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวเมื่ออยู่ในภาวะอุณหภูมิและความดันสูง คือ ไพโรไทต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว สำหรับการเติมซิงค์คลอไรด์ไม่มีผลต่อการร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว จากการเปรียบเทียบกับ การแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวไม่เปลี่ยนแปลงมากนักทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากในจาระบีใช้แล้วมีโลหะหนักเช่น เหล็ก สังกะสี และโมลิบดินัม ซึ่งสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้สำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว

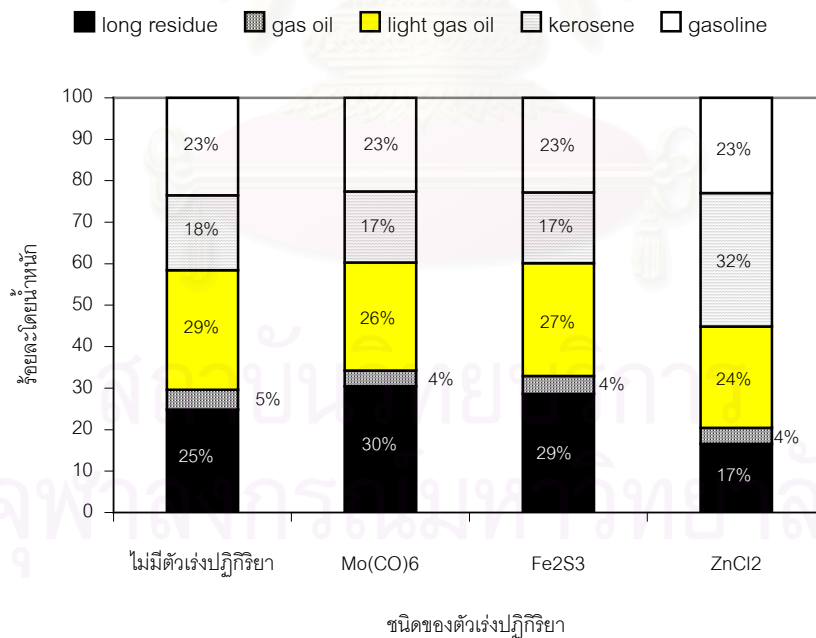
ผลจากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ikenaga et al. (2001) ศึกษาการแปรรูปร่วมของสาหร่ายขนาดเล็กกับถ่านหินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ภาวะ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับสาหร่าย 1 ต่อ 1 โดยใช้ 1-เมทิลแวนทาลีน เป็นตัวทำละลาย และเปรียบเทียบระหว่างการแปรรูปร่วมโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและการเติมโมลิบดินัมเฮกซะคาร์บอนิล 0.5 มิลลิโมลต่อสารตั้งต้น 2 กรัม พบว่าการเติมโมลิบดินัมเฮกซะคาร์บอนิลมีผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นมากกว่าการใช้ไอร์ออนเพนตะคาร์บอนิล 1.0 มิลลิโมลต่อกรัมของสารตั้งต้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.6.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด

จากการนำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการทดลองในหัวข้อ 4.6.1 มาวิเคราะห์หาการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว ดังแสดงในรูปที่ 4.14 พบว่าการเติมซิงค์คลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้สัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีโมเลกุลขนาดเล็กมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น เพราะการเติมซิงค์คลอไรด์ช่วยเพิ่มอัตราการแตกตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ไปเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก ซึ่งจะเห็นได้จากสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ (Long Residue) มีปริมาณเพียงร้อยละ 17 ในขณะที่สัดส่วน



รูปที่ 4.13 ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลา 30 นาที

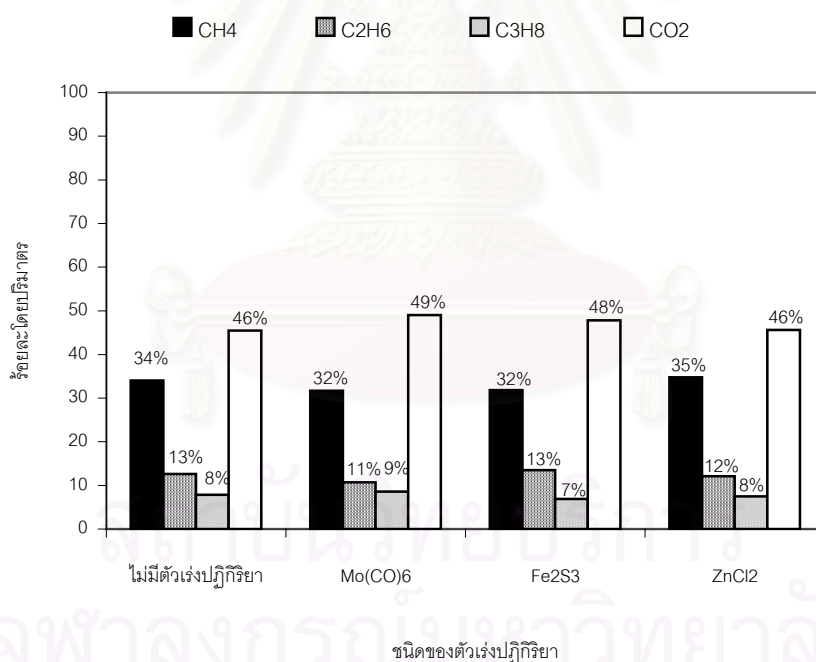


รูปที่ 4.14 ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตาม จุดเดือด ที่ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่าง ถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลา 30 นาที

ส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีโมเลกุลใหญ่สำหรับการเติมโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล ไอร์รอน(III) ซัลไฟด์ และในกรณีที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา คือร้อยละ 30 29 และ 25 ตามลำดับ

#### 4.6.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกระจายตัวของสัดส่วนแก๊สผลิตภัณฑ์

จากการนำแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองในหัวข้อ 4.6.1 มาวิเคราะห์หาการกระจายตัวของสัดส่วนแก๊สผลิตภัณฑ์ ศึกษาที่ภาวะเช่นเดียวกับหัวข้อ 4.6.1 ดังแสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีผลต่อการกระจายตัวของสัดส่วนแก๊สผลิตภัณฑ์ไม่แตกต่างกันมากนัก แต่เมื่อพิจารณาปริมาณของแก๊สผลิตภัณฑ์พบว่าการเติมโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิลทำให้ร้อยละผลได้ของแก๊สผลิตภัณฑ์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น เพราะการเติมโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิล โมเลกุลของถ่านหินสามารถแตกตัวให้ผลิตภัณฑ์แก๊สปฐมภูมิ (Primary Gas) เพิ่มขึ้นมากกว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น



รูปที่ 4.15 ผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อการกระจายตัวของสัดส่วนแก๊สผลิตภัณฑ์

ที่ อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลา 30 นาที

#### 4.7 การแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวทำละลาย ภาวะเหนือวิกฤต

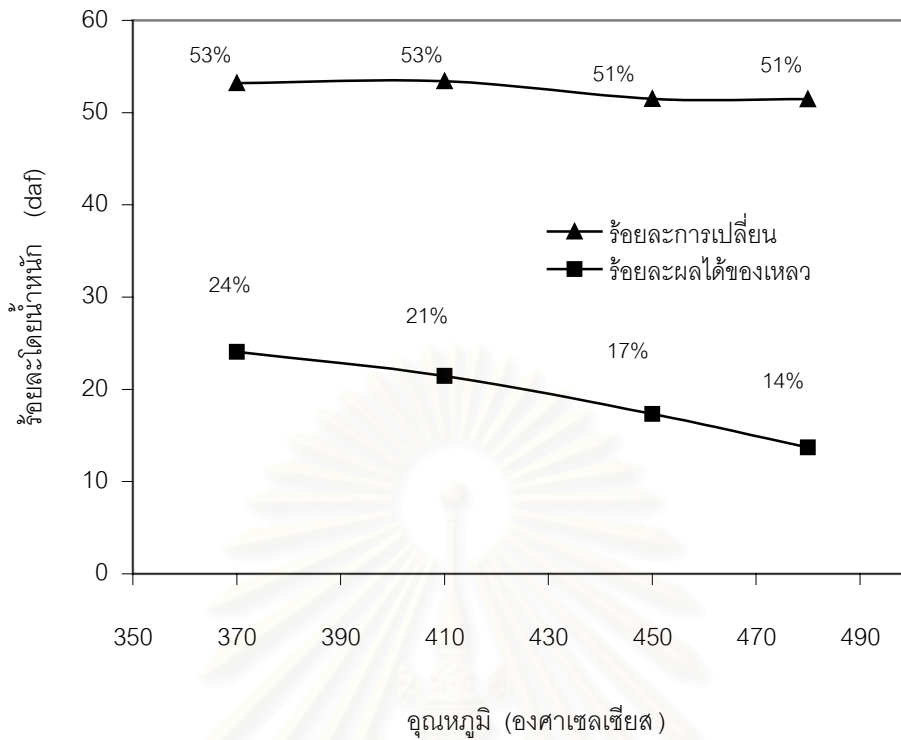
##### 4.7.1 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว

สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอินภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 370-480 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินต่อจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และปริมาณโทลูอิน 30 กรัม แสดงในรูปที่ 4.16ก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ร้อยละผลได้ของเหลวลดลงจาก 24 เป็น 14 เพราะ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้การแตกตัวของของเหลวกลายเป็นอนุภาคอิสระที่มีขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น ซึ่งอนุภาคอิสระที่เกิดขึ้นจะถูกเติมไฮโดรเจนทำให้มีเสถียรภาพเป็นโมเลกุลขนาดเล็กกลายเป็นแก๊สเพิ่มมากขึ้น

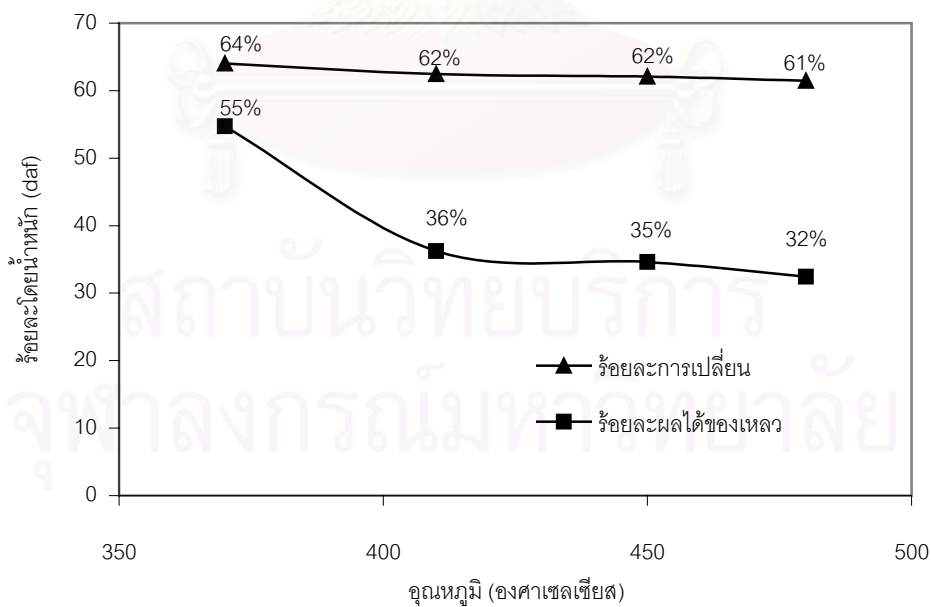
สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายเตตราลิน-โทลูอินภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 370-480 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และปริมาณโทลูอิน-เตตราลิน 30 กรัม แสดงในรูปที่ 4.16ข ซึ่งผลที่ได้มีแนวโน้มเหมือนกับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอินภาวะเหนือวิกฤต แต่ที่ภาวะ 370 องศาเซลเซียส พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวมีค่าสูงกว่าในระบบตัวทำละลายโทลูอิน เพราะเตตราลินเป็นตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจนได้ดี (Speight, 1994) เมื่ออนุภาคอิสระจากถ่านหินได้รับไฮโดรเจนจากเตตราลินจึงเป็นผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวมากขึ้นด้วย

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตมีแนวโน้มสอดคล้องกับการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของเหลวภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน แต่การใช้เตตราลิน-โทลูอินให้ร้อยละผลได้สูงกว่ามากอย่างเห็นได้ชัด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

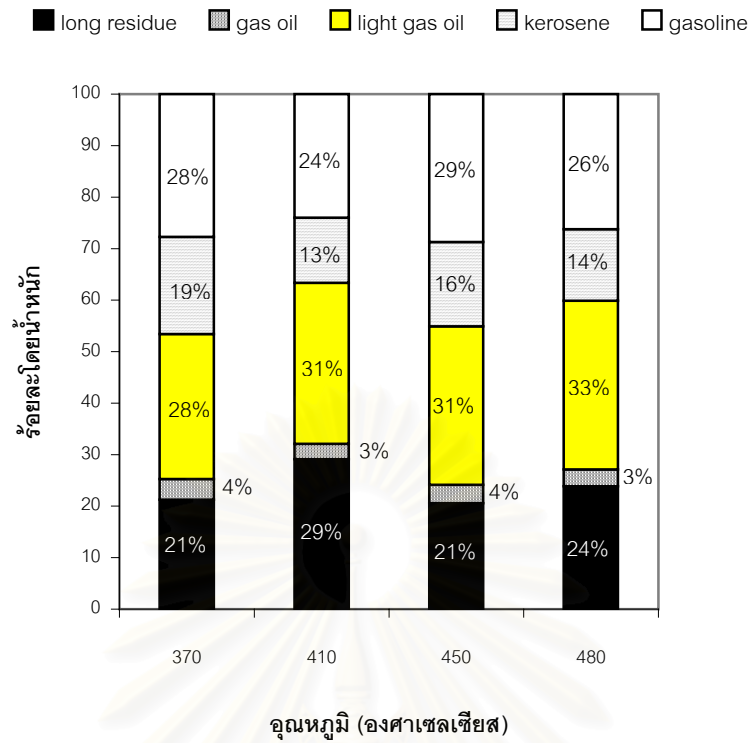


รูปที่ 4.16ก ผลของปุ๋ยไนโตรเจนต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว ที่อัตราส่วนระหว่าง ถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 ด้วยโกลูอินภาวะเหนือวิกฤต

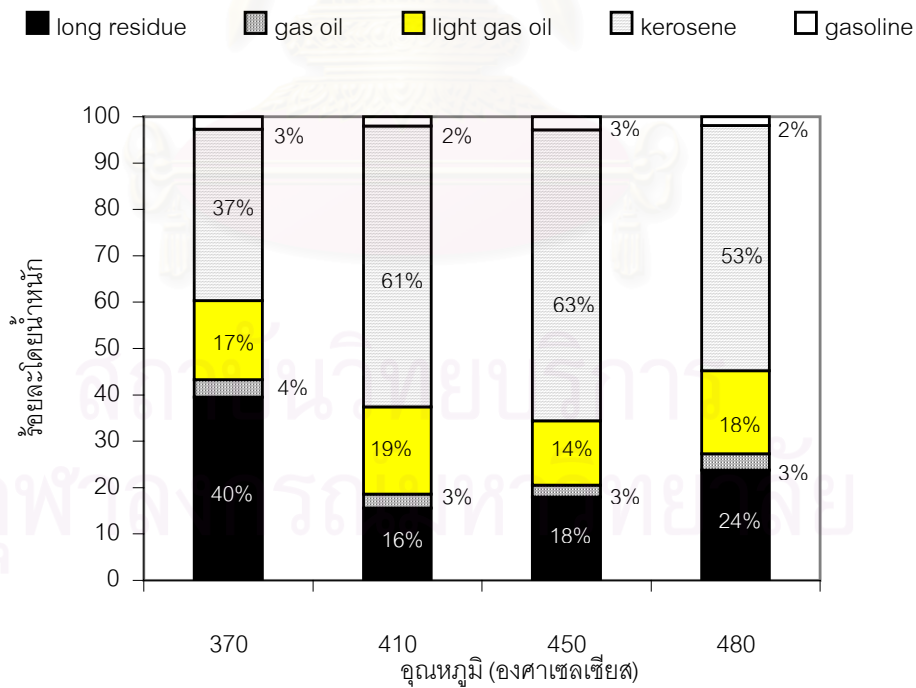


รูปที่ 4.16ข ผลของปุ๋ยไนโตรเจนต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว ที่อัตราส่วนระหว่าง ถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 ด้วยเตตราลิน-โกลูอินภาวะเหนือวิกฤต





รูปที่ 14.17ก ผลของอุณหภูมิต่อการแปรรูปร่างของถ่านหินกับจรรยาปีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้โทลูอีนภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 14.17ข ผลของอุณหภูมิต่อการแปรรูปร่างของถ่านหินกับจรรยาปีใช้แล้วให้เป็นของเหลวโดยใช้เตตราลิน-โทลูอีนภาวะเหนือวิกฤต

#### 4.7.2 ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด

ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวด้วยโทลูอีนภาวะเหนือวิกฤต แสดงผลในรูปที่ 4.17ก พบว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิไม่มีผลชัดเจนมากนักสำหรับการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว สัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีรูปแบบการกระจายตัวคล้ายคลึงกัน

ผลของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวด้วยเตตราลิน-โทลูอีนภาวะเหนือวิกฤต แสดงผลในรูปที่ 4.17ข พบว่าที่อุณหภูมิต่ำคือ 370 องศาเซลเซียส ได้สัดส่วนที่เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวโมเลกุลขนาดใหญ่มากถึงร้อยละ 40 เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำนี้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมีการแตกตัวด้วยความร้อนให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีโมเลกุลขนาดเล็กน้อยกว่าที่ภาวะอุณหภูมิสูง สำหรับช่วงอุณหภูมิ 410-480 องศาเซลเซียส การกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวมีรูปแบบการกระจายตัวคล้ายคลึงกัน ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กมากกว่าที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส

#### 4.7.3 สมบัติของของแข็งส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

ของแข็งส่วนที่เหลือหลังจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวด้วยโทลูอีน และเตตราลิน-โทลูอีนภาวะเหนือวิกฤต ที่อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ได้นำมาวิเคราะห์หาค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนดังแสดงในตารางที่ 4.10 พบว่า ค่าความร้อนมีค่าสูงขึ้นมากกว่าร้อยละ 30 เช่นเดียวกับการแปรรูปร่วมโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะในระหว่างการแปรรูปร่วมนี้ ส่วนที่เป็นสารระเหยถูกสลายออกมาจากถ่านหินด้วยความร้อนมากขึ้น และส่วนที่เป็นสายโซ่อะลิฟาติกภายในโครงสร้างของถ่านหินถูกสลายด้วยความร้อนออกมามากขึ้นกลายเป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กเช่นเดียวกัน ทำให้ภายในโครงสร้างถ่านหินเหลือส่วนที่เป็นคาร์บอนคงตัวมากขึ้น จึงเป็นผลทำให้ค่าความร้อนมีค่าสูงขึ้น

**ตารางที่ 4.10** ผลของการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตต่อค่าความร้อนและร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนของของแข็งส่วนที่เหลือแบบไม่รวมความชื้น ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 6 ต่อ 4 และเวลา 30 นาที

ชนิดของตัวทำละลาย	ค่าความร้อน (MJ/kg)	ร้อยละการเพิ่ม ค่าความร้อน
โทลูอีน	30.46	34.48
เตตราลิน-โทลูอีน	31.06	37.14

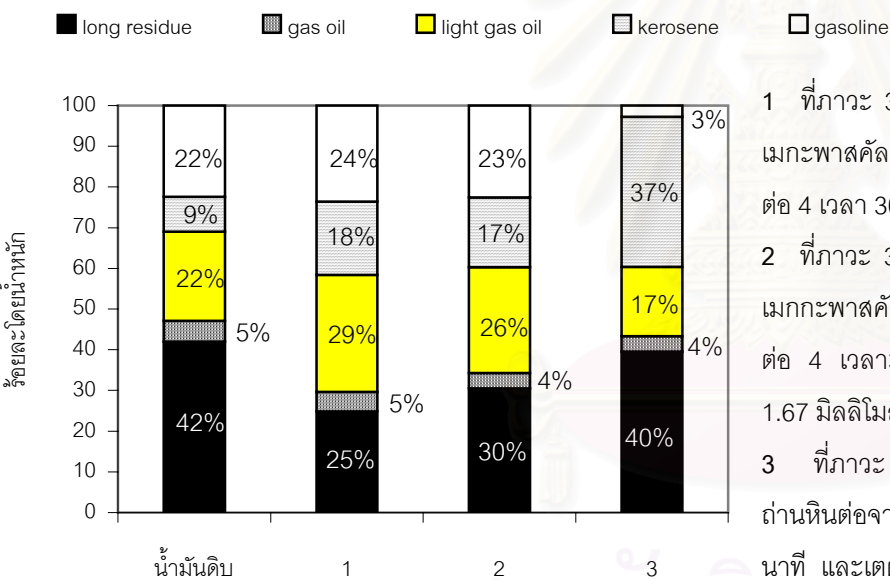
#### 4.8 ผลการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของเหลวและคุณภาพของเหลวสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

จากผลการทดลองของตัวแปรกระบวนการที่มีผลต่อการแปรรูปของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา และการใช้ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตที่ภาวะเหมาะสม ได้เปรียบเทียบร้อยละผลได้ของเหลว แสดงผลในตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 ผลการเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของเหลวในงานวิจัยนี้

งานวิจัย	สารตั้งต้น	ตัวทำละลาย	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ภาวะการทดลอง	ร้อยละผลได้ของเหลว
งานวิจัยนี้	ถ่านหิน	-	-	370 องศาเซลเซียส 9 เมกะพาสคัล 30 นาที	22
	ถ่านหิน	เตตราลิน- โทลูอีน	-	370 องศาเซลเซียส 30 นาที	11
	ถ่านหินและ จาระบี 6 ต่อ 4	-	-	370 องศาเซลเซียส 5 เมกะพาสคัล 30 นาที	27
	ถ่านหินและ จาระบี 6 ต่อ 4	-	Mo(CO) <sub>6</sub> 1.67 มิลลิ โมลต่อกรัม	370 องศาเซลเซียส 5 เมกะพาสคัล 30 นาที	30
	ถ่านหินและ จาระบี 6 ต่อ 4	เตตราลิน- โทลูอีน	-	370 องศาเซลเซียส 30 นาที	55
(Ramdoss, et al., 1994)	ถ่านหินร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และจาระบีร้อยละ 10 โดยน้ำ หนักของของเสี่ย ปีโตรเลียม	-	-	400 องศาเซลเซียส 9 เมกะพาสคัล 30 นาที	74

จากผลการทดลองของตัวแปรกระบวนการที่มีผลต่อการแปรรูปของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา และการใช้ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตที่เหมาะสม ได้เปรียบเทียบร้อยละการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด และเปรียบเทียบกับตัวอย่างน้ำมันดิบชนิดหนึ่งซึ่งไม่ทราบแหล่งผลิต แสดงผลในรูปที่ 4.18 ซึ่งคุณภาพของของเหลวได้จากสัดส่วนของกากน้ำมันหนัก (Long Residue) ถ้าสัดส่วนของกากน้ำมันหนักน้อยแสดงว่าสัดส่วนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ในผลิตภัณฑ์ของเหลวมีอยู่น้อยเช่นเดียวกัน ดังนั้นผลิตภัณฑ์ของเหลวจึงมีคุณภาพดี



- 1 ที่ภาวะ 370 องศาเซลเซียส 5 เมกะพาสคัล ถ่านหินต่อจาระบี 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที
- 2 ที่ภาวะ 370 องศาเซลเซียส 5 เมกะพาสคัล ถ่านหินต่อจาระบี 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  1.67 มิลลิโมลต่อกรัม
- 3 ที่ภาวะ 370 องศาเซลเซียส ถ่านหินต่อจาระบี 6 ต่อ 4 เวลา 30 นาที และเตตราลิน-โทลูอีน ภาวะเหนือวิกฤต

รูปที่ 4.18 การเปรียบเทียบการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดระหว่างน้ำมันดิบและเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์จากกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษากระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว ในช่วงอุณหภูมิ 370-450 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 5-9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 1 ต่อ 9 ถึง 6 ต่อ 4 การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา และการแปรรูปร่วมด้วยโทลูอีน และเตตราลิน-โทลูอีนภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิในช่วง 370-480 องศาเซลเซียส พบว่า

1. ปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวมากที่สุดได้แก่ อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว และอุณหภูมิ การมีสัดส่วนของจาระบีอยู่มากช่วยทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวมากเพราะสมบัติการเป็นตัวให้ไฮโดรเจนที่ดีของจาระบี และการมีโลหะหนักในจาระบีอาจเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้กับกระบวนการได้ ที่อุณหภูมิสูงร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวน้อยลง เพราะอุณหภูมิสูงทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวแตกตัวให้แก๊สผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น
2. ปัจจัยที่มีผลต่อสัดส่วนการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือดมากที่สุดได้แก่ อุณหภูมิ ที่ภาวะอุณหภูมิสูงทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวโมเลกุลใหญ่แตกตัวให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวโมเลกุลเล็กได้มากขึ้น ดังนั้นที่อุณหภูมิสูง คุณภาพของผลิตภัณฑ์ของเหลวจึงมีคุณภาพดีกว่าที่อุณหภูมิต่ำ
3. การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหมาะสมในการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนไม่มีผลต่อการเพิ่มร้อยละผลได้ของเหลว แต่สำหรับการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมเฮกซะคาร์บอนิลส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนมากที่สุด
4. การใช้เตตราลิน-โทลูอีนภาวะเหนือวิกฤต ให้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวมากกว่าการใช้โทลูอีนภาวะเหนือวิกฤต เพราะเตตราลินเป็นสารที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจนที่ดีและให้ค่าร้อยละผลได้ของเหลวสูงกว่าการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลวภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน
5. ของแข็งที่เหลือจากการแปรรูปร่วมมีค่าความร้อนสูงขึ้นมากกว่าร้อยละ 30 ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้
6. ภาวะที่เหมาะสมในการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว



การแปรรูปร่วมภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน

อุณหภูมิ	=	370 องศาเซลเซียส
ความดัน	=	5 เมกะพาสคัล
อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว	=	6 ต่อ 4
ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว	=	63 (daf)
ร้อยละผลได้ของเหลว	=	27 (daf)

การแปรรูปร่วมภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

โมลลิบดินัมเฮกซะคาร์บอนิล 1.67 มิลลิโมลต่อกรัม		
ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว	=	75 (daf)
ร้อยละผลได้ของเหลว	=	30 (daf)

การแปรรูปร่วมด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

ตัวทำละลายโทลูอีน-เตตราลินร้อยละ 30 โดยปริมาตร		
ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว	=	64 (daf)
ร้อยละผลได้ของเหลว	=	55 (daf)

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- นำผลิตภัณฑ์เหลือทิ้งหลาย ๆ ชนิด ที่มีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนและมีสมบัติในการให้ไฮโดรเจน มาใช้ในการแปรรูปร่วม
- ศึกษาการเตรียมถ่านหินก่อนการทดลอง เช่นการกำจัด mineral matter เพื่อลดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดลอง การบวมตัวของถ่านหิน และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลากหลายชนิดขึ้น
- ศึกษาความเป็นไปได้และเศรษฐศาสตร์ในการผลิตเชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์ รวมทั้งศึกษาการนำมาใช้ได้จริง และการขยายขนาดให้ใหญ่ขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

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

ธารินี กิตติเรืองทอง. กระบวนการร่วมของพอลิพรอพิลีนและลิกไนต์โดยใช้เหล็กบนถ่านกัมมันต์จากกะลาปาล์ม. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.

วิษชากร จารุศิริ. กระบวนการร่วมของพอลิพรอพิลีนและแอนทราไซต์โดยใช้เหล็กบนถ่านกัมมันต์จากกะลาปาล์ม. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.

สฤณี แซงอ่อน. การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

อภิชาติ ศิริพจนาวรรณ. การแปรรูปร่วมของถ่านหินและพอลิพรอพิลีนให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.

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

### ภาษาอังกฤษ

ASTM Standard, D 388. Coal by rank : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1989.

ASTM Standard, D 3173. Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1989.

ASTM Standard, D 3174. Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1989.

ASTM Standard, D 3175. Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1989.

- ASTM Standard, D 3177. Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1989.
- ASTM Standard, D 3286. Gross Calorific Values of Coal and Coke by the Isothermal Jacket Bomb Calorimeter : American Standard Society for Testing Materials. U.S.A., 1989.
- HMU 800. Acid Digesting of Oils for Metals Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy. Southern California Laboratories.
- Ikenaga, N., Ueda, C., Matsui, T. Ohtsuki, M. and Suzuki, T. Co-liquefaction of Micro Algae with Coal Using Coal Liquefaction Catalysts. Energy & Fuels 15(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. Fuel 75(1996) : 51-57.
- Lugue de Castro, M.D., Valcarcel M. and Tena M.T. Analytical Supercritical Fluid Extraction. Germany : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- McHugh, M.A. and Krukonis 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.
- Rafiqul, I., Lugang, B. Yan, Y. and Li, T. Study on co-liquefaction of coal and bagasse by factorial experiment design method. Fuel Processing Technology 68(2002) : 3-12.
- Ramdoss, P.K., Kuo, C. and Tarrer, A.R. Utilization of Petroleum Waste in Coal Liquefaction. Energy & Fuels 10(1996) : 996-1000.
- Shishido, M., Mashiko, T. and Arai, K. Co-solvent effect of tetralin or ethanol on supercritical toluene extraction of coal. Fuel 70(1991) : 545-549.
- Song, C., Saini, A.K. and Yoneyama, Y. A new process for catalytic liquefaction of coal using dispersed MoS<sub>2</sub> catalyst generated in situ with added H<sub>2</sub>O. Fuel 79(2000) : 249-261.

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.

Taylor, L.T. Supercritical Fluid Extraction. U.S.A. : John Wiley & Sons, 1996.

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.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

### การคำนวณ

#### 1. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว

ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว (daf)

$$= \frac{(\text{นน.แห้งของตัวอย่างก่อนการทดลอง} - \text{นน.แห้งของตัวอย่างที่เหลือ})}{\text{นน.ตัวอย่างก่อนการทดลองแบบปราศจากความชื้นและเถ้า}} \times 100$$

#### 2. การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลว

ร้อยละผลได้ของเหลว (daf)

$$= \frac{\text{นน.ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้}}{\text{นน.ตัวอย่างก่อนการทดลองแบบปราศจากความชื้นและเถ้า}} \times 100$$

#### 3. การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง

ร้อยละผลได้ของแข็ง (daf)

$$= \frac{\text{นน.กากของแข็ง}}{\text{นน.ตัวอย่างก่อนการทดลองแบบปราศจากความชื้นและเถ้า}} \times 100$$

#### 4. การคำนวณร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์

ร้อยละผลได้แก๊สผลิตภัณฑ์ (daf) = 100 - ร้อยละผลได้ของเหลว - ร้อยละผลได้ของแข็ง



**ภาคผนวก ข**  
**การวิเคราะห์สมบัติถ่านหินและจาระบีใช้แล้ว**

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

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

หลักการ

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส เพื่อให้ไอน้ำระเหยจากถ่านหิน ค่าความชื้นคำนวณได้จากน้ำหนักของถ่านหินที่หายไป

เครื่องมือ

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

วิธีการทดลอง

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

การคำนวณ

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

เมื่อ

M = ร้อยละของปริมาณความชื้น

$W_1$  = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิด รวมน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

$W_2 =$  น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิด รวมน้ำหนักถาดหินเริ่มต้น  
ก่อนอบ (กรัม)

$W =$  น้ำหนักของตัวอย่างถาดหิน (กรัม)

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

### หลักการ

นำตัวอย่างถาดหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความ  
ร้อนในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่  
ร้อยละปริมาณเถ้าคำนวณจากน้ำหนักที่เหลืออยู่หลังจากเผา

### เครื่องมือ

1. เตาเผา
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝา
3. เดสิคเคเตอร์

### วิธีการทดลอง

1. เผาถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส  
นาน 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสิคเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก และ  
บันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างถาดหินประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำ  
หนักแน่นอน ปิดฝา ทิ้งที่ บันทึกน้ำหนักตัวอย่างถาดหิน (หรืออาจใช้  
ตัวอย่างถาดหินที่ผ่านการอบหาความชื้นแล้ว)
3. นำถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างถาดหินพร้อมฝา เข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ  
ห้องโดยไม่ต้องปิดฝา ค่อย ๆ ให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่ม  
อุณหภูมิที่ทำให้อุณหภูมิของเตาเผาถึง 400-500 องศาเซลเซียส  
ภายใน 1 ชั่วโมง
4. นำถ้วยกระเบื้องและฝายออกจากเตาเผา ปิดฝา และทิ้งไว้ให้เย็นใน  
เดสิคเคเตอร์

### การคำนวณ

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

เมื่อ

A = ร้อยละของเถ้า

$$\begin{aligned}
 W_3 &= \text{น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝา และถ้ำ (กรัม)} \\
 W_4 &= \text{น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝา (กรัม)} \\
 W &= \text{น้ำหนักของตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)}
 \end{aligned}$$

### 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. ครุชชีเบลทำจากนิเกิลพร้อมฝา
3. เดสติกเคเตอร์

#### วิธีการทดลอง

1. เเผาครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
2. นำออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดสติกเคเตอร์จนถึงอุณหภูมิห้อง ซึ่งน้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝา บันทึกผล
3. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยนิเกิลที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาให้สนิทบันทึกน้ำหนักตัวอย่าง
4. นำถ้วยนิเกิลพร้อมตัวอย่างถ่านหินเผาในเตาเผาแบบท่อ ให้ความร้อนแก่ถ่านหินที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส นาน 6 นาที และ 950 องศาเซลเซียสอีก 6 นาที ตามลำดับ
5. นำถ้วยนิเกิลออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดสติกเคเตอร์ ซึ่งน้ำหนักของถ้วยนิเกิลพร้อมฝาและถ่านหินที่เหลือ บันทึกผล

#### การคำนวณ

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

เมื่อ

$$V = \text{ร้อยละของสารระเหย}$$

M	=	ร้อยละของความชื้น
$W_5$	=	น้ำหนักของครุชีเบ็ดพร้อมฝาและน้ำหนักของถ่านหิน ก่อนเผา (กรัม)
$W_6$	=	น้ำหนักของครุชีเบ็ดพร้อมฝาและน้ำหนักของถ่านหิน หลังเผา (กรัม)
W	=	น้ำหนักตัวอย่างถ่านหินเริ่มต้น (กรัม)

#### 1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัวในตัวอย่างถ่านหิน

##### การคำนวณ

ร้อยละของคาร์บอนคงตัว = ร้อยละความชื้น – ร้อยละเถ้า – ร้อยละสารระเหย

## 2. การหาค่าความร้อนของถ่านหิน (Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by Adiabatic Bomb Calorimeter : ASTM D 2015)

### หลักการ

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

### เครื่องมือ

Oxygen Bomb Calorimeter

### สารเคมี

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

6. น้ำล้างบอมบ์ ละลายสารละลายเมทิลออเรนจิมตัว 1 มิลลิลิตรในน้ำกลั่น 1 ลิตร

#### การวิเคราะห์

การหาค่าความจุความร้อนมาตรฐานของบอมบ์แคลอรีมิเตอร์

1. ชั่งกรดเบนโซอิกประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยใส่ตัวอย่างของเครื่อง
2. ตัดลวด (Fuse Wire) ความยาวประมาณ 10 เซนติเมตร ผูกที่ปลายทั้งสองข้างของส่วนจุดระเบิด ให้ลวดแตะผิวถ่านหินในถ้วย
3. ล้างภายในบอมบ์ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น และเติมน้ำกลั่นลงในบอมบ์ 1 มิลลิลิตร
4. ประกอบบอมบ์ ปิดฝาให้แน่น อัดแก๊สออกซิเจนมีความดัน 20-30 บรรยากาศ และต้องเท่ากันทุกครั้ง ระวังอย่าให้ตัวอย่างกระจายจากถ้วยใส่ตัวอย่าง
5. ปรับอุณหภูมิของน้ำให้ต่ำกว่าอุณหภูมิของห้องประมาณ 1-2 องศาเซลเซียส ซึ่งให้มีน้ำหนัก 2000 กรัมใส่ในถังของเครื่อง
6. นำบอมบ์ที่อัดแก๊สออกซิเจนแล้ววางลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิ อย่าให้มีฟองแก๊สออกซิเจนรั่วออกจากบอมบ์ ต่อขั้วไฟฟ้าสำหรับจุดระเบิด เปิดเครื่องกวน
7. ทิ้งไว้ 5 นาที เพื่อให้อุณหภูมิคงที่
8. เมื่ออุณหภูมิคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิเริ่มต้น ( $t_1$ ) กดปุ่มจุดระเบิด
9. จับเวลาทุก ๆ 1 นาทีจนกระทั่งอุณหภูมิคงที่ บันทึกอุณหภูมินั้นเป็นอุณหภูมิสุดท้าย ( $t_2$ )
10. ปิดเครื่องและนำบอมบ์ออกจากเครื่อง ค่อย ๆ ลดความดัน ถ้าภายในมีเขม่าหรือเผาไหม้ไม่หมดให้ทำใหม่
11. ล้างภายในบอมบ์ทุกส่วนด้วยน้ำล้างบอมบ์ที่เตรียมไว้ จนหมดความเป็นกรดและมีปริมาตร 250 มิลลิลิตร ไตเตรตน้ำล้างด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต บันทึกปริมาตรที่ใช้
12. วัดความยาวลวดที่เหลือ บันทึกผล

#### การคำนวณ

$$E = \frac{[(Hg) + e_1 + e_2]}{t} \quad \text{Cal}^\circ\text{C}$$

เมื่อ

E	=	ค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอรีมิเตอร์
H	=	ความร้อนของการเผาไหม้ของกรดเบนโซอิก (แคลอรีต่อกรัม)
g	=	น้ำหนักกรดเบนโซอิกที่ใช้ (กรัม)
e <sub>1</sub>	=	ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตร เทียบเท่ากับ 1 แคลอรี
e <sub>2</sub>	=	ความยาวหลอดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) × 2.33 (แคลอรีต่อเซนติเมตร)
t	=	t <sub>f</sub> - t <sub>i</sub> (องศาเซลเซียส)

การหาค่าความร้อนของถ่านหิน

ทำการทดลองเหมือนที่กล่าวมาทุกประการตั้งแต่ข้อ 1-12 โดยเปลี่ยนจากกรดเบนโซอิกเป็นถ่านหิน แล้วคำนวณค่าความร้อนได้จากสมการต่อไปนี้

$$Q_v(\text{gross}) = \frac{[(tE) - e_1 - e_2 - e_3]}{g} \quad \text{Cal/g}$$

เมื่อ

Q <sub>v</sub> (gross)	=	ค่าความร้อนของถ่านหิน (แคลอรีต่อกรัม)
t	=	t <sub>f</sub> - t <sub>i</sub> (องศาเซลเซียส)
e <sub>1</sub>	=	ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตร เทียบเท่ากับ 1 แคลอรี
e <sub>2</sub>	=	ความยาวหลอดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) × 2.33 (แคลอรีต่อเซนติเมตร)
e <sub>3</sub>	=	13.18 (แคลอรีต่อกรัม) × ร้อยละกำมะถันรวม × น้ำหนักถ่านหินที่ใช้ (กรัม)

### 3. การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวม (Standard Test Method for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke : ASTM D 3177 Method B : Bomb Washing Method)

หลักการ

กำมะถันจากน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์ จะถูกทำให้อยู่ในรูปตะกอนแบเรียมซัลเฟต (BaSO<sub>4</sub>)



เครื่องมือ

1. เตาเผา (Muffle Furnace)
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด
3. เดสิกเคเตอร์

สารเคมี

1. น้ำกลั่น
2. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (conc.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ความถ่วงจำเพาะ 0.90
3. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง(1+10)โดยผสมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 10 ส่วนโดยปริมาตร
4. กรดไฮโดรคลอริก (1+1) โดย ผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 1 ส่วนโดยปริมาตร
5. สารละลายแบเรียมคลอไรด์ ( $\text{BaCl}_2$ ) ละลายแบเรียมคลอไรด์ 100 กรัมในน้ำกลั่นและเจือจางให้ได้ปริมาตร 1 ลิตร
6. สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ( $\text{AgNO}_3$ ) ละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.43 กรัมในน้ำกลั่น และปรับปริมาตรสารละลายให้เป็น 100 มิลลิลิตร
7. กระดาษกรองเบอร์ 1 และเบอร์ 42

วิธีการทดลอง

1. นำน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์และไตเตรตแล้วมาปรับให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (จาก pH = 5.5 เป็น pH = 7.0)
2. นำไปต้มจนเดือดแล้วกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างกระดาษกรองให้ทั่วด้วยน้ำร้อน 5-6 ครั้ง
3. เติมกรดไฮโดรคลอริกที่เตรียมไว้ 1 มิลลิลิตร นำไปต้มและเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตรที่ละลายด้วยปิเปต คนให้ทั่วตลอดเวลา ต้มต่อให้เดือดอีก 15 นาที ตั้งทิ้งไว้ค้างคืนหรืออย่างน้อย 2 ชั่วโมง
4. กรองตะกอนแบเรียมซัลเฟตด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ล้างด้วยน้ำร้อนจนหมดแบเรียมคลอไรด์ (ทดสอบได้ด้วยการหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงในน้ำล้างตะกอน 8-10 มิลลิลิตรแล้วน้ำไม่ขุ่น)

5. นำกระดาษกรองที่มีตะกอนแบเรียมซัลเฟตใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ห่อกระดาษหลวม ๆ เพื่อป้องกันตะกอนกระเด็นออกจากถ้วย
6. เเผาที่อุณหภูมิ 800-850 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ นำออกจากเตา เเผา ปิดฝาและทิ้งให้เย็นในเดสิคเคเตอร์
7. ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล

#### การคำนวณ

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

เมื่อ

- A = น้ำหนักรวมของตะกอนแบเรียมซัลเฟต ( $\text{BaSO}_4$ ) จากตัวอย่าง และครุชชีเบิล (กรัม)
- B = น้ำหนักของครุชชีเบิล (กรัม)
- C = น้ำหนักถ่านหินเริ่มต้น (กรัม)

### 3. การเตรียมตัวอย่างจาระบีใช้แล้วสำหรับวิเคราะห์โลหะด้วยเครื่อง ICP-AES (ตามมาตรฐาน HMU 800)

#### หลักการ

ย่อยโลหะที่มีอยู่ในจาระบีด้วยกรดไฮโดรคลอริก ไนตริก และซัลฟิวริกเข้มข้น ให้อยู่ในรูปของสารละลายของเหลว

#### เครื่องมือ

1. ปีกเกอร์ ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. อุปกรณ์วัดอุณหภูมิ เช่น เทอร์โมมิเตอร์ หรือเทอร์โมคัปเปิล
3. กระดาษกรอง เบอร์ 41 หรือเทียบเท่า
4. กรวยกรอง
5. อุปกรณ์ให้ความร้อน เช่น เครื่องให้ความร้อนไฟฟ้า หรือเครื่องไมโครเวฟ
6. ขวดปรับปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร
7. บีเปตขนาด 1 2 และ 10 มิลลิลิตร
8. อุปกรณ์ที่ใช้กวน เช่น แท่งแก้ว หรือ อุปกรณ์กวนแบบแม่เหล็ก
9. ตู้ควัน

### สารเคมี

1. น้ำกลั่นบริสุทธิ์
2. กรดไนตริกเข้มข้น
3. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น
4. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น
5. โฟแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต

### การทดลอง

1. ผสมจระบีไข่แล้วปริมาณ 0.5 กรัมกับโฟแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 0.5 กรัม ในปิกเกอร์ให้เป็นเนื้อเดียวกัน พร้อมกับให้ความร้อนกับส่วนผสม
2. เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นปริมาตร 1 มิลลิลิตรลงในส่วนผสมพร้อมกับคนส่วนผสมให้ละลาย
3. เติมกรดไนตริกเข้มข้นปริมาตร 2 มิลลิลิตรลงในส่วนผสมพร้อมกับคนส่วนผสม ในระหว่างการเติมกรดไนตริกเข้มข้นจะพบว่ามีความร้อนเกิดขึ้นและมีไอสีน้ำตาล ปล่อยให้ปฏิกิริยาสิ้นสุดจนหมดไอสีน้ำตาล
4. เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นปริมาตร 10 มิลลิลิตร พร้อมกับคนส่วนผสม ในระหว่างการเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นนี้จะพบว่ามีความร้อนเกิดขึ้น ปล่อยให้ปฏิกิริยาสิ้นสุดจนหมดความร้อน จากนั้นปล่อยให้ส่วนผสมในปิกเกอร์เย็น ซึ่งจะได้อาผลละลายสีเหลืองพร้อมกับกากของแข็งสีน้ำตาลดำ
5. กรองสารละลายสีเหลืองที่ได้ด้วยกระดาษกรองเบอร์ 41 ขนาดของแข็งบนกระดาษกรองด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อนในปริมาตรที่ไม่เกิน 5 มิลลิลิตร
6. ปรับปริมาตรสารละลายโลหะในกรดที่ได้โดยใช้ขวดปรับปริมาตร 50 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น

**ภาคผนวก ค**  
**ตัวอย่างการคำนวณการวิเคราะห์ทางสถิติ**

**1. การทดลองแบบแฟคทอเรียล**

**1.1 สัญลักษณ์ของแฟคทอเรียล**

1.1.1 อักษรภาษาอังกฤษตัวใหญ่ (A, B, C) แทนปัจจัยที่ต้องการศึกษาเช่น  
อุณหภูมิ ความดัน เป็นต้น

1.1.2 อักษรภาษาอังกฤษตัวใหญ่ที่เขียนรวมกัน (Combination) เช่น AB, AC, BC, ABC หมายถึงปฏิริยาสัมพันธ์ (Interaction)

1.1.3 อักษรภาษาอังกฤษตัวเล็กที่เขียนรวมกัน เช่น ab, ac, bc, abc หมายถึงการทดลองซึ่งเกิดจากการรวมกันของอิทธิพลปัจจัยต่าง ๆ เรียกว่า Treatment Combination

จากการทดลองที่แต่ละปัจจัยมีเพียง 2 ระดับ จะแทนแต่ละระดับของแต่ละปัจจัยเป็น -1 และ +1 โดย -1 แทนระดับต่ำ และ +1 แทนระดับสูงตามลำดับ

ปัจจัย	ระดับ	
	(-1) ต่ำ	(+1) สูง
อุณหภูมิ (A), องศาเซลเซียส	370	450
ความดัน (B), เมกะพาสคัล	5	9
อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว	1:9	6:4

สัญลักษณ์แทนการทดลองซึ่งเกิดจากการรวมกันของอิทธิพลปัจจัยต่าง 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 ความหมายของคำที่สำคัญ

อิทธิพลหลัก (Main Effect) หมายถึง อิทธิพลของปัจจัยที่ศึกษา

ปฏิกริยาสัมพันธ์ (Interaction) หมายถึง การแสดงออกของระดับต่าง ๆ ในปัจจัยหนึ่งไม่เท่ากันเมื่อเปรียบเทียบจากระดับหนึ่งไปอีกระดับหนึ่งของอีกปัจจัย

อิทธิพลแฟกทอเรียล (Factorial Effects) หมายถึง อิทธิพลต่าง ๆ ทั้งอิทธิพลหลักและปฏิกริยาสัมพันธ์ทั้งหมดในการทดลองซึ่งจะมีเท่ากับ จำนวนการรวมตัว  $- 1$  หรือเท่ากับองศาความเป็นอิสระ (Degree of Freedom) ของสิ่งทดลอง

## 2. ตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่างการคำนวณการวิเคราะห์ความแปรปรวนจะใช้ข้อมูลของร้อยละผลได้ของเหลวรูปแบบของ Treatment Combinations อิทธิพลแฟกทอเรียล และค่าสัมประสิทธิ์ที่ใช้ในการคำนวณแสดงในตาราง ค1

เครื่องหมาย + และ - คือ +1 และ -1 ซึ่งเป็นค่าสัมประสิทธิ์ของการเปรียบเทียบ หรืออิทธิพลแฟกทอเรียลต่าง ๆ นั้นเอง ดังนั้นอิทธิพลแฟกทอเรียล A คือ การเปรียบเทียบระหว่างระดับ -1 และ +1 ของปัจจัย A

วิธีการหาค่าสัมประสิทธิ์ คือ

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

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

อิทธิพลปฏิกริยาสัมพันธ์ AB : ให้คูณสัมประสิทธิ์ของ A กับ B เข้าด้วยกันได้เป็นสัมประสิทธิ์ของ AB

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ค1 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

ตัวอย่างการวิเคราะห์ความแปรปรวนของการทดลองที่มี 2 ตัวแปร คือ A และ B ซึ่งมีจำนวนระดับเป็น a และ b ตามลำดับ แสดงในตารางที่ ค2

ตาราง ค2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของ 2 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)	$MS_{AB} = SS_{AB}/DF_{AB}$	$MS_{AB}/MS_E$
Error	$SS_E$	ab(n-1)	$MS_E = SS_E/DF_E$	
Total	$SS_T$	Abn-1		

SOV = Source of Variation

SS = Sums of Squares

DF = Degree of Freedom

MS = Mean of Square



เมื่อ

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

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

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

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

$$SS_E = SS_T - SS_A - SS_B - SS_{AB}$$

ตารางที่ ค3 เป็นข้อมูลการทดลองของร้อยละผลได้ของเหลวซึ่งจะนำมาหาค่า contrast การหา contrast ดังตารางที่ ค4 เพื่อดูอิทธิพลของปัจจัยใด ๆ หาได้โดยคุณเครื่องหมายบวกหรือลบในสมการของปัจจัยนั้น ๆ กับผลการทดลองที่ได้ในแต่ละ Treatment combinations แล้วนำมาบวกกันทั้งหมด ตารางที่ ค5 ได้นำผลจากการหาค่า contrast มาหาค่า Effect Estimate และ Sum of Squares ในการทดลองที่มีหลายตัวแปรสามารถสร้างตารางการวิเคราะห์ความแปรปรวนได้ซึ่งเป็นตัวอย่างการคำนวณโดยใช้ข้อมูลร้อยละผลได้ของเหลวดังแสดงในตารางที่ ค6 และการตรวจสอบการวินิจฉัยของร้อยละผลได้ของเหลวได้แสดงในตารางที่ ค7

**ตารางที่ ค3** ข้อมูลการทดลองร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรปรูร่วมของถ่านหินและจาระบี  
ใช้แล้วให้เป็นของเหลว

Treatment Combinations	ร้อยละผลได้ของเหลว (daf)
(1)	80.19
a	44.25
b	87.33
ab	58.15
c	27.47
ac	14.71
bc	32.67
abc	22.31

ตารางที่ ค4 การคำนวณหา Contrast ของการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

Treatment Combinations	Factorial Effects						
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
(1)	-80.19	-80.19	-80.19	80.19	80.19	80.19	-80.19
a	44.25	-44.25	-44.25	-44.25	-44.25	44.25	44.25
b	-87.33	87.33	-87.33	-87.33	87.33	-87.33	87.33
ab	58.15	58.15	-58.15	58.15	-58.15	-58.15	-58.15
c	-27.47	-27.47	27.47	27.47	-27.47	-27.47	27.47
ac	14.71	-14.71	14.71	-14.71	14.71	-14.71	-14.71
bc	-32.67	32.67	32.67	-32.67	-32.67	32.67	-32.67
abc	22.31	22.31	22.31	22.31	22.31	22.31	22.31
Contrast	-88.24	33.84	9.16	-172.76	42.00	-8.24	-4.36

ตารางที่ ค5 การวิเคราะห์ Factor Effect Estimate และ SS ของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

Factor	Effect Estimate	Sum of Squares	Percent Contribution
A	-22.06	973.29	19.13
B	8.46	143.14	2.81
C	-43.19	3730.75	73.31
AB	2.29	10.49	0.21
AC	10.50	220.50	4.33
BC	-2.06	8.49	0.17
ABC	-1.09	2.38	0.05

**ตารางที่ ค6** การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

Source of Variation	Degree of Freedom	Sum of Square	Mean Square	$F_0$
A	1	973.29	973.29	23.67
C	1	3730.75	3730.75	90.72
AC	1	220.50	220.50	5.36
Error	4	164.49	41.12	
Total	7	5089.03		

ใช้ค่า  $\alpha = 0.05$  ได้ค่า  $F_{0.05,1,4} = 7.71$

แสดงว่า อุดมหมู่มี และอัตราส่วนระหว่างถ่านหินและจาระบีมีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ

**ตารางที่ ค7** การตรวจสอบการวินิจฉัยของร้อยละของเหลวจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

Treatment Combinations	$y$	$\hat{y}$	$e = y - \hat{y}$
(1)	80.19	78.51	1.68
a	44.25	56.45	-12.20
b	87.33	78.51	8.82
ab	58.15	56.45	1.70
c	27.47	35.32	-7.85
ac	14.71	13.26	1.45
bc	32.67	35.32	-2.65
abc	22.31	13.26	9.05

เมื่อ Regression Model ที่ใช้หาค่า Estimate ของร้อยละผลได้ของเหลว คือ

$$\hat{y} = 45.89 - 11.03x_A - 21.60x_C$$

### 3. การทดลองแบบมีจุดกลางสำหรับการทดลองแบบมีปัจจัยสองระดับ (The addition of center points to the $2^k$ design)

การทดลองค่ากลางของแต่ละปัจจัยใช้เพื่อตรวจสอบสมมติฐานความเป็นเส้นตรง (Linearity) ของอิทธิพลของปัจจัย (Factor Effect) ซึ่งออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลจะใช้ได้ดีถ้าอิทธิพลของปัจจัยนั้นเป็นเส้นตรง

#### 3.1 ตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่างการคำนวณคล้ายตัวอย่างในหัวข้อที่ 2 แต่เพิ่มเทอมต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวณ ดังต่อไปนี้

$$SS_{\text{purequadratic}} = \frac{n_F n_C (\bar{y}_F - \bar{y}_C)^2}{n_F n_C}$$

$$MS_E = \frac{SS_E}{n_C - 1}$$

$$MS_E = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n_C - 1}$$

เมื่อ

$SS_{\text{Pure quadratic}}$  = Sum Square of Pure quadratic

$MS_E$  = Mean Square of Error

$n_F$  = จำนวนการทดลองของการทดลองแบบแฟกทอเรียล

$n_C$  = จำนวนการทดลองที่จุดกึ่งกลางของแต่ละปัจจัย

$\bar{y}$  = ค่าเฉลี่ยของการทดลองที่จุดกึ่งกลางของแต่ละปัจจัย

$y_i$  = ค่าของการทดลองที่จุดกึ่งกลางของแต่ละปัจจัย

#### ข้อมูลค่ากลางที่ใช้คำนวณมีดังต่อไปนี้

อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส (0)

ความดัน 7 เมกะพาสคัล (0)

อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 3.5 ต่อ 6.5 (0)

ร้อยละผลได้ของเหลว สำหรับการทำซ้ำ 3 การทดลอง คือ 41.11 40.43 และ 43.30

สรุปเป็นตารางวิเคราะห์ความแปรปรวน ดังแสดงในตารางที่ ค8

ตารางที่ ค8 การวิเคราะห์ความแปรปรวนเพื่อทดสอบความเป็นเส้นตรงของอิทธิพลของปัจจัยต่อร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปรวมของถ่านหินและจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว

Source of Variation	Degree of Freedom	Sum of Square	Mean Square	$F_0$
A	1	973.29	973.29	432.72
B	1	143.14	143.14	63.65
C	1	3730.75	3730.75	1658.68
AB	1	10.49	10.49	4.66
AC	1	220.50	220.50	98.03
BC	1	8.49	8.49	3.77
ABC	1	2.38	2.38	1.06
Pure quadratic	1	39.81	39.81	17.70
Error	2	4.50	2.25	
Total	10	5089.03		

ใช้ค่า  $\alpha = 0.05$  ได้ค่า  $F_{0.05,1,2} = 18.51$

จากตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนพบว่า ค่า  $F_0$  จากการคำนวณของ Pure quadratic น้อยกว่าค่า  $F_{0.05,1,2}$  จากตาราง ดังนั้นการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลจึงใช้ได้เพราะอิทธิพลของปัจจัยเป็นเส้นตรง

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ง

### การวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์โดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟี

#### 1. การวิเคราะห์

1.1 ต้องสร้าง Calibration curve โดยใช้ แก๊สมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อที่จะทราบปริมาณพื้นที่และ retention time ของสารแต่ละสาร ดังแสดงในตารางที่ ง1 และ ง2

ตารางที่ ง1 ปริมาณพื้นที่และ retention time ที่ได้จากการวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี สำหรับแก๊ส มีเทน อีเทน โพรเพน และบิวเทน

ปริมาณแก๊สมาตรฐานที่ฉีด 100 ไมโครลิตร

สาร	ความเข้มข้น (ppm)	ปริมาณสาร (ไมโครลิตร)	Retention time (นาที)	พื้นที่
CH <sub>4</sub>	1002	0.1002	0.66	7182
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1009	0.1009	1.582	12392
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1005	0.1005	4.486	15601
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1005	0.1005	14.898	18097

ตารางที่ ง2 ปริมาณพื้นที่และ Retention time ที่ได้จากการวิเคราะห์แก๊สมาตรฐานด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีสำหรับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ปริมาณแก๊สมาตรฐานที่ฉีด 2 ไมโครลิตร

สาร	ความเข้มข้น (ร้อยละโดยปริมาตร)	ปริมาณสาร (ไมโครลิตร)	Retention time (นาที)	พื้นที่
CO <sub>2</sub>	5	0.1	0.913	7580

1.2 ทำการหาปริมาณของแก๊สตัวอย่างโดยเทียบกับพื้นที่ของแก๊สมาตรฐานที่ใช้วิเคราะห์

$$\text{จาก ปริมาณสารตัวอย่าง} = \frac{\text{ปริมาณสารมาตรฐาน} \times \text{พื้นที่สารตัวอย่าง}}{\text{พื้นที่สารมาตรฐาน}}$$

ดังแสดงในตัวอย่าง ตารางที่ ง3



ตารางที่ ง3 การวิเคราะห์ปริมาณสารตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐาน  
ปริมาณสารตัวอย่าง 2 ไมโครลิตร

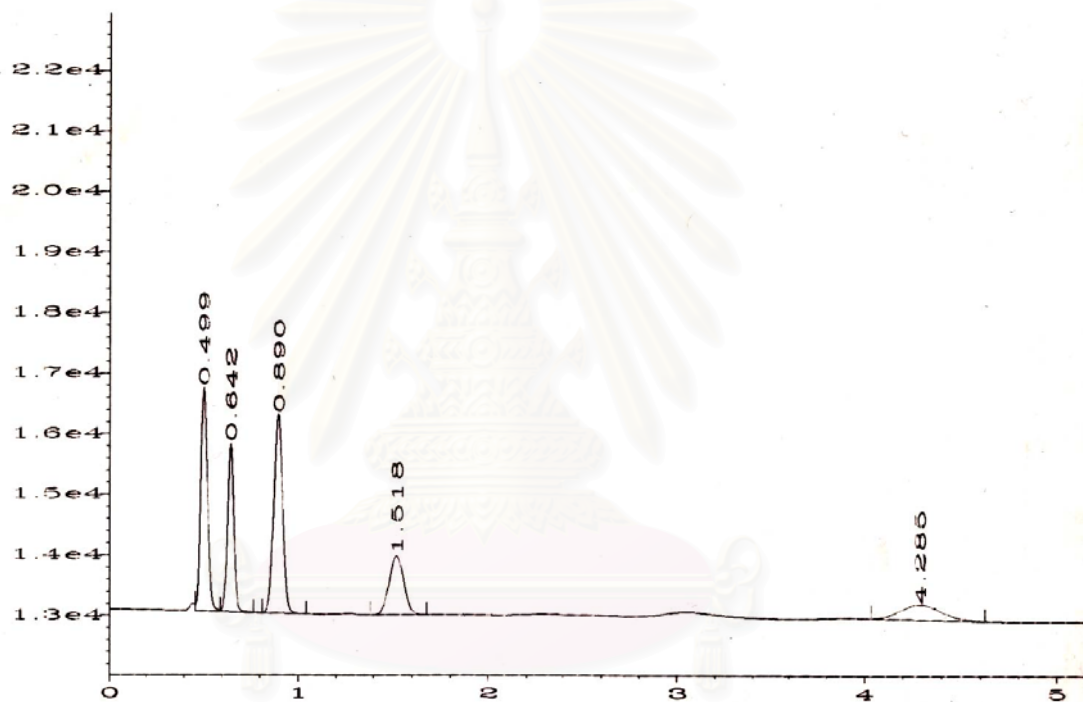
สาร	พื้นที่	ปริมาณสาร (ไมโครลิตร)	ร้อยละโดย ปริมาตร
CH <sub>4</sub>	6437	0.0898	30.33
CO <sub>2</sub>	10641	0.1404	47.41
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5122	0.0417	14.08
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3760	0.0242	8.18
รวม		0.2961	100

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก จ

### ตัวอย่างโครมาโทแกรมสำหรับการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์

ตัวอย่างโครมาโทแกรมสำหรับการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ที่ภาวะอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ความดัน 9 เมกะพาสคัล อัตราส่วนระหว่างถ่านหินกับจาระบีใช้แล้ว 4 ต่อ 6 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที สำหรับการแปรปรู่มของถ่านหินกับจาระบีใช้แล้วให้เป็นของเหลว แสดงในรูปที่ จ1



รูปที่ จ1 โครมาโทแกรมการวิเคราะห์แก๊สผลิตภัณฑ์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก จ

### ตัวอย่างข้อมูลวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

#### 1. ตัวอย่างโครมาโทแกรมแสดงผลการแยกผลิตภัณฑ์ของเหลว

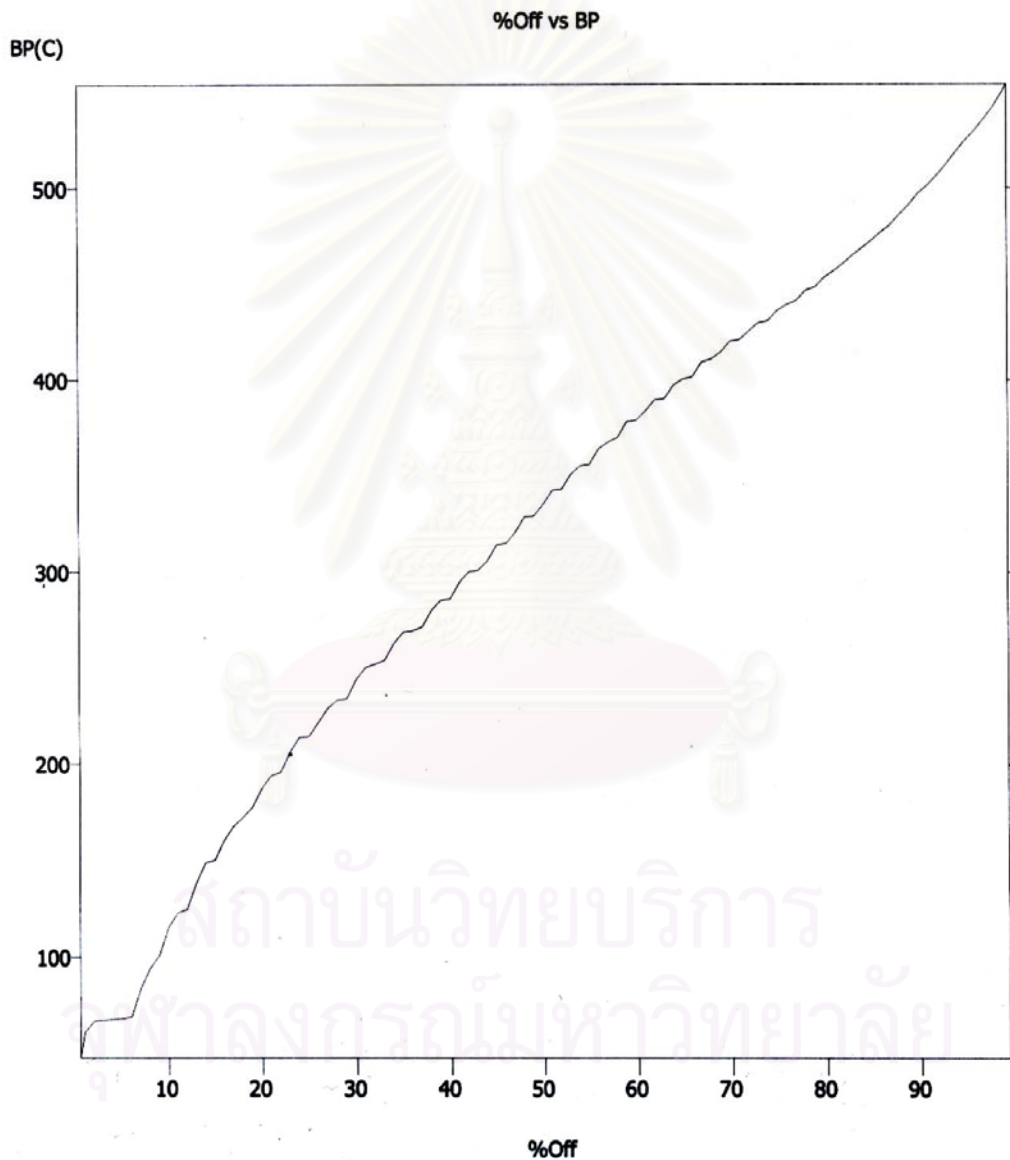
ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะถูกนำมาละลายด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ในอัตราส่วน 1 ต่อ 100 โดยปริมาตร แล้วนำมาวิเคราะห์หองค์ประกอบโดยใช้ Simulated Distillation Gas Chromatography ตามมาตรฐาน ASTM D 2887 จะได้โครมาโทแกรมดังแสดงในรูปที่ จ1



รูปที่ จ1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมการวิเคราะห์น้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatography

## 2. ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือด

โครมาโทแกรมที่ได้จากการแยกสารด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี จะนำไปเปลี่ยนเป็นกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดด้วยโปรแกรม Simulated Distillation โดยจะทำการเทียบกับกราฟโครมาโทแกรมของสารผสมมาตรฐานตาม ASTM D2887 และโครมาโทแกรมของการทำงานของเครื่องมือไม่มีการฉีดสารใด ๆ (Blank) ดังแสดงในรูปที่ ๑2 จากนั้นจึงทำการแบ่งสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามช่วงจุดเดือด ตามที่ได้อธิบายในบทที่ 3 แล้ว



รูปที่ ๑2 ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดของน้ำมันดิบจาก Simulated Distillation Gas Chromatography

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายเอกสิทธิ์ แยมศรี เกิดวันที่ 5 พฤศจิกายน 2521 เกิดที่จังหวัดร้อยเอ็ด สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2543 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยเมื่อ พ.ศ. 2544



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย