

การศึกษาคือความเป็นไปได้ของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำ
ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต



นาย เชนะ จริยาจิรวัดมา

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FEASIBILITY STUDY OF BLACK LIQUOR GASIFICATION PROCESS
IN SUPERCRITICAL WATER

Mr. Asana Jariyajirawatthana



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Environmental Engineering
Department of Environmental Engineering


Faculty of Engineering
Chulalongkorn University

Academic Year 2007


Copyright of Chulalongkorn University


หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาความเป็นไปได้ของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำ ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต
โดย	นายเชษณะ จริยาจิรวัฒนา
สาขาวิชา	วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์ ดร.วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล

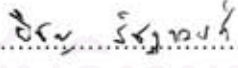
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต


..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. ดิเรก ลาวัญศิริ)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.รเชศ ศรีสถิตย์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร.วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิชญ รัชฎาวงศ์)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ปฏิภาณ ปัญญาพลกุล)

เอษณะ จริยาจิววัฒนา : การศึกษาความเป็นไปได้ของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้
น้ำที่สภาวะเหนือวิกฤต. (FEASIBILITY STUDY OF BLACK LIQUOR GASIFICATION
PROCESS IN SUPERCRITICAL WATER) อ. ที่ปรึกษา : อ. ดร.วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล,
132 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต
ในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารีและให้ความร้อนด้วยเตาปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไธด์ โดยใช้น้ำยางดำเจือจางจาก
กระบวนการย่อยเยื่อแบบกราฟท์ มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วย ความดัน
อุณหภูมิ ความเข้มข้นและระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยพิจารณาสภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่ให้ปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์
เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C และ H ในน้ำยางดำเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำ
เป็นก๊าซโดยรวมและประสิทธิภาพด้านพลังงาน ที่เกิดขึ้นมีค่าสูงสุด โดยวิเคราะห์ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊ส
โครมาโตกราฟฟี (GC) ส่วนซาร์และน้ำมันดินวิเคราะห์โดยใช้การชั่งน้ำหนัก ผลการทดลองพบว่า ความดันในช่วง
220-400 บรรยากาศ ไม่มีผลต่อชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์รวมทั้งเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็น
ก๊าซโดยรวม โดยมีค่าใกล้เคียงกันที่ทุกค่าความดัน เมื่ออุณหภูมิและระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นในช่วง 375-650°ซ
และ 5-120 วินาที พบว่า ที่อุณหภูมิ 650°ซ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C และ H ใน
น้ำยางดำเป็นก๊าซเชื้อเพลิง (H_2 , CO , CH_4 , และ C_2) สูงสุดคือ 23.6, 12.6, 19.3, และ 30.1 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ มี
เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวมสูงสุด 84.8 เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าความร้อนของก๊าซโดยรวม
สูงสุด 9.4 เมกกะจูล/ลูกบาศก์เมตร มีอัตราส่วนของค่าความร้อนของก๊าซที่เกิดขึ้นกับค่าความร้อนของน้ำยางดำ (LHV
gas/LHV Black liquor (dry basis)) สูงสุดเท่ากับ 1.2 ส่วนการศึกษาความเข้มข้น 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง
พบว่า ที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม และ
อัตราส่วนค่าความร้อนของก๊าซที่เกิดขึ้นกับค่าความร้อนของน้ำยางดำสูงกว่า แต่มีปริมาณก๊าซและค่าความร้อนที่ได้จาก
ก๊าซผลิตภัณฑ์ต่ำกว่าที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ข้อมูลที่ได้จึงยังไม่ชัดเจนพอในการพิจารณาค่าความ
เข้มข้นที่เหมาะสมในการทดลองต้องอาศัยผลการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมจากหลายๆ องค์ประกอบ โดยเฉพาะความคุ้มค่า
ทางเศรษฐศาสตร์ในการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำจากงานวิจัยในอนาคต

ภาควิชา.....วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมสิ่งแวดล้อม.....ลายมือชื่อนิสิต.....

ปีการศึกษา.....2550.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....




จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


4870641621 : MAJOR ENVIRONMENTAL ENGINEERING

KEY WORD: BLACK LIQUOR / GASIFICATION / SUPERCRITICAL WATER

ASANA JARIYAJIRAWATTHANA : FEASIBILITY STUDY OF BLACK LIQUOR
GASIFICATION PROCESS IN SUPERCRITICAL WATER. THESIS ADVISOR :
VIBOON SRICHAROENCHAIKUL, Ph.D. 132 pp.

Feasibility study on supercritical water gasification of black liquor is presented in the work reported here. The objectives were to suggest appropriate operating parameters including pressure, temperature, concentration, and reaction time which would yield the highest gas production, percent carbon and hydrogen in black liquor converted to gas products, carbon conversion, and energy efficiency. Gasification was performed in a quartz capillary heated in a fluidized bed reactor. Weak black liquor used in this research was taken from kraft pulping process. The obtained gas products were quantified by gas chromatography (GC). Char and tar were collectively analyzed by weight measuring. Results indicated that pressure between 220-400 atm has insignificant influence on the gas products and carbon conversion of the process. Increasing temperature and residence time between 375-650°C and 5-120 sec resulted in greater gas production, overall carbon conversion, and energy efficiency. Optimum operating conditions were achieved at 650°C and 120 sec where the maximum values of percent conversion to carbon and hydrogen fuel gases (H_2 , CO, CH_4 , and C_2) were 23.6, 12.6, 19.3, and 30.1 percent with overall carbon conversion of 84.8 percent and energy content of 9.4 MJ/m^3 and energy ratio of LHV gas/LHV black liquor (dry basis) of 1.2. For weak black liquor with solid contents of 10 and 20 percent by weight, higher carbon conversion and energy ratio was obtained with lower concentration sample, but gas production and energy content were lower than black liquor with higher solid content. Hence, further studies on other factor such as economic of the process should be carried out in order to identify the optimum solid content for gasification process of black liquor under supercritical water.

Department....Environmental Engineering..

Field of study..Environmental Engineering....Student's signature.....

Academic year.....2007.....Advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ ปรึกษาและช่วยเหลือ ทั้งในด้านวิชาการและอุปกรณ์ต่างๆ ในการวิจัย รวมถึงช่วยแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์และสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รศ. ดร.ธเรศ ศรีสถิตย์ ประธานกรรมการสอบ ผศ. ดร.พิชญ์ รัชฎาวงศ์ อาจารย์ ดร.ปฐวิภาณ ปัญญาพลกุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาสละเวลาเพื่อเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำอันเป็นแนวทางที่ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ที่ให้ความช่วยเหลือและให้ความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ OECF

ขอขอบคุณบริษัท แอ๊ดว๊านซ์ อะโกร จำกัด (มหาชน) ที่ให้การสนับสนุนในด้านน้ำยางดำที่ใช้ในการทดลอง

ขอขอบคุณ คุณลุงสนธิ ปรีนคร ที่ให้ความช่วยเหลืออย่างดีในการหลอมแก้วควอทซ์คาพิลลารีตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณ ครูจันทวรรณ ต้นเจริญ ที่ให้ความช่วยเหลือในการเข้าใช้ห้องปฏิบัติการ OECF

ขอขอบคุณ พี่เอ็มมา และ พี่ไอ้ต รวมถึงเพื่อนๆ ที่ให้ความอนุเคราะห์และแนะนำในด้านการใช้เครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ต่างๆ ในการทำวิจัย

สุดท้ายขอขอบพระคุณ บิดา-มารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้กำลังใจและสนับสนุนช่วยเหลือในทุกๆ ด้าน ที่ดีเสมอมา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฐ

บทที่

1. บทนำ

1.1 ความเป็นมา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3

2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน.....	4
2.1.1 ความหมายของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน.....	4
2.1.2 ทฤษฎีแก๊สซิฟิเคชัน.....	4
2.1.3 ปฏิกริยาการเผาไหม้พื้นฐาน.....	6
2.1.4 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน.....	7
2.2 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันชีวมวลภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต.....	10
2.2.1 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันโดยใช้ไอน้ำร่วมในการเกิดปฏิกริยา.....	11
2.2.2 ทฤษฎีสภาวะวิกฤต.....	12
2.2.2.1 สภาวะวิกฤตและจุดที่ใกล้สภาวะวิกฤตของน้ำ.....	12
2.2.2.2 คุณสมบัติของน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤต.....	14
2.2.2.3 ปฏิกริยาเคมีที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ.....	18
2.2.2.4 ระบบถังปฏิกรณ์ในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะวิกฤตของน้ำ.....	19
2.2.2.5 ผลของสภาวะที่ใช้ทดลอง.....	20
2.2.2.6 ตัวเร่งปฏิกริยา.....	23

2.3	วัตถุดิบในงานวิจัย.....	25
2.3.1	น้ำยางดำ.....	25
2.3.2	การผลิตเยื่อกระดาษ.....	26
2.3.2.1	วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเยื่อกระดาษ.....	26
2.3.2.2	องค์ประกอบทางเคมีของเส้นใย.....	26
2.3.2.3	กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ.....	27
2.3.2.4	ขั้นตอนและการเกิดของน้ำยางดำในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ.....	28
2.3.3	ศักยภาพด้านพลังงานของน้ำยางดำในปัจจุบัน.....	30
2.4	งานวิจัยที่ผ่านมา.....	33
3.	ขั้นตอนและวิธีการดำเนินงานวิจัย	
3.1	อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	37
3.1.1	อุปกรณ์.....	37
3.1.2	สารเคมี.....	40
3.2	ตัวอย่างน้ำยางดำที่ใช้ในงานวิจัย.....	41
3.3	การดำเนินงานวิจัย.....	41
3.3.1	ศึกษาลักษณะทางเคมีของน้ำยางดำ.....	41
3.3.2	ศึกษาความดัน อุณหภูมิ ระยะเวลาและเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ของน้ำยางดำที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา.....	43
3.4	การวิเคราะห์งานวิจัย.....	44
4.	ผลการทดลองและการวิจารณ์	
4.1	สมบัติทางเคมีของน้ำยางดำ.....	45
4.2	การแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต.....	47
4.2.1	ผลของความดัน.....	47
4.2.2	ผลของอุณหภูมิและความเข้มข้น.....	52
4.2.3	ผลของระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา.....	64
4.2.4	ประสิทธิภาพด้านพลังงาน.....	69

5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	73
5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต.....	75
รายการอ้างอิง.....	76
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์และเตรียมน้ำยาดำ.....	82
ภาคผนวก ข ส่วนการแก้สซีพีเคชั่น.....	87
ภาคผนวก ค ผลการทดลอง.....	88
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	132



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ปฏิบัติการเผาไหม้พื้นฐาน.....	6
ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบสมบัติของของไหลเหนือวิกฤตกับก๊าซและของเหลว.....	14
ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบสมบัติระหว่าง subcritical กับ supercritical.....	16
ตารางที่ 2.4 ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน 5 เเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง กลีเซอรอลในสภาวะที่มีและไม่มีคาร์บอนไดออกไซด์.....	24
ตารางที่ 2.5 องค์ประกอบโดยทั่วไปของน้ำยางดำ.....	25
ตารางที่ 2.6 ศักยภาพในด้านพลังงานของน้ำยางดำ.....	30
ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของก๊าซผสมมาตรฐาน.....	40
ตารางที่ 3.2 สรุปมาตรฐานการวิเคราะห์ลักษณะทางเคมีของน้ำยางดำ.....	42
ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของน้ำยางดำ.....	46
ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบผลของความดันต่อองค์ประกอบก๊าซผลิตภัณฑ์ จากงานวิจัยอื่น.....	52
ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซ ผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ระหว่างความเข้มข้น 10 และ 20 เเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ที่ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 60 วินาที.....	57
ตารางที่ 4.3 การแก๊สซิฟิเคชันแบบธรรมดาจากงานวิจัยอื่น.....	62
ตารางที่ 4.4 การแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำจากงานวิจัยอื่น.....	63
ตารางที่ 4.5 ผลของเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่อการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤต จากงานวิจัยอื่น.....	69
ตารางที่ ข.1 ปริมาณน้ำยางดำที่ใช้ในการทดลองที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ.....	87
ตารางที่ ค.1 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยรวม (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ; % by weight) ที่ความเข้มข้น 10 เเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ครั้งที่ 1.....	89
ตารางที่ ค.2 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยรวม (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่ความเข้มข้น 10 เเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ครั้งที่ 2.....	90
ตารางที่ ค.3 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยรวม (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่ความเข้มข้น 20 เเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ครั้งที่ 1.....	91

ตารางที่ ค.4 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยรวม (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	
ที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ครั้งที่ 2.....	92
ตารางที่ ค.5 ค่าเฉลี่ยองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	
ที่เกิดขึ้นที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ.....	93
ตารางที่ ค.6 พื้นที่ได้กราฟและค่าเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของก๊าซที่เกิดขึ้นในส่วน	
เก็บตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิ 375°ซ ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	112
ตารางที่ ค.7 พื้นที่ได้กราฟและค่าเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของก๊าซที่เกิดขึ้นในส่วน	
เก็บตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิ 375°ซ ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	113
ตารางที่ ค.8 พื้นที่ได้กราฟและค่าเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของก๊าซที่เกิดขึ้นในส่วน	
เก็บตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิ 500°ซ ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	114
ตารางที่ ค.9 พื้นที่ได้กราฟและค่าเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของก๊าซที่เกิดขึ้นในส่วน	
เก็บตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิ 500°ซ ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	115
ตารางที่ ค.10 พื้นที่ได้กราฟและค่าเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของก๊าซที่เกิดขึ้นในส่วน	
เก็บตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิ 650°ซ ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	116
ตารางที่ ค.11 พื้นที่ได้กราฟและค่าเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของก๊าซที่เกิดขึ้นในส่วน	
เก็บตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิ 650°ซ ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	117
ตารางที่ ค.12 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 375°ซ ความดัน 220 บรรยากาศ.....	118
ตารางที่ ค.13 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 375°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ.....	119
ตารางที่ ค.14 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 375°ซ ความดัน 400 บรรยากาศ.....	120
ตารางที่ ค.15 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 220 บรรยากาศ.....	121
ตารางที่ ค.16 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ.....	122
ตารางที่ ค.17 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 400 บรรยากาศ.....	123
ตารางที่ ค.18 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 220 บรรยากาศ.....	124
ตารางที่ ค.19 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ.....	125
ตารางที่ ค.20 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 400 บรรยากาศ.....	126
ตารางที่ ค.21 แสดงค่าความร้อนต่ำของเชื้อเพลิง.....	127

ตารางที่ ค.22 ผลการคำนวณค่าความร้อนที่ความดัน 220 บรรยากาศ.....	128
ตารางที่ ค.23 ผลการคำนวณค่าความร้อนที่ความดัน 300 บรรยากาศ.....	129
ตารางที่ ค.24 ผลการคำนวณค่าความร้อนที่ความดัน 400 บรรยากาศ.....	130



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 ลำดับขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงในเตาปฏิกรณ์แบบ moving bed.....	5
รูปที่ 2.2 ปฏิกริยาและการเกิดก๊าซผลิตภัณฑ์ในแต่ละลำดับขั้นตอนการเปลี่ยนแปลง ในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน.....	8
รูปที่ 2.3 สถานะของน้ำที่อุณหภูมิ และความดันต่างๆ.....	13
รูปที่ 2.4 คุณสมบัติของน้ำที่ความดัน 240 บรรยากาศกับอุณหภูมิ และค่าคงที่สภาพซัว ของสารละลายอินทรีย์ที่อุณหภูมิห้อง.....	14
รูปที่ 2.5 ค่า ion-products ของน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ.....	16
รูปที่ 2.6 ประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนความร้อนโดยการไหลแบบสวนทาง ของน้ำร้อนกับน้ำเย็น ($U=1000 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$).....	18
รูปที่ 2.7 ถังปฏิกรณ์ขนาดเล็กแบบควอทซ์คาพิลลารี.....	19
รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารป้อนกับประสิทธิภาพ และปริมาณของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น.....	22
รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิภายในถังปฏิกรณ์กับปริมาณคาร์บอน ที่ถูกเปลี่ยนไปเป็นก๊าซ (a) และปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (b).....	22
รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น.....	23
รูปที่ 2.11 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ.....	29
รูปที่ 2.12 ขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงของละอองน้ำยาดำภายใน Recovery boiler.....	31
รูปที่ 3.1 ผังการทดลองส่วนแก๊สซิฟิเคชัน.....	39
รูปที่ 3.2 การเก็บตัวอย่าง และวิเคราะห์ก๊าซผลิตภัณฑ์.....	39
รูปที่ 3.3 สรุปขั้นตอนในส่วนการแก๊สซิฟิเคชันและวิเคราะห์ก๊าซผลิตภัณฑ์.....	43
รูปที่ 3.4 สรุปขั้นตอนในส่วนการตรวจวัดปริมาณโดยรวมของน้ำมันดินและชาร์.....	44
รูปที่ 4.1 ผลของความดันต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น (a) 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง และ (b) 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	48
รูปที่ 4.2 ผลของความดันต่อเปอร์เซ็นต์ของ C ในน้ำยาดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซ ผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง (a) 500°C 60 วินาที และ (b) 500°C 120 วินาที.....	49
รูปที่ 4.3 ผลของความดันต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยาดำเป็นก๊าซโดยรวม ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที.....	50

รูปที่ 4.4 ปริมาณของซาร์และน้ำมันดินภายในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 375, 500, และ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 60 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซนต์น้ำหนักแห้ง.....	53
รูปที่ 4.5 ปริมาณของซาร์และแก้วควอทซ์หลังจากที่แยกน้ำมันดินออกแล้ว ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 375, 500, และ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 60 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซนต์น้ำหนักแห้ง.....	53
รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่ ความดัน 300 บรรยากาศ ระยะเวลา 120 วินาที.....	54
รูปที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิต่อจำนวนโมลของก๊าซผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 120 วินาที ความเข้มข้น (a) 10 เปอร์เซนต์น้ำหนักแห้ง และ (b) 20 เปอร์เซนต์น้ำหนักแห้ง.....	55
รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์ของ C ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซ ผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ที่ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 60 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซนต์น้ำหนักแห้ง.....	56
รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำ เป็นก๊าซโดยรวม (a) ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 60 วินาที และ (b) ความดัน 300 บรรยากาศ.....	58
รูปที่ 4.10 ผลของเวลาการทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ.....	64
รูปที่ 4.11 ผลของเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่อจำนวนโมลของก๊าซผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ ความเข้มข้น (a) 10 เปอร์เซนต์น้ำหนักแห้ง และ (b) 20 เปอร์เซนต์น้ำหนักแห้ง.....	65
รูปที่ 4.12 ผลของเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยางดำที่ เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ ความเข้มข้น (a) 10 เปอร์เซนต์น้ำหนักแห้ง, (b) 20 เปอร์เซนต์น้ำหนักแห้ง.....	66
รูปที่ 4.13 ผลของเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำ เป็นก๊าซโดยรวม ที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ.....	67

รูปที่ 4.14 ผลของอุณหภูมิต่อค่าความร้อนของก๊าซที่เกิดขึ้นและค่าความร้อนในน้ำอย่างต่ำ ที่เปลี่ยนรูปเป็นค่าความร้อนของก๊าซชนิดต่างๆ ที่ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 120 วินาที (a) 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง และ (b) 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	70
รูปที่ ก.1 โคโรมาโตแกรมของการวิเคราะห์แบบประมาณด้วยเครื่อง Thermo gravimetric analyzer (TGA).....	84
รูปที่ ก. 2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของอัลคาไล ลิแกนด์บริสุทธิ์และ ค่าการดูดกลืนแสง.....	85
รูปที่ ค.1 โคโรมาโตแกรมของก๊าซมาตรฐานเพอมาเนนที่ก๊าซ.....	94
รูปที่ ค.2 โคโรมาโตแกรมของก๊าซมาตรฐานไฮโดรคาร์บอน.....	95
รูปที่ ค.3 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของก๊าซ H ₂	96
รูปที่ ค.4 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของก๊าซ CO ₂	97
รูปที่ ค.5 โคโรมาโตแกรมเพอมาเนนที่ก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 375°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	98
รูปที่ ค.6 โคโรมาโตแกรมเพอมาเนนที่ก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	99
รูปที่ ค.7 โคโรมาโตแกรมเพอมาเนนที่ก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	100
รูปที่ ค.8 โคโรมาโตแกรมเพอมาเนนที่ก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 375°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	101
รูปที่ ค.9 โคโรมาโตแกรมเพอมาเนนที่ก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	102

รูปที่ ค.10 โคโรมาโตแกรมเพอมาเนนท์ก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	103
รูปที่ ค.11 โคโรมาโตแกรมไฮโดรคาร์บอนก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 375°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	104
รูปที่ ค.12 โคโรมาโตแกรมไฮโดรคาร์บอนก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	105
รูปที่ ค.13 โคโรมาโตแกรมไฮโดรคาร์บอนก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	106
รูปที่ ค.14 โคโรมาโตแกรมไฮโดรคาร์บอนก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 375°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	107
รูปที่ ค.15 โคโรมาโตแกรมไฮโดรคาร์บอนก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	108
รูปที่ ค.16 โคโรมาโตแกรมไฮโดรคาร์บอนก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง.....	109
รูปที่ ค.17 ภาพการทดลอง (a) ส่วนการแก๊สซีพีเคชั่น และ (b) ส่วนเก็บตัวอย่างก๊าซผลิตภัณฑ์.....	131
รูปที่ ค.18 เครื่องมือวิเคราะห์ก๊าซผลิตภัณฑ์ (a) เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) และ (b) syringe เก็บก๊าซผลิตภัณฑ์.....	131

รูปที่ ค.19 ตัวอย่างน้ำยาดำที่ใช้ในการทดลอง.....131

รูปที่ ค.20 เครื่องควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ.....131



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

ปัจจุบันการแสวงหาพลังงานใหม่มาทดแทนพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil) ได้รับความสนใจและให้ความสำคัญเป็นอย่างมากทั้งจากภาครัฐ และภาคเอกชน พลังงานทดแทนในรูปก๊าซเชื้อเพลิง เช่นไฮโดรเจน (H_2) มีเทน (CH_4) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และก๊าซเชื้อเพลิงในกลุ่มไฮโดรคาร์บอน ได้เข้ามามีบทบาทสำคัญในด้านการคมนาคมขนส่งและกระบวนการต่างๆ ในโรงงานอุตสาหกรรม อุตสาหกรรมการผลิตเยื่อและกระดาษเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีของเสียเกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตสูงมาก ของเสียเหล่านี้ประกอบด้วยสารอินทรีย์เป็นองค์ประกอบหลัก (>60 เปอร์เซ็นต์) ที่เหลือจะเป็นสารอนินทรีย์ (Sricharoenchaikul, Frederick และ Agrawal, 2003) ประกอบด้วยลิกนินและสารเคมีที่ใช้ในการย่อยไม้ซึ่งจะผสมกันอยู่ในรูปของเหลวสีดำ เรียกว่า น้ำยางดำ (Calzavara และคณะ, 2005) เกิดขึ้นประมาณ 1.8 ตันน้ำหนักแห้งในน้ำยางดำ (ton dry solids) ต่อ 1 ตันเยื่อแห้ง (ADt) (จักรกริสน์ ทาหมอก, 2547) โดยมีศักยภาพด้านพลังงานประมาณ 11.35 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ปัจจุบันนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการเผาไหม้เพื่อใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า ด้วยองค์ประกอบของน้ำยางดำที่เกิดขึ้นมีปริมาณน้ำสูงกว่า 75 เปอร์เซ็นต์ จึงทำให้มีภาระค่าใช้จ่ายในด้านพลังงานสูง ในการระเหยน้ำออกก่อนนำไปเผาไหม้

ทางเลือกที่น่าสนใจในการเปลี่ยนสารอินทรีย์ที่มีปริมาณน้ำสูงมากๆ ไปเป็นก๊าซเชื้อเพลิงอีกวิธีหนึ่งคือ การแก๊สซิฟิเคชันภายใต้ น้ำที่สภาวะเหนือวิกฤต ในสภาวะที่สูงกว่าจุดวิกฤตของน้ำคือ อุณหภูมิ $374.1^{\circ}C$ ความดัน 218.1 บรรยากาศ คุณสมบัติของน้ำมีความเป็นขั้วลดลงมีความสามารถในการแพร่และการเป็นตัวทำละลายเพิ่มขึ้น ส่งผลให้น้ำและสารอินทรีย์สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ สารอินทรีย์ในสภาวะดังกล่าวจึงเกิดการสลายตัวเป็นก๊าซได้ง่ายขึ้น

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำเจือจาง (weak black liquor) จากกระบวนการย่อยเยื่อแบบคราฟท์ที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ โดยให้เกิดปฏิกิริยาภายในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี ในเตาปฏิกรณ์แบบฟลูอิดเบดเพื่อผลิตก๊าซเชื้อเพลิงในระดับห้องปฏิบัติการ โดยศึกษาสภาวะที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ เปอร์เซ็นต์ในการเปลี่ยนคาร์บอนและไฮโดรเจนในน้ำยางดำไปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ ประสิทธิภาพโดยรวมในการเปลี่ยนรูปเป็นก๊าซของคาร์บอนในน้ำยางดำรวมถึงค่าของพลังงานที่เกิดขึ้น จากความดัน อุณหภูมิ ความเข้มข้นของน้ำยางดำและระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาความเป็นไปได้ของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี
2. ศึกษาความดัน อุณหภูมิ ค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง (wt.% dry basis) ของน้ำยางดำ และระยะเวลาเวลาการเกิดปฏิกิริยา (reaction time) ที่เหมาะสมในการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาถึงความเป็นไปได้ของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี โดยใช้น้ำยางดำจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษเป็นวัตถุดิบ มีขอบเขตของงานวิจัยดังนี้

1. ทำการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี และให้ความร้อนภายในเตาปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบด
2. ตัวอย่างน้ำยางดำที่ใช้นำมาจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษในจุดก่อนเข้าเครื่องระเหยไอน้ำของกระบวนการผลิตแบบคราฟท์ซึ่งใช้ไม้ยูคาลิปตัสเป็นวัตถุดิบและใช้ NaOH และ Na_2S เป็นสารเคมีในการย่อยเยื่อ
3. การศึกษาความเป็นไปได้ของการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี จะพิจารณาที่ค่าการเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวมมีค่าสูงกว่า 60 เปอร์เซ็นต์
4. ศึกษาภายใต้ความดันในช่วง 220-400 บาร์ยกาศ อุณหภูมิในช่วง 375-650°C เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้งของน้ำยางดำในช่วง 10-20 เปอร์เซ็นต์ และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 5-120 วินาที
5. ทดสอบก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยใช้วิธีการทดสอบแก๊สโครมาโตกราฟี (GC)
6. เปรียบเทียบความเข้มข้นของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นกับก๊าซมาตรฐานที่รู้ความเข้มข้นที่แน่นอน
7. ตรวจวัดปริมาณของซาร์และน้ำมันดินที่เกิดขึ้นโดยการชั่งน้ำหนัก

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบศักยภาพและสถานะที่เหมาะสมในกระบวนการแก้สซิปิเคชันน้ำยาดำภายใต้ น้ำที่สถานะเหนือวิกฤต
2. สามารถนำของเสียกลับมาใช้ใหม่โดยการเปลี่ยนรูปเป็นพลังงานเชื้อเพลิงที่สามารถทดแทนแหล่งพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลได้
3. สามารถพัฒนาเป็นแหล่งพลังงานแหล่งใหม่ที่ให้ค่าพลังงานสูง
4. เพื่อใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมหรือในระดับสูงขึ้นไป



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายหลักเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ ศักยภาพในการเปลี่ยนรูปเป็น ก๊าซเชื้อเพลิงและสภาวะที่เหมาะสม ในการนำเทคโนโลยีการสลายสสารที่สภาวะเหนือวิกฤตของ น้ำมาใช้ในการกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันโดยใช้ “น้ำยางดำ” ของเสียที่เกิดขึ้นจากอุตสาหกรรม การผลิตกระดาษเป็นวัตถุดิบในการทดลองภายในเตาปฏิกรณ์ควอตซ์คาพิลลารี โดยมีรายละเอียด ทางทฤษฎีรวมถึงงานวิจัยที่สำคัญดังนี้

2.1 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเป็นกระบวนการที่เข้ามามีบทบาทในการผลิตก๊าซเชื้อเพลิง ชนิดต่างๆ ที่มีความสำคัญต่อการรองรับความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีที่เกิดขึ้นแล้ว และจะเกิดขึ้น อีกในอนาคต ดังนั้นจึงควรที่จะเข้าใจถึงความหมาย ปฏิกริยา รวมถึงผลิตภัณฑ์หลักๆ ของ กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันก่อน

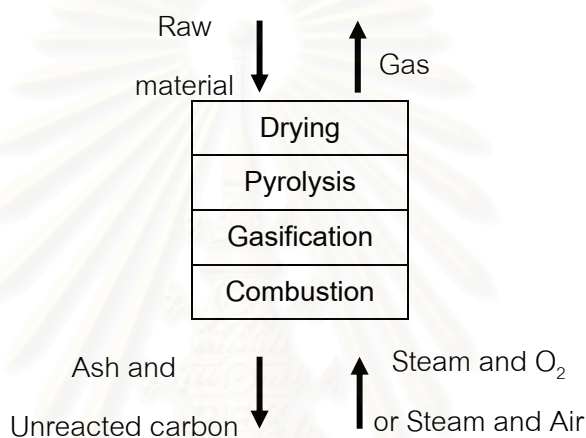
2.1.1 ความหมายของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน

เป็นกระบวนการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงโดยการแปรสภาพจากเชื้อเพลิงแข็ง เช่นถ่านหิน ไม้ หรือพวกรวมมวลต่างๆ ให้เปลี่ยนรูปกลายเป็นเชื้อเพลิงก๊าซ เช่นไฮโดรเจน (H_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และมีเทน (CH_4) เป็นต้น โดยการทำปฏิกริยากับอากาศ ออกซิเจน ไอน้ำ คาร์บอนมอนอกไซด์หรือส่วนผสมของก๊าซเหล่านี้ ในทางปฏิบัติกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน นั้นจะรวมขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงทั้งหมดตั้งแต่การเกิด การสลายวัตถุดิบภายใต้ความร้อนใน ขั้นตอนจนถึงการปรับปรุงคุณภาพก๊าซในขั้นตอนต่อไปด้วย

2.1.2 ทฤษฎีแก๊สซิฟิเคชัน

กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเป็นรูปแบบหนึ่งของกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเทอร์โม เคมีคอล (thermochemical conversion process) จากปฏิกริยาของคาร์บอนกับออกซิเจนและ ไอน้ำหรือคาร์บอนกับไอน้ำที่อุณหภูมิสูง ความดันตั้งแต่ 1 บรรยากาศขึ้นไป มีปฏิกริยาเกิดขึ้น หลายขั้นตอนทั้งปฏิกริยาดูดและคายความร้อน ก๊าซเชื้อเพลิงที่ได้จะประกอบด้วยก๊าซผสม ระหว่าง CO และ H_2 เรียกว่าโปรดิวเซอร์ก๊าซ (producer gas) เกิดจากปฏิกริยาการเผาไหม้ที่ไม่ สมบูรณ์ของคาร์บอนไปเป็น CO และปฏิกริยารีดักชัน (reduction) ของ CO_2 และไอน้ำไปเป็น CO

และ H_2 ลำดับการเปลี่ยนแปลงในการเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันอาจแสดงได้โดยตัวอย่างของเตาปฏิกรณ์แบบ moving bed ดังแสดงในรูปที่ 2.1 วัตถุดิบจะเคลื่อนที่ลงมาและถูกทำให้แห้ง (drying) ด้วยก๊าซร้อนที่สวนทางขึ้นมาเมื่อเคลื่อนที่ลงมาอุณหภูมิจะสูงขึ้นทำให้วัตถุดิบร้อนขึ้นจนเกิดการระเหยของสารที่ระเหยง่ายและเกิดการไพโรไลซิส (pyrolysis) หรือการสลายตัวภายใต้สภาวะที่ไร้ออกซิเจน ในขั้นถัดไปอุณหภูมิจะสูงขึ้นจนเกิดก๊าซเชื้อเพลิงซึ่งเป็นการแก๊สซิฟิเคชันพวกถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสประกอบด้วยคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่และจะผ่านเข้าสู่ส่วนที่มีปริมาณออกซิเจนอยู่มากเพียงพอเกิดการเผาไหม้ (combustion) ให้ความร้อนป้อนแก่ระบบทั้งหมด



รูปที่ 2.1 ลำดับขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงในเตาปฏิกรณ์แบบ moving bed (เบญจมาศ ปุยอ็อก, 2547)

กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันแบ่งออกได้เป็น 3 ระบบ คือ

- ไฮโดรแก๊สซิฟิเคชัน (hydro gasification)

ใช้ก๊าซ H_2 ทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงแข็ง ให้ความร้อนและความดันสูงมาก ความดันในเตาสูงถึง 200 บรรยากาศ ก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็น CH_4 ค่าความร้อนของก๊าซที่ได้ เทียบเท่ากับก๊าซสังเคราะห์ (SNG) โดยผ่านกระบวนการเมทานเนชัน (methanation) ที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่าง CO และ H_2 เป็นก๊าซ CH_4 และน้ำ ดังปฏิกิริยาที่ 2.1



- สตีมนแก๊สซิฟิเคชัน (steam gasification)

เป็นการใช้น้ำทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงแข็ง อุณหภูมิและความดันในเตาจะสูงมาก และต้องให้ความร้อนจากภายนอกระบบเข้ามาช่วยให้อุณหภูมิของเตาสูงเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน ก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดขึ้นประกอบด้วยก๊าซ CO , H_2 , CH_4 , CO_2 , และไอน้ำ ก๊าซสังเคราะห์ที่ได้มีค่าความร้อนประมาณ 3.3-3.5 เมกกะจูล/ลูกบาศก์เมตร (MJ/m^3) หรือเรียกว่าการผลิตก๊าซสังเคราะห์ที่มีค่าความร้อนต่ำ

- ออกซิเดทีฟแก๊สซิฟิเคชัน (oxidative gasification)

ใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นตัวทำปฏิกิริยา ได้มาจากการผ่านอากาศเข้าสู่เตาหรืออาจใช้ก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์ก็ได้ ก๊าซสังเคราะห์ที่เกิดจากการใช้ก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์จะมีค่าความร้อนสูงกว่าก๊าซที่เกิดจากการใช้อากาศ เนื่องจากไม่มีก๊าซไนโตรเจนจะทำให้ค่าความร้อนสูงขึ้น องค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์ได้แก่ CO, H₂, CH₄, CO₂, และไอน้ำ การผลิตก๊าซสังเคราะห์วิธีนี้จะให้ค่าความร้อนประมาณ 9.3-20.5 เมกกะจูล/ลูกบาศก์เมตร หรือเรียกว่าการผลิตก๊าซสังเคราะห์ที่มีค่าความร้อนปานกลาง

2.1.3 ปฏิกิริยาการเผาไหม้พื้นฐาน

ปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนกับอากาศหรือคาร์บอนกับไอน้ำดังแสดงในตารางที่ 2.1 ปฏิกิริยาต่างๆ เหล่านี้ได้มีการศึกษามานานแล้วซึ่งนับว่าเป็นปฏิกิริยาพื้นฐานที่สามารถนำมาอธิบายกระบวนการเผาไหม้โดยทั่วไปได้

ตารางที่ 2.1 ปฏิกิริยาการเผาไหม้พื้นฐาน (เบญจมาศ ปุຍ้ออก, 2547)

สมการที่	ปฏิกิริยา	ลักษณะของปฏิกิริยา	ค่าความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา (ΔH)
			กิโลจูล/โมล
2.2	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-	408.6
2.3	$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$	-	123.1
2.4	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+	162.5
2.5	$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	-	285.5
2.6	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+	119.0
2.7	$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	+	75.4
2.8	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-	43.5

หมายเหตุ 1. ปฏิกิริยาทดลองที่สภาวะ 927 °ซ ความดัน 1 บรรยากาศ ใช้คาร์บอนมาตรฐานในรูปของกราไฟต์

2. เครื่องหมายลบ หมายถึง ปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction)

เครื่องหมายบวก หมายถึง ปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction)

ปฏิกิริยาที่ 2.2 เป็นการเผาไหม้คาร์บอนในบริเวณที่มีก๊าซ O₂ มากเกินพอเกิดเป็น CO₂

ปฏิกิริยาที่ 2.3 เป็นการเผาไหม้คาร์บอนที่กำลังติดไฟภายใต้สภาวะที่มีก๊าซ O_2 ไม่เพียงพอ เกิดเป็น CO

ปฏิกิริยาที่ 2.4 เรียกว่าปฏิกิริยาบูดูอาร์ด (boudouard) เป็นปฏิกิริยาพื้นฐานของการผลิตโปรดิวเซอร์ก๊าซ CO_2 จะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่มากเกินไปในอนุภาคของแข็งเกิดเป็น CO

ปฏิกิริยาที่ 2.5 จะเกิดขึ้นเมื่อมีก๊าซ O_2 เหลืออยู่ CO จะรวมตัวกับก๊าซ O_2 ได้เป็น CO_2

ปฏิกิริยาที่ 2.6 และ 2.7 มีการป้อนไอน้ำเข้าไปกับอากาศทำให้เกิดการแตกตัวของไอน้ำเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอน ปฏิกิริยาที่ 2.6 เรียกว่าวอเตอร์แก๊สชิฟต์ (water gasification) และปฏิกิริยาที่ 2.8 เป็นปฏิกิริยาระหว่าง CO กับไอน้ำได้เป็น CO_2 กับ H_2 เรียกว่าปฏิกิริยา วอเตอร์-ก๊าซชิฟต์ (water-gas shift)

2.1.4 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการแก๊สชิฟต์ (Watanabe และ Otaka, 2006)

ขั้นตอนสำคัญของกระบวนการแก๊สชิฟต์ ได้แก่ การไพโรไลซิสคาร์บอนตามด้วยการแก๊สชิฟต์ผ่านซาร์ และยังสามารถเกิดการแก๊สชิฟต์น้ำมันดินด้วย คุณสมบัติของกระบวนการแก๊สชิฟต์อยู่ในช่วง $800-1100^{\circ}C$ ภายใต้ความดันตั้งแต่ความดันบรรยากาศขึ้นไป ระหว่างการแก๊สชิฟต์จะเกิดปฏิกิริยาหลายอย่างไปพร้อมๆ กัน และต่อเนื่องกันทำให้เกิดการเปลี่ยนรูปจากเชื้อเพลิงแข็งไปเป็นเชื้อเพลิงก๊าซโดยมีปฏิกิริยารวมถึงก๊าซผลิตภัณฑ์ที่สำคัญเกิดขึ้นในแต่ละลำดับขั้นการเปลี่ยนแปลงในกระบวนการแก๊สชิฟต์ดังรูปที่ 2.2

- ไล่ความชื้น (drying)

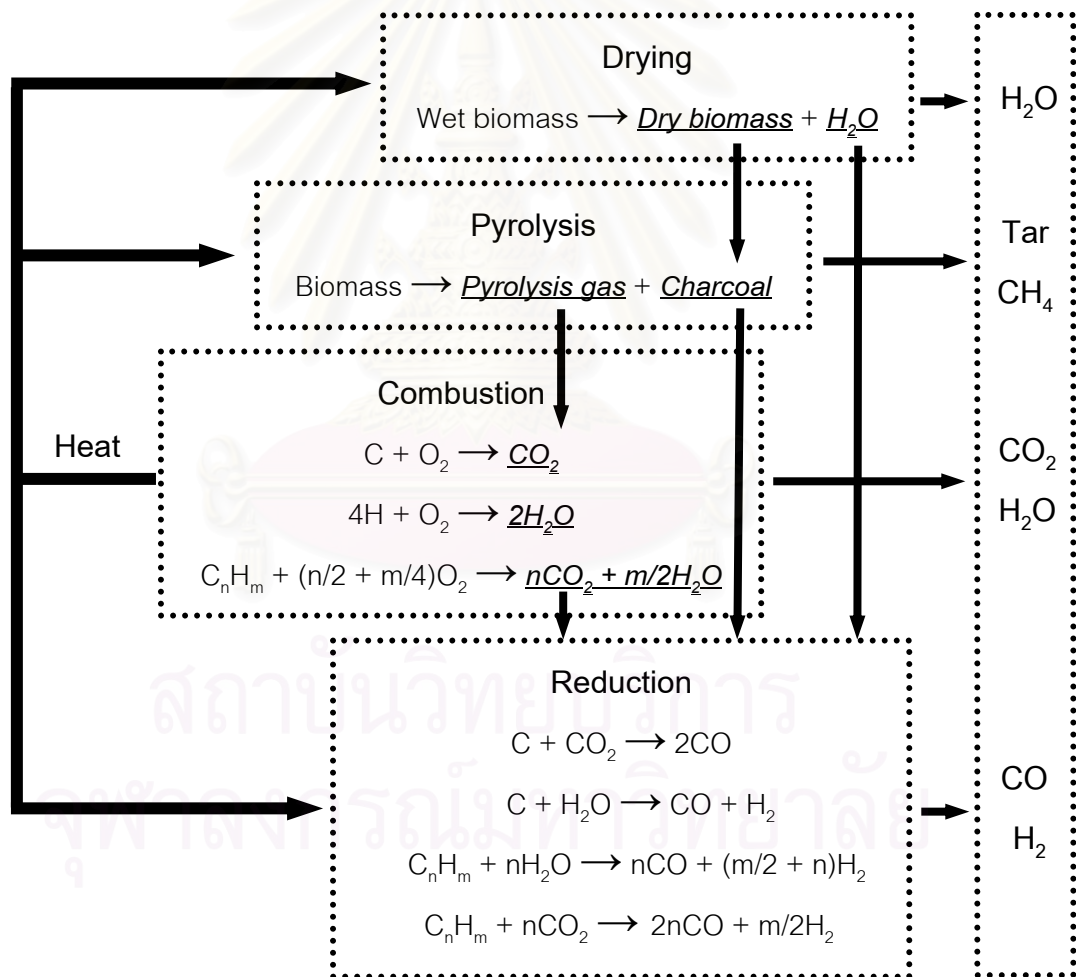
เมื่อชีวมวลได้รับความร้อนจากระบบในกระบวนการแก๊สชิฟต์จะมีอุณหภูมิสูงขึ้น น้ำซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญที่พบทั่วไปในชีวมวลจะเกิดการระเหยกลายเป็นไอน้ำเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงเกินจุดเดือดของน้ำจึงนับว่าเป็นขั้นตอนแรกของปฏิกิริยาแก๊สชิฟต์

- ไพโรไลซิส (pyrolysis)

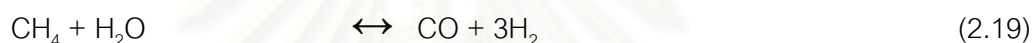
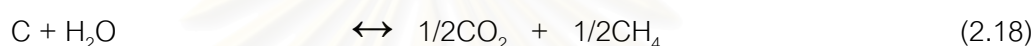
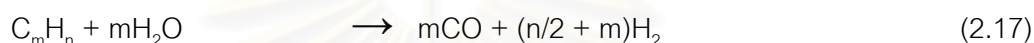
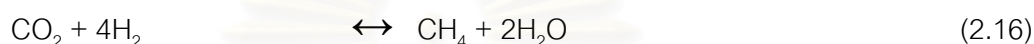
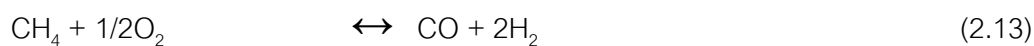
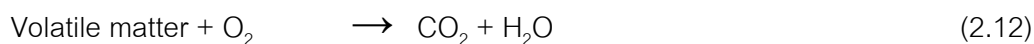
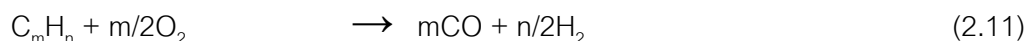
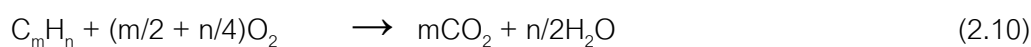
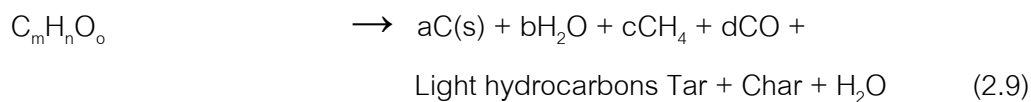
หลังจากผ่านขั้นตอนการระเหยของน้ำที่มีอยู่ในชีวมวลแล้วปฏิกิริยาไพโรไลซิสเป็นขั้นตอนแรกที่ทำให้เกิดก๊าซเชื้อเพลิงขึ้นในกระบวนการแก๊สชิฟต์ ปฏิกิริยาไพโรไลซิสเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนซึ่งนำไปใช้ในการสลายองค์ประกอบต่างๆ ในชีวมวลภายใต้สภาวะที่มีอากาศ หรือออกซิเจนอยู่น้อยมากซึ่งจะใช้เวลาอันน้อยมากในการเกิดปฏิกิริยาทำให้องค์ประกอบต่างๆ ที่มีอยู่ในชีวมวล เช่น ลิกนิน เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส รวมถึงองค์ประกอบที่ระเหยได้อื่นๆ เกิดการสลายตัวและระเหยกลายเป็นก๊าซ เช่น CH_4 , CO_2 , ไอน้ำ, น้ำมันดิน, ซาร์, และโพลีไซคลิกอะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) ส่วนของแข็งที่เหลืออยู่หลังการสลายตัวจะเป็นพวกคาร์บอน (coke) และเถ้า ในช่วงแรกของปฏิกิริยาไพโรไลซิส ก๊าซและไอน้ำจะถูกปล่อยออกมาก่อนที่จะอุณหภูมิประมาณ $230^{\circ}C$ แต่การสลายตัวจริงๆ นั้นจะเกิดขึ้นอยู่

ในช่วงอุณหภูมิ 400-800 °C ซึ่งสารที่ระเหยได้จะถูกปล่อยออกมามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และจะเริ่มคงที่ที่อุณหภูมิประมาณ 800 °C ขึ้นไป ในปฏิกิริยาไพโรไลซิสอุณหภูมิจะมีผลต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นกล่าวคือ ปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จะเป็นของเหลว แต่ปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงผลิตภัณฑ์จะประกอบด้วยก๊าซเป็นส่วนใหญ่

ปฏิกิริยาทั้งหมดในขั้นการไพโรไลซิสเกิดขึ้นอย่างสลับซับซ้อน บางปฏิกิริยาเกิดที่พื้นผิว โดยก๊าซบางตัวเข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่ผิวของถ่านหิน หรือก๊าซบางตัวอาจถูกดูด (adsorption) อยู่บนผิวชาร์ และทำปฏิกิริยากันเมื่อได้ผลผลิตที่คายตัวออกจากผิวของถ่านหิน หรือบางปฏิกิริยาเกิดในสภาพก๊าซโดยตรงมีปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ดังสมการที่ 2.9



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาและการเกิดก๊าซผลิตภัณฑ์ในแต่ละลำดับขั้นการเปลี่ยนแปลงในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (Knoef, 2004)



- การเผาไหม้ (combustion หรือ oxidation)

ปฏิกิริยาการเผาไหม้เป็นขั้นตอนหนึ่งของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน ซึ่งชีวมวล ชาร์ และก๊าซผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นจากขั้นของการไพโรไลซิสจะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในสถานะที่ระบบมีปริมาณออกซิเจนเพียงพอ หรือเป็นการทำปฏิกิริยากับไอน้ำในกรณีที่มีการเติมไอน้ำเข้าไปในช่วงการเผาไหม้เพื่อเพิ่มสัดส่วนของ H และ C ในระบบ ช่วงการเผาไหม้เป็นปฏิกิริยาที่ทำให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาอื่นๆ ที่เกิดขึ้นในระบบเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อนซึ่งปฏิกิริยาการเผาไหม้ในขั้นนี้จะใกล้เคียงกับปฏิกิริยาการเผาไหม้พื้นฐานที่เกิดขึ้นระหว่างคาร์บอนกับอากาศ หรือไอน้ำดังสมการต่อไปนี้

Oxy-gasification สมการที่ 2.2, 2.4, 2.5, 2.10, 2.11, 2.12, 2.13, และ 2.14

Steam gasification สมการที่ 2.6

- แก๊สซิฟิเคชัน (gasification หรือ reduction)

ประกอบด้วยปฏิกิริยาที่แตกต่างกันหลายชนิดขึ้นอยู่กับสารหรือก๊าซที่ใส่เข้าไปในขั้นการแก๊สซิฟิเคชัน (gasification agent) เช่นออกซิเจน อากาศ ไอน้ำ CO_2 หรือ H_2 โดยทั่วไปจะมีอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาดั้งแต่ $700^\circ C$ ขึ้นไปซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างชาร์หรือไค้กับ gasification agent โดยใช้ความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดการสลายตัวไปเป็นก๊าซเชื้อเพลิงหลักๆ เช่น H_2 , CO , และ CO_2 ประกอบด้วยปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญคือ

Oxygenolysis คือการทำปฏิกิริยากับก๊าซ O_2 เพื่อเกิด CO และ CO_2 ในบรรยากาศที่มีก๊าซ O_2 จำกัดเพราะอากาศที่ป้อนเข้าจากด้านล่างถูกใช้ในระหว่างการเผาไหม้ สมการที่ 2.4 และ 2.3

Hydrogenolysis คือ ปฏิกิริยากับ H_2 เพื่อให้เกิด CH_4 หรือปฏิกิริยาการเติม H_2 สมการที่ 2.1, 2.15, และ 2.16

Hydrolysis สมการที่ 2.17

Water gas สมการที่ 2.6, 2.7, และ 2.18

Water-gas shift สมการที่ 2.8

Steam reforming สมการที่ 2.19

2.2 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันชีวมวลภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต

ชีวมวลโดยทั่วไปจะมีความชื้นเป็นองค์ประกอบสูง และจะให้ค่าความร้อนที่ต่ำมากเมื่อนำมาเผาไหม้ โดยที่เทคโนโลยี เช่นไพโรไลซิส แก๊สซิฟิเคชัน หรือการเผาไหม้ธรรมดาทั่วไปไม่สามารถทำให้เกิดความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ได้เนื่องจากต้องเสียค่าใช้จ่ายในการระเหยน้ำที่มีอยู่ในชีวมวลออกไปก่อนซึ่งต้องใช้พลังงานประมาณ 2.4 เมกกะจูล/กิโลกรัม (MJ/kg) ที่สภาวะบรรยากาศ (Mozaffarian, Deurwaarder และ Kersten, 2004)

โดยทั่วไปหากชีวมวลมีค่าความชื้นสูงอาจใช้การหมักเพื่อให้เกิดก๊าซชีวภาพแทนได้ อย่างไรก็ตามในหลายกรณีจะไม่สามารถใช้การหมักได้ เช่นวัตถุดิบที่มีการปนเปื้อนของสารที่เป็นอันตรายต่อจุลินทรีย์ที่ใช้ในการหมัก วัตถุดิบที่ย่อยสลายยากโดยเฉพาะพวกสารประกอบโพลีเมอร์ซึ่งในกรณีของน้ำยางดำก็เช่นกันองค์ประกอบของน้ำยางดำมีสารเคมีหลายชนิดที่ทำให้การหมักเป็นไปได้ยากหรือเป็นไปได้เลย ดังนั้นทางเลือกอีกทางในการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงจากชีวมวลประเภทนี้คือการสลายตัวโดยใช้น้ำที่อยู่ภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิและความดันสูงในจุดที่ใกล้หรือเหนือกว่าจุดวิกฤตซึ่งเป็นวิธีที่มีความเหมาะสมและน่าจะเข้ามามีบทบาทในการใช้เปลี่ยนชีวมวลที่มีความชื้นสูงมากๆ และไม่สามารถใช้วิธีการหมักให้กลายเป็นก๊าซเชื้อเพลิงที่มีค่าความร้อนในระดับปานกลางได้ ในสภาวะดังกล่าว (ความดัน >200 บาร์) ความร้อนที่น้ำต้องนำไปใช้ในการระเหยกลายเป็นไอน้ำมีค่าน้อยมาก และจะมีค่าเป็นศูนย์ที่ความดันวิกฤติของน้ำ ($\Delta H_{\text{evap}} = 0$ ที่ P_c) เนื่องจากน้ำที่สภาวะดังกล่าวมีสมบัติที่ใกล้เคียงกับไอน้ำทำให้ค่าความร้อนของทั้งน้ำและไอน้ำมีค่าที่ใกล้เคียงกันมากจนมีค่าเท่ากับที่ความดันวิกฤต

2.2.1 กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันโดยใช้ไอน้ำร่วมในการเกิดปฏิกิริยา (Mozaffarian และคณะ, 2004)

ในปี พ.ศ. 2521 มีการนำสารประกอบตัวแทนชีวมวล (biomass model compound) พวกเซลลูโลสมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนโดยมีสมการในการเกิดปฏิกิริยาเป็น



จากสมการสมดุลมวลสารของสารประกอบตัวแทนเข้าทำปฏิกิริยากับไอน้ำเพื่อผลิตก๊าซเชื้อเพลิง เช่น H_2 และ CO_2 โดยพบว่าชีวมวลจะไม่เกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับไอน้ำที่ความดันบรรยากาศในการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซเชื้อเพลิง ยิ่งกว่านั้นจะทำให้มีปริมาณของน้ำมันดิน และ ชาร์เกิดเพิ่มขึ้นแทนก๊าซเชื้อเพลิงที่ต้องการด้วย ทำให้องค์ประกอบของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณไฮโดรคาร์บอนปนอยู่สูงมาก ต่อมา Herguido, Corella และ Gonzalez-Saiz, (1992) ศึกษาถึงอุปสรรคต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดก๊าซเชื้อเพลิงโดยทดลองในถังปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไธด์เบด ที่ความดันบรรยากาศโดยใช้ชีลี้อย่างเป็นวัตถุดิบ และใช้ไอน้ำร่วมในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (steam gasification) จากการทดลองพบว่าปริมาณชาร์เกิดเพิ่มขึ้น 10-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt.%) ส่วนน้ำมันดินมีปริมาณลดลงเหลือประมาณ 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ขณะที่อุณหภูมิของเบดเพิ่มจาก 650-775 °C อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงๆ คาร์บอนที่อยู่ในวัตถุดิบสามารถที่จะเปลี่ยนไปเป็นก๊าซได้ประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์

ในปี พ.ศ. 2528 ได้มีผู้ค้นพบวิธีในการลดปัญหาการเกิดขึ้นของน้ำมันดินและชาร์ได้เมื่อ (Modell, 1985 อ้างถึงใน Mozaffarian และคณะ, 2004) ได้ทดลองใช้ชีลี้อย่างไม่ผสมกับน้ำและให้เกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วที่สภาวะวิกฤตของน้ำ (supercritical water, SCW) ชีลี้อย่างจะเกิดการสลายตัวกลายเป็นก๊าซเชื้อเพลิงอย่างรวดเร็วโดยไม่มีชาร์เกิดขึ้นแต่จะมีน้ำมันดินเกิดขึ้นเล็กน้อย นับว่างานวิจัยนี้เป็นจุดเริ่มต้นของการนำเอาน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤตมาใช้ในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันชีวมวล หลังจากนั้น Xu และคณะ, (1996) ได้ทำการศึกษากระบวนการแก๊สซิฟิเคชันที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 °C และที่ความดันมากกว่าความดันวิกฤตโดยใช้คาร์บอนเนเซียส (carbonaceous) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการเริ่มนำเอาตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้กับกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตส่งผลให้ประสิทธิภาพของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเพิ่มขึ้น

งานวิจัยในช่วงปี พ.ศ. 2523-2533 (Elliott และ Sealock, 1985 อ้างถึงใน Mozaffarian และคณะ, 2004) ได้ทำการศึกษาถึงกลไกของกระบวนการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงที่เกิดขึ้นโดยนำข้อดีที่สภาวะความดันสูง และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมาใช้ร่วมกันโดยการใส่เซลลูโลสเป็นสารป้อนในสภาวะที่น้ำมีความดันสูง และมีอุณหภูมิที่สามารถอธิบายได้โดยสมการที่ 2.28



ในการทดลองโดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบอโตเคลฟ (autoclaves) ที่ความดัน 210 บาร์และอุณหภูมิ 350 °ซ ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต สารอินทรีย์เชิงซ้อนที่มีอยู่ในชีวมวลสามารถเปลี่ยนไปเป็นก๊าซเชื้อเพลิงได้เกือบทั้งหมดโดยการใช้โลหะรูเธเนียม (Ru) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีค่าความร้อนปานกลาง หลังจากนั้นได้มีการปรับปรุงและพัฒนาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีวัตถุประสงค์หลักคือ การเพิ่มขนาดของถังปฏิกรณ์ในห้องทดลองให้มีขนาดใหญ่ขึ้น จากการทดลองพบว่ากระบวนการจำลองที่สร้างขึ้นทำให้เกิดความสะดวกและง่ายในการใช้กับพวกน้ำเสียต่างๆ แสดงให้เห็นว่าสามารถก่อให้เกิดประโยชน์ในการนำไปใช้ในการทำความสะอาดน้ำเสีย และเป็นการเพิ่มคุณค่าโดยการเปลี่ยนของเสียอินทรีย์ให้เป็นเชื้อเพลิงก๊าซที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้

2.2.2 ทฤษฎีสภาวะวิกฤต

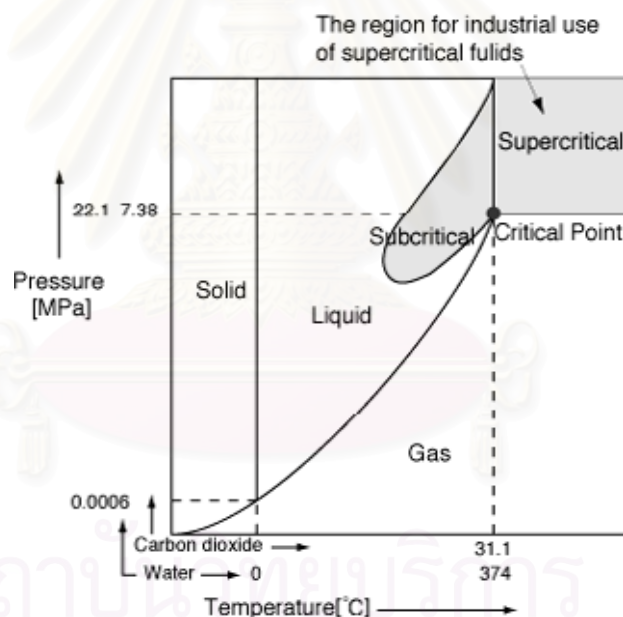
งานวิจัยนี้ทำการศึกษาถึงความเป็นไปได้ของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำในสภาวะที่น้ำมีอุณหภูมิและความดันเหนือวิกฤต ดังนั้นคุณสมบัติ ความสามารถรวมถึงปฏิกิริยาต่างๆ ของน้ำที่สภาวะดังกล่าวจึงมีอิทธิพลต่อการกระบวนการและขั้นตอนต่างๆ ในการทดลองเป็นอย่างมากโดยมีหัวข้อต่างๆ ที่เกี่ยวข้องดังนี้

2.2.2.1 สภาวะวิกฤตและจุดที่ใกล้สภาวะวิกฤตของน้ำ

ของไหลที่สภาวะเหนือวิกฤต (supercritical fluid) หมายถึงสารใดๆ ในสภาวะที่ไม่สามารถจำแนกได้ว่าเป็นก๊าซหรือของเหลว สภาวะนี้สามารถอธิบายได้จากแผนภาพของวัฏภาคความดันกับอุณหภูมิของสารบริสุทธิ์ใดๆ ดังรูปที่ 2.3 แสดงสภาวะที่สารอยู่ใน 3 สถานะคือของแข็ง ของเหลวและก๊าซ จะมีเส้นที่แบ่งสารเป็น 3 บริเวณตามสถานะโดยมีเส้นการระเหิด (sublimation line) อยู่ระหว่างบริเวณที่สารที่อยู่ในสถานะของแข็งกับก๊าซ เส้นการหลอมละลาย (fusion line) จะอยู่ระหว่างเส้นสถานะของแข็งกับของเหลว ส่วนเส้นความดันไอ (vapor pressure line) อยู่ระหว่างสถานะก๊าซกับของเหลว และจุดที่อยู่ระหว่าง 3 สถานะเรียกว่าจุดร่วม 3 สถานะ (triple point) จากวัฏภาคพบว่าก๊าซสามารถเปลี่ยนเป็นของเหลวได้ 2 วิธีคือ การเพิ่มความดันหรือการลดอุณหภูมิเพื่อลดพลังงานจลน์ ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลงทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างกันมากขึ้นก่อให้เกิดการควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดๆ หนึ่ง โมเลกุลของก๊าซจะมีพลังงานจลน์สูงมากแม้จะให้ความดันสูงมากเท่าใดก็ไม่สามารถทำให้ก๊าซสามารถเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิที่สูงที่สุดที่ก๊าซสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้เรียกว่าอุณหภูมิวิกฤต (critical temperature, T_c) และความดันที่จุดนี้เรียกว่าความดันวิกฤต (critical pressure, P_c) ดังนั้นจุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิวิกฤต และมีความดันเท่ากับความดันวิกฤต

เรียกว่าจุดวิกฤต (critical point) โดยที่น้ำมีค่าอุณหภูมิวิกฤตเท่ากับ 374.1°C และมีความดันวิกฤตเท่ากับ 218.1 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิและความดันมากกว่าค่าวิกฤต ของไหลจะอยู่ในสถานะที่มีสมบัติที่ไม่สามารถจำแนกได้ว่าเป็นก๊าซหรือของเหลวเรียกของไหลที่อยู่ในสถานะนี้ว่าของไหลสถานะเหนือวิกฤต ซึ่งมีสมบัติอยู่ระหว่างก๊าซกับของเหลวดังแสดงในตารางที่ 2.2

ความหนาแน่นของของไหลที่สถานะเหนือวิกฤตมีค่าใกล้เคียงกับของเหลว เมื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลายโมเลกุลของสารที่ต้องการละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของของไหลที่สถานะเหนือวิกฤตทำให้เกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างกัน เช่น การมีขั้ว พันธะไฮโดรเจน ซึ่งขึ้นอยู่กับตัวถูกละลาย ทำให้พลังงานเอนทาลปีลดลงจึงเกิดการละลายได้ดีขณะเดียวกันของไหลที่สถานะเหนือวิกฤตจะมีความหนืด และแรงตึงผิวต่ำทำให้มีความสามารถในการแพร่กระจายได้ใกล้เคียงกับก๊าซเป็นผลให้สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลายได้ดี ด้วยสมบัติเหล่านี้จึงมีการนำของไหลที่สถานะเหนือวิกฤตมาใช้เป็นตัวทำละลายซึ่งมีข้อดีเหนือตัวทำละลายที่เป็นของเหลวคือ มีอัตราการถ่ายโอนมวลเร็ว และมีความสามารถในการทำละลายที่ดี



รูปที่ 2.3 สถานะของน้ำที่อุณหภูมิ และความดันต่างๆ (Kasuya, 2005)

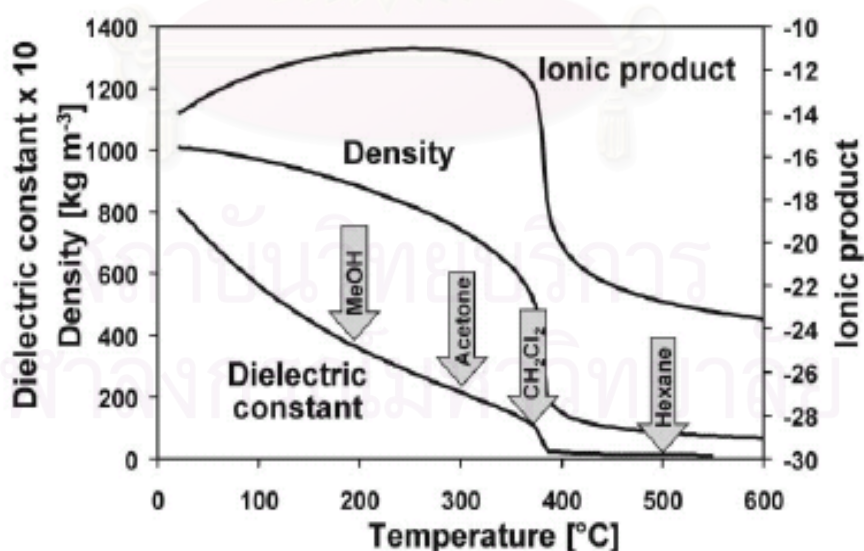
ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบสมบัติของของไหลเหนือวิกฤตกับก๊าซและของเหลว

(กุลธิดา เจตียนานุวัต, 2547)

คุณสมบัติ	ความหนาแน่น กิโลกรัม/ลบ.ม. (kg/m ³)	ความหนืด เซ็นติพ้อย (cP)	ความสามารถในการแพร่ ตารางมิลลิเมตร/วินาที (mm ² /s)
แก๊ส	1	0.01	1–10
ของไหลเหนือวิกฤต	100–800	0.05–0.1	0.01–0.1
ของเหลว	1000	0.5–1.0	0.001

2.2.2.2 คุณสมบัติของน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤต

ของไหลเมื่อได้รับอิทธิพลจากการเพิ่มอุณหภูมิและความดันจนเข้าสู่สภาวะวิกฤตคุณสมบัติของของไหลที่สภาวะดังกล่าว เช่นความสามารถในการละลาย (miscibility) ค่าคงที่สภาพขั้ว (dielectric constant, ϵ), ไอออนที่เกิดขึ้น (Ion-products) สมบัติการถ่ายเทความร้อน (heat exchange property) และสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic property) จะมีค่าแตกต่างจากที่สภาวะปกติเป็นอย่างมากดังรายละเอียดต่อไปนี้



รูปที่ 2.4 คุณสมบัติของน้ำที่ความดัน 240 บรรยากาศกับอุณหภูมิ และค่าคงที่สภาพขั้วของ

สารละลายอินทรีย์ที่อุณหภูมิห้อง (Kritzer และ Dinjus, 2001)

- ความสามารถในการละลาย

น้ำที่สภาวะปกติ (อุณหภูมิ = 25°C , ความดัน = 1 บรรยากาศ) มีความสามารถในการละลายกับสารพวกไฮโดรคาร์บอนและก๊าซต่างๆ ได้น้อยมาก แต่จะสามารถละลายได้ดีกับพวกเกลือต่างๆ เนื่องจากน้ำมีค่าคงที่สภาพขั้ว และความหนาแน่นสูง แต่ในสภาวะที่น้ำมีอุณหภูมิและความดันใกล้เคียงค่าวิกฤต ค่าคงที่สภาพขั้วจะมีค่าลดลงจนมีค่าใกล้เคียงกับตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่นเมทิลีน คลอไรด์ที่สภาวะมาตรฐาน ดังนั้นเมื่อน้ำมีอุณหภูมิสูงขึ้นความหนาแน่นจะมีค่าลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.4 และจะสามารถทำละลายกับไอออนต่างๆ เช่นเกลืออนินทรีย์ได้น้อยลง ในทางตรงกันข้ามน้ำที่สภาวะวิกฤตจะสามารถละลายได้ดีกับสารประกอบอินทรีย์และก๊าซต่างๆ ทำให้น้ำที่สภาวะวิกฤตสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบอินทรีย์และก๊าซต่างๆ ในสภาวะที่มีการรวมเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) ทำให้ไม่มีผลกระทบในด้านการเกิดปฏิกิริยาของสารที่มีสถานะแตกต่างกัน ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วและสมบูรณ์มากขึ้น ยกตัวอย่าง เช่นการออกซิเดชันสารประกอบอินทรีย์โดยใช้ออกซิเจน และอากาศที่สภาวะเหนือวิกฤต

- ค่าคงที่สภาพขั้ว

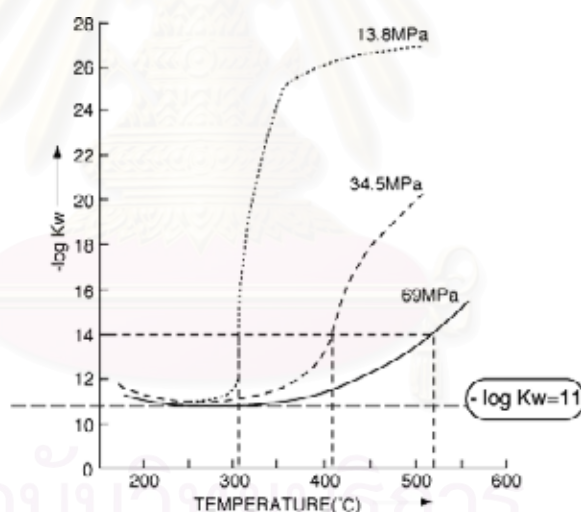
ค่าคงที่สภาพขั้วหรือค่าคงที่ไดอิเล็กตริกคือ ค่าความเป็นขั้วของประจุ ค่าคงที่นี้จะแสดงถึงแรงทางไฟฟ้าที่ดึงดูดกันระหว่างไอออนที่มีผลต่อการละลายของสารที่มีขั้วและไม่มีขั้ว น้ำและตัวทำละลายชนิดที่มีขั้วจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงซึ่งจะทำให้แรงทางไฟฟ้าที่ดึงดูดระหว่างไอออนอ่อนลงทำให้ไอออนแยกจากกันการปะทะกันระหว่างไอออนและโมเลกุลที่มีขั้ว (polar) จึงช่วยในขบวนการที่สารแตกตัวออกเป็นไอออนเมื่อละลายในน้ำ โดยที่ค่าดังกล่าวของน้ำที่สภาวะวิกฤตจะมีค่าอยู่ในช่วง 2-30 ($\epsilon_r = 80$ เมื่อน้ำอยู่ที่สภาวะบรรยากาศ) ค่าที่อยู่ในช่วงดังกล่าวจะครอบคลุมคุณสมบัติของสารละลายตั้งแต่เฮกเซน (hexane) ซึ่งไม่มีขั้ว (non-polar) มีค่า $\epsilon = 1.8$ ไปจนถึงเมทานอล (methanol) ซึ่งมีขั้วมีค่า $\epsilon = 32.6$ รูปที่ 2.5 เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าความมีขั้วของน้ำจะลดลงโดยเฉพาะอุณหภูมิประมาณ 370°C ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิวิกฤตของน้ำ ค่าความมีขั้วของน้ำจะลดลงอย่างรวดเร็วเป็นผลให้ศักย์ไฟฟ้าสถิต (electrostatic potential) ระหว่างไอออนลดลงทำให้ไอออนสามารถเป็นอิสระจากไอออนคู่ ดังนั้นภายใต้สภาวะดังกล่าวน้ำจึงมีพฤติกรรมเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วมากกว่าตัวทำละลายที่มีขั้ว ตัวทำละลายที่อุณหภูมิและความดันปกติต่างๆ ถ้ามีความมีขั้วสูงจะทำให้สารประกอบอินทรีย์ละลายได้ต่ำเพราะเป็นสารที่ไม่มีขั้ว แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าความมีขั้วจะลดลงทำให้สารประกอบอินทรีย์ละลายได้มากขึ้น การละลายของสารประกอบอินทรีย์พวกไฮโดรคาร์บอนจะแปรผกผันกับสารประกอบอนินทรีย์ คือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความสามารถในการละลายของสารประกอบอนินทรีย์จะลดลงเพราะสารประกอบอินทรีย์เป็นสารที่มีขั้วสามารถละลายได้ดีในน้ำที่สภาวะปกติหรือที่อุณหภูมิห้องซึ่งมีสมบัติเป็นสารที่มีขั้ว

จากตารางที่ 2.3 จะเห็นว่าที่สภาวะที่ต่ำกว่าจุดวิกฤตสารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำจะมีความสามารถในการละลายได้ดีเพราะมีสมบัติที่มีขั้วเหมือนกับน้ำ และเกิดปฏิกิริยาแบบ ไอออนิก (ionic reaction) แต่เมื่อเข้าสู่สภาวะเหนือวิกฤตสารอินทรีย์จะละลายได้ดีกว่าสารอินทรีย์เพราะความมีขั้วของน้ำลดลงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบเรดิคัล (radical reaction)

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบสมบัติระหว่าง subcritical กับ supercritical

(กุลธิดา เจตียนานวัตร, 2547)

Properties	Subcritical	Supercritical
Favorable	Ionic reaction	Radical reaction
Solubility	Inorganic solvent	Organic solvent
Inorganics	good	bad
Organics	bad	good



รูปที่ 2.5 ค่า ion-products ของน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ (Kasuya, 2005)

- ไอออนที่เกิดขึ้น

ค่า ion-products ของน้ำคือ ค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออน (hydrogen ion) และความเข้มข้นของไฮดรอกซิลไอออน (hydroxyl ion) โดยที่ค่าไอออนที่เกิดขึ้นสามารถนิยามได้จาก $K_w = [H^+][OH^-]$ ค่าความเข้มข้นของทั้งไฮโดรเจนไอออนและไฮดรอกซิลไอออนที่อุณหภูมิห้องความดันบรรยากาศมีค่าเท่ากับ 1×10^{-7} โมล/ลิตร ค่า K_w มีค่าเท่ากับ 1×10^{-14} (โมล/ลิตร)² แต่ภายใต้สภาวะที่ความดันและอุณหภูมิสูงค่าไอออนที่เกิดขึ้นจะมีค่าเพิ่มขึ้น

กล่าวคือที่ความดัน 34.5 เมกกะปาสคาล (345 บาร์) อุณหภูมิประมาณ 300 °C ค่า ion-products จะมีค่าสูงที่สุด (มีค่า $-\log K_w$ ต่ำที่สุด) มีค่าเท่ากับ 1×10^{-11} (โมล/ลิตร)² ในกรณีดังกล่าวค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนไอออนมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 3×10^{-6} โมล/ลิตร เพิ่มขึ้นจากที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศประมาณ 30 เท่า ทำให้ในจุดที่ใกล้เคียงหรือเท่ากับสภาวะดังกล่าวน้ำจึงมีคุณสมบัติที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ กรด-เบส (acid-base catalyst) การที่ไอออนของน้ำ (H^+ และ OH^-) ที่สภาวะเหนือวิกฤตมีค่าเพิ่มขึ้นนั้นมีเหตุผลมาจากจำนวนพันธะไฮโดรเจนลดลง (hydrogen bonds) จากการที่โครงข่ายของพันธะไฮโดรเจนที่ยึดโมเลกุลของน้ำและกลุ่มของไอออนต่างๆ ในน้ำถูกสลายไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (Kruse และ Dinjus, 2007)

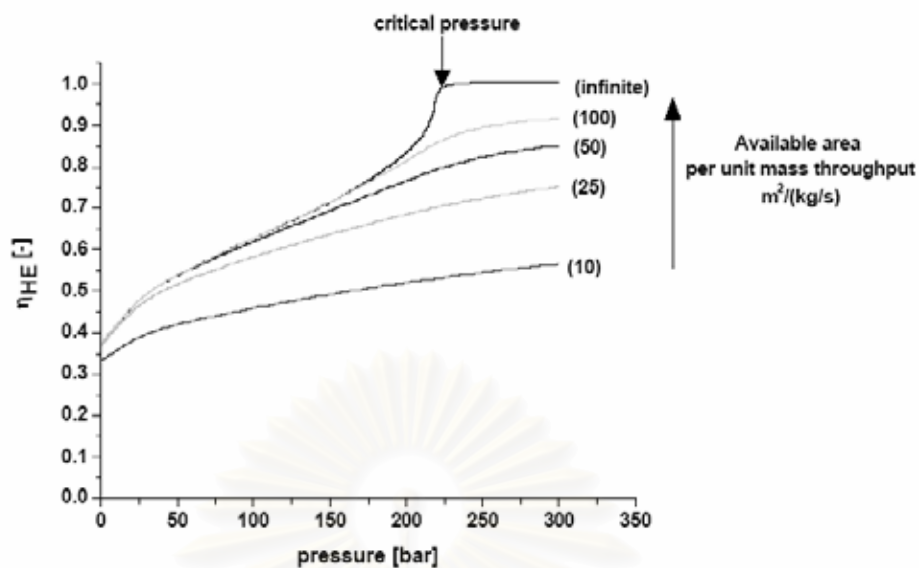
- สมบัติการถ่ายโอน (Transport property)

การที่น้ำที่สภาวะเหนือวิกฤตมีอัตราการแพร่สูงและมีความหนืดต่ำทำให้คุณสมบัติในด้านการถ่ายโอนและการละลายมีบทบาทเป็นอย่างมากต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ทำให้สารทุกชนิดสามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤตทำให้เกิดการรวมตัวและละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้หมดที่สภาวะวิกฤตของน้ำก่อให้เกิดความรวดเร็วและมีประสิทธิภาพสูงต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ด้วยเหตุผลดังกล่าวทำให้น้ำที่สภาวะเหนือวิกฤตสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous) กับสารตัวอย่างได้ จากการที่มีอัตราการแพร่สูงทำให้สามารถลดข้อจำกัดในด้านการถ่ายเทมวลสารระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตัวอย่างให้น้อยลงและข้อดีในด้านการละลายเข้ากันได้ดีทำให้ช่วยป้องกันการเกิดขึ้นของไคกและผลกระทบต่อตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

- สมบัติการถ่ายเทความร้อน

ความสามารถในการถ่ายเทความร้อนของน้ำคือ การที่น้ำที่มีอุณหภูมิที่สูงกว่ามีการถ่ายเทความร้อนให้กับน้ำหรือวัตถุอื่นที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า การศึกษาความสามารถในการถ่ายเทความร้อนของน้ำซึ่งทำการทดลองโดยการเปลี่ยนค่าความดันและพื้นที่ในการแลกเปลี่ยนความร้อน ($A_{HE}; m^2/(kg/s)$) ของเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนแบบเชลล์ แอนด์ ทิวป์ (shell and tube) ที่มีการไหลแบบสวนทางกันของน้ำร้อน และน้ำเย็น (counter current) โดยน้ำร้อนที่เข้าสู่เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนมีอุณหภูมิ 600 °C ($T_{hot,in} = 600$ °C) น้ำเย็นที่เข้ามีอุณหภูมิ 25 °C ($T_{cold,in} = 25$ °C) (Mozaffarian และคณะ, 2004)

จากการทดลองรูปที่ 2.6 แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการถ่ายเทความร้อนของน้ำที่สภาวะเหนือวิกฤต (อุณหภูมิ = 600 °C, ความดัน > 220 บาร์) และมีพื้นที่ในการแลกเปลี่ยนความร้อนมากๆ (>100 ตารางเมตร/กิโลกรัม/วินาที); ($m^2/(kg/s)$ มีค่าประมาณ 100 เปอร์เซนต์แต่ในทางกลับกันในจุดที่ความดันต่ำกว่าความดันวิกฤตประสิทธิภาพในการถ่ายเทความร้อนจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2.6 ประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนความร้อนโดยการไหลแบบสวนทางของน้ำร้อนกับน้ำเย็น ($U=1000 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$) (Mozaffarian และคณะ, 2004)

2.2.2.3 ปฏิกริยาเคมีที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ

โดยทั่วไปชีวมวลจะประกอบด้วยองค์ประกอบที่สำคัญหลายชนิด เช่น ลิกนิน โปรตีน คาร์โบไฮเดรต เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และสารสกัดอื่นๆ ดังนั้นในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันชีวมวลจึงมีปฏิกริยาเคมีที่ซับซ้อนมากมายเกิดขึ้น

การศึกษาปฏิกริยาที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันชีวมวลที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำได้มีการจำลองสมการในการเกิดปฏิกริยาหลักไว้ 3 สมการ คือ สตีมีรีฟอร์มมิ่ง เมธานชั่น และวอเตอร์-แก๊สชิฟต์ ดังแสดงในสมการ 2.1, 2.8, และ 2.22 (Tang และ Kitagawa, 2005)



ในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเมื่ออุณหภูมิภายในถังปฏิกรณ์สูงขึ้นชีวมวลและน้ำจะเริ่มเกิดการแตกตัวและทำปฏิกริยากันดังสมการที่ 2.22 รวมถึงแก๊สต่างๆ ที่เกิดขึ้นก็จะเกิดปฏิกริยากับไอน้ำหรือแก๊สด้วยกันเองทำให้เกิดเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์ดังสมการที่ 2.1 และ 2.8 โดยที่ปฏิกริยาวอเตอร์-แก๊สชิฟต์เป็นปฏิกริยาคายความร้อน ($\Delta H = -41.2$ กิโลจูลต่อโมล) และสามารถผันกลับได้ ดังนั้นในกระบวนการที่ต้องการแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สผลิตภัณฑ์หลักจึงควรควบคุมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกริยาไม่ให้สูงมากเกินไป (Wheeler และคณะ, 2004)

2.2.2.4 ระบบถังปฏิกรณ์ในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะวิกฤตของน้ำ

การศึกษากระบวนการแก๊สซิฟิเคชันในสภาวะที่น้ำอยู่ภายใต้อุณหภูมิและความดันสูงๆ เช่นที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ ชนิดและลักษณะของถังปฏิกรณ์ที่ใช้มีอิทธิพลต่อการทดลอง และส่งผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเป็นอย่างมาก จากการศึกษาถึงความสัมพันธ์ ความเหมาะสมของสภาวะและผลกระทบบ้างๆ ของถังปฏิกรณ์ที่มีผลต่อกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันชีวมวลหรือสารประกอบตัวแทนต่างๆ ทำให้สามารถแบ่งลักษณะของถังปฏิกรณ์ได้เป็น 2 แบบตามลักษณะการทำงานคือ แบบที่มีการทำงานแบบแบทช์ (Batch reactor) และแบบต่อเนื่อง (continuous) เนื่องด้วยในงานวิจัยนี้ทำการทดลองโดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบแบทช์ จึงจะกล่าวถึงรายละเอียดในส่วนของถังปฏิกรณ์แบบแบทช์เท่านั้นส่วนรายละเอียดของถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องสามารถศึกษาได้จากงานวิจัยของ (Matsumura และคณะ, 2005)

- ถังปฏิกรณ์แบบแบทช์

การศึกษาดทดลองในห้องปฏิบัติการโดยการใช้ถังปฏิกรณ์แบบแบทช์ในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันที่ผ่านมาได้ทำการศึกษาถึงชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการใช้สารป้อนชนิดต่างๆ รวมถึงสภาวะและผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน การทดลองในช่วงแรกนิยมใช้ถังปฏิกรณ์แบบแบทช์ชนิดออโตเคลฟซึ่งส่วนประกอบต่างๆ ของถังปฏิกรณ์จะประกอบด้วยโลหะเป็นส่วนใหญ่ทำให้ผลการทดลองเกิดความคลาดเคลื่อนเนื่องจากพบว่าโลหะที่เป็นส่วนประกอบของถังปฏิกรณ์จะมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.7 ถังปฏิกรณ์ขนาดเล็กแบบควอทซ์คาพิลลารี

เพื่อเป็นการแก้ปัญหาดังกล่าวและทำการปรับปรุงพัฒนาลักษณะของถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองโดยการนำหลอดคาพิลลารีที่ทำมาจากหลอดแก้วควอทซ์ (quartz capillary) ซึ่งมีลักษณะโปร่งแสงมาใช้เป็นถังปฏิกรณ์แบบแบทช์ในการทดลอง (Potic และคณะ, 2004) โดยหลอดคาพิลลารีที่นำมาใช้ทำถังปฏิกรณ์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางด้านใน 1 มิลลิเมตร ยาว 15

เซนติเมตรดังแสดงในรูปที่ 2.7 ส่วนความดันภายในถังปฏิกรณ์ไม่สามารถที่จะทำการใช้เครื่องมือวัดได้โดยตรงต้องคำนวณจากความเข้มข้นของสารละลายภายในถังปฏิกรณ์ก่อนทำการทดลอง ซึ่งความดันภายในถังปฏิกรณ์จะเพิ่มตามอัตราการระเหยของน้ำจากสารละลายที่ใช้ทดลอง ดังนั้นจึงสามารถคำนวณความดันภายในถังปฏิกรณ์ระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาได้จากตัวแปรหลัก คือ อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารละลาย ปริมาตรของถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เทคนิคการนำหลอดควอทซ์คาพิลลารีมาใช้เป็นถังปฏิกรณ์ในการทดลองมีข้อดีหลายประการคือ

1. มีความสะดวกต่อการนำไปใช้ในการทดลอง ช่วยลดระยะเวลาในการเตรียมถังปฏิกรณ์ ราคาไม่แพง และยังมีความปลอดภัยสูงเนื่องจากมีปริมาตรน้อยมาก (0.12 มิลลิลิตร)
2. มีความแข็งแรงสูงมากสามารถทนแรงดันสูงมากๆ ได้ประมาณ 600 บาร์ และทนอุณหภูมิได้สูงประมาณ 900 °ซ
3. ไม่มีผลกระทบต่อการศึกษาปฏิกิริยาต่างๆ ภายในถังปฏิกรณ์ เนื่องจากควอทซ์ไม่มีคุณสมบัติในการเป็นตั้งเร่งปฏิกิริยา
4. มีความทนทานต่อการกัดกร่อนสูง
5. ในกรณีที่ต้องการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์ สามารถทำได้ง่าย และยังใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อยเท่านั้น
6. สามารถมองเห็นการเปลี่ยนแปลงต่างๆ ภายในถังปฏิกรณ์ได้ เช่นการเกิดถ่านชาร์ หรือ น้ำมันดิน
7. สามารถทนต่อการเพิ่ม หรือลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วได้ ซึ่งจะนำไปสู่ผลการทดลองที่ถูกต้องและแม่นยำต่อไป

แม้ว่าระบบถังปฏิกรณ์แบบหลอดควอทซ์คาพิลลารีจะมีข้อดีและจุดที่ได้เปรียบถังปฏิกรณ์แบบอื่นๆ อยู่หลายประการแต่ก็ยังมีข้อเสียที่มีปริมาณที่น้อยมากส่งผลให้เมื่อนำไปใช้ในการทดลองที่มีผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวหรือกึ่งของเหลวจะทำให้ยากต่อการวิเคราะห์ผลการทดลอง และการทำสมดุลมวลสารภายในถังปฏิกรณ์เนื่องจากปริมาณของสารละลายที่ใช้นั้นน้อยมาก

2.2.2.5 ผลของสภาวะที่ใช้ทดลอง (Effects of the operating conditions)

(Mozaffarian และคณะ, 2004)

กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเป็นกระบวนการที่ต้องอาศัยปัจจัยและสภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ สามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์และเพียงพอซึ่งสภาวะต่างๆ ในการดำเนินการทดลองที่ส่งผลต่อกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันมีอยู่หลายสภาวะดังต่อไปนี้

- ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ในสารตัวอย่าง

(Antal และคณะ, 2000 อ้างถึงใน Mozaffarian และคณะ, 2004) ทำการศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของสารอินทรีย์ในสารป้อนที่มีต่อชนิดและปริมาณของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยใช้กลูโคสที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 1-13 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้งละลายในน้ำ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารอินทรีย์เพิ่มขึ้น H_2 และ CO_2 เกิดขึ้นน้อยลงขณะที่ปริมาณของไฮโดรคาร์บอน และ CO จะมีความเข้มข้น H_2 และ CO_2 จะเกิดปฏิกิริยาซิฟต์ไปเป็น CH_4 และ CO ที่ความเข้มข้นสูงขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพของกระบวนการแก๊สซิฟเคชั่นลดต่ำลงดังแสดงในรูปที่ 2.8

- อุณหภูมิในถังปฏิกรณ์

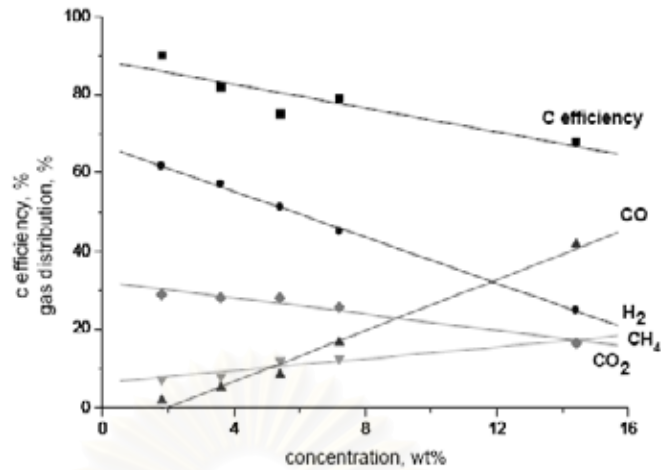
กระบวนการแก๊สซิฟเคชั่นภายใต้สภาวะที่น้ำมีอุณหภูมิและความดันสูงและไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย ค่าอุณหภูมิต่ำสุดที่มีความเหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาที่ทำให้ประสิทธิภาพในการแก๊สซิฟเคชั่นคาร์บอนมีค่ามากกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ขึ้นไปคือ การใช้อุณหภูมิตดลงในถังปฏิกรณ์ตั้งแต่ $600^{\circ}C$ ขึ้นไปดังแสดงในรูปที่ 2.9 (a) ส่วนรูปที่ 2.9 (b) แสดงให้เห็นถึงผลของการเพิ่มอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณและชนิดของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นก๊าซผสมที่เกิดขึ้นในช่วงที่อุณหภูมิต่ำกว่า เช่น CH_4 , H_2 , และ CO จะเกิดปฏิกิริยาซิฟต์ไปเป็น H_2 ทำให้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแนวโน้มของก๊าซผลิตภัณฑ์จะมี H_2 เป็นองค์ประกอบหลัก

- ความดัน

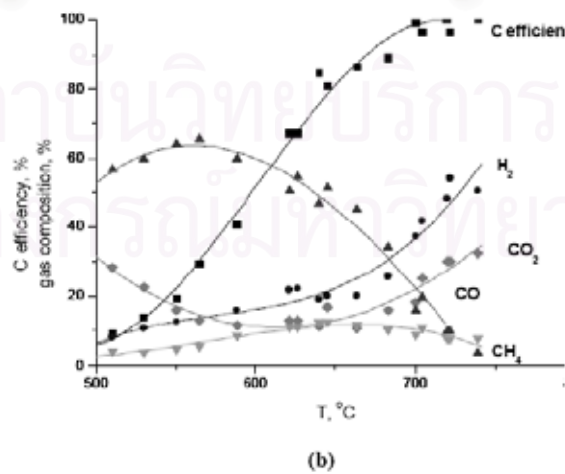
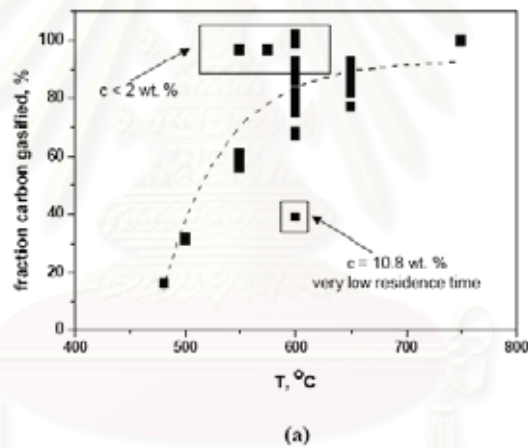
แม้ว่าคุณสมบัติต่างๆ ของน้ำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตจะมีประโยชน์และมีความสำคัญต่อปฏิกิริยาในกระบวนการแก๊สซิฟเคชั่นเป็นอย่างมาก แต่การทดลองกระบวนการแก๊สซิฟเคชั่นภายในหลอดควอทซ์คาพิลลารีโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ความดันภายในหลอดทดลองจะมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพในการเปลี่ยนคาร์บอนในสารป้อนไปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์รวมถึงชนิด และปริมาณของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นน้อยมากดังแสดงในรูปที่ 2.10

- เวลาในการทดลอง (reaction time) (Van Swaaij, 2003)

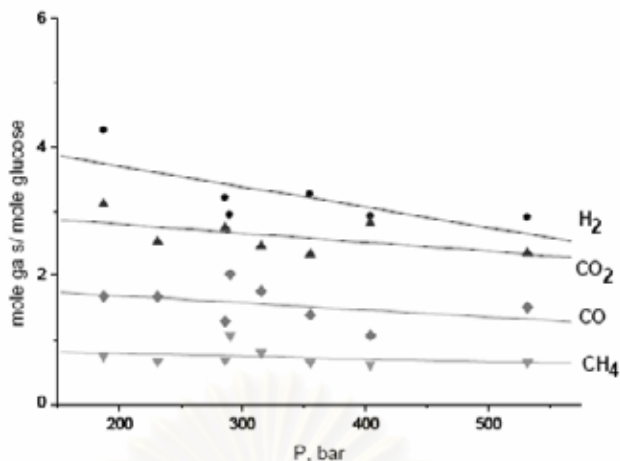
เวลาที่ใช้ทดลองในการแก๊สซิฟเคชั่นที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงที่สุดนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยในการทดลองหลายปัจจัยด้วยกัน เช่น ชนิดและความเข้มข้นของสารตัวอย่าง อุณหภูมิในการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของถังปฏิกรณ์ที่ใช้ ในที่นี้จะกล่าวถึงเพียงความสัมพันธ์ของเวลาในการทดลองกับอุณหภูมิ และความเข้มข้นของสารป้อนที่ใช้ในการทดลองเท่านั้น โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองสูงเวลาที่ใช้ในการทดลองจะลดลง เช่นที่อุณหภูมิ $600^{\circ}C$ เวลาในการทดลองที่เหมาะสมคือ 30 วินาที แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น $750^{\circ}C$ เวลาในการทดลองจะเหลือเพียง 10 วินาทีเท่านั้น ส่วนความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารตัวอย่างพบว่าเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเวลาที่ใช้ในการทดลองจะเพิ่มขึ้นด้วยเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพที่สูงดังเดิม



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารป้อนกับประสิทธิภาพ และปริมาณของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (Mozaffarian และคณะ, 2004)



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิภายในถังปฏิกรณ์กับปริมาณคาร์บอนที่ถูกเปลี่ยนไปเป็นก๊าซ (a) และปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (b) (Mozaffarian และคณะ, 2004)



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น
(Mozaffarian และคณะ, 2004)

2.2.2.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา

(Matsumura และคณะ, 2005; Mozaffarian และคณะ, 2004)

ในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันนอกจากสภาวะต่างๆ ในการทดลองจะมีผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการแล้ว ปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญ และมีบทบาทอย่างมากต่อกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันในปัจจุบันคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ผ่านมาได้มีการได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในการทดลองการแก๊สซิฟิเคชันอยู่ 2 สภาวะคือ กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature gasification) และที่อุณหภูมิสูง (high temperature gasification) นอกจากนี้อิทธิพลของเกลืออัลคาไล (alkali salts) ยังมีผลต่อกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันในด้านการมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังรายละเอียดต่อไปนี้

- กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันที่อุณหภูมิต่ำ

โดยปกติอุณหภูมิต่ำที่ใช้ในการแก๊สซิฟิเคชันที่อุณหภูมิต่ำจะมีค่าอยู่ในช่วง 300-400 °C ซึ่งนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้ปฏิกิริยาการเปลี่ยนชีวมวลเป็นก๊าซเชื้อเพลิงเกิดได้มากขึ้นทำให้ปริมาณของชาร์และน้ำมันดินลดลง ในปัจจุบันได้มีการคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ๆ ขึ้นมาหลายชนิด เช่นรูเธเนียม (ruthenium) หรือนิกเกิล (nickel) บน stable supports เช่น Ru/Ni, Ru/TiO₂, Ru/C

- กระบวนการแก๊สซิฟิเคชันที่อุณหภูมิสูง

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับการแก๊สซิฟิเคชันภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ อุณหภูมิในการทดลองอยู่ในช่วง 500-800 °C โดยใช้สารประกอบตัวแทนและชีวมวลเป็นสารป้อน

และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น K_2CO_3 , KOH พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนคาร์บอนให้กลายเป็นก๊าซมีค่าสูงขึ้น

- อัลคาไล (alkali)

การศึกษาอิทธิพลของอัลคาไลในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีอยู่หลายงานวิจัย เช่น การศึกษาผลของ KOH , $KHCO_3$, และ K_2CO_3 ที่มีต่อกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันกลูโคสภายใต้ น้ำที่สภาวะเหนือวิกฤต พบว่าการเติมอัลคาไลในสารป้อนจะช่วยให้ปริมาณของ H_2 เพิ่มขึ้นแต่ปริมาณของ CO จะลดลงเนื่องจากปฏิกิริยาออกเทอร์-ก๊าซซิฟิเคชัน และยังส่งผลให้ปริมาณของชาร์และน้ำมันดินที่เกิดขึ้นมีปริมาณลดลงด้วยดังแสดงในตารางที่ 2.4 จากตารางพบว่าปริมาณของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเติมโซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการแก๊สซิฟิเคชันกลีเซอรอล (glycerol) ทำให้ H_2 มีปริมาณเพิ่มขึ้นประมาณ 1 เท่า ส่วน CO จะมีปริมาณลดลงจนเหลือน้อยมากเมื่อเทียบกับการทดลองที่ไม่มีการเติมอัลคาไล

ตารางที่ 2.4 ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน 5 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

กลีเซอรอลในสภาวะที่มีและไม่มีการเติมอัลคาไล (Mozaffarian และคณะ, 2004)

ก๊าซผลิตภัณฑ์	ไม่เติม	Na_2CO_3 0.01 wt. %	$NaOH$ 0.01 wt. %
Hydrogen (H_2)	28	49	50
Carbon Monoxide (CO)	25	1	0.3
Carbon Dioxide (CO_2)	22	35	35
Methane (CH_4)	13	10	10
Ethylene (C_2H_4)	2	0.2	0.2
Ethane (C_2H_6)	8	3.8	3.8
Propylene (C_3H_6)	0.6	0.2	0.3
Propane (C_3H_8)	1	0.6	0.9

2.3 วัตถุดิบในงานวิจัย

เนื่องด้วยงานวิจัยนี้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ของการนำน้ำยางดำจากกระบวนการย่อยเยื่อมาใช้ในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต ดังนั้นจึงควรที่จะทราบถึงรายละเอียดต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับน้ำยางดำในแต่ละส่วนดังนี้

ตารางที่ 2.5 องค์ประกอบโดยทั่วไปของน้ำยางดำ (Knowpulp, 2005)

สารประกอบ	เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง
อินทรีย์	Total 78%
ลิกนิน	37.5
กรดแซคคาไรด์ (เฮมิเซลลูโลส)	22.6
กรดอะลิฟาติก (ลิกนิน, คาร์โบไฮเดรต)	14.4
ไขมัน และกรดในกลุ่มยาง (Resinous acids) (สารสกัดต่างๆ)	0.5
โพลีแซคคาไรด์ (เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส)	3.0
อนินทรีย์	Total 22%
NaOH	2.4
NaHS	3.6
Na ₂ CO ₃ &K ₂ CO ₃	9.2
Na ₂ SO ₄	4.8
Na ₂ S ₂ O ₈ &Na ₂ S	0.5
NaCl	0.5
อื่นๆ (Si, Ca, Mn, Mg)	0.2

2.3.1 น้ำยางดำ

น้ำยางดำ คือของเสียที่เกิดจากกระบวนการทางเคมีของการต้มเยื่อและกระดาษซึ่งเป็นของเสียที่มีบทบาทมากในการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าภายในโรงงานผลิตเยื่อกระดาษในปัจจุบัน น้ำยางดำที่เกิดจากกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษจะมีสีดำ โดยทั่วไปส่วนประกอบหลักจะประกอบด้วยสารอินทรีย์ไม่ต่ำกว่า 60 เปอร์เซ็นต์ ที่เหลือจะเป็นสารอนินทรีย์ (Sricharoenchaikul และคณะ, 2003) โดยจะมีลิกนิน เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมซัลเฟต (Na₂SO₄) เป็นต้น ซึ่งสามารถที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง

และนำสารประกอบที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้มาทำการแยกโดยมีจุดประสงค์เพื่อผลิตเป็นพลังงาน และนำสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการผลิตกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง สารอินทรีย์ได้แก่องค์ประกอบในเนื้อไม้ที่ละลายออกมาระหว่างการต้มเยื่อส่วนใหญ่เป็นลิกนินและสารอินทรีย์ก็คือสารเคมีที่ใช้ในการต้มเยื่อนั่นเอง องค์ประกอบของน้ำยางดำจะเปลี่ยนแปลงไปตามวัตถุดิบที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นและกรรมวิธีที่ใช้ในการผลิตเยื่อกระดาษ โดยเฉพาะแล้วน้ำยางดำจากทุกกระบวนการทางเคมีในการต้มเยื่อจะมีองค์ประกอบโดยทั่วไปดังแสดงในตารางที่ 2.5

2.3.2 การผลิตเยื่อกระดาษ

ในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษนั้นมียังมีองค์ประกอบต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับหลายประการ ตั้งแต่วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิต องค์ประกอบทางเคมีของเส้นใย กระบวนการผลิตไปจนถึงสารต่างๆ ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตดังนั้นจึงควรที่จะเข้าใจรายละเอียดของส่วนต่างๆ ดังนี้

2.3.2.1 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเยื่อกระดาษ

วัตถุดิบหลักสำหรับการผลิตเยื่อกระดาษโดยทั่วไป คือเส้นใยเยื่อจากไม้ ไม้จะต้องได้รับการบำบัดเพื่อให้สามารถแปรรูปเป็นเส้นใยก่อนที่จะนำไปใช้ในกระบวนการผลิตเยื่อ พืชทุกชนิดประกอบด้วยเส้นใยซึ่งมีเซลลูโลสเป็นองค์ประกอบหลัก พืชที่สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบได้ต้องมีเส้นใยที่แข็งแรงเหมาะสมกับการนำไปผลิตกระดาษนอกจากจะคำนึงถึงคุณสมบัติของเส้นใยแล้วยังต้องมีความเป็นไปได้ทางธุรกิจ คือหาง่าย ราคาไม่แพง การเก็บ การขนส่งไม่ยุ่งยาก พืชที่สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเยื่อกระดาษแบ่งออกเป็น 2 ประเภทได้แก่

- ไม้ยืนต้น คือไม้เนื้ออ่อน (softwood) เส้นใยในไม้เนื้ออ่อนเรียกว่าเส้นใยยาวมีลักษณะหยวบ ความแข็งแรงสูง ได้แก่สน และไม้เนื้อแข็ง (hardwood) เส้นใยในไม้เนื้อแข็งเรียกว่าเส้นใยสั้นมีลักษณะเล็ก ละเอียด ความแข็งแรงต่ำได้แก่ยูคาลิปตัส (eucalyptus) กระถินเทพา (acacia) เป็นต้น (List of Woods, 2007)

- ส่วนที่ไม่ใช่เนื้อไม้ ได้แก่พืชอื่นๆ ที่นอกเหนือจากไม้ยืนต้นที่เส้นใยมีคุณสมบัติเหมาะสมสามารถนำมาผลิตเป็นวัตถุดิบในการผลิตกระดาษได้ ได้แก่ปอ ใผ่ ฝ้าย (cotton) หรือเป็นส่วนที่เหลือจากการเกษตร และอุตสาหกรรม เช่นฟางข้าว ชานอ้อย

2.3.2.2 องค์ประกอบทางเคมีของเส้นใย

เส้นใยประกอบด้วยสารเคมีหลายชนิดสารเหล่านี้เป็นสารเคมีที่เกิดจากการสังเคราะห์แสงได้แก่

- เซลลูโลสเป็นสารที่มีปริมาณและความแข็งแรงมากที่สุดเมื่อเทียบกับสารตัวอื่นๆ เซลลูโลสบริสุทธิ์มีสีขาว เช่นเส้นใยของฝ้ายมีสีขาวเนื่องจากมีเซลลูโลสเป็นส่วนประกอบมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ โมเลกุลของเซลลูโลสเป็นเส้นตรงยาวประกอบด้วยหน่วยย่อยคือ กลูโคส ในการผลิตเยื่อเคมีจึงจำเป็นต้องรักษาให้เซลลูโลสถูกทำลายให้น้อยที่สุด

- เฮมิเซลลูโลสเป็นสารที่ประกอบด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวเช่นเดียวกับเซลลูโลสแต่โครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบมีกิ่งก้านสาขาไม่ได้เป็นเส้นตรงยาวเหมือนเซลลูโลสดังนั้นเฮมิเซลลูโลสจึงมีความแข็งแรงต่ำสามารถอมน้ำและพองตัวได้คล้ายแป้ง ในการผลิตเยื่อกระดาษเมื่อเส้นใยถูกบดจะอมน้ำและเมื่อกระดาษแห้งเฮมิเซลลูโลสจะทำหน้าที่คล้ายกาวยึดเส้นใยให้ติดกัน

- ลิกนินมีอยู่ประมาณ 20-40 เปอร์เซ็นต์เป็นโพลีเมอร์เชิงซ้อนเป็นสารประกอบอะโรมาติกที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่มีฤทธิ์ต้านน้ำ สีนน้ำตาล ลิกนินทำหน้าที่คล้ายกาวคอยยึดเส้นใยให้ติดกันเยื่อที่มีลิกนินมากจะมีสีคล้ำ เปลี่ยนสีง่ายเป็นสารที่ต้องกำจัดออกในการผลิตเยื่อเคมี ดังนั้นลิกนินจะถูกละลายออกมาจากเส้นใยในขณะที่ถูกย่อยสลาย

- อื่นๆ ส่วนนี้จะมีประมาณ 2-10 เปอร์เซ็นต์ เช่นพวกสารสกัดต่างๆ (extractive) ซึ่งเป็นสารประกอบที่สามารถละลายได้ในตัวทำละลาย ได้แก่ กรดอ่อน เทอร์ปีน (terpene) ชัน เรซิน (resin) เป็นต้น ซึ่งจะก่อให้เกิดปัญหาเรื่องฟองในการผลิตเยื่อเคมี

2.3.2.3 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ

ในการผลิตเยื่อกระดาษสามารถแบ่งกระบวนการผลิตได้เป็น 3 ประเภทหลักๆ คือกระบวนการผลิตเยื่อเชิงกล (mechanical pulping) กระบวนการผลิตเยื่อกึ่งเคมี (semi-chemical pulping) และกระบวนการผลิตเยื่อเคมี (chemical pulping) ในที่นี้จะขอกล่าวถึงแต่กระบวนการผลิตเยื่อเคมีเท่านั้น กระบวนการนี้จะให้เยื่อที่มีปริมาณของลิกนินเจือปนอยู่น้อยมากจึงเหมาะสำหรับทำกระดาษคุณภาพดีและมีความเหนียวแต่ปริมาณเยื่อที่ได้จะมีปริมาณน้อยกว่ากระบวนการผลิตเยื่อเชิงกล กระบวนการผลิตเยื่อเคมีสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะตามสารเคมีที่ใช้ดังนี้

- กระบวนการซัลไฟต์ (sulphite process) เหมาะสำหรับทำเยื่อจากไม้เนื้อแข็งและพันธุ์ไม้จำพวกหญ้า น้ำยาต้มเยื่อที่ใช้มีฤทธิ์เป็นกรดมักใช้กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และสารประกอบซัลไฟต์เยื่อที่ได้เรียกว่าเยื่อซัลไฟต์ มีสมบัติเป็นกรด เยื่อที่ได้มีความแข็งแรงต่ำใช้ได้กับไม้บางชนิดเท่านั้น แต่ข้อดีคือน้ำยาต้มเยื่อมีราคาถูก

- กระบวนการแบบอัลคาไล (alkali process) สามารถแบ่งย่อยได้เป็น 2 กระบวนการคือ

1. กระบวนการโซดา (soda process) เป็นกระบวนการที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวทำละลายลิกนินในการต้มเยื่อ กระบวนการโซดาใช้ในการทำเยื่อแบบง่ายๆ เช่นฟางข้าวและไม้เนื้อ

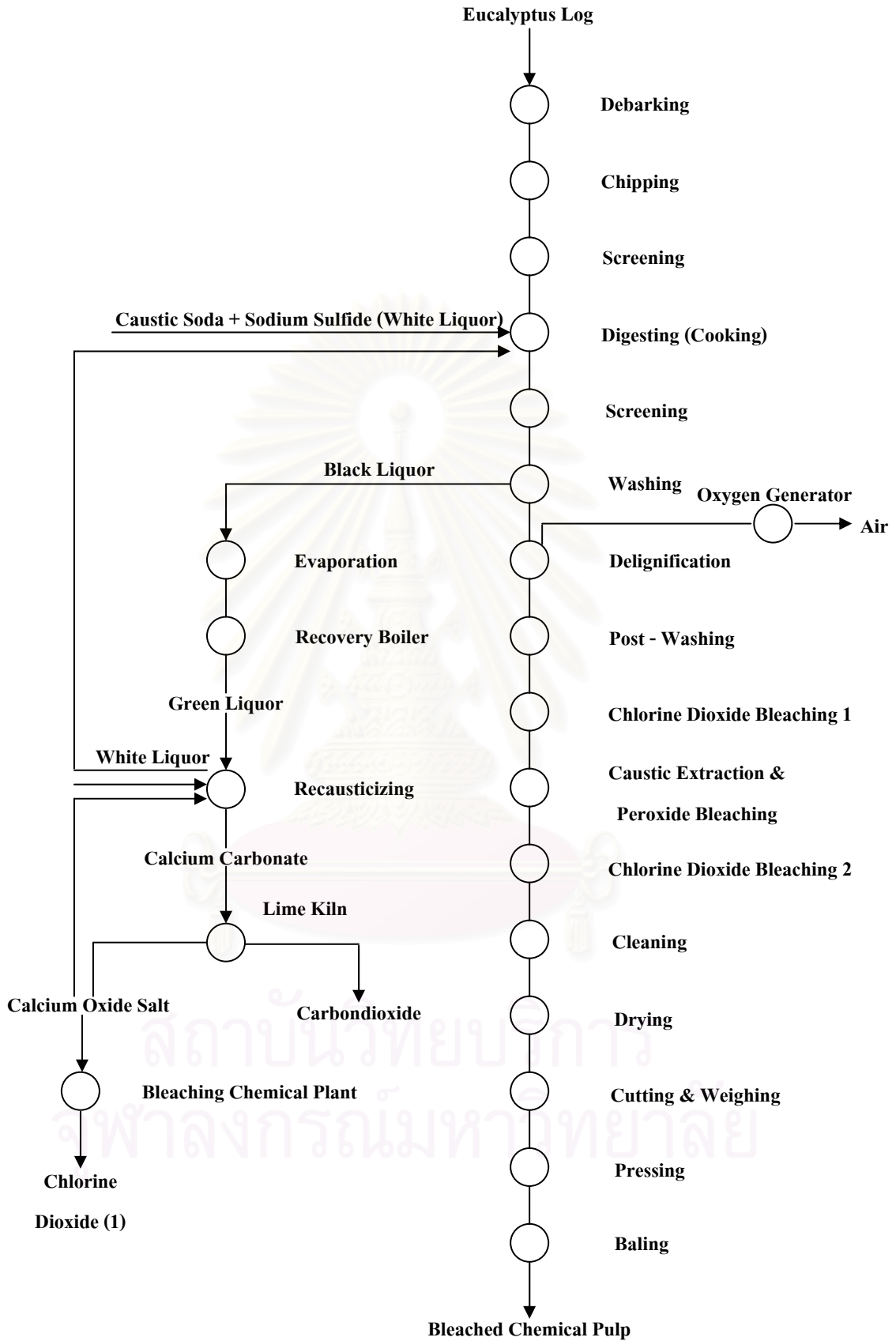
แข็งบางชนิด เยื่อกระดาษที่ได้เมื่อนำไปฟอกขาวแล้วจะเหมาะสำหรับกระดาษพิมพ์เขียน กระดาษจดหมายและกระดาษที่ต้องการความนุ่ม

2. กระบวนการแบบคราฟท์ (kraft process) หรือเรียกว่ากระบวนการแบบซัลเฟต (sulphate process) เป็นกระบวนการที่พัฒนาต่อมาจากกระบวนการแบบโซดาโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) เยื่อที่ได้จากกระบวนการนี้มีความแข็งแรงกว่ากระบวนการแบบโซดาเยื่อที่ได้ชนิดไม่ฟอกขาวใช้ทำถุงกระดาษ กระดาษห่อของและกระดาษผิวกล่อง ส่วนชนิดฟอกขาวใช้ทำกระดาษพิมพ์เขียนและกระดาษหนังสือคุณภาพดี

2.3.2.4 ขั้นตอนและการเกิดของน้ำยางดำในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ

ในอุตสาหกรรมการผลิตกระดาษมักมีการนำไม้ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะใช้ไม้ยูคาลิปตัสในการผลิตกระดาษ เช่นบริษัทแอ็ดวานซ์ อะโกร จำกัด (มหาชน) ไม้จะถูกแปรสภาพเป็นเยื่อกระดาษโดยใช้กระบวนการคราฟท์หรือกระบวนการซัลเฟตโดยการนำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมซัลไฟด์มาย่อยสลายเนื้อไม้ซึ่งจะทำให้ได้เส้นใย สารอินทรีย์จากไม้ ลิกโนเซลลูโลซิก (lignocellulosic) ซึ่งเป็นสารประกอบของลิกนินและเมื่อทำการแยกเส้นใยที่จะนำไปทำกระดาษออกจะได้สารละลายที่เรียกว่าน้ำยางดำ มีลักษณะเป็นของเหลวสีดำมีองค์ประกอบคือ องค์ประกอบของสารเคมีที่ใช้อยู่ในไม้และสารที่เผาไหม้ได้ประกอบด้วย ลิกนินที่ถูกสารเคมีชะล้างออกมาจากเส้นใยและเศษไม้ขนาดเล็ก

น้ำยางดำนี้มีค่าความร้อนสูงสุดประมาณ 11-16 เมกกะจูล/กิโลกรัม และจะถูกทำให้มีความเข้มข้นสูงถึง 73-77 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง แล้วส่งเข้าเตาเผาโดยการฉีดเป็นละอองทำให้สารอินทรีย์ที่อยู่ในน้ำยางดำเกิดการลุกไหม้ให้ความร้อนแก่เตาโดยที่โซเดียมจะทำปฏิกิริยากับ CO_2 เปลี่ยนองค์ประกอบเป็นโซเดียมคาร์บอเนต ซัลเฟอร์จะทำปฏิกิริยากับ O_2 และ โซเดียมเป็นโซเดียมซัลเฟตอยู่ที่ด้านล่างของเตาซึ่งประกอบด้วยโซเดียมซัลเฟตที่เปลี่ยนเป็นโซเดียมซัลไฟด์ สารเคมีเหล่านี้จะรวมตัวกันอยู่ในรูปของแข็งหลอมเหลวจะถูกส่งไปยังถังที่มีน้ำยาเขียว (green liquor) เจือจางอยู่เพื่อทำให้เป็นน้ำยาเขียวเข้มข้น น้ำยาเขียวนี้ได้แก่สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมซัลไฟด์จะถูกส่งต่อไปที่ถังทำน้ำยาขาว (white liquor) โดยการเติมปูนขาว น้ำยาขาวคือสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมซัลไฟด์น้ำยาขาวที่ได้จะถูกส่งไปใช้งานภายในกระบวนการผลิตเยื่อต่อไปดังแสดงในรูปที่ 2.11 (จักรกริสน์ ทาหมอก, 2547)



รูปที่ 2.11 กระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ (จักรกริสน์ ทาหมอก, 2547)

2.3.3 ศักยภาพด้านพลังงานของน้ำยางดำในปัจจุบัน

ประเทศไทยมีโรงงานที่ผลิตเยื่อกระดาษทั้งหมด 6 แห่ง และมีอยู่ 4 แห่งที่ใช้กระบวนการต้มเยื่อแบบกราฟท์ในการผลิตเยื่อกระดาษประกอบด้วย Advance Agro, Phoenix pulp and paper, Siam cellulose, และ Siam Kraft แสดงดังตารางที่ 2.6 ใช้ยูคาลิปตัส ไม้ (bamboo), และ ชานอ้อย (bagasse) เป็นวัตถุดิบโดยทั้ง 4 แห่งมีความสามารถในการผลิตกระดาษสูงสุดรวมกันถึง 376,000 ตันเยื่อแห้ง (air dry ton, ADt) ต่อปี โดยน้ำยางดำจะเกิดขึ้นประมาณ 1.8 ตันของแข็งแห้งในน้ำยางดำ (dry solids) ต่อ 1 ตันเยื่อแห้ง (ADt) (จักรกริสน์ ทาหมอก, 2547) และมีศักยภาพด้านพลังงานประมาณ 13,700 เมกกะจูลต่อตันเยื่อแห้ง (MJ/ADt) (Sajjakulnukit และคณะ, 2005)

ตารางที่ 2.6 ศักยภาพในด้านพลังงานของน้ำยางดำ (Sajjakulnukit และคณะ, 2005)

โรงงาน	วัตถุดิบ	กำลังการผลิต สูงสุด (ตันเยื่อแห้ง;ADt)	กำลังการผลิต (ตันเยื่อแห้ง ต่อปี;ADtyr ⁻¹)	พลังงาน *10 ⁹ (MJ)
แอ๊ดวานซ์ อะโกร	ยูคาลิปตัส	175,000	157,500	2.157
ฟินิกซ์	ยูคาลิปตัส, ไม้	100,000	90,000	1.233
สยามเซลลูโลส	ยูคาลิปตัส	55,000	49,500	0.678
สยามกราฟท์	ยูคาลิปตัส, ชานอ้อย	46,000	41,400	0.567
รวม		376,000	338,400	4.636

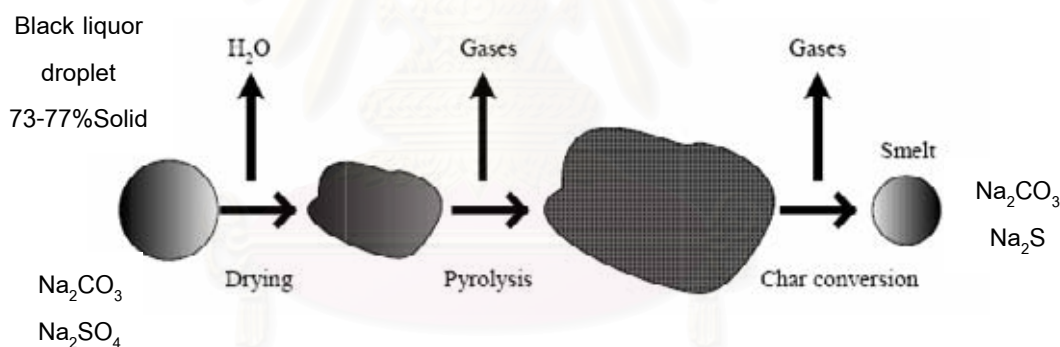
ในช่วง 30 ปีที่ผ่านมาได้มีการนำไปใช้ และพยายามศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ประโยชน์ของน้ำยางดำในกระบวนการต่างๆ ทำให้ในปัจจุบันโรงงานที่ทำการผลิตเยื่อกระดาษมีการนำน้ำยางดำที่เกิดขึ้นไปผ่านกระบวนการเพื่อนำสารเคมี และพลังงานที่มีอยู่ในน้ำยางดำมาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด ปัจจุบันมีการจัดการกับน้ำยางดำที่เกิดขึ้น 2 กระบวนการคือ recovery boiler และการแก๊สซิฟิเคชัน

- Recovery boiler

ที่ใช้อยู่ในปัจจุบันส่วนใหญ่จะใช้เตาแบบ Tomlison มีการทำงานแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นหม้อไอน้ำความดันสูง (high-pressure steam boiler) และส่วนที่เป็นถังปฏิกรณ์ที่ทำการเวียนสารเคมีในกระบวนการผลิตเยื่อกลับคืน ละอองน้ำยางดำเมื่อถูกฉีดเข้าสู่หน่วย recovery boiler จะผ่านขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงหลักที่สำคัญ 3 ขั้นตอน เริ่มจากการถูกทำให้แห้งเมื่อถูกฉีด

เข้าสู่ก๊าซร้อนตามด้วยกระบวนการไพโรไลซิสและการเกิดเป็นถ่านหลอมต่างๆ (char conversion) ในระหว่างขั้นตอนต่างๆ เหล่านี้ น้ำยางดำจะมีการเปลี่ยนแปลงทั้งรูปร่างและลักษณะทางโครงสร้างต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.12

น้ำยางดำ (120 °ซ) จะถูกฉีดเข้าสู่ส่วนหม้อไอน้ำ (900 °ซ) ละอองของน้ำยางดำจะผ่านกระบวนการทำให้แห้งและไพโรไลซิสอย่างรวดเร็ว กากของเสียที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ (smelt) จะตกลงสู่ด้านล่างของห้องเผาไหม้โดยก๊าซที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้จะถูกส่งไปให้ความร้อนกับน้ำที่อยู่ภายในหม้อต้มเพื่อผลิตไอน้ำไปใช้ในการปั่นกังหันไอน้ำ (steam turbine) เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า ส่วนพวกสารประกอบอนินทรีย์และสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการผลิตจะรวมกันจนมีอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นจนกลายเป็นที่ถ่านตกลงสู่ด้านล่างของถังปฏิกรณ์ประกอบด้วยสารอินทรีย์ที่ไม่ระเหยประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์ที่เหลืออีก 75 เปอร์เซ็นต์จะเป็นสารอนินทรีย์และเกลือต่างๆ ส่วนใหญ่จะเป็นโซเดียมคาร์บอเนตและโซเดียมซัลไฟด์โดยโซเดียมคาร์บอเนตจะอยู่ในรูปที่ถ่านซึ่งจะถูกนำไปผสมกับน้ำและปูนขาวดิบเพื่อให้เกิดเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยจะนำโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมซัลไฟด์ไปใช้ในกระบวนการย่อยเยื่อข้างต้นอีกครั้งหนึ่ง (Marklund, 2005; Demirbas, 2002)



รูปที่ 2.12 ขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงของละอองน้ำยางดำภายใน Recovery boiler

(Marklund, 2005)

- การแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำ

ในช่วง 10 ปีที่ผ่านมาได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีของเตาแบบ recovery boiler อย่างกว้างขวางบนพื้นฐานของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันเพื่อต้องการปรับปรุงและหาเทคโนโลยีใหม่มาแทนที่โดยนำน้ำยางดำไปเข้าสู่กระบวนการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงโดยใช้ความร้อนแบบแก๊สซิฟิเคชันที่อุณหภูมิในการเผาไหม้สูงกว่า 1,000 °ซ ทำให้มีก๊าซผลิตภัณฑ์ต่างๆ เกิดขึ้น เช่น H₂, CH₄, CO, CO₂, และไอน้ำ และนำเชื้อเพลิงก๊าซที่เกิดขึ้นจากการกระบวนการไปใช้ในการปั่นกังหันก๊าซ (gas turbine) และนำก๊าซร้อนที่ผ่านจากการปั่นกังหันก๊าซไปใช้ในการต้มน้ำในหม้อต้มเพื่อใช้ในการปั่น

กังหันไอน้ำอีกครั้งหนึ่งเรียกว่ากระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าแบบร่วม (combined-cycle power generation) (Marklund, 2005) ส่วนสารอินทรีย์ที่เกิดขึ้นจะนำไปเข้าสู่กระบวนการแยกให้เป็นสารเคมีที่ใช้ในการย่อยไหมอีกครั้งซึ่งจะมีศักยภาพสูงกว่าการเผาไหม้แบบเดิมโดยจะให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าที่สูงกว่าซึ่งมีค่าประมาณ 22 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำกว่าสามารถที่จะปรับปรุงและควบคุมปริมาณและขนาดของอนุภาคก๊าซไอเสียที่จะปล่อยทิ้งได้ง่ายรวมถึงมีความปลอดภัยในการผลิตสูงส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมต่ำ (Nasholm และ Westermark, 1997)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.4 งานวิจัยที่ผ่านมา

ในการศึกษาความเป็นไปได้การแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต มีหลายงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและน่าสนใจสามารถนำไปใช้เป็นข้อมูลในการศึกษาทดลองดังนี้

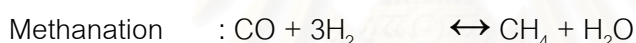
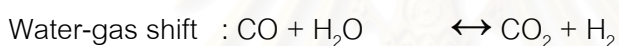
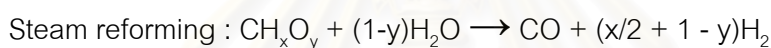
Demirbas (2002) ศึกษาการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำจากกระบวนการย่อยเยื่อแบบคราฟท์ โดยใช้ไอน้ำร่วมในการเกิดปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์แบบท่อสแตนเลสสตีล (stainless steel) เส้นผ่านศูนย์กลาง 42 มิลลิเมตร ที่อุณหภูมิและเวลาการเกิดปฏิกิริยา 577-1257 °C และ 2 วินาที ตามลำดับอัตราส่วนน้ำต่อน้ำยางดำ (W/BL) 0.7 และ 1.9 โดยสมมุติสูตรทางเคมีของน้ำยางดำเป็น $C_{10}H_{12.5}O_7Na_{2.4}S_{0.36}$ จากการทดลองพบว่าที่ W/BL เท่ากับ 1.9 ก๊าซ H_2 และ พาราฟิน (H_2 +parafins) ในก๊าซผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นจาก 38.0 ไปเป็น 50.3 เปอร์เซ็นต์ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก 702 เป็น 1052 °C ตามลำดับ และเมื่อใช้ K_2CO_3 ปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ก๊าซ H_2 เกิดเพิ่มขึ้นเมื่อ W/BL เพิ่มขึ้นโดยเกิดสูงสุดที่ W/BL เท่ากับ 1.9 ที่ 1052 °C แต่จะทำให้ปริมาณของก๊าซ CH_4 ลดลง

Matsumura (2002) ศึกษาเปรียบเทียบความเหมาะสมของการนำเอากระบวนการแก๊สซิฟิเคชันภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตและกระบวนการหมักทางชีวภาพมาใช้กับชีวมวลที่มีความชื้นสูงมากๆ ในประเทศญี่ปุ่น โดยทำการเปรียบเทียบกันในด้านพลังงาน สิ่งแวดล้อมและความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ พบว่าราคาค่าอุปกรณ์ต่างๆ ของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันจะมีค่าต่ำกว่ากระบวนการหมักทางชีวภาพ โดยมีราคาอยู่ที่ 247.3×10^6 และ 288.2×10^6 เยน (Yen) และมีประสิทธิภาพในด้านพลังงานอยู่ที่ 64.8 และ 49.3 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

Potic และคณะ (2004) ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำเทคนิคหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารีที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1 มิลลิเมตร ยาว 150 มิลลิเมตร มาใช้เป็นถังปฏิกรณ์แบบแท่งในการแก๊สซิฟิเคชันสารละลายกรดฟอร์มิกและกลูโคสที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบมากกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ ที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำภายในเตาปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบด พบว่าหลอดแก้วสามารถทนการเพิ่ม และลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วได้ ในช่วงอุณหภูมิและความดันสูงถึง 900 °C 590 บรรยากาศ สามารถทำการทดลองได้อย่างรวดเร็ว มีค่าใช้จ่ายต่ำและมีความปลอดภัยสูงกว่าการทดลองอื่นเนื่องจากมีปริมาตรต่ำ (0.12 มิลลิลิตร) ไม่มีผลต่อปฏิกิริยาในด้านการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในถังปฏิกรณ์ ทนต่อการกัดกร่อนได้สูง ง่ายต่อการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาและสามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในได้ เช่น การเกิดซาร์หรือน้ำมันดิน เทคนิคนี้มีความผิดพลาด (Error) ทั้งหมดที่สามารถเกิดขึ้นจากทุกขั้นตอนการทดลองไม่เกิน 8 เปอร์เซ็นต์

Mozaffarian และคณะ (2004) ศึกษาผลของอัลคาไลที่มีต่อก๊าซผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันกลีเซอรอลความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง พบว่าการเติมโซเดียมคาร์บอเนต 0.01 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ในสารละลายกลีเซอรอลจะช่วยให้เกิดก๊าซ H_2 และ CO_2 เพิ่มขึ้นเป็น 49 และ 35 เปอร์เซ็นต์ จากการทดลองที่ไม่มีการเติมอัลคาไลมีค่าเท่ากับ 28 และ 22 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ส่วนก๊าซ CO และ CH_4 ลดลงจาก 25 และ 13 เปอร์เซ็นต์เป็น 1 และ 10 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ในสารละลายกลีเซอรอลจะช่วยให้เกิดก๊าซ H_2 และ CO_2 เพิ่มขึ้นเป็น 50 และ 35 เปอร์เซ็นต์ ส่วน CO และ CH_4 ลดลงเป็น 0.3 และ 10 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

Hao และคณะ (2005) ศึกษาการผลิตก๊าซ H_2 จากกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันกลูโคสที่สถานะเหนือวิกฤตของน้ำ โดยได้มีการจำแนกปฏิกิริยาเคมีหลักที่เกิดขึ้นในการแก๊สซิฟิเคชันชีวมวลทั่วไปที่สถานะเหนือวิกฤตของน้ำไว้ 3 สมการได้แก่



โดยที่ปฏิกิริยาออกเตอร์-ก๊าซซิฟิเคชันจะเป็นปฏิกิริยาหลักที่จะทำให้เกิดก๊าซ H_2 และ CO_2

Williams และ Onwudili (2006) ศึกษาการแก๊สซิฟิเคชันเซลลูโลสที่สถานะใกล้และเหนือสถานะวิกฤตของน้ำโดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบออกโตเคลฟทำจากสแตนเลสสตีล ขนาด 500 มิลลิลิตร จากการทดลองพบว่าก๊าซผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นจะประกอบด้วย H_2 , CO_2 , CO, และก๊าซในกลุ่ม C_1-C_4 (ส่วนใหญ่เป็น CH_4) เมื่อเพิ่มขึ้นจาก 330 เป็น 380 °C ปริมาณของน้ำมันดินและชาร์ที่เพิ่มขึ้นที่เวลาในการทดลอง 120 นาที ลดลงจาก 2.74 และ 12.42 เปอร์เซ็นต์ เป็น 2.11 และ 7.05 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

Kersten และคณะ (2006) ศึกษาการแก๊สซิฟิเคชันกลีเซอรอล กลูโคสและไม้สน ที่สถานะเหนือวิกฤตของน้ำในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1 มิลลิเมตร พบว่าการแก๊สซิฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 650 °C ปริมาณคาร์บอนที่เปลี่ยนไปเป็นก๊าซหรือค่าการเปลี่ยนรูปคาร์บอนโดยรวม (carbon conversion) ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเป็นหลัก ขณะที่อุณหภูมิในการแก๊สซิฟิเคชันในช่วง 650-800 °C จะมีผลต่อค่าการเปลี่ยนรูปคาร์บอนโดยรวมน้อยมากซึ่งจะมีค่าคงที่ตั้งแต่อุณหภูมิ 650 °C เป็นต้นไป ทั้งนี้พบว่าค่าการเปลี่ยนรูปคาร์บอนโดยรวมจะมีค่ามาก หรือน้อย อีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญคือความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ใช้

จากการทดลองเมื่อสารละลายกลูโคสและกลีเซอรอลต่ำๆ (<5 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง) ค่าการเปลี่ยนรูปคาร์บอนโดยรวมจะมีค่าใกล้เคียง 100 เปอร์เซ็นต์ ถ้าความเข้มข้นมากกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ น้ำหนักแห้ง ค่าการเปลี่ยนรูปคาร์บอนโดยรวมจะลดลงจนมีค่าอยู่ในช่วง 75-90 เปอร์เซ็นต์ ส่วนค่าความดันในช่วง 50-500 บาร์ จะไม่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนรูปคาร์บอนโดยรวม ส่วนผลของอุณหภูมิที่มีต่อชนิดและปริมาณของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นพบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700 °C องค์ประกอบของก๊าซที่เกิดขึ้นจะประกอบด้วย H₂, CO₂, CO, CH₄, และ C₂₊ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 700 °C ความซับซ้อนของก๊าซที่เกิดขึ้นจะลดลง โดยขึ้นกับความเข้มข้นเมื่อความเข้มข้นต่ำ (<5 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง) จะเกิด H₂ สูง ความเข้มข้นปานกลาง (10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง) จะผสมกันระหว่าง H₂ กับ CH₄ และเมื่อความเข้มข้นสูง (17 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง) จะเกิด CH₄ สูง ในกรณีที่มีการเติมไอออนของ K⁺ และ Na⁺ จะช่วยให้ปฏิกิริยาออกเตอร-ก๊าซซิฟต์เกิดได้ดียิ่งขึ้นและเมื่อเติมรูเทเนียมบน TiO₂ (Ru/TiO₂) จะทำให้กระบวนการแก๊สซิฟเคชันกลูโคสที่มีความเข้มข้นในช่วง 1-17 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง เกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์

ตารางที่ 2.9 ลักษณะการทดลองและการศึกษาสภาวะต่างๆ ในการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำจากงานวิจัยอื่น

งานวิจัย	สารตั้งต้น	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (บรรยากาศ)	เวลาเกิดปฏิกิริยา (วินาที)	ก๊าซผลิตภัณฑ์	ถังปฏิกรณ์
Holgate, Meyer และ Tester, 1995	Glucose	-	500-600	243	6	H ₂	TFR
Yu และ Savage, 1998	Formic acid	-	320&500	178-303	1.4-80	CO ₂ , H ₂	TFR
Lee, Kim และ Ihm, 2002	Glucose	-	480-750	277	30	H ₂	SCFR
Sinag, Kruse และ Schwarzkopf, 2003	Glucose	-	400-550	266-296	120-318	CO ₂	CSTR
Kruse และคณะ, 2003	Glucose	-	500	296-494	90-630	H ₂ , CO ₂	CSTR
Potic และคณะ, 2004	Glucose, Formic acid	-	600	296	1.0-60	H ₂ , CO ₂	QCBR
Williams และ Onwudili, 2006	Cellulose, Biomass	-	330-380	222	0.0&7200	CO ₂ , CO, H ₂	Autoclave
Yu, Aihara และ Antal, 1993	Glucose	Activated carbon	600	340	30	H ₂	SCFR
Kruse และคณะ, 2000	Pyrocatechol	KOH	500	247	5	H ₂ , CO ₂	Batch
Antal และคณะ, 2000	Biomass	Activated carbon	600	340	varies	H ₂	SCFR
Yoshida และ Matsumura, 2001	Cellulose, Lignin	Ni	350	296	100	CO ₂ , H ₂	Batch
Sinag, Kruse และ Schwarzkopf, 2003	Glucose	K ₂ CO ₃	400&500	296	5	CO ₂ , H ₂	CSTR
Hao และคณะ, 2005	Cellulose, Sawdust	Ru/C, Pd/C, CeO ₂	500	267	1200	H ₂	Autoclave
Kersten และคณะ, 2006	Glycerol, Glucose	Ru/TiO ₂	600	296	60	H ₂ , CO	QCBR

หมายเหตุ TFR=Tubular flow reactor, SCFR=Supercritical flow reactor, QCBR=Quartz capillary batch reactor, CSTR=Continuous stirred tank reactor

บทที่ 3

ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้ น้ำที่สภาวะเหนือวิกฤตในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี โดยจะทำการศึกษาปริมาณของผลิตภัณฑ์ ที่เกิดขึ้นและเปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ค่า เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม รวมถึงประสิทธิภาพด้านพลังงานที่ เกิดขึ้น โดยมีขั้นตอนการศึกษาและวิธีทดลองดังนี้

1. อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย
2. ตัวอย่างและการเตรียมน้ำยางดำที่ใช้ในงานวิจัย
3. ดำเนินงานวิจัย แบ่งเป็น 2 ขั้นตอนดังนี้
 - 3.1 ศึกษาลักษณะทางเคมีของน้ำยางดำ
 - 3.2 ศึกษาความดัน อุณหภูมิ ระยะเวลาและเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้งของน้ำยางดำที่ เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา
4. วิเคราะห์ผลงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 อุปกรณ์

ส่วนแก๊สซิฟิเคชัน

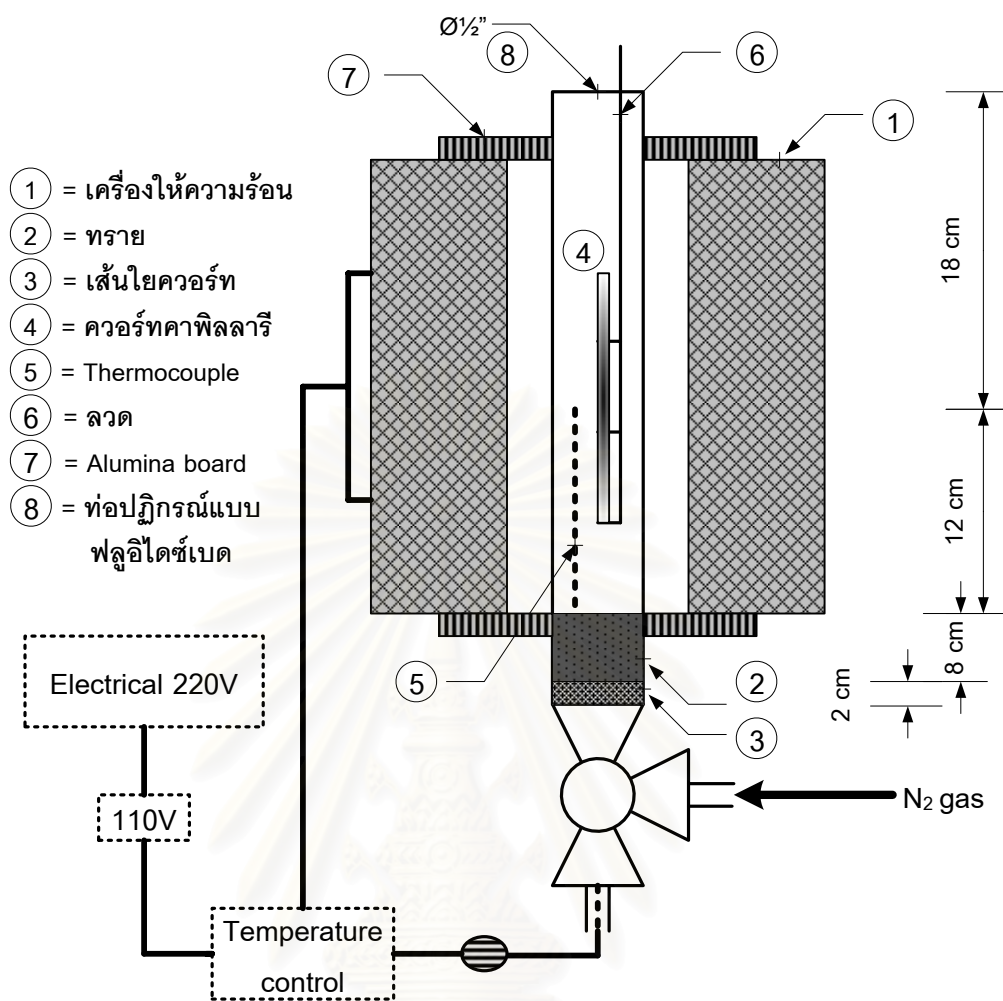
1. ชุดควบคุมอุณหภูมิถึงปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันประกอบด้วย
 - เตาเผาให้ความร้อนแบบท่อกลวง (tubular furnace)
 - เทอร์โมคัปเปิ้ลชนิดเค (thermocouple type K)
 - เครื่องแปลงสัญญาณจากเทอร์โมคัปเปิ้ลเพื่อแสดงผล (recorder)
2. ท่อปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันแบบฟลูอิดิซเบด (fluidized bed)
3. หลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี (quartz capillary)
4. เส้นใยควอทซ์ (quartz wool)
5. อลูมินาบอร์ด (alumina board)
6. ลวดยึดหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี
7. ทารายขนาด 50 ไมโครเมตร

8. ขาดตั้งยึดท่อปฏิกิริยา
9. ชุดหลอดหลอดแก้วควออร์ทคาพิลลารี
10. microliter syringes ของบริษัท Hamilton ขนาด 100 และ 25 ไมโครลิตร
11. นาฬิกาจับเวลา
12. เต้าอบและเดสิเคเตอร์ (desiccator)
13. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
14. ถาดอลูมิเนียมและบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิเมตร

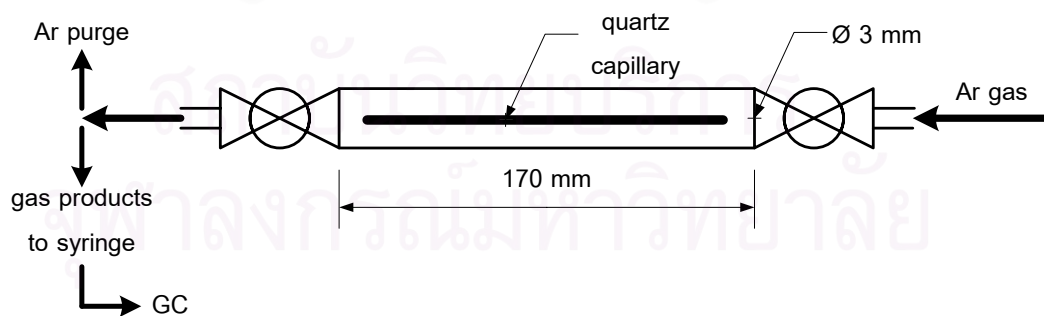
ส่วนเก็บตัวอย่าง และวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

1. ชุดเก็บก๊าซผลิตภัณฑ์ (crushed quartz)
2. syringe เก็บก๊าซผลิตภัณฑ์ แบบ Pressure-Lok รุ่น A-2 Luer Syringe ขนาด 500 μ l
3. กระดาษกรองของบริษัท Whatman ชนิด GF/C เส้นผ่านศูนย์กลาง 47 มิลลิเมตร
4. เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) ของบริษัท Varian ใช้คอลัมน์ (column) แบบ capillary column ชนิด Select Permanent gases/CO₂ รุ่น CP 7429
5. เครื่องควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ (AFM and AFC Mass flow meters and Controllers)

หลักการดำเนินงานโดยรวมในส่วนแก๊สซิฟิเคชันและส่วนเก็บตัวอย่างและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์มีดังนี้ เครื่องให้ความร้อน (1) จะให้ความร้อนแก่ท่อปฏิกิริยาแบบฟลูอิดเบดที่ใช้ทราย (silica sand) (2) และก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวกลางในการฟลูอิดเบด อุณหภูมิที่เกิดขึ้นจะถูกควบคุมโดยส่วนควบคุมอุณหภูมิซึ่งจะทำการวัดอุณหภูมิที่เกิดขึ้นภายในท่อปฏิกิริยาโดยใช้เทอร์โมคัปเปิ้ล (5) เมื่ออุณหภูมิภายในท่อปฏิกิริยามีค่าคงที่ตามค่าที่ตั้งไว้จะนำหลอดแก้วควออร์ทคาพิลลารีที่ภายในบรรจุน้ำยาดำและทำการหลอมปิดทั้งสองด้านแล้ว (4) ใส่ในท่อปฏิกิริยาโดยยึดไว้กับเส้นลวด โดยใช้เวลาในการกระจายความร้อนให้ทั่วทั้งหลอดแก้วควออร์ทคาพิลลารี 5 วินาที หลังจากนั้นจะนำหลอดแก้วควออร์ทคาพิลลารีออกจากท่อปฏิกิริยาและทำการลดอุณหภูมิลงโดยการจุ่มลงในน้ำ (Potic และคณะ, 2004) ผังการทดลองแสดงในรูปที่ 3.1 หลังจากนั้นจะนำไปวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยการนำไปใส่ในส่วนเก็บตัวอย่างและไล่อากาศในท่อออกโดยใช้ก๊าซอาร์กอนและทำการปิดวาล์วทั้งสองด้านของท่อแล้วทุบเพื่อให้หลอดแก้วควออร์ทแตกก่อนที่จะนำผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไปวิเคราะห์ต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.1 ผังการทดลองส่วแก๊สซิฟิเคชั่น



รูปที่ 3.2 การเก็บตัวอย่าง และวิเคราะห์ก๊าซผลิตภัณฑ์

3.1.2 สารเคมี

1. น้ำยาดำ
2. อัลคาไล ลิกนิน (alkali lignin) ของบริษัท Aldrich
3. ก๊าซไนโตรเจน (N_2 UHP grade), ก๊าซอาร์กอน (Ar 99.999%), ก๊าซไฮโดรเจน (H_2 99.999%), ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2 99.999%)
4. น้ำกลั่น
5. สารละลายไดคลอโรมีเทน (dichloromethane; DCM)
6. ก๊าซผสมมาตรฐาน (standard gas) แบ่งเป็นก๊าซมาตรฐาน 2 ชนิด (ตารางที่ 3.1)
 - เพอมาเนนท์ก๊าซ (permanent gas) จากบริษัท Scott ชนิด Air Standard รุ่น Lot#605402L
 - ไฮโดรคาร์บอนก๊าซ (hydrocarbon gas) จากบริษัท Scott ชนิด Refinery Gas Test Sample รุ่น Agilent P/N 5080-8755

ตัวอย่างโครมาโตแกรมของก๊าซมาตรฐานทั้ง 2 ชนิด แสดงในรูปที่ ค.1 และ ค.2

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของก๊าซผสมมาตรฐาน

เพอมาเนนท์ก๊าซ (permanent gas)		ไฮโดรคาร์บอนก๊าซ (hydrocarbon gas)	
ก๊าซ	ความเข้มข้น	ก๊าซ	ความเข้มข้น
	เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตร		เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตร
ไฮโดรเจน (H_2)	15.0	มีเทน (CH_4)	5.0
คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO)	5.0	เอทเทน (C_2H_6)	10.0
มีเทน (CH_4)	5.0	เอทิลีน (C_2H_4)	1.0
คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)	5.0	โพรเพน (C_3H_8)	5.0
ไนโตรเจน (N_2)	balance	โพรพีน (C_3H_6)	1.0
-	-	ไอโซ-บิวเทน (Iso- C_4H_{10})	10.0
-	-	บิวเทน (C_4H_{10})	5.0
-	-	ทราน-2-บิวทีน (trans-2- C_4H_8)	5.0
-	-	1-บิวทีน (1- C_4H_8)	10.0
-	-	ซิส-2-บิวทีน (cis-2- C_4H_8)	5.0
-	-	ไอโซ-เพนเทน (Iso- C_5H_{12})	2.0
-	-	เพนเทน (C_5H_{12})	1.0
-	-	ไนโตรเจน (N_2)	balance

3.2 ตัวอย่างน้ำยางดำที่ใช้ในงานวิจัย

1. กรรมวิธี สารเคมีและวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตเยื่อกระดาษ

การผลิตเยื่อกระดาษของโรงงานเป็นกระบวนการเคมีประเภทกระบวนการแบบซัลเฟตหรือกระบวนการแบบคราฟท์ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมซัลไฟด์เป็นน้ำยาต้มเยื่อและใช้ไม้ยูคาลิปตัสเป็นวัตถุดิบ

2. การเก็บตัวอย่างน้ำยางดำ

การเก็บตัวอย่างน้ำยางดำมาใช้ในงานวิจัยจะเก็บในจุดก่อนเข้าเครื่องระเหยไอน้ำ

3. การเตรียมความเข้มข้นน้ำยางดำ 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง (wt.% dry solid) ปริมาตร 1 ลิตร การคำนวณดูในภาคผนวก ก

- 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

ซึ่งผงน้ำยางดำที่ผ่านการระเหยน้ำออกแล้วหนัก 109.4 กรัม ลงในขวดปรับปริมาตรเติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 1 ลิตร

- 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

ซึ่งผงน้ำยางดำที่ผ่านการระเหยน้ำออกแล้วหนัก 218.8 กรัม ลงในขวดปรับปริมาตรเติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 1 ลิตร

3.3 การดำเนินงานวิจัย

3.3.1 ศึกษาลักษณะทางเคมีของน้ำยางดำ

1. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHNS/O Elemental Analyzer (Perkin Elmer PE2400 Series II) ธาตุที่วิเคราะห์ประกอบด้วย

- คาร์บอน (C)

- ไฮโดรเจน (H)

- ไนโตรเจน (N)

- ซัลเฟอร์ (S)

- ออกซิเจน (O)

2. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) วิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Thermo gravimetric analyzer (TGA) (ภาคผนวก ก) ค่าที่วิเคราะห์ประกอบด้วย

- ความชื้น (moisture)

- สารระเหย (volatile matter)

- คาร์บอนคงตัว (fixed carbon)

- เถ้า (ash)

3. คุณสมบัติอื่นๆ

- อัลคาไล ลิกนิน

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง UV/Visible Spectrophoto Meter โดยใช้ความยาวคลื่น 280 นาโนเมตร โดยเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานของอัลคาไล ลิกนินบริสุทธิ์ ที่ความยาวคลื่นเดียวกัน (ภาคผนวก ก)

- ค่าความร้อน (lower heating value; LHV)

วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Automatic Bomb Calorimeter; Leco model

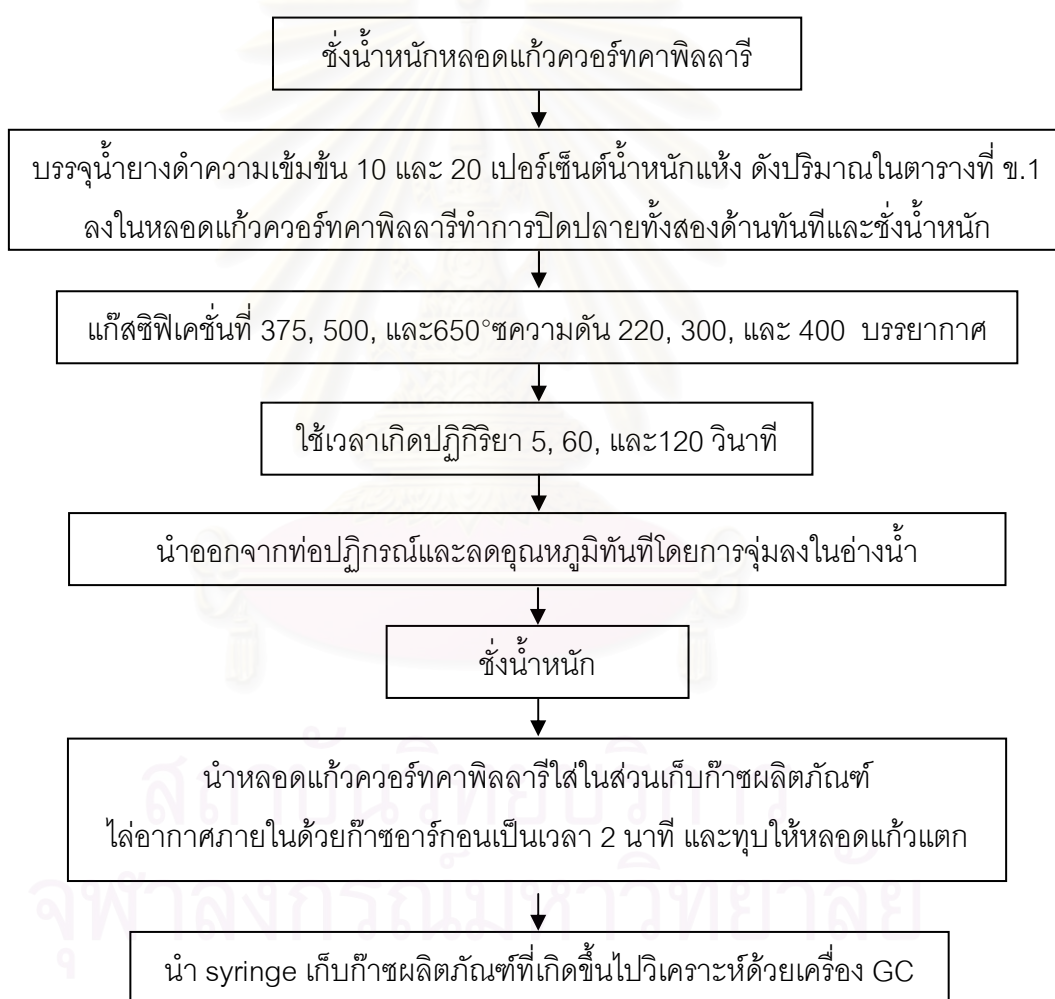
AC-350

ตารางที่ 3.2 สรุปมาตรฐานการวิเคราะห์ลักษณะทางเคมีของน้ำยางดำ

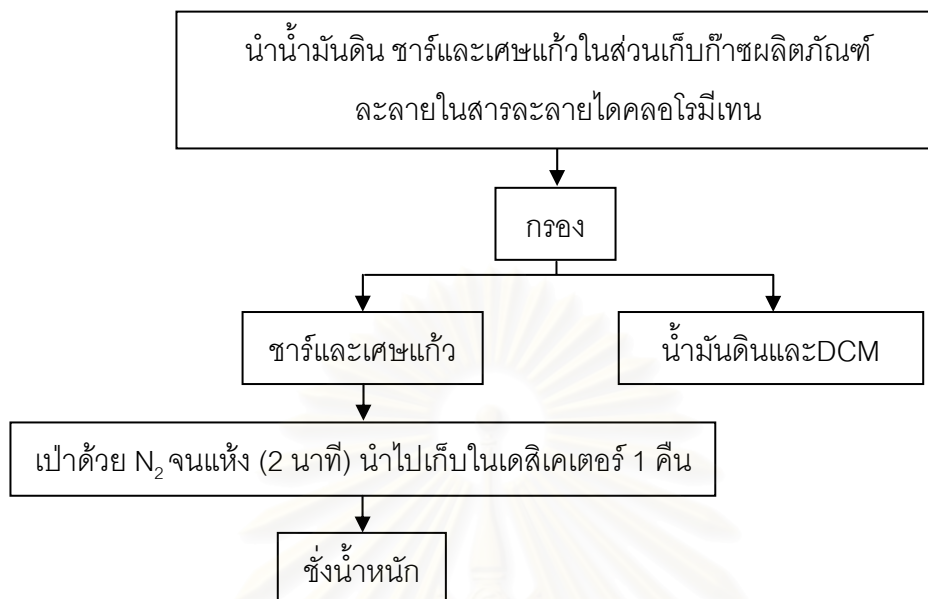
รายการวิเคราะห์	วิธีวิเคราะห์
คาร์บอน	CHNS/O Elemental Analyzer
ไฮโดรเจน	
ออกซิเจน	
ไนโตรเจน	
ซัลเฟอร์	
ความชื้น	Thermo gravimetric analyzer (TGA)
สารระเหย	
คาร์บอนคงตัว	
เถ้า	
ลิกนิน	UV/Visible Spectrophoto Meter
ค่าความร้อน	Automatic Bomb Calorimeter

3.3.2 ศึกษาความดัน อุณหภูมิ ระยะเวลาและเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้งของน้ำยางดำที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา

ศึกษาความเหมาะสมของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 3 ค่าคือ 375, 500, และ 650°ซ ที่ความดัน 220, 300, และ 400 บรรยากาศ ระยะเวลาเวลาการเกิดปฏิกิริยา 3 ค่าคือ 5, 60, และ 120 วินาที ความเข้มข้นของน้ำยางดำ 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง โดยใช้ปริมาณของน้ำยางดำดังแสดงในตารางที่ ข.1 หลังการแก๊สซิฟิเคชันทำการวิเคราะห์ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นภายในหลอดแก้วควออร์ทคาพิลลารีด้วยเครื่อง GC และตรวจวัดปริมาณน้ำมันดินและซาร์ที่เกิดขึ้นโดยการชั่งน้ำหนัก



รูปที่ 3.3 สรุปขั้นตอนในส่วนการแก๊สซิฟิเคชันและวิเคราะห์ก๊าซผลิตภัณฑ์



รูปที่ 3.4 สรุปขั้นตอนในส่วนการตรวจวัดปริมาณโดยรวมของน้ำมันดินและชาร์

3.4 การวิเคราะห์งานวิจัย

ในการศึกษาเพื่อหาความดัน อุณหภูมิ ระยะเวลาและค่าเปอร์เซ็นต์ของแข็งที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาจะพิจารณาสถานะที่มีปริมาณของก๊าซผลิตภัณฑ์รวมถึงเปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวมและประสิทธิภาพในด้านพลังงานที่เกิดขึ้นสูงสุดเป็นค่าที่เหมาะสมในการทดลอง โดยทำการเปรียบเทียบองค์ประกอบและปริมาณของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นกับก๊าซผสมมาตรฐานที่ทราบชนิดและปริมาณที่แน่นอน

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิจารณ์

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำที่เป็นของเสียจากกระบวนการย่อยเยื่อแบบกราฟท์ ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี และให้ความร้อนด้วยเตาปฏิกรณ์แบบฟลูอิดไคซ์เบด โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาถึงความเป็นไปได้ และสภาวะที่เหมาะสมในการนำน้ำยางดำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการแก๊สซิฟิเคชันภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต ตัวแปรที่ศึกษาคือ ความดัน อุณหภูมิ ความเข้มข้นและระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา

ผลการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต แบ่งออกเป็น 2 ส่วนดังต่อไปนี้

ส่วนที่ 1 การศึกษาสมบัติทางเคมีของน้ำยางดำหาธาตุองค์ประกอบ C, H, N, และ S ด้วยเครื่อง CHNS/O Elemental analyzer วิเคราะห์ค่าความชื้น สารระเหย คาร์บอนคงตัวและเถ้า โดยวิธีวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ด้วยเครื่อง Thermo gravimetric analyzer (TGA) วิเคราะห์ลิกนินด้วยเครื่อง UV/Visible Spectrophoto Meter และวิเคราะห์ค่าความร้อนด้วยเครื่อง Bomb calorimeter

ส่วนที่ 2 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ ประกอบด้วยผลของความดัน อุณหภูมิ ความเข้มข้น ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาและค่าพลังงานที่เกิดขึ้น

4.1 สมบัติทางเคมีของน้ำยางดำ

ผลการวิเคราะห์แบบประมาณได้ค่าปริมาณความชื้น สารระเหย และคาร์บอนคงตัว 81.4, 11.0, และ 0.4 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ มีค่ารวมกัน 92.8 เปอร์เซ็นต์ ในส่วนนี้จะปวกน้ำและสารประกอบอินทรีย์เช่นลิกนิน เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส เป็นต้น ที่ถูกสกัดออกมาจากเนื้อไม้ เป็นส่วนที่สามารถสลายตัวกลายเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ได้ ส่วนปริมาณเถ้าที่ได้มีค่า 7.2 เปอร์เซ็นต์ ในส่วนนี้จะปวกสารประกอบอินทรีย์ที่เจือปนอยู่ในน้ำยางดำได้แก่สารละลาย Na_2CO_3 และ Na_2SO_4 ซึ่งจะเป็นส่วนที่เผาไหม้ไม่ได้

การวิเคราะห์แบบแยกธาตุพบว่า C, H และ O เท่ากับ 31.8, 3.7, และ 55.1 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และจากการวิเคราะห์หาปริมาณอัลคาไล ลิกนินพบว่ามีค่า 159.0 กรัม/ลิตร และมีค่า

ความร้อน (LHV) ประมาณ 11.4 เมกกะจูล/กิโลกรัม แสดงว่าศักยภาพเริ่มต้นของน้ำยางดำมีความเหมาะสมที่จะใช้เป็นวัตถุดิบในการแก๊สซิฟิเคชันภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตเนื่องจากมีปริมาณน้ำสูงมาก ทำให้ในการเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำสารอินทรีย์ต่างๆ ในน้ำยางดำมีโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาไปเป็นก๊าซเชื้อเพลิงได้มากขึ้น อีกทั้งยังมีองค์ประกอบที่สามารถเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซเชื้อเพลิงที่มี C, H และ O เป็นองค์ประกอบอยู่ในปริมาณสูง ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของน้ำยางดำ

วิธีวิเคราะห์	รายการวิเคราะห์	เปอร์เซ็นต์ (%)			
		1	2	3	เฉลี่ย
การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis)	ความชื้น	81.2	82.3	80.7	81.4
	สารระเหย	10.6	11.1	11.3	11.0
	คาร์บอนคงตัว	0.4	0.4	0.4	0.4
	เถ้า	7.8	6.2	7.6	7.2
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis)	C	31.8	31.9	31.7	31.8
	H	3.7	3.8	3.6	3.7
	N	0.6	0.4	0.6	0.5
	S	1.9	1.8	1.7	1.8
	O*	-	-	-	55.0
UV Spectrophotometer	ลิกนิน (กรัม/ลิตร)	159.2	159.0	159.0	159.0
Bomb calorimeter	ค่าความร้อน (LHV; เมกกะจูล/กิโลกรัม)	11.4	11.4	11.4	11.4

*By difference

**การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบใช้น้ำยางดำที่ผ่านการระเหยน้ำออกแล้ว (dry basis)

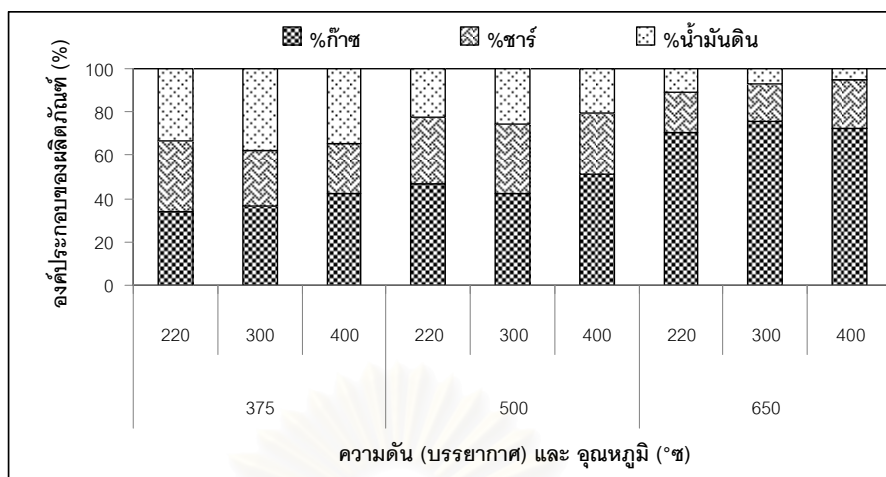
4.2 การแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต

จากการทดลองศึกษาความเป็นไปได้และสภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารีสามารถสรุปผลการทดลอง ความสัมพันธ์และความเหมาะสมของสภาวะต่างๆ ในการเกิดปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์และประสิทธิภาพในด้านการเปลี่ยนรูปของธาตุองค์ประกอบในน้ำยางดำไปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ ได้เป็น 4 ส่วน ประกอบด้วย ผลของความดัน ผลของอุณหภูมิและความเข้มข้น ผลของระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพด้านพลังงานที่เกิดขึ้น

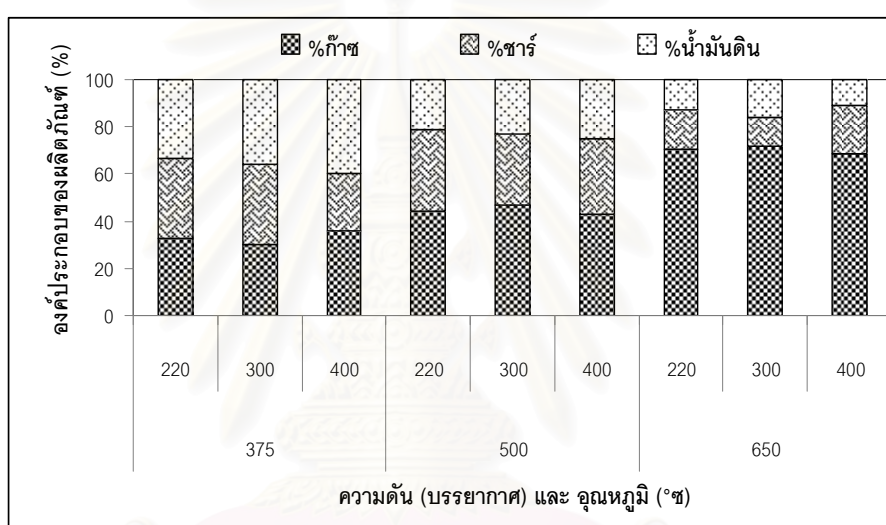
4.2.1 ผลของความดัน (Effect of pressure)

การศึกษาผลของความดันโดยทดลองเปลี่ยนความดัน 3 ค่าคือ 220, 300, และ 400 บรรยากาศ (atm) ที่อุณหภูมิ 375, 500, และ 650°ซ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5, 60, และ 120 วินาทีตาม จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.1-4.3

การทดลองการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำความเข้มข้น 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง พบว่าเมื่อความดันภายในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี ที่อุณหภูมิและเวลาการเกิดปฏิกิริยาเดียวกันมีค่าเพิ่มขึ้น จะส่งผลต่อลักษณะและปริมาณของผลิตภัณฑ์น้อยมาก อีกทั้งยังไม่มี การเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามความดันอย่างชัดเจนกล่าวคือที่อุณหภูมิ 375, 500, และ 650°ซ ค่าองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่ความดันต่างๆ มีค่าไม่แตกต่างกันมาก เช่นที่ 500°ซ มีก๊าซเกิดขึ้นที่ความดัน 220 บรรยากาศ 46.7 เปอร์เซ็นต์, ความดัน 300 บรรยากาศ 42.4 เปอร์เซ็นต์, และที่ความดัน 400 บรรยากาศ มีค่า 51.5 เปอร์เซ็นต์ มีซาร์เกิดขึ้น 31.1, 31.8, และ 28.1 เปอร์เซ็นต์ น้ำมันดิน 22.2, 25.8, และ 20.4 เปอร์เซ็นต์ ที่ความดัน 220, 300, และ 400 บรรยากาศ ตามลำดับ รูปที่ 4.1(a) และเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเป็น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง รูปที่ 4.1(b) เมื่อความดันเพิ่มขึ้นค่าแนวโน้มของผลิตภัณฑ์ ก๊าซ ซาร์และน้ำมันดิน ที่เกิดขึ้นมีค่าไม่แตกต่างกันมาก เช่นเดียวกับที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง



(a)

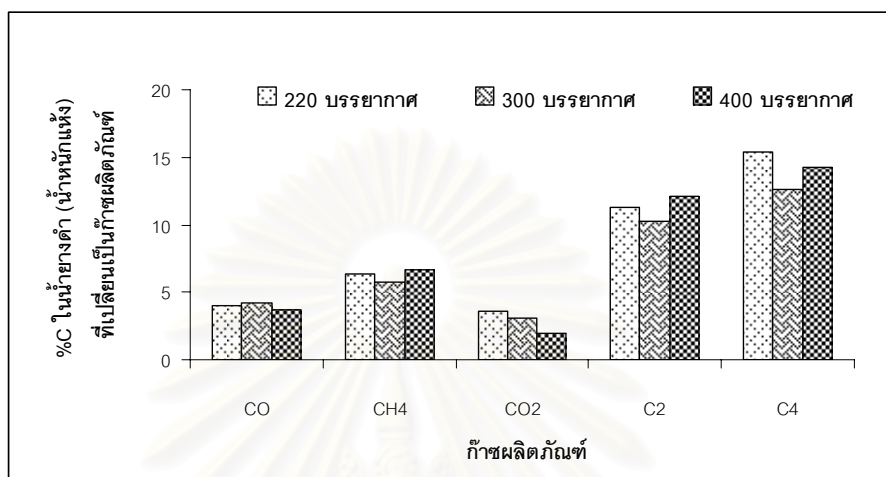


(b)

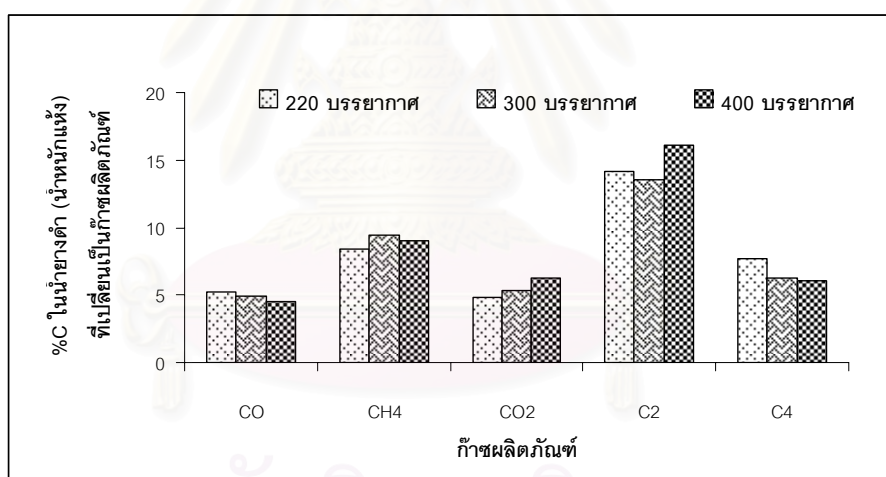
รูปที่ 4.1 ผลของความดันต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น (a) 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง และ (b) 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

เมื่อพิจารณาค่าเปอร์เซ็นต์ของ C ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ (%C input as gaseous products) พบว่ามีค่าที่ใกล้เคียงกันที่ทุกๆ ค่าความดัน เช่นที่สภาวะ 500°ซ 60 วินาที มีเปอร์เซ็นต์ C เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซ CO 4.0 เปอร์เซ็นต์ ที่ความดัน 220 บรรยากาศ, 4.2 เปอร์เซ็นต์ ที่ความดัน 300 บรรยากาศ, และ 3.7 เปอร์เซ็นต์ ที่ความดัน 400 บรรยากาศ ส่วนค่าเปอร์เซ็นต์ของ C ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซชนิดอื่นๆ เช่น CH₄ มีค่า 6.4, 5.6, และ 6.6 เปอร์เซ็นต์, CO₂ มีค่า 3.6, 3.0, และ 2.0 เปอร์เซ็นต์, C₂ มีค่า 11.3, 10.2, และ 12.1 เปอร์เซ็นต์, และ C₄ มีค่า 15.4, 12.6, และ 14.3 เปอร์เซ็นต์ ที่ความดัน 220, 300, และ 400 บรรยากาศ ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.2 (a) ซึ่งผลการทดลองที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิและเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะอื่นๆ พบว่าค่ามีแนวโน้มเดียวกันคือมีค่าใกล้เคียงกันที่ทุกๆ ค่าความดัน

ดั่งรูปที่ 4.2 (b) ดั่งนั้นจึงส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวมหรือค่าคาร์บอนคอนเวอร์ชัน (carbon conversion, X_c) มีแนวโน้มคงที่เมื่อความดันเพิ่มขึ้น ดั่งรูปที่ 4.3

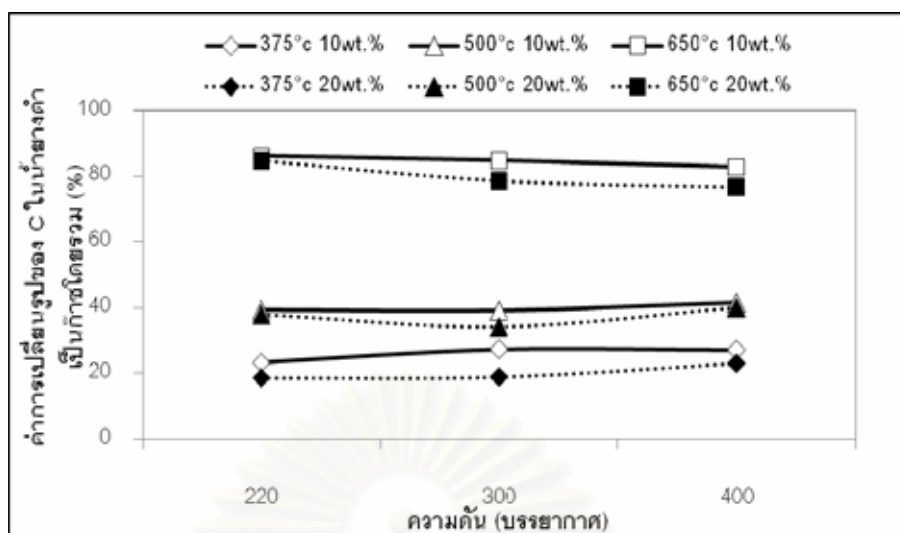


(a)



(b)

รูปที่ 4.2 ผลของความดันต่อเปอร์เซ็นต์ของ C ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง (a) 500°ซ 60 วินาที และ (b) 500°ซ 120 วินาที



รูปที่ 4.3 ผลของความดันต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที

ถึงแม้ว่าสถานะที่น้ำมีอุณหภูมิและความดันวิกฤตหรือเหนือกว่าสถานะวิกฤตจะมีคุณสมบัติพิเศษที่ทำให้สารอินทรีย์ต่างๆ สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกับน้ำได้ทำให้เกิดการสลายตัวได้ดีและมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง (Williams และ Onwudili, 2005) แต่ผลการทดลองที่ได้จากการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้ที่สถานะเหนือวิกฤตในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารีพบว่าค่าความดันในช่วง 220-400 บรรยากาศ มีผลน้อยมากต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ ค่าเปอร์เซ็นต์ของ C ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม ทำให้ไม่มีความแตกต่างกันในแต่ละความดันอย่างชัดเจน แต่มีแนวโน้มค่อนข้างคงที่

จากการศึกษาพบว่าเหตุที่ความดันมีอิทธิพลน้อยมากต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ ค่าเปอร์เซ็นต์ของ C ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม เกิดจากการที่น้ำยางดำที่ใช้ในการทดลองทั้งสองความเข้มข้น 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีน้ำเป็นองค์ประกอบสูงมาก ทำให้น้ำมีอิทธิพลมากต่อชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น เมื่อแยกพิจารณาระหว่างน้ำเพียงอย่างเดียวกับสถานะที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบสูงมากเช่นงานวิจัยนี้ (80-90 เปอร์เซ็นต์) กรณีสถานะที่มีน้ำเพียงอย่างเดียวจากภาพแสดงสถานะของน้ำที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ รูปที่ 2.3 พบว่าในสถานะการทดลองที่มีอุณหภูมิและความดันตั้งแต่ 374°C และ 218 บรรยากาศ ขึ้นไปเมื่ออุณหภูมิและเวลาการเกิดปฏิกิริยาคงที่ไม่ว่าความดันของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเท่าใดก็ตามปริมาณของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีค่าคงที่เสมอตามเส้นแบ่งสถานะ ดังนั้นในสถานะที่น้ำยางดำมีน้ำเป็นองค์ประกอบสูง

มากเช่นงานวิจัยนี้ปริมาณก๊าซที่เกิดขึ้นจึงมีแนวโน้มคงที่ใกล้เคียงกับสภาวะที่มีน้ำเพียงอย่างเดียว และเมื่อพิจารณาคุณสมบัติของน้ำและสสารอื่นๆ ในสภาวะที่ต่ำกว่าสภาวะวิกฤตซึ่งสามารถบอกสถานะได้ว่าเป็นของแข็ง ของเหลวหรือก๊าซ เมื่อความดันเพิ่มขึ้นและอุณหภูมิคงที่ ก๊าซจะพยายามปรับสมดุลเพื่อลดความดันด้วยการเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวหรือของแข็ง ทำให้ปริมาณก๊าซในระบบมีค่าลดลง แต่ที่สภาวะเหนือวิกฤตที่ใช้ในการทดลองน้ำและสารอินทรีย์จะอยู่ในสภาวะที่ไม่สามารถบอกสถานะได้ ก๊าซและปฏิกิริยาการสลายตัวของสารอินทรีย์เป็นก๊าซจึงไม่เป็นไปตามหลักการดังกล่าว ทำให้ที่สภาวะเหนือวิกฤตเมื่อความดันเพิ่มขึ้นปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงตามความดันดังเช่นสภาวะที่ต่ำกว่าสภาวะวิกฤต จึงส่งผลให้ปริมาณก๊าซที่เกิดขึ้นแนวโน้มที่คงที่

สรุปความดันในช่วง 220-400 บรรยากาศ ไม่มีผลอย่างชัดเจนต่อลักษณะและปริมาณผลิตภัณฑ์ เปอร์เซ็นต์ของ C ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ รวมถึงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม ในทางปฏิบัติจริงของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะอยู่ในสภาวะที่มีอุณหภูมิและความดันสูง จะถูกนำไปใช้ในการอุ่นวัตถุดิบที่จะนำเข้าสู่กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (preheat) เพื่อให้มีสภาวะที่ใกล้เคียงกับสภาวะการเกิดปฏิกิริยาจริง ซึ่งในการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างก๊าซและวัตถุดิบ (ส่วนใหญ่เป็นน้ำ) โดยทั่วไปจะทำการทำความดันสูงซึ่งถ้าแลกเปลี่ยนความร้อนกันที่ค่าความดันต่ำๆ พลังงานความร้อนจะสูญเสียไปกับการนำไปใช้ในการระเหยเป็นไอน้ำก่อนที่จะถึงอุณหภูมิและความดันที่ต้องการ (Kersten และคณะ, 2006) ที่ความดัน 218.1 บรรยากาศ เป็นต้นไป ค่าความร้อนที่น้ำใช้ในการระเหยเป็นไอน้ำมีค่าเท่ากับศูนย์ ($\Delta H_{\text{evap}} = 0$ ที่ P_c) และเพื่อความสะดวกในการอ้างอิงและเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น ในงานวิจัยนี้จะเลือกความดัน 300 บรรยากาศ เป็นความดันที่เหมาะสมในการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำที่สภาวะเหนือวิกฤต

การศึกษาผลของความดันในการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะใกล้เคียงและเหนือกว่าจุดวิกฤตของน้ำ จากงานวิจัยอื่น พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C เป็นก๊าซโดยรวม ของการใช้กลูโคส กลีเซอรอลและเซลลูโลส ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ที่อุณหภูมิ 650°C เวลา 60 วินาที ที่ความดันในช่วง 50-450 บาร์ มีค่าใกล้เคียงกันที่ทุกค่าความดัน โดยที่กลูโคสและกลีเซอรอลมีค่าประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ ส่วนเซลลูโลสมีค่าประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ (Kersten และคณะ, 2006) เมื่อพิจารณางานวิจัยของ Hao และคณะ, (2005) เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C เป็นก๊าซโดยรวม ที่ 600°C 220 วินาที ที่ความดัน 250 และ 300 บรรยากาศ จะมีค่าใกล้เคียงกันคือ 31.5 และ 29.2 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ สำหรับองค์ประกอบของก๊าซที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิและเวลาการเกิดปฏิกิริยาเดียวกันจะมีค่าใกล้เคียงกันที่ทุกๆ ค่าความดัน ดังแสดงในตารางที่ 4.2

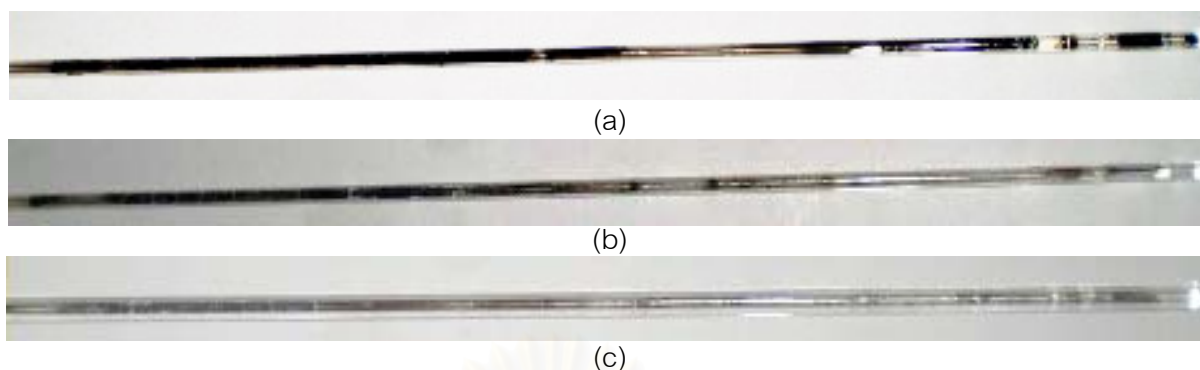
ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบผลของความดันต่อองค์ประกอบก๊าซผลิตภัณฑ์จากงานวิจัยอื่น

งานวิจัย	อุณหภูมิ (°ซ)	เวลา (วินาที)	ความดัน (บาร์)	วัตถุประสงค์	(ผลผลิต; โมลก๊าซ/โมลกลูโคส) และเปอร์เซ็นต์ก๊าซ					
					H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
(Kersten และคณะ, 2006)	650	60	197	10 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักกลูโคส	0.6	2.8	0.7	0.6	0.3	0.1
			255		0.6	3.3	0.8	0.6	0.3	0.1
			297		0.7	3.4	0.9	0.7	0.3	0.1
			418		0.7	2.6	0.8	0.7	0.3	0.1
(Hao และคณะ, 2005)	500	220	250	กลูโคส 0.1 โมลาร์	26.0	26.7	1.4	45.3	0.2	0.4
			300		32.9	24.7	5.7	34.5	1.8	0.4
	600	30	200		36.9	27.0	2.8	32.4	0.4	0.5
			225		34.5	22.5	2.3	39.6	0.3	0.5
			300		32.6	26.9	4.8	34.1	0.7	0.8

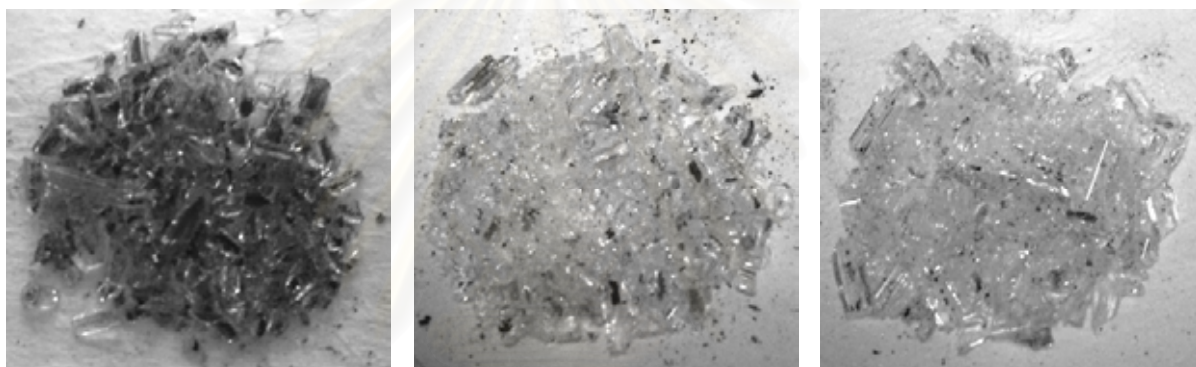
4.2.2 ผลของอุณหภูมิและความเข้มข้น (Effect of temperature and concentration)

การศึกษาผลของอุณหภูมิและความเข้มข้น โดยทำการทดลองเปลี่ยนอุณหภูมิในการทดลอง 3 ค่า คือ 375, 500, และ 650°ซ ที่ความเข้มข้นของน้ำยาดำ 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์ น้ำหนักแห้ง ได้ผลการทดลองและความสัมพันธ์ของแต่ละสภาวะการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

การสลายตัวขององค์ประกอบสารอินทรีย์ต่างๆ ในน้ำที่มีอุณหภูมิและความดันสูงๆ เริ่มตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 200°ซ (Kersten และคณะ, 2006) ผลการทดลองจากการแก๊สซีพีเคชั่น น้ำยาดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตพบว่าสารอินทรีย์ในน้ำยาดำมีการสลายตัวกลายเป็นผลิตภัณฑ์หลักได้ 3 ชนิดคือ ก๊าซ ชาร์และน้ำมันดิน ในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำๆ ผลิตภัณฑ์หลักจะประกอบด้วยชาร์และน้ำมันดิน แต่เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นผลิตภัณฑ์หลักจะประกอบด้วยก๊าซเป็นส่วนใหญ่ โดยที่ชาร์และน้ำมันดินมีปริมาณลดลง รูปที่ 4.4 แสดงลักษณะทางกายภาพที่บอกถึงปริมาณของชาร์และน้ำมันดินที่เกิดขึ้นภายในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะทางกายภาพที่บ่งบอกถึงปริมาณของชาร์ที่กรองได้หลังจากแยกน้ำมันดินออกแล้ว (ปนกับเศษแก้วควอทซ์)



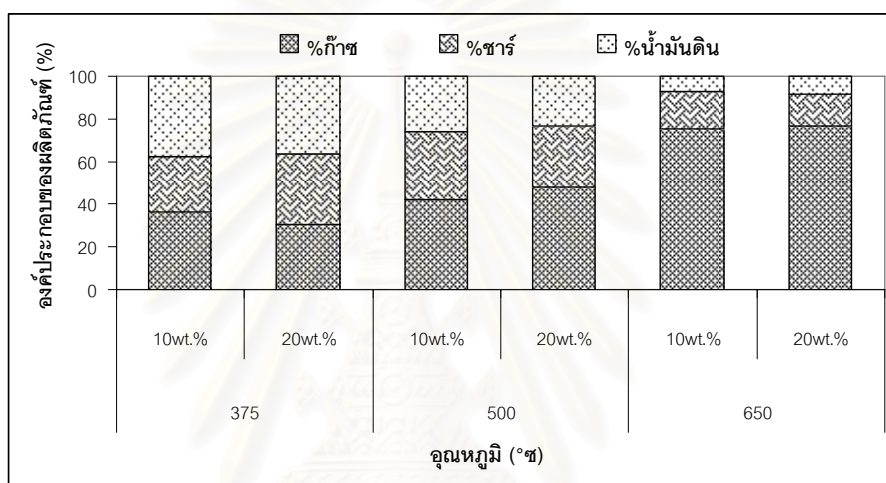
รูปที่ 4.4 ปริมาณของชาร์และน้ำมันดินภายในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารีที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 375, 500, และ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 60 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง



รูปที่ 4.5 ปริมาณของชาร์และแก้วควอทซ์หลังจากที่แยกน้ำมันดินออกแล้วที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 375, 500, และ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 60 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

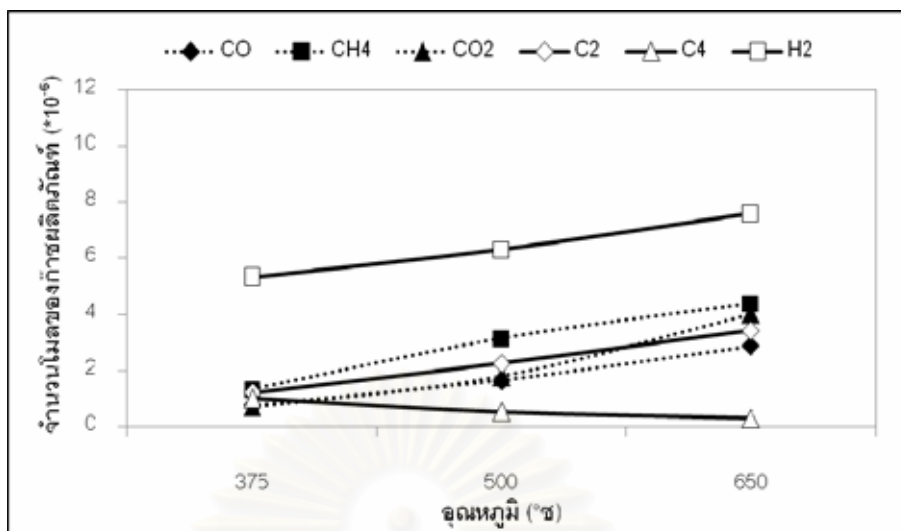
องค์ประกอบในด้านผลิตภัณฑ์โดยรวมเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น พบว่าองค์ประกอบในน้ำยางดำมีการสลายตัวเป็นก๊าซเพิ่มขึ้น เช่นที่ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวไปเป็นก๊าซที่อุณหภูมิ 375°ซ เท่ากับ 36.4 เปอร์เซ็นต์, อุณหภูมิ 500°ซ เท่ากับ 42.2 เปอร์เซ็นต์, และอุณหภูมิ 650°ซ เท่ากับ 75.4 เปอร์เซ็นต์ ส่วนชาร์มีปริมาณลดลงเหลือ 26.1, 31.8, และ 17.3 เปอร์เซ็นต์ น้ำมันดินลดลงเหลือ 37.5, 25.8, และ 7.3 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 375, 500, และ 650°ซ ตามลำดับ เมื่อพิจารณาที่การเพิ่มความเข้มข้นของน้ำยางดำจาก 10 เป็น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเปอร์เซ็นต์ก๊าซที่เกิดขึ้นมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนชาร์และน้ำมันดินมีปริมาณลดลงเช่นเดียวกับที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง และเมื่อเปรียบเทียบกันที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยาเดียวกันพบว่าที่อุณหภูมิ 375°ซ มีเปอร์เซ็นต์ของก๊าซเกิดขึ้นน้อยลงทำให้เกิดชาร์และน้ำมันดินเพิ่มมากขึ้น แต่ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 500-650°ซ เปอร์เซ็นต์ของก๊าซที่

เกิดขึ้นมีค่าสูงกว่าที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง อยู่เล็กน้อย เช่นที่ 375°ซ ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง เกิดก๊าซ 36.4 เปอร์เซ็นต์ ชาร์ 26.1 เปอร์เซ็นต์ น้ำมันดิน 37.5 เปอร์เซ็นต์ และที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง เกิดก๊าซ 30.4 เปอร์เซ็นต์ ชาร์ 33.1 เปอร์เซ็นต์ น้ำมันดิน 36.5 เปอร์เซ็นต์ และที่ 650°ซ ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง เกิดก๊าซ ชาร์และน้ำมันดิน 75.4, 17.3, และ 7.3 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง เกิดก๊าซ ชาร์และน้ำมันดิน 76.6, 15.2, และ 8.2 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.6

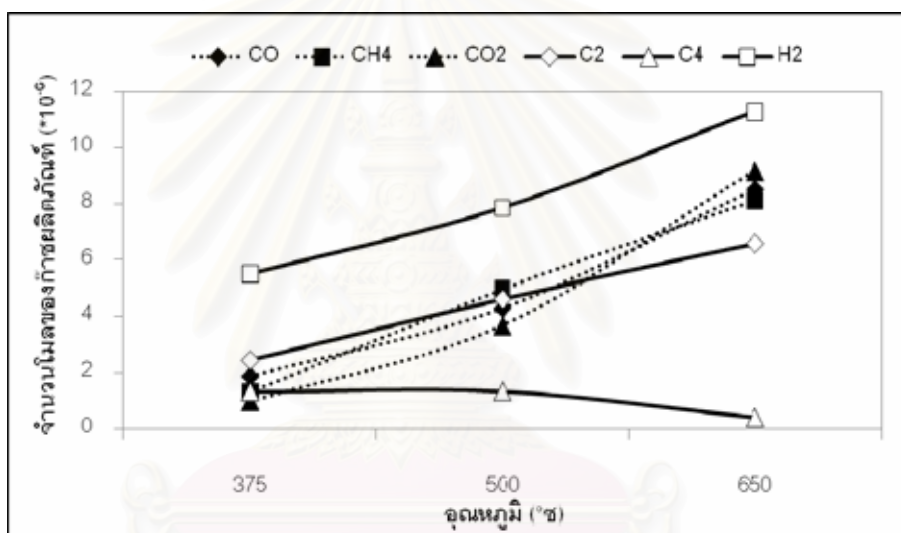


รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 300 บรรยากาศ ระยะเวลา 120 วินาที

ผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นต่อจำนวนโมลของก๊าซผลิตภัณฑ์และเปอร์เซ็นต์ของ C ใน น้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ รวมถึงค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ใน น้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม พบว่ามีค่าเปลี่ยนแปลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและความเข้มข้น ของน้ำยางดำดังแสดงในรูปที่ 4.7, 4.8, และ 4.9



(a)

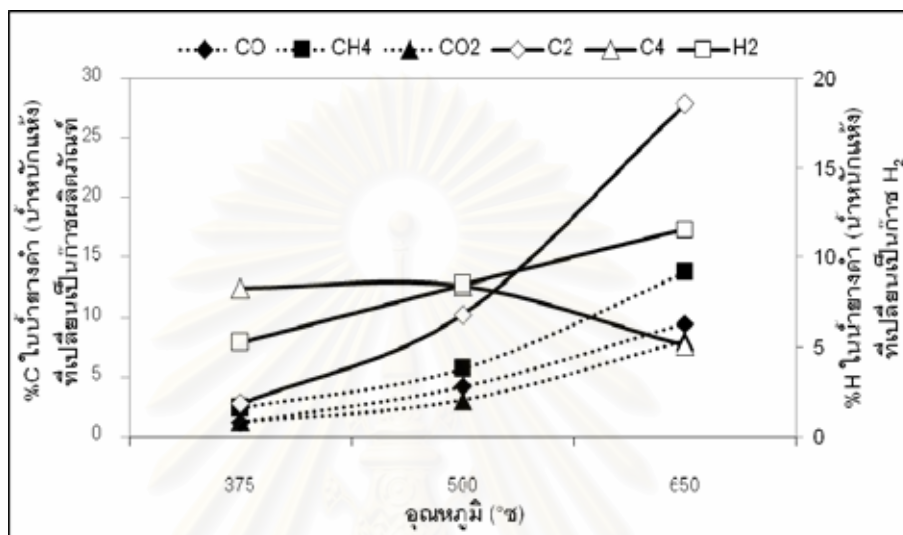


(b)

รูปที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิต่อจำนวนโมลของก๊าซผลิตภัณฑ์ ที่ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 120 วินาที ความเข้มข้น (a) 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง และ (b) 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของก๊าซผลิตภัณฑ์เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นพบว่าที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาต่ำ (375°ซ) จำนวนโมลของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อปริมาตรของส่วนเก็บตัวอย่างก๊าซผลิตภัณฑ์ (crushed quartz) มีก๊าซผลิตภัณฑ์หลักคือ H_2 5×10^6 โมล ส่วน CH_4 , C_2 (C_2H_6 , C_2H_4), และ C_4 (C_4H_{10} , $1-C_4H_8$, $cis-2-C_4H_8$) มีค่าใกล้เคียงกันคือ 1.3×10^6 โมล, 1.2×10^6 โมล, และ 1.0×10^6 โมลตามลำดับ ส่วนก๊าซ CO และ CO_2 เกิดขึ้นไม่สูงมากชนิดละประมาณ 0.5×10^6 โมล และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 650°ซ จำนวนโมลของก๊าซ H_2 , CO, CH_4 , CO_2 , และ C_2 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นโดยมีค่าเท่ากับ 7.6×10^6 , 2.9×10^6 , 4.4×10^6 , 4.0×10^6 , และ 3.4×10^6 โมลตามลำดับ แต่ในทางตรงกันข้ามก๊าซ C_4 จะมีค่าลดลงอย่างชัดเจนคือลดลง

เหลือเพียง 0.3×10^6 โมล ดังรูปที่ 4.7 (a) และเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเป็น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ค่าแนวโน้มยังคงเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันแต่ที่อุณหภูมิในช่วง $500-650^{\circ}\text{C}$ และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 60-120 วินาที จำนวนโมลของ CO , CH_4 , CO_2 , และ C_2 มีค่าสูงกว่าที่ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ดังรูปที่ 4.7 (b)



รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์ของ C ในน้ำยาดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ที่ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 60 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

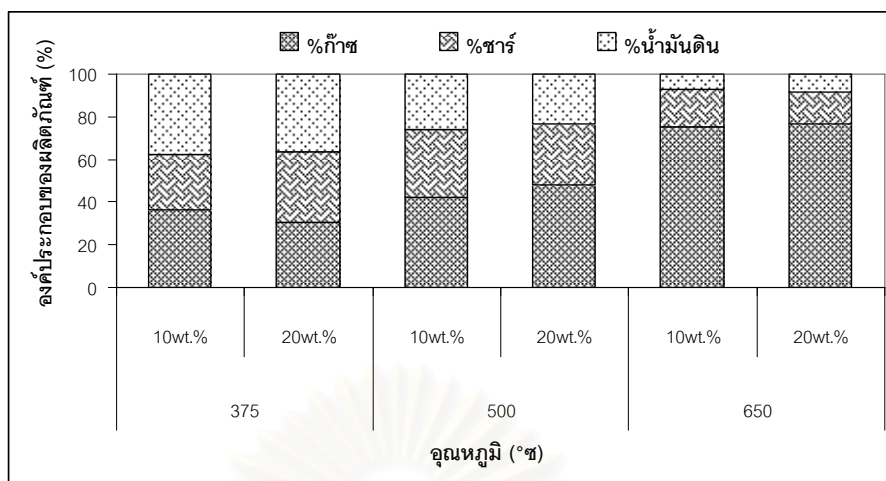
รูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ C และ H ในน้ำยาดำเปลี่ยนไปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ได้มากขึ้นและเมื่อพิจารณาเฉพาะก๊าซผลิตภัณฑ์แต่ละตัวจะพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น C จะถูกเปลี่ยนไปเป็นก๊าซในกลุ่ม C_2 และก๊าซ CH_4 เป็นส่วนใหญ่ รองลงมาจะอยู่ในรูปของก๊าซ CO และ CO_2 ส่วนเปอร์เซ็นต์ C ที่อยู่ในรูปของก๊าซในกลุ่ม C_4 จะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 500°C และจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนสังเกตได้ชัดเจนที่ 650°C จากรูปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 375°C เป็น 650°C เปอร์เซ็นต์ของ C ในน้ำยาดำถูกเปลี่ยนไปอยู่ในรูปก๊าซ C_2 , CH_4 , CO และ CO_2 เพิ่มขึ้น 25.1, 11.3, 8.3, และ 6.8 เปอร์เซ็นต์โดยมีค่าสูงสุดที่ 650°C เท่ากับ 27.9, 13.7, 9.5, และ 8.0 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ โดยที่เปอร์เซ็นต์ C ในรูปก๊าซ C_4 จะมีค่าลดลง 6 เปอร์เซ็นต์ ส่วนเปอร์เซ็นต์ H ที่เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของก๊าซ H_2 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอุณหภูมิโดยที่ค่าสูงสุดที่ 650°C มีค่าเท่ากับ 9.8 เปอร์เซ็นต์ เพิ่มขึ้นจากที่ 375°C 4.5 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ระหว่างความเข้มข้น 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ที่ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 60 วินาที

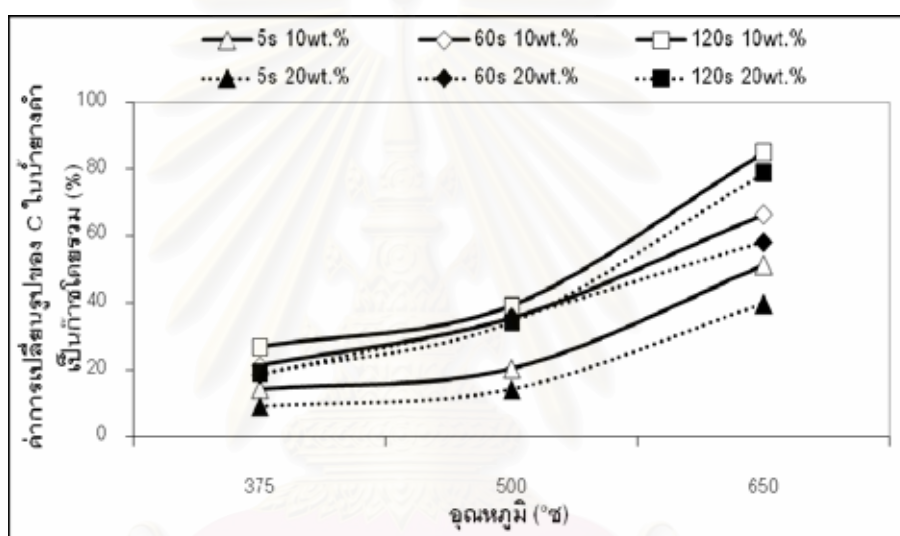
อุณหภูมิ (°ซ)	เปอร์เซ็นต์CและHในน้ำยางดำ (น้ำหนักแห้ง) ที่เปลี่ยนไปเป็นก๊าซ											
	ความเข้มข้นของน้ำยางดำ (เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง)											
	H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		C ₂		C ₄	
	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20
375	5.3	5.0	1.2	1.8	2.4	1.6	1.2	0.8	2.8	2.5	12.4	12.1
500	8.5	6.0	4.2	4.4	5.7	5.1	3.1	2.3	10.2	10.1	12.6	14.0
650	9.8	7.5	9.5	12.3	13.7	10.5	8.0	6.3	27.9	23.7	7.6	6.0

ผลการทดลองในตารางที่ 4.2 พบว่าความเข้มข้นของน้ำยางดำมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิในการส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ กล่าวคือเมื่อความเข้มข้นและอุณหภูมิเพิ่มขึ้น C และ H จะถูกเปลี่ยนไปอยู่ในรูปก๊าซ CO, CH₄, CO₂, C₂, และ H₂ มากขึ้นเป็นแนวโน้มเดียวกันแต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจะทำให้มีค่าลดลง เช่น ที่อุณหภูมิ 650°ซ ความเข้มข้น 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ก๊าซ H₂ ลดลงจาก 9.8 เป็น 7.5 เปอร์เซ็นต์ CH₄ จาก 13.7 เป็น 10.5, CO₂ จาก 8.0 เป็น 6.3, และ C₂ จาก 27.9 เป็น 23.7 เปอร์เซ็นต์ ส่วน CO เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง 375-650°ซ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูป C ที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีค่าสูงกว่าที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง โดยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 9.5 เป็น 12.3 เปอร์เซ็นต์

เมื่อพิจารณาที่ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุด 70 เปอร์เซ็นต์ ที่ 650°ซ ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ส่วนค่าต่ำสุดมีค่า 20 เปอร์เซ็นต์ ที่ 375°ซ ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ดังรูป 4.9 (a) ส่วนค่าการเปลี่ยนรูป C ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยาอื่นๆ มีแนวโน้มเดียวกัน ดังรูปที่ 4.9 (b)



(a)

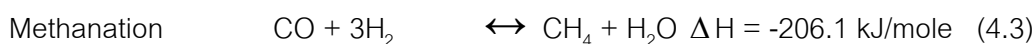
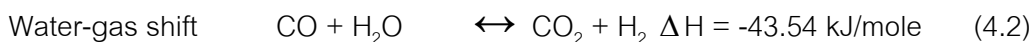
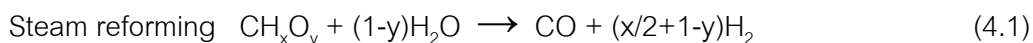


(b)

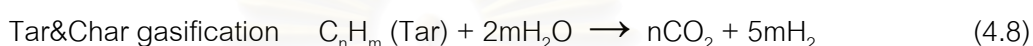
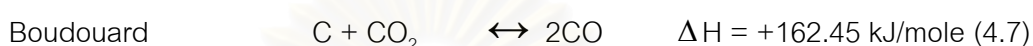
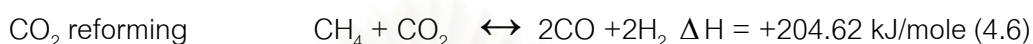
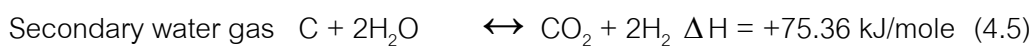
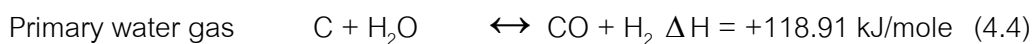
รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยาดำเป็นก๊าซโดยรวม (a) ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 60 วินาที และ (b) ความดัน 300 บรรยากาศ

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์รวมทั้งเปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยาดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ สามารถอธิบายผลการทดลองได้ดังนี้

ในการแก๊สซิฟิเคชันชีวมวลที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำมีการจำลองสมการสมดุลในการเกิดปฏิกิริยาหลักไว้ 3 สมการ คือ Steam reforming, Water-gas shift, และ Methanation (Tang และ Kitagawa, 2005) ดังแสดงในสมการต่อไปนี้



และมีสมการการเกิดปฏิกิริยาย่อยที่เกิดขึ้นควบคู่กับปฏิกิริยาหลักดังนี้



เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 375°ซ เป็น 650°ซ จำนวนโมลของก๊าซ H₂ ในก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา Steam reforming, Primary water gas, Secondary water gas, CO₂ reforming, และ Tar&Char gasification ดังสมการที่ (4.1), (4.4), (4.5), (4.6), และ (4.8) ตามลำดับ เนื่องจากปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน สังเกตจากค่าความร้อนของการเผาไหม้ (ΔH) เป็นบวก ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้า (ไปทางขวา) ปริมาณก๊าซ H₂ จึงเพิ่มขึ้น ยกเว้นปฏิกิริยาที่ 4.3 เป็นปฏิกิริยาที่คายความร้อน ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นปฏิกิริยาจึงเกิดย้อนกลับ (ไปทางซ้าย) ทำให้ H เพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่ก๊าซ H₂ ที่เกิดขึ้นจะถูกใช้ไปในปฏิกิริยา Water gas shift ดังสมการที่ (4.2) เพราะมีค่าความร้อนของการเผาไหม้เป็นลบ เป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ปริมาณก๊าซ H₂ จะลดลง แต่เนื่องจากค่าความร้อนของการเผาไหม้มีค่าน้อยกว่าปฏิกิริยาอื่นๆ เป็นผลให้ปริมาณก๊าซ H₂ โดยรวมที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น

จำนวนโมลของก๊าซ CO มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา Steam reforming, Primary water gas, CO₂ reforming และปฏิกิริยา Boudouard ดังสมการที่ (4.1), (4.4), (4.6), และ (4.7) ตามลำดับ เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นปริมาณก๊าซ CO จึงเพิ่มขึ้น แต่จะถูกใช้ไปในปฏิกิริยาที่ (4.2) ในช่วงอุณหภูมิต่ำๆ ไปเป็นก๊าซ H₂ และ CO₂ ทำให้ก๊าซ CO มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและมีปริมาณที่ไม่สูงมาก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจนถึง 650°ซ จำนวนโมลของก๊าซ CO จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยาที่ (4.1), (4.4), (4.6) และ (4.7) จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงเพราะว่าเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ในขณะที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่ (4.2) จะลดลงเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นก๊าซ CO₂ จะเกิดเพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาที่ (4.5) และ (4.8) แต่จะถูกใช้ไปในปฏิกิริยาที่ (4.2), (4.6) และ (4.7) จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจำนวนโมลของก๊าซ

CO_2 ที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นแต่มีค่าที่ไม่สูงมาก เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยาที่ (4.5) และ (4.8) เกิดได้ดีเพราะมีปริมาณของ C ในตัวอย่างตัวเองที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาและ C ที่อยู่ในรูปของน้ำมันดินและซาร์ในปริมาณมากควบคู่ไปกับสภาวะที่มีน้ำในปริมาณสูงเช่นกัน จึงส่งผลให้เกิดก๊าซ CO_2 มาก แต่ว่าจะถูกใช้ไปในปฏิกิริยาที่ (4.2), (4.6) และ (4.7) คู่กันไปด้วย ทำให้จำนวนโมลที่ได้มีค่าไม่สูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับก๊าซอื่นๆ และจากผลการทดลองที่ได้จะพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิปริมาณของซาร์และน้ำมันดินลดลง ส่วนค่าเปอร์เซ็นต์ C ที่อยู่ในรูปก๊าซและค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในตัวอย่างดำเป็นก๊าซโดยรวมมีค่าเพิ่มขึ้น

ก๊าซในกลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นและพบในปริมาณสูงจะประกอบด้วย CH_4 , C_2 , และ C_4 เป็นองค์ประกอบหลัก จากการทดลองสามารถอธิบายได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สารอินทรีย์ที่ประกอบอยู่ในตัวอย่างดำซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ที่มีองค์ประกอบด้านโมเลกุลสูงและมีความซับซ้อนมากเกิดการสลายตัวกลายเป็นก๊าซ ซาร์และน้ำมันดินควบคู่กันไปในขณะเดียวกันความซับซ้อนขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จะลดลงตามไปด้วย ส่งผลให้เกิดก๊าซที่มีมวลโมเลกุลต่ำมากขึ้นเห็นได้จากการที่จำนวนโมลของ C_4 ลดลง แต่จำนวนโมลของก๊าซในกลุ่ม C_2 , H_2 , CO , CH_4 , และ CO_2 เพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม โดยที่ก๊าซในกลุ่ม C_2 ที่พบมากคือ C_2H_6 และ C_2H_4 และก๊าซในกลุ่ม C_4 ที่พบมากคือ C_4H_{10}

สรุปผลในส่วนของอุณหภูมิและความเข้มข้นที่เหมาะสมในการแก๊สซิฟิเคชันตัวอย่างดำที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ โดยใช้เวลาการเกิดปฏิกิริยา 60 วินาที ที่อุณหภูมิ 650°C จะมีก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซเชื้อเพลิง (H_2 , CO , CH_4 , และ C_2) เกิดขึ้นสูงสุด เมื่อพิจารณาที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูป C และ H ในตัวอย่างดำเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ รวมถึงค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในตัวอย่างดำเป็นก๊าซโดยรวม จะมีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิ $375\text{--}650^\circ\text{C}$ และมีค่าสูงสุดที่ 650°C โดยมีค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในตัวอย่างดำเป็นก๊าซโดยรวม สูงสุดเท่ากับ 66.3 และ 58.1 เปอร์เซ็นต์ ที่ความเข้มข้น 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ตามลำดับ สำหรับการศึกษาค่าความเข้มข้นของตัวอย่างดำที่ใช้ในการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน C และ H ในตัวอย่างดำเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์และค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในตัวอย่างดำเป็นก๊าซโดยรวม สูงกว่าความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ที่ทุกๆ อุณหภูมิ แต่ถ้าพิจารณาที่ปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นพบว่าที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีปริมาณก๊าซเกิดขึ้นต่ำกว่าที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง สังเกตได้ชัดเจนตั้งแต่ 500°C เป็นต้นไป

ผลการทดลองในด้านความเข้มข้นที่ได้จากงานวิจัยนี้ที่ 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ต่างมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน การที่การสลายตัวเป็นก๊าซของตัวอย่างดำความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีค่าสูงเนื่องจากอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทดลองเพียงพอต่อการ

สลายตัวของ C ในน้ำยางดำ ชาร์ และในน้ำมันดินไปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ทำให้เหลือ C ในรูปชาร์ และน้ำมันดินน้อย ส่งผลให้มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวมสูง แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นทำให้มีปริมาณ C ในน้ำยางดำที่สามารถเกิดการสลายตัวเป็นก๊าซต่างๆ ได้มากขึ้นทำให้ที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยาเดียวกันที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง จะมีจำนวนโมลของก๊าซเกิดขึ้นสูงกว่าที่ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง แต่ด้วยข้อจำกัดด้านอุณหภูมิและเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่ยังไม่เพียงพอที่จะสลาย C ในน้ำยางดำ ชาร์และน้ำมันดิน ที่เพิ่มขึ้นได้ สมบูรณ์เท่ากับที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง จึงส่งผลให้มีค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม ต่ำกว่า ทำให้ค่าความร้อนในน้ำยางดำเปลี่ยนรูปไปอยู่ในรูปค่าความร้อนของก๊าซชนิดต่างๆ (LHV gas/LHV BL) ลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น (หัวข้อ 4.2.4) ผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัยนี้จึงยังไม่ชัดเจนพอที่จะสรุปค่าความเข้มข้นที่เหมาะสมในการทดลองได้ และต้องอาศัยผลการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมจากหลายองค์ประกอบ รวมถึงการคำนวณในทางเศรษฐศาสตร์ของระบบการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำโดยรวมด้วย ซึ่งเป็นสิ่งที่ควรจะดำเนินงานต่อไปในอนาคต

การศึกษาผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นของวัตถุดิบในการเกิดปฏิกิริยาการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะใกล้และเหนือกว่าจุดวิกฤตของน้ำจากงานวิจัยอื่น Kersten และคณะ, (2006) ทำการแก๊สซิฟิเคชันกลูโคสที่ความดัน 300 บรรยากาศ 60 วินาที ในช่วงอุณหภูมิ 450 ถึง 800°C พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าผลผลิต (โมลก๊าซ/โมลกลูโคส) ของก๊าซ H₂, CO, CH₄, CO₂, และ C₂ จะมีค่าเพิ่มขึ้น แต่สำหรับก๊าซ CO และ C₂ จะมีค่าเริ่มคงที่ในช่วงอุณหภูมิ 650-700°C และจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 700°C ส่วนก๊าซในกลุ่ม C₃ มีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 600°C และจะมีค่าลดลงจนเหลือน้อยมากเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 700°C อย่างไรก็ตามค่าผลผลิตของ C₃ เมื่อเปรียบเทียบกับก๊าซตัวอื่นๆ แล้วพบว่ามีย่าน้อยมาก โดยค่าผลผลิตสูงสุดมีค่าประมาณ 0.1 ส่วน H₂, CO, CH₄, CO₂, และ C₂ มีค่า 6.0, 5.5, 1.3, 3.0, และ 0.4 ตามลำดับ ถ้าพิจารณาในด้านผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม เช่นการแก๊สซิฟิเคชันลิกนินที่ 600-750°C มีค่าเพิ่มจาก 33 เป็น 55 เปอร์เซ็นต์ (Van Swaaij, 2003) ส่วนความสัมพันธ์ในด้านความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นต่อค่าผลผลิตพบว่าเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นค่าผลผลิตของ H₂ และ CO₂ จะมีค่าลดลงแต่ค่าผลผลิตของ CO, CH₄, C₂, และ C₃ มีค่าเพิ่มขึ้น ในการเพิ่มความเข้มข้นจาก 1.8 เป็น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันแต่ที่ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง จะมีค่าต่ำกว่าคือ 70 และ 69 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.4

Potic และคณะ, (2004) ทำการแก๊สซิฟิเคชันกลูโคส 17 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง เวลา 60 วินาที ในช่วงอุณหภูมิ 450-800°C พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซ

โดยรวม มีค่าเพิ่มขึ้นในช่วง 450-700°ซ และเริ่มมีค่าคงที่ตั้งแต่อุณหภูมิมากกว่า 700°ซ เป็นต้นไป โดยมีค่าสูงสุดประมาณ 85 เปอร์เซ็นต์

เมื่อเปรียบเทียบผลของการแก๊สซิฟิเคชันแบบธรรมดาที่ความดันต่ำๆ หรือใกล้เคียงกับความดันบรรยากาศและมีน้ำร่วมกับการแก๊สซิฟิเคชันในปริมาณต่ำ (<20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง) พบว่าเปอร์เซ็นต์ C ที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซ CO, CO₂, และ C₂ ที่อุณหภูมิ 700°ซ มีค่าแตกต่างจากค่าที่ได้จากการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตในงานวิจัยนี้โดยค่าที่ได้จากการทดลองที่ 650°ซ 300 บรรยากาศ 60 วินาที มี C เปลี่ยนเป็น CO, CO₂, และ C₂ เท่ากับ 9.0, 7.0 และ 28.0 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ส่วนค่าที่ได้จากการแก๊สซิฟิเคชันแบบธรรมดามีค่าเท่ากับ 1.5, 8.0, และ 1.3 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ (Sricharoenchaikul และคณะ, 2003) ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 การแก๊สซิฟิเคชันแบบธรรมดาจากงานวิจัยอื่น

	[1]	[2]	[3]
สารตั้งต้น	black liquor	biomass	black liquor
กระบวนการ	gasification	gasification	gasification
อุณหภูมิ (°ซ)	700-1000	700-900	700-1050
บรรยากาศ	12% H ₂ O(v) in N ₂	steam/biomass=2.7	water/BL=1.9 water/BL=0.7
เวลาเกิดปฏิกิริยา (วินาที)	1	continuous	continuous
ก๊าซผลิตภัณฑ์	% of C input as products	% by vol.	% by vol.
H ₂	-	21.5-39.4	38.0-50.3* 36.5-34.4*
CO	1.5-7.0	42.9-33.4	17.8-40.1 24.4-53.2
CH ₄	-	9.1-6.1	- -
CO ₂	8.0-55.0	20.5-19.4	42.8-8.4 36.6-10.4
C ₂ -C ₄	1.3 (C ₂ H ₄ at 800°ซ)	5.3-1.2	1.4-0.5 2.5-0.7
ผลผลิตก๊าซ	-	1.4-2.5	- -
ก๊าซ+ชาร์+ทาร์	66.0-77.5	-	- -

[1] Sricharoenchaikul, Frederick และ Agrawal, 2002, [2] Pengmei และคณะ, 2003,
[3] Demirbas, 2003, *H₂+parafins

ตารางที่ 4.4 การแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำจากงานวิจัยอื่น

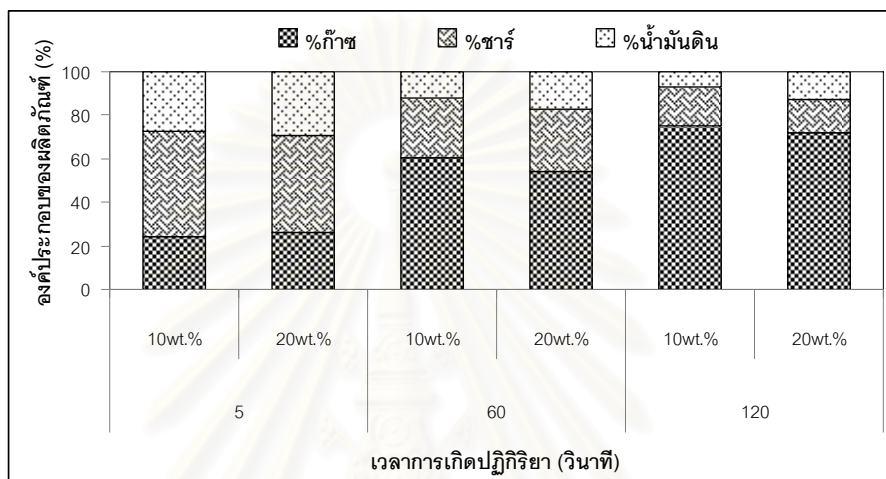
	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]
สารตั้งต้น	lignin	Guaiacol	glucose	glucose	lignin wood	wood	glucose
กระบวนการ	SCWG	SCWG	SCWG	SCWG	SCWG	SCWG	SCWG
ถังปฏิกรณ์	batch SS tube	batch quartz tube	Hastelloy tubular	batch quartz capillary	batch quartz capillary	batch quartz capillary	batch SS tube
อุณหภูมิ (°C)	400	500	600	600	600 750 600 750	600 750 695	600 650
ความดัน (บาร์)	371	-	280	300	300	300	250
ความเข้มข้น	0.1g/3g H ₂ O	5ul/30ul H ₂ O	10wt.%	1.8wt.%	10wt.%	10wt.%	9wt.% 16wt.% 1.8wt.% 7.2wt.%
เวลาเกิดปฏิกิริยา (วินาที)	240	300	1	60	60	60	210
ก๊าซผลิตภัณฑ์	yield (%C)	mol%	mol%	mol%	yield (g/g biomass)	% by vol.	mol%
H ₂	3.4	0.7	43.1	13.3	11.7	0.01 0.02 0.01 0.02	12.4 26.0 10.6 31.2 21.5
CO	7.4	35.0	9.7	53.0	60.5	0.09 0.03 0.12 0.02	20.6 2.4 20.4 21.8 18.3
CH ₄	69.5	56.0	11.6	6.0	12.9	0.08 0.24 0.07 0.15	21.5 27.6 30.1 4.0 15.8
CO ₂	19.0	9.0	28.2	20.0	8.9	0.14 0.49 0.35 0.61	38.9 42.6 33.9 41.7 35.5
C ₂ -C ₄	0.7	-	7.4	7.4	6.0	0.07 0.02 0.05 0.02	6.8 1.4 5.0 1.3 5.3
ค่าการเปลี่ยนรูป	-	76.0	67.3	70.0	69.0	33.0 55.0 47.0 59.0	48.0 60.0 41.0 61.0 89.6
Cโดยรวม							

[1] Osada และคณะ, 2004, [2] DiLeo, Neff และ Savage, 2007, [3] Lee, Kim และ Ihm, 2002, [4] Kersten และคณะ, 2006, [5] Vanswaaij, 2003,

[6] Mozaffarian และคณะ, 2004, [7] Hao และคณะ, 2003

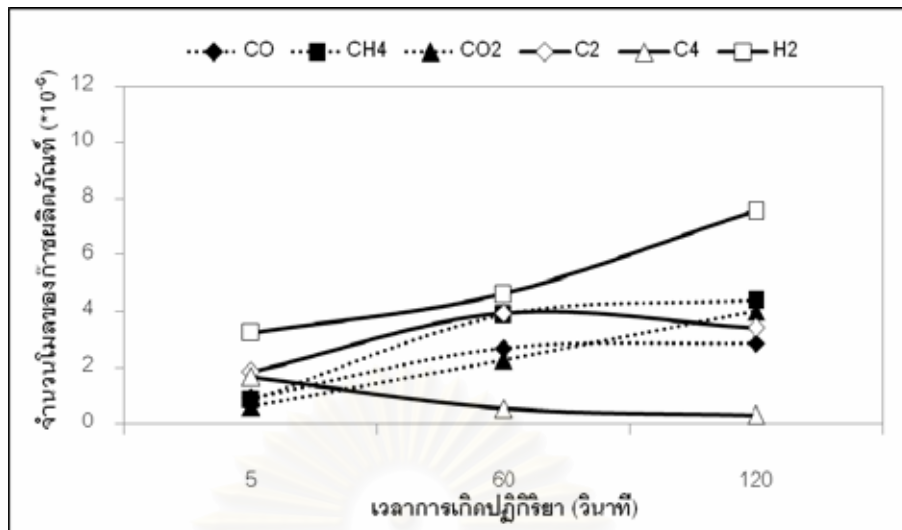
4.2.3 ผลของระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (Effect of reaction time)

การศึกษาผลของระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาโดยทำการทดลองเปลี่ยนระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา 3 ค่า คือ 5, 60, และ 120 วินาที โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 375, 500, และ 650°ซ และเปลี่ยนความเข้มข้น 2 ค่า คือ 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ได้ผลการทดลองและความสัมพันธ์ต่างๆ ดังนี้

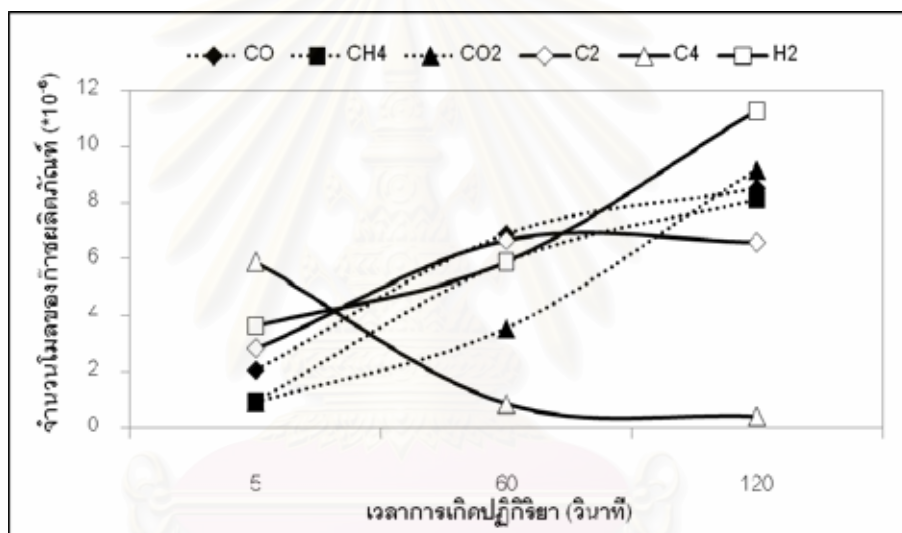


รูปที่ 4.10 ผลของระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ

องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ ที่ความเข้มข้นของน้ำยางดำ 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง พบว่าเมื่อระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จะเป็นก๊าซเพิ่มมากขึ้น ส่วนชาร์และน้ำมันดินมีปริมาณลดลงซึ่งเป็นแนวโน้มเดียวกันทั้งสองความเข้มข้น แต่ที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง จะมีปริมาณของก๊าซเกิดขึ้นสูงกว่าความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง เล็กน้อยที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยาเดียวกัน โดยที่ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง จะมีก๊าซเกิดขึ้นสูงสุดเท่ากับ 75.4 เปอร์เซ็นต์ ชาร์และน้ำมันดินลดลงเหลือ 17.3 และ 7.3 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ รูปที่ 4.10



(a)

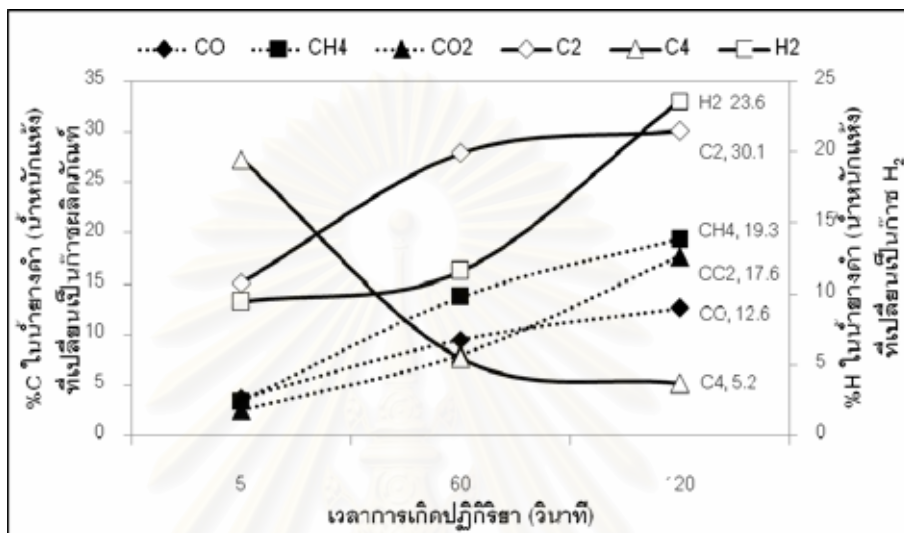


(b)

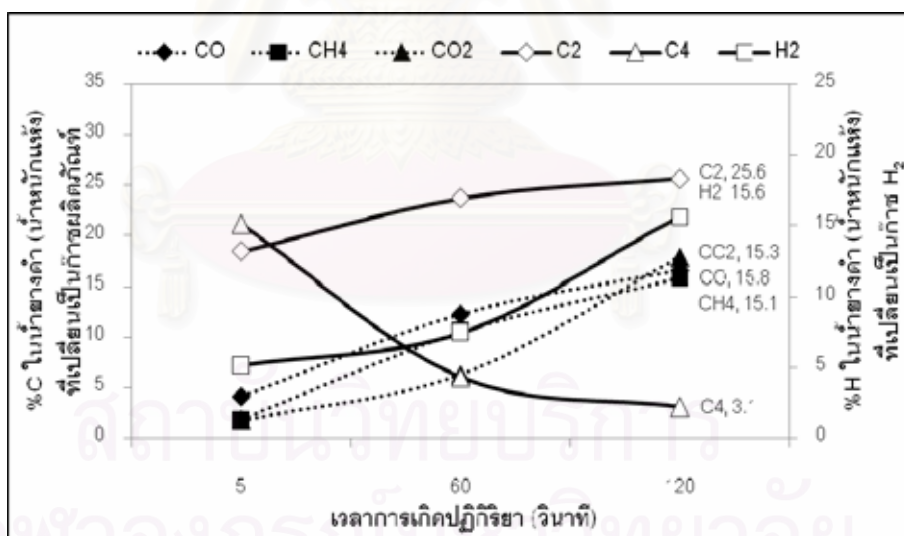
รูปที่ 4.11 ผลของเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่อจำนวนโมลของก๊าซผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ ความเข้มข้น (a) 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักรีด และ (b) 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักรีด

ในด้านจำนวนโมลของก๊าซ H₂, CO, CH₄, CO₂, และ C₂ ที่ทั้งสองค่าความเข้มข้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ส่วนจำนวนโมลของ C₄ ลดลงอย่างต่อเนื่องในช่วง 5-120 วินาที เมื่อเปรียบเทียบจำนวนโมลของก๊าซแต่ละชนิดที่ทั้งสองความเข้มข้นพบว่าที่เวลา 5 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักรีด มีจำนวนโมลของก๊าซ C₂ และ C₄ สูงกว่า 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักรีด ส่วนก๊าซอื่นมีค่าไม่แตกต่างกันมาก และเมื่อเวลาตั้งแต่ 60 วินาที เป็นต้นไป จำนวนโมลของ CO, CH₄, CO₂, และ C₂ จะมีค่าอยู่ในช่วงที่ใกล้เคียงกันทั้งสองความเข้มข้น ที่

เวลาการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นเดียวกัน และที่เวลา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์ น้ำหนักแห้ง จะมีจำนวนโมลของก๊าซทุกชนิดสูงกว่าที่ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง คือมี H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2 , และ C_4 สูงกว่าที่ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง 3.7×10^{-6} , 5.6×10^{-6} , 3.7×10^{-6} , 5.2×10^{-6} , 3.2×10^{-6} , และ 0.1×10^{-6} โมล ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.11



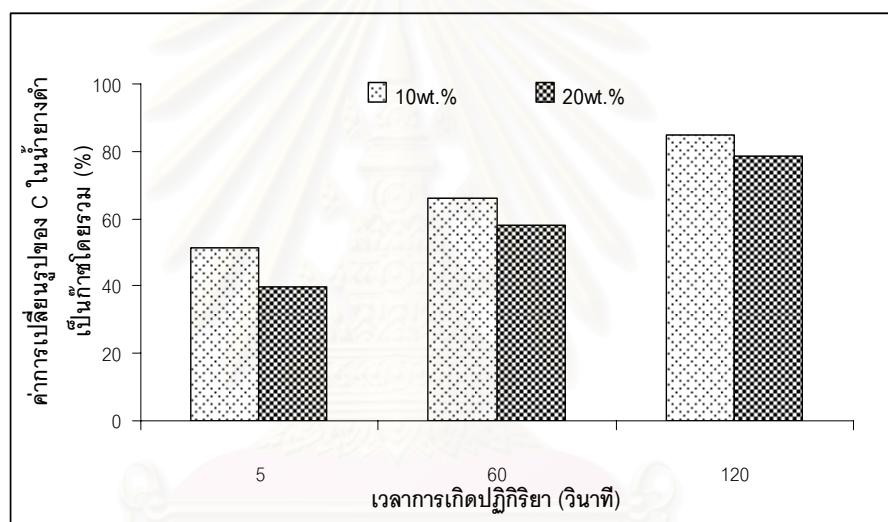
(a)



(b)

รูปที่ 4.12 ผลของเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยาดำที่เปลี่ยนรูปเป็น ก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ $650^{\circ}C$ ความดัน 300 บรรยากาศ ความเข้มข้น (a) 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง, (b) 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

เปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ได้มากขึ้น เมื่อระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (ยกเว้น C_4) ทั้งสองค่าความเข้มข้น โดยมีค่าสูงสุดที่เวลา 120 วินาที แต่เมื่อเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ทุกตัว พบว่าที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีค่าต่ำกว่าที่ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง แต่ยังคงมี C เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ CO สูงกว่าที่ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ดังรูปที่ 4.12 ส่งผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม ของการแก๊สซิฟิเคชันที่ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีค่าสูงกว่าที่ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที และที่ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีค่าเท่ากับ 84.8 เปอร์เซ็นต์ ส่วนที่ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีค่าต่ำกว่าประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์ คือมีค่าเท่ากับ 78.7 เปอร์เซ็นต์ ดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 ผลของเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม ที่อุณหภูมิ 650°C ความดัน 300 บรรยากาศ

การศึกษาผลของระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่ได้สามารถอธิบายได้โดย เมื่อระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 5 เป็น 120 วินาที จำนวนโมลของก๊าซ H_2 , CO, CH_4 , CO_2 , และ C_2 ในก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาในสมการที่ 4.1-4.8 ขึ้น โดยมีทั้งปฏิกิริยาคูดและปฏิกิริยาคายความร้อน และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังนั้นเมื่อระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นในสภาวะที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาคงที่ (650°C) จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้า (ไปทางขวา) เช่นเดียวกับการเพิ่มอุณหภูมิ ในขณะที่เดียวกันปฏิกิริยาที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำ หรือต้องใช้เวลาในการสลายตัวสูงมีโอกาสเกิดได้มากขึ้น ทำให้ปริมาณก๊าซ H_2 , CO, CH_4 , CO_2 , และ C_2 เพิ่มขึ้น และ C_4 เกิดการสลายตัวเป็น

ก๊าซที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง จึงมีค่าลดลง และเมื่อทำการเปรียบเทียบจำนวนโมลของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง พบว่ามีค่าต่ำกว่าที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง สาเหตุนี้มาจากการที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้นทำให้มีปริมาณของ C และ H ในน้ำยางดำเพิ่มมากขึ้นและด้วยปัจจัยด้านสภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิและระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่สูง (650°C, 120 วินาที) ทำให้ C และ H เกิดปฏิกิริยากับน้ำที่มีอยู่ปริมาณมากในสภาวะดังกล่าวได้มากขึ้น จึงส่งผลให้เกิดก๊าซ H_2 , CO, CH_4 , CO_2 , และ C_2 เพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย

เมื่อเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ระหว่างความเข้มข้น 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีค่าแตกต่างกันโดยที่ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีค่าที่ต่ำกว่าทั้งที่มีจำนวนโมลของก๊าซสูงกว่า เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น C และ H ในน้ำยางดำเปลี่ยนรูปไปเป็นซาร์และน้ำมันดินเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ด้วยข้อจำกัดด้านอุณหภูมิและระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่ยังไม่สูงพอ ทำให้ C และ H ในส่วนนี้จึงยังไม่ได้เกิดการสลายตัวเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ ส่งผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม มีค่าต่ำกว่าที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

สรุปผลการศึกษาระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมโดยพิจารณาจากจำนวนโมลของก๊าซเชื้อเพลิงที่เกิดขึ้น (H_2 , CO, CH_4 และ C_2) ค่าเปอร์เซ็นต์ของ C และ H ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ รวมถึงค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม พบว่าที่ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที จะมีค่าดังกล่าวสูงกว่าที่เวลาอื่นๆ จึงเป็นระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำที่สภาวะเหนือวิกฤตในการทดลองนี้

การศึกษามวลของระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาในการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะใกล้และเหนือกว่าจุดวิกฤตของน้ำจากงานวิจัยอื่น Hao และคณะ, (2003) ทำการแก๊สซิฟิเคชัน 0.4 โมลาร์ (Molar) กลูโคสในสภาวะเหนือวิกฤตของน้ำที่อุณหภูมิ 650°C ความดัน 250 บาร์ เพื่อศึกษาผลของระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 100 และ 220 วินาที ต่อดังประกอบของก๊าซผลิตภัณฑ์และค่าการเปลี่ยนรูป C โดยรวม พบว่าเมื่อระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นก๊าซ H_2 , CH_4 , และ CO_2 มีปริมาณเพิ่มขึ้น ส่วน CO มีค่าลดลง ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 77.5 เป็น 89.7 เปอร์เซ็นต์

Kersten และคณะ, (2006) พบว่าการการแก๊สซิฟิเคชัน 1.8 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง กลูโคสในสภาวะเหนือวิกฤตของน้ำที่อุณหภูมิ 600°C ความดัน 300 บาร์ ตั้งแต่ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา 5-90 วินาที ค่าผลผลิตของก๊าซ H_2 , CO, CH_4 , และ CO_2 และค่าเปอร์เซ็นต์การ

เปลี่ยนรูปของ C ในกลูโคสเป็นก๊าซโดยรวม มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นแต่จะมีค่าคงที่เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 60 วินาที ที่ทั้งสองค่าความเข้มข้น โดยมีค่าสูงสุด 70 เปอร์เซ็นต์ แสดงในตารางที่ 4.5

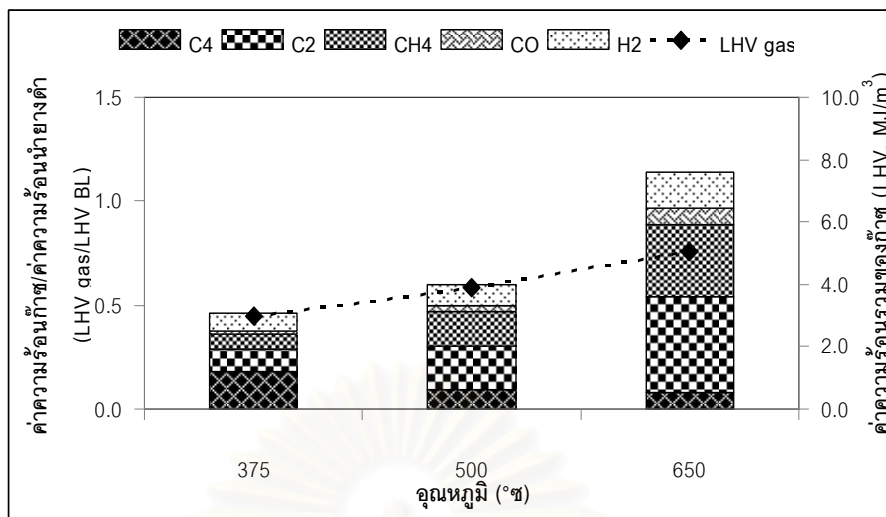
ตารางที่ 4.5 ผลของเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่อการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตจากงานวิจัยอื่น

	[1]		[2]		[3]	
สารตั้งต้น	glucose		glucose		Guaiacol	
กระบวนการ	SCWG		SCWG		SCWG	
อุณหภูมิ (°C)	650		600		500	
ความดัน (บาร์)	250		300		-	
บรรยากาศ	0.4 M		20 wt. %		5ul/30ul H ₂ O	
เวลาเกิดปฏิกิริยา (วินาที)	100	220	5	90	300	900
ก๊าซผลิตภัณฑ์	%composition		yield(mole gas/mole glucose)		mol%	
H ₂	16.8	19.3	0.1	0.3	0.7	1.4
CO	39.1	29.9	1.3	2.5	35.0	43.0
CH ₄	14.2	16.1	0.2	0.4	56.0	39.0
CO ₂	25.5	29.7	0.7	1.0	9.0	17.0
C ₂ -C ₄	4.3	5.0	not report		-	-
ค่าการเปลี่ยนรูป Cโดยรวม	77.5	89.7	25.0	65.0	-	-

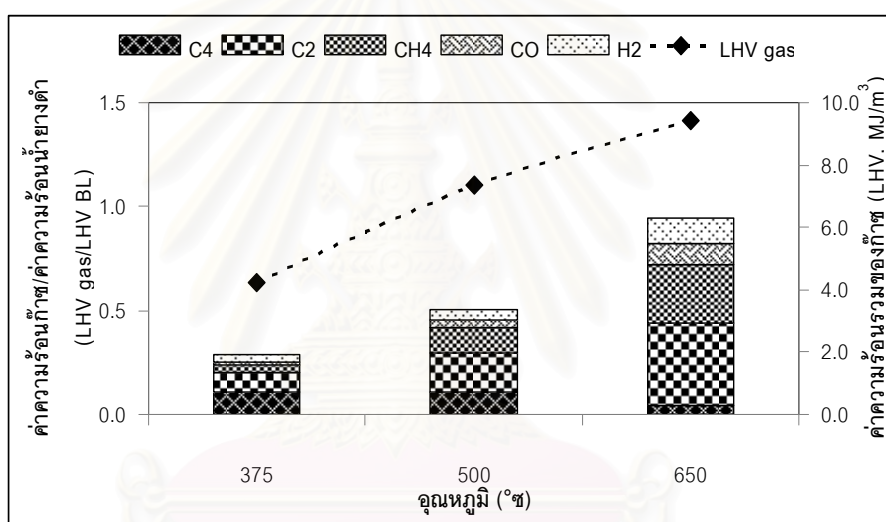
[1] Hao และคณะ, 2003, [2] Kersten และคณะ, 2006, [3] DiLeo และคณะ, 2007

4.2.4 ประสิทธิภาพด้านพลังงาน (Energy efficiency)

การแก๊สซิฟิเคชันน้ำยาดำที่สภาวะเหนือวิกฤตผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ คือผลิตภัณฑ์ก๊าซเชื้อเพลิงซึ่งประกอบด้วย H₂, CO, CH₄, C₂, และ C₄ ซึ่งจะมีปริมาณแตกต่างกันไปในแต่ละสภาวะการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ค่าความร้อนที่ได้มีค่าแตกต่างกันด้วย โดยปัจจัยหลักที่ทำให้ได้ค่าความร้อนที่ต่างกันคืออุณหภูมิและความเข้มข้น (Kersten และคณะ, 2006) รูปที่ 4.14 แสดงให้เห็นผลของอุณหภูมิและความเข้มข้นที่มีต่อค่าความร้อนของก๊าซที่เกิดขึ้นและพลังงานความร้อนในน้ำยาดำที่เปลี่ยนรูปเป็นค่าความร้อนของก๊าซชนิดต่างๆ



(a)



(b)

รูปที่ 4.14 ผลของอุณหภูมิต่อค่าความร้อนของก๊าซที่เกิดขึ้นและค่าความร้อนในน้ำยาดำที่เปลี่ยนรูปเป็นค่าความร้อนของก๊าซชนิดต่างๆ ที่ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 120 วินาที (a) 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง และ (b) 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

จากการวิเคราะห์ค่าความร้อนของก๊าซที่เกิดขึ้นพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง 375-650 °C ค่าความร้อนรวมของก๊าซผลิตภัณฑ์มีค่าเพิ่มขึ้นและเมื่อพิจารณาถึงค่าความร้อนที่มีอยู่ในน้ำยาดำที่สามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นค่าความร้อนของก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ในสภาวะที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาสูง (เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยาดำเป็นก๊าซโดยรวม) ค่าความร้อนในน้ำยาดำจะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นพลังงานในก๊าซ

ผลิตภัณฑ์มากกว่าที่อุณหภูมิต่ำโดยจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของก๊าซ C_2 , CH_4 , H_2 , C_4 , และ CO ตามลำดับ

เมื่อความเข้มข้นของน้ำยางดำเพิ่มขึ้นเป็น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ค่าความร้อนรวมของ ก๊าซที่ได้มีค่าสูงขึ้น ที่ $375^{\circ}C$ มีค่า 4.2 เมกกะจูล/ลูกบาศก์เมตร, ที่ $500^{\circ}C$ มีค่า 7.4 เมกกะจูล/ ลูกบาศก์เมตร, และที่ $650^{\circ}C$ มีค่า 9.4 เมกกะจูล/ลูกบาศก์เมตร ค่าความร้อนที่ได้ที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีค่าต่ำกว่าคือ 3.0, 4.0, และ 5.1 เมกกะจูล/ลูกบาศก์เมตร ที่อุณหภูมิ 375, 500, และ $650^{\circ}C$ ตามลำดับ แต่ค่าอัตราส่วนค่าความร้อนในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปไปอยู่ใน ก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ (LHV gas/LHV Black liquor (dry basis)) พบว่ามีค่าต่ำกว่าที่ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง โดยมีอัตราส่วนรวมของก๊าซทุกตัวสูงสุดเท่ากับ 1.2 ที่ $650^{\circ}C$ ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

ความสัมพันธ์ของค่าความร้อนรวมของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่มีค่าแปรผันตามปริมาณของก๊าซ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง เกิดก๊าซผลิตภัณฑ์สูงโดยเฉพาะก๊าซ ในกลุ่ม C_2 และ CH_4 ทำให้ค่าความร้อนที่ได้มีค่าสูงตามไปด้วยเนื่องจากมีค่าความร้อนมาตรฐาน สูง แต่อุณหภูมิและเวลาการเกิดปฏิกิริยาในการทดลองนี้ยังไม่เพียงพอสำหรับใช้สลาย C ที่เพิ่มขึ้น ได้สมบูรณ์เท่ากับที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ทำให้ที่ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์ น้ำหนักแห้ง มีค่าความร้อนในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นค่าความร้อนของก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ต่ำกว่าที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

Kersten และคณะ, (2006) พบว่าในการแก๊สซิฟิเคชันกลูโคสความเข้มข้น 1, 10, และ 17 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำอุณหภูมิในช่วง $450-650^{\circ}C$ ทำให้ค่าความร้อน รวมของก๊าซผลิตภัณฑ์และค่าความร้อนของกลูโคสที่เปลี่ยนรูปไปเป็นค่าความร้อนของก๊าซชนิด ต่างๆ มีค่าเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุดที่ $650^{\circ}C$ มีค่าเท่ากับ 17.5, 18.0, และ 19.0 เมกกะจูล/ลูกบาศก์ เมตร ที่ความเข้มข้น 1, 10, และ 17 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ตามลำดับ แต่เมื่ออุณหภูมิอยู่ในช่วง $650-800^{\circ}C$ จะมีค่าลดลง ความแตกต่างในด้านความเข้มข้นพบว่าที่ $800^{\circ}C$ ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ค่าความร้อนที่ได้มาจาก H_2 และ CH_4 เป็นส่วนใหญ่ และเมื่อความเข้มข้น เพิ่มขึ้นสัดส่วนของ CO , C_2 และ C_3 จะมีค่าเพิ่มขึ้น แต่ค่าความร้อนรวมที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน

เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Kersten และคณะ, (2006) สามารถสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ ในช่วง $650-700^{\circ}C$ องค์ประกอบของก๊าซผลิตภัณฑ์จะประกอบด้วย CO , C_2 , C_3 และ CH_4 เป็น ส่วนใหญ่และเป็นก๊าซที่มีค่าความร้อนสูงกว่า H_2 ทำให้ค่าความร้อนรวมและค่าความร้อนของ กลูโคสที่เปลี่ยนรูปไปเป็นค่าความร้อนของก๊าซชนิดต่างๆ มีค่าสูงกว่าช่วงอุณหภูมิต่ำ เพราะที่ $800^{\circ}C$ ความซับซ้อนของผลิตภัณฑ์ก๊าซลดลงทำให้เหลือ H_2 และ CH_4 ในสัดส่วนที่สูงกว่าก๊าซตัว อื่นค่าความร้อนที่ได้จึงมีค่าไม่สูงมาก

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้จากการทดลองโดยรวม ภายใต้ขอบเขตของการทดลองนี้ พบว่าน้ำยาดำมีศักยภาพเพียงพอที่จะนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ เนื่องจากมีน้ำเป็นองค์ประกอบสูงถึง 81.4 เปอร์เซ็นต์ และประกอบด้วยสารที่สามารถเกิดการสลายตัวเป็นก๊าซได้ 92.8 เปอร์เซ็นต์ และจากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทดลองพบว่า ที่อุณหภูมิ 650°C ความดัน 300 บาร์ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที เกิดการเปลี่ยนรูป C ในน้ำยาดำเป็นก๊าซโดยรวม สูงสุด 84.8 เปอร์เซ็นต์ มีค่าความร้อนรวมของก๊าซผลิตภัณฑ์สูงสุด 9.4 เมกกะจูล/ลูกบาศก์เมตร ที่ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง แต่มีอัตราส่วนค่าความร้อนในน้ำยาดำเปลี่ยนรูปเป็นค่าความร้อนของก๊าซชนิดต่างๆ สูงสุดเท่ากับ 1.2 ที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ทำให้ในส่วนของความเข้มข้นของน้ำยาดำ ต้องพิจารณาถึงความเหมาะสมทางเศรษฐศาสตร์ในการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำเพิ่มเติม ซึ่งควรจะได้มีการวิจัยต่อไป



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การวิจัยนี้ศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตภายในหลอดแก้วควอทซ์คาพิลลารี โดยใช้น้ำยางดำจากกระบวนการย่อยเยื่อแบบกราฟที่ซึ่งใช้ NaOH และ Na_2S ในการย่อยเยื่อไม่เป็นวัตถุประสงค์ในการวิจัย โดยได้ทำการศึกษาสภาวะต่างๆ ในการเกิดปฏิกิริยาได้แก่ ความดัน 220-400 บรรยากาศ อุณหภูมิ 375-650°C ความเข้มข้น 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา 5-120 วินาที เพื่อพิจารณาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา โดยคำนึงถึงสภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่ได้ก๊าซผลิตภัณฑ์สูงสุด เปอร์เซ็นต์ C และ H ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซชนิดต่างๆ และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม รวมถึงค่าความร้อนที่เกิดขึ้นสูงสุด เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา จากการทดลองได้ผลสรุปดังนี้

5.1.1 จากผลการศึกษาพบว่ามีความเป็นไปได้ในการนำน้ำยางดำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการแก๊สซิฟิเคชันภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต โดยองค์ประกอบของ C และ H ในวัตถุดิบสามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นก๊าซเชื้อเพลิงได้อย่างดี โดยผลจากการหาสภาวะที่เหมาะสม พบว่าเกิดก๊าซเชื้อเพลิง H_2 , CO, CH_4 , และ C_2 เป็นผลิตภัณฑ์หลัก มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของคาร์บอนในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม สูงกว่า 60 เปอร์เซ็นต์

5.1.2 การศึกษาที่ความดัน 220, 300, และ 400 บรรยากาศ พบว่าที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยาเดียวกันเมื่อความดันเปลี่ยนแปลงจะไม่มีผลอย่างชัดเจนต่อปริมาณและชนิดของผลิตภัณฑ์ ในทางปฏิบัติจริงของกระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน จะอุ่นวัตถุดิบให้มีสภาวะที่ใกล้เคียงกับสภาวะการเกิดปฏิกิริยาจริง ซึ่งจะทำในสภาวะที่วัตถุดิบมีความดันสูงเพื่อหลีกเลี่ยงการสูญเสียพลังงานความร้อนไปกับการระเหยของน้ำ ($\Delta H_{\text{evap}} = 0$ ที่ P_c) และเพื่อความสะดวกในการอ้างอิงและเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น งานวิจัยนี้จะเลือกความดัน 300 บรรยากาศ เป็นความดันที่เหมาะสม

5.1.3 จากการศึกษาที่อุณหภูมิ 375, 500, และ 650°ซ เวลาเกิดปฏิกิริยา 5, 60, และ 120 วินาที (300 บรรยากาศ, 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง) พบว่าที่อุณหภูมิ 650°ซ เวลา 120 วินาทีทำให้องค์ประกอบของก๊าซผลิตภัณฑ์มีค่าสูงสุด คือ 75.4 เปอร์เซ็นต์ ค่าเปอร์เซ็นต์ C ในน้ำยางดำเปลี่ยนรูปเป็นก๊าซ C_2 , CH_4 , CO , CO_2 , และ C_4 สูงสุด 30.1, 19.3, 17.6, และ 12.6 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ H ในน้ำยางดำเปลี่ยนเป็นก๊าซ H_2 สูงสุด 23.6 เปอร์เซ็นต์ และมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม สูงสุด 84.8 เปอร์เซ็นต์

5.1.4 การศึกษาผลของความเข้มข้นของน้ำยางดำ 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง และประสิทธิภาพด้านพลังงานที่เกิดขึ้น (650°ซ, 300 บรรยากาศ, 120 วินาที) พบว่าที่ 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูป C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม และค่าอัตราส่วนค่าความร้อนในน้ำยางดำเปลี่ยนรูปเป็นค่าความร้อนของก๊าซชนิดต่างๆ สูงกว่าที่ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง คือ 84.8 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าอัตราส่วนสูงสุดเท่ากับ 1.2 แต่ที่ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง มีค่าความร้อนรวมของก๊าซผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นสูงสุด เท่ากับ 9.4 เมกกะจูล/ลูกบาศก์เมตร ทำให้ข้อมูลที่ได้ยังไม่ชัดเจนพอในการพิจารณาว่าความเข้มข้นที่เหมาะสมในการทดลองต้องอาศัยผลการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมจากหลายๆ องค์ประกอบ โดยเฉพาะในด้านความเหมาะสมทางเศรษฐศาสตร์ในการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำเพิ่มเติม

โดยทั่วไป ภายใต้ขอบเขตของการทดลองนี้ พบว่ามีความเป็นไปได้ในการนำน้ำยางดำของเสียจากโรงงานกระดาษมาใช้เป็นวัตถุดิบในการแก๊สซิฟิเคชันภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต โดยสามารถเปลี่ยนรูปเป็นก๊าซเชื้อเพลิงที่ให้ค่าความร้อนโดยรวม (LHV gas) สูงถึง 9.4 เมกกะจูล/ลูกบาศก์เมตร ที่สภาวะการทดลอง อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ทำให้เกิดการเปลี่ยนรูป C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวมสูงสุด 84.8 เปอร์เซ็นต์ มีอัตราส่วนค่าความร้อนในน้ำยางดำเปลี่ยนรูปเป็นค่าความร้อนของก๊าซชนิดต่างๆ สูงสุดเท่ากับ 1.2 ที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ถึงแม้ว่าการใช้ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง จะให้ค่าความร้อนรวมของก๊าซสูงสุด แต่ก็มีค่าอัตราส่วนค่าความร้อนในน้ำยางดำเปลี่ยนรูปเป็นค่าความร้อนของก๊าซชนิดต่างๆ ต่ำกว่าที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ข้อมูลที่ได้จึงยังไม่ชัดเจนพอสำหรับพิจารณาว่าความเข้มข้นที่เหมาะสม ต้องทดลองและพิจารณาด้านความเหมาะสมทางเศรษฐศาสตร์ในการแก๊สซิฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำเพิ่มเติม ซึ่งควรจะได้มีการวิจัยต่อไปในอนาคต

5.1 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

- 5.2.1 ควรศึกษาช่วงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่านี้เพิ่มเติม เนื่องจากในงานวิจัยนี้ ในช่วงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 375-650°C ค่าเปอร์เซ็นต์ C และ H ในน้ำยางดำที่เปลี่ยนไปเป็นก๊าซชนิดต่างๆ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวม รวมถึงอัตราส่วนค่าความร้อนในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปไปอยู่ในก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ยังคงมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ จึงควรศึกษาช่วงอุณหภูมิ 700-1000°C เพิ่มเติมเพื่อหาจุดที่ค่าดังกล่าวเริ่มมีค่าคงที่
- 5.2.2 ควรใช้ความเข้มข้นจริงของน้ำยางดำจากโรงงานและความเข้มข้นที่ให้อัตราส่วนค่าความร้อนในน้ำยางดำที่เปลี่ยนรูปไปอยู่ในก๊าซผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนรูปของ C ในน้ำยางดำเป็นก๊าซโดยรวมมีค่าสูงสุด เพื่อเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับงานวิจัยนี้ เช่นที่ความเข้มข้น ในช่วง 11-19 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง เนื่องจากผลของการศึกษาความเข้มข้น 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ในการทดลองนี้ยังไม่มีความสัมพันธ์ที่ชัดเจน
- 5.2.3 ควรศึกษาผลของเกลืออัลคาไลในน้ำยางดำ เช่น Na_2CO_3 และ NaOH ต่อประสิทธิภาพในการแก๊สซิฟเคชันภายใต้สภาวะเหนือวิกฤต
- 5.2.4 ควรศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในการเกิดปฏิกิริยา เช่น Ru/TiO_2 , K^+ หรือ Na^+
- 5.2.5 การทดลองนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้และสภาวะการเกิดปฏิกิริยาพื้นฐานในการแก๊สซิฟเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำ จึงควรมีการนำไปทดลองในระดับขนาดทดสอบ (pilot plant) เพื่อสามารถนำไปใช้ได้จริงในอุตสาหกรรมต่อไป

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

- กุลธิดา เจตียนานูวัตร. 2547. ออกซิเดชันของเมทานอลในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- จักรกริสน์ ทาหมอก. 2547. รายงานผลการปฏิบัติการ ณ บริษัท แอ็ดวான்ซ์ อะโกร จำกัด (มหาชน). ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา. 1-118.
- เบญจมาศ ปุຍฮ็อก. 2547. แกซีฟิเคชันของแบล็กลิเคอร์เร่งปฏิกิริยาด้วยเหล็กบนโดโลไมต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วิชา พิชัยณรงค์. 2545. การแยกกลินออกจากน้ำดำในกระบวนการทำเยื่อกระดาษจากยูคาลิปตัส. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต. สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สภาวะแวดล้อม สหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สภาวะแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาษาอังกฤษ

- Antal, M. J., Allen, S. G., Schulman, D., Xu, X., and Divilio, R. J. 2000. Biomass Gasification in Supercritical Water. Industrial and Engineering Chemistry Research. 39: 4040-4053.
- Calzavara, Y., Jousot-Dubien, C., Boissonnet, G., and Sarrade, S. 2005. Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production. Energy Conversion and Management. 46: 615-631.
- Demirbas, A. 2002. Pyrolysis and steam gasification processes of black liquor. Energy Conversion and Management. 43: 877-884.
- DiLeo, G. J., Neff, M. E., and Savage, P. E. 2007. Gasification of Guaiacol and Phenol in Supercritical Water. Energy & Fuels. 21: 2340-2345.
- Elliott, D. C., and Sealock, J. L. J. 1985. Low Temperature Gasification of Biomass Under Pressure. Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. In: Overend, R. P., Milne, T. A., and Mudge, L. K. Elsevier Applied Science Publishers: 937-950.
- Gas Composition Table. 2002. Gas Composition Table[online]. Available from: <http://www.nao.com/gascompositiontable.htm>[2007, June 3]
- Hao, X., Guo, L., Zhang, X., and Guan, Y. 2005. Hydrogen production from catalytic gasification of cellulose in supercritical water. Chemical Engineering Journal. 110: 57-65.
- Herguido, J., Corella, J., and Gonzalez-Saiz, J. 1992. Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidised Bed at a Small Pilot Scale. Effect of the Type of Feedstock. Industrial and Engineering Chemistry Research. 31: 1274.
- Holgate, H. R., Meyer, J. C., and Tester, W. J. 1995. Glucose Hydrolysis and Oxidation in Supercritical Water. AIChE Journal. 41: 637-648.
- Kasuya, F. 2005. NEW SOLVENT: SUPERCRITICAL FLUID[online]. Machinery & Engineering Company: Kobe Steel, Ltd.. Available from: <http://www.kobelco.co.jp/eng/p14/sfe01.htm>[2005, December 03]
- Kersten, S. R. A., Potic, B., Prins, W., and Van Swaaij, W. P. M. 2006. Gasification of Model Compounds and Wood in Hot Compressed Water. Industrial and

Engineering Chemistry Research. 45: 4169-4177.

- Knoef, H.A.M. Ir. 2004. Biomass gasification[online]. BTG Biomass technology group BV 2002-2003. Available from: http://www.kobelco.co.jp/p108/p14_sfe01.htm#gaiyou[2005, November 17]
- Knowpulp. 2005. Birch black liquor composition[online]. Available from: http://www.knowpulp.com/english/demo/english/pulping/cooking/1_process/1_principle/mustalip_koost.html[2005, October 05]
- Kritzer, P., and Dinjus, E. 2001. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) Existing problem, possible solutions and new reactor concepts. Chemical Engineering Journal. 83: 207-214.
- Kruse, A., and Dinjus, E. 2007. Hot compressed water as reaction medium and reactant Properties and synthesis reactions. The journal of Supercritical Fluids. 39: 362-380.
- Kruse, A., Henningsen, T., Sinag, A., and Pfeiffer, J. 2003. Biomass Gasification in Supercritical Water: Influence of the Dry Matter Content and the Formation of Phenols. Industrial and Engineering Chemistry Research. 42: 3711-3717.
- Kruse, A., Meier, D., Rimbrecht, P., and Schacht, E. 2000. Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence of Potassium Hydroxide. Industrial and Engineering Chemistry Research. 39: 4842.
- Lee, I., Kim, M. S., and Ihm, S. K. 2002. Gasification of Glucose in Supercritical Water. Industrial and Engineering Chemistry Research. 41: 1182.
- List of Woods. 2007. List of Woods From Wikipedia, the free encyclopedia[online]. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_woods[2007, January 8]
- Marklund, M. 2005. Black liquor recovery: how does it work?[online]. Available from: http://etcpitea.se/blg/document/PBLG_or_RB.pdf[2005, October 14]
- Matsumura, Y. 2002. Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan. Energy Conversion and Management. 43: 1301-1310.
- Matsumura, Y., Minowa, T., Potic, B., Kersten, S. R. A., Prins, W., van Swaaij, W. P. M., van de Beld, B., Elliott, D. C., Neuenschwander, G. G., Kruse, A., and Antal, M. J. 2005. Biomass gasification in near-and super-critical water: Status and

- prospects. Biomass and Bioenergy. 29: 269-292.
- Modell, M. 1985. Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water. Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. In: Overend, R. P., Milne, T. A., and Mudge, L. K. Elsevier Applied Science Publishers: 95-119.
- Mozaffarian, M., Deurwaarder, E.P. and Kersten, S.R.A. 2004. "GREEN GAS" (SNG) PRODUCTION BY SUPERCRITICAL GASIFICATION OF BIOMASS[online]. ECN-Biomass. Available from: <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2004/c04081.pdf> [2005, October 21]
- Nasholm, A. S., and Westermark, M. 1997. Energy studies of different cogeneration systems for black liquor gasification. Energy Conversion and Management. 38: 1655-1663.
- Osada, M., Sato, T., Watanabe, M., Adschiri, T., and Arai, K. 2004. Low-Temperature Catalytic Gasification of Lignin and Cellulose with a Ruthenium Catalyst in Supercritical water. Energy & Fuels. 18: 327-333.
- Pengmei, Lv., Chang, J., Xiong, Z., Huang, H., Wu, C., and Chen, Y. 2003. Biomass Air-Steam Gasification in a Fluidized Bed to Produce Hydrogen-Rich Gas. Energy & Fuels. 17: 677-682.
- Petchyen, C., Atong, D., At-ong, D., and Sricharoenchaikul, V. Investigation of Pyrolyzed Chars from Physic Nut Waste for the Preparation of Activated Carbon. Journal of Template.
- Potic, B., Kersten, S. R. A., Prins, W., and Van Swaaij, W. P. M. 2004. A High-Throughput Screening Technique for Conversion in Hot Compressed Water. Industrial and Engineering Chemistry Research. 43: 4580-4584.
- Sajjakulnukit, B., Yingyuad, R., Maneekhao, V., Pongnarintasut, V., Bhattacharya, S. C., and Abdul Salam, P. 2005. Assessment of sustainable energy potential of non-plantation biomass resources in Thailand. Biomass and Bioenergy. 29: 214-224.
- Sinag, A., Kruse, A., and Schwarzkopf, V. 2003. Key Compounds of the Hydro pyrolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K_2CO_3 . Industrial and Engineering Chemistry Research. 42: 3516-3521.
- Sricharoenchaikul, V., Frederick, Jr. Wm. J., and Agrawal, P. 2002. Black Liquor Gasification Characteristics. 1. Formation and Conversion Of Carbon-Containing

- Product Gases. Industrial and Engineering Chemistry Research. 41: 5640-5649.
- Sricharoenchaikul, V., Frederick, Jr. Wm. J., and Agrawal, P. 2003. Carbon distribution in char residue from gasification of kraft black liquor. Biomass and Bioenergy. 25: 209-220.
- Tang, H., and Kitagawa, K. 2005. Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization. Chemical Engineering Journal. 106: 261-267.
- Van Swaaij, W. P. M. 2003. Technical Feasibility of Biomass Gasification in Fluidised Bed with Supercritical Water. Enschede, University of Twente. 160.
- Watanabe, H., and Otaka, M. 2006. Numerical simulation of coal gasification in entrained flow coal gasifier. Fuel. 85: 1935-1943.
- Wheeler, C., Jhalani, A., Klein, E. J., Tummala, S., and Schmidt, L. D. 2004. The water-gas-shift reaction at short contact times. Journal of Catalysis. 223: 191-199.
- Williams, P. T., and Onwudili, J. 2006. Subcritical and Supercritical Water Gasification of Cellulose, Starch, Glucose, and Biomass Waste. Energy & Fuels. 20: 1259-1265.
- Xu, X., Matsumura, J., Stenberg, J., and Antal, M.A. 1996. Carbon-Catalysed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water. Industrial and Engineering Chemistry Research. 35: 2522-2530.
- Yoshida, T., and Matsumura, Y. 2001. Gasification of Cellulose, Xylan and Lignin Mixtures in Supercritical Water. Industrial and Engineering Chemistry Research. 40: 5469-5474.
- Yu, D., Aihara, M., and Antal, M. J. 1993. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water. Energy and Fuels. 7: 574-577.
- Yu, J., and Savaga, P. E. 1998. Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions. Industrial and Engineering Chemistry Research. 37: 2-10.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์และเตรียมตัวอย่างดำ

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) ด้วยเครื่อง Thermo gravimetric analyzer (TGA) (Wunderlich, 1990)

เครื่อง TGA มีหลักการทำงาน คือการอาศัยความสัมพันธ์ของน้ำหนักสารตัวอย่างที่หายไป เทียบกับเวลาที่อุณหภูมิที่กำหนด เพื่อนำมาคำนวณค่าต่างๆ โดยมีรายละเอียดดังนี้

ความชื้น

เพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึง 100°C ใช้เวลา 45 นาที (น้ำหนักคงที่)

สารระเหย

เพิ่มอุณหภูมิจนถึง 850°C และใช้เวลาการสลายตัว 10 นาที (85 นาที)

คาร์บอนคงตัว

ลดอุณหภูมิลงเหลือ 800°C โดยใช้ air zero ในการออกซิไดซ์คาร์บอนที่เหลืออยู่ ใช้เวลา 80 นาที (น้ำหนักคงที่)

เถ้า

คือน้ำหนักสารตัวอย่างที่เหลืออยู่

ตัวอย่างการคำนวณการวิเคราะห์แบบประมาณครั้งที่ 1 จากรูปที่ ก.1

1.1 การคำนวณปริมาณความชื้นจากโครมาโตแกรมในช่วงเวลา 0-45 นาที

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์ความชื้น} &= (\text{น้ำหนักที่หายไป/น้ำหนักทั้งหมดของสารตัวอย่าง}) \times 100 \\ &= [(29.6903 - 5.5818)/29.6903] \times 100 \\ &= 81.2 \text{ เปอร์เซ็นต์} \end{aligned}$$

1.2 การคำนวณปริมาณสารระเหยจากโครมาโตแกรมในช่วงเวลา 45-130 นาที

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์สารระเหย} &= (\text{น้ำหนักที่หายไป/น้ำหนักทั้งหมดของสารตัวอย่าง}) \times 100 \\ &= [(5.5818 - 2.4346)/29.6903] \times 100 \\ &= 10.6 \text{ เปอร์เซ็นต์} \end{aligned}$$

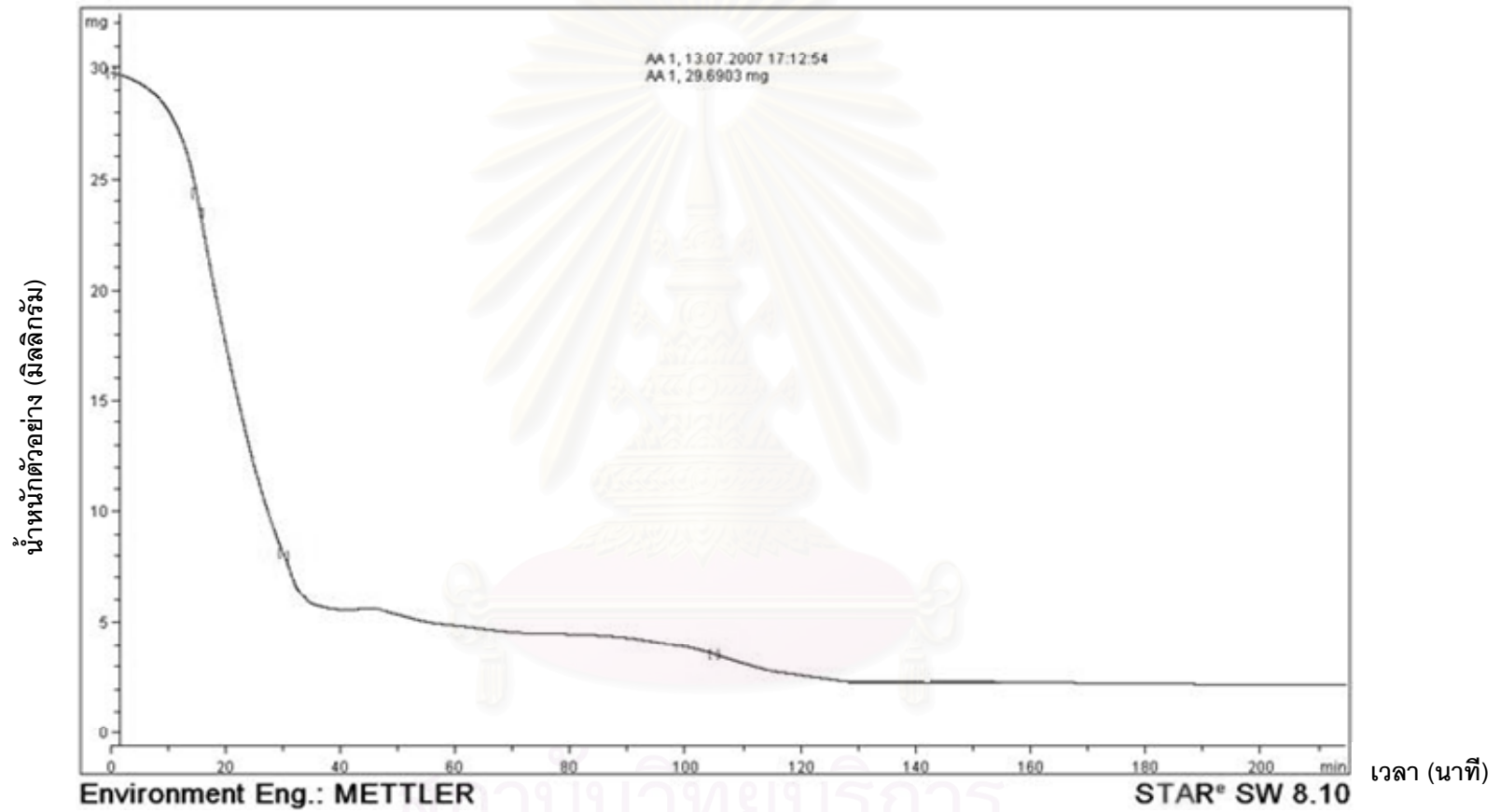
1.3 การคำนวณปริมาณคาร์บอนคงตัวจากโครมาโตแกรมในช่วงเวลา 130-210 นาที

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์คาร์บอนคงตัว} &= (\text{น้ำหนักที่หายไป/น้ำหนักทั้งหมดของสารตัวอย่าง}) \times 100 \\ &= [(2.4346 - 2.3158)/29.6903] \times 100 \\ &= 0.4 \text{ เปอร์เซ็นต์} \end{aligned}$$

1.4 การคำนวณปริมาณเถ้า

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์เถ้า} &= 100 - (\text{เปอร์เซ็นต์ความชื้น} + \text{เปอร์เซ็นต์สารระเหย} + \text{เปอร์เซ็นต์} \\ &\quad \text{คาร์บอนคงตัว}) \\ &= 100 - (81.2 + 10.6 + 0.4) \\ &= 7.8 \text{ เปอร์เซ็นต์} \end{aligned}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

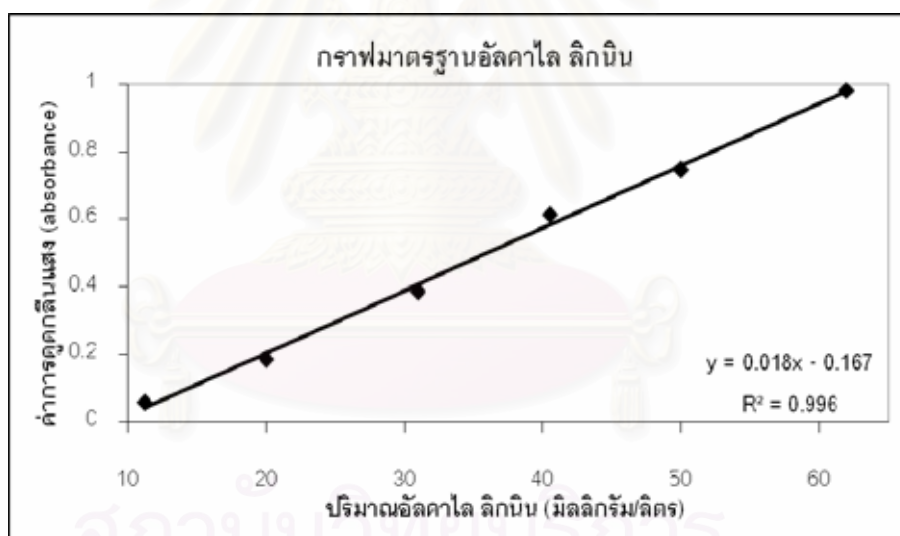


รูปที่ ก.1 โคจรมาโตแกรมของการวิเคราะห์แบบประมาณด้วยเครื่อง Thermo gravimetric analyzer (TGA)

1 การวิเคราะห์หาปริมาณลิกนิน

กราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นและค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของอัลคาไล ลิกนินบริสุทธิ์ ที่ความยาวคลื่น 280 นาโนเมตร ด้วยเครื่อง UV/Visible Spectrophotometer (วิชา พืชยณรงค์, 2545)

ความเข้มข้น (มิลลิกรัม/ลิตร)	ค่าการดูดกลืนแสง
11.2	0.057
20.0	0.185
31.0	0.387
40.5	0.613
50.0	0.747
62.0	0.984



รูปที่ ก. 2 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของอัลคาไล ลิกนินบริสุทธิ์และค่าการดูดกลืนแสง

จากการเจือจางน้ำยางดำ 200 ไมโครลิตร ด้วยน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 1 ลิตร วัดค่าการดูดกลืนแสงเฉลี่ยได้เท่ากับ 0.422 (0.423, 0.422, และ 0.422) มีค่าความเข้มข้นเท่ากับ 31.9 มิลลิกรัม/ลิตร ดังนั้นน้ำยางดำ 1 ลิตร มีปริมาณอัลคาไล ลิกนิน 159.0 กรัม

2 การเตรียมความเข้มข้นน้ำยางดำ 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง (% dry solid)

การเตรียมผงน้ำยางดำ

นำน้ำยางดำจากโรงงาน (18.6 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง) ปริมาตร 1 ลิตร มาอบที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 5 วัน (จนน้ำหนักคงที่) หลังจากนั้นนำไปบดให้ละเอียด

การเตรียมน้ำยางดำความเข้มข้น 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

น้ำยางดำความเข้มข้น 18.6 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ปริมาตร 1 ลิตร มีน้ำหนัก 1094.0 กรัม ดังนั้นหลังจากระเหยน้ำออกจะมีน้ำหนักของแข็งเหลืออยู่ 203.5 กรัม

- 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

$$\text{น้ำหนักแห้ง} = (10 \times 203.5) / 18.6 = 109.4 \text{ กรัม}$$

- 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

$$\text{น้ำหนักแห้ง} = (20 \times 203.5) / 18.6 = 218.8 \text{ กรัม}$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

ส่วนการแก๊สซิฟิเคชัน

1. การคำนวณปริมาณน้ำยางดำ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการแก๊สซิฟิเคชันน้ำยางดำที่สภาวะเหนือวิกฤตของน้ำโดยใช้หลอดแก้วควออร์ทคาพิลลารีเป็นถังปฏิกรณ์ ปริมาณของน้ำยางดำที่อยู่ในหลอดแก้วควออร์ทคาพิลลารีมีอิทธิพลอย่างมากต่อความดันที่จะเกิดขึ้นภายในตามการระเหยของน้ำ โดยงานวิจัยนี้จะคำนวณหาปริมาณของน้ำยางดำที่จะบรรจุลงในหลอดแก้วควออร์ทคาพิลลารีจากกฎความสัมพันธ์ของก๊าซในอุดมคติ ค่าที่ได้แสดงในตารางที่ ข.1

$$PV = nRT$$

P = ความดันในหลอดแก้วควออร์ทคาพิลลารี (บรรยากาศ)

V = ปริมาตรของหลอดแก้วควออร์ทคาพิลลารี = 0.12 ลูกบาศก์เซนติเมตร (cm^3)

n = จำนวนโมลของน้ำ = $[(1 - \text{เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง}) \times V_{\text{BL}}]/18$

V_{BL} = ปริมาณน้ำยางดำในหลอดแก้วควออร์ทคาพิลลารี (cm^3)

R = ค่าคงที่ของก๊าซ = $0.08206 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T = อุณหภูมิ (K)

$$V_{\text{BL}} \text{ (ไมโครลิตร)} = P \times V \times 18 / (1 - \% \text{Solid}) \times R \times T$$

ตารางที่ ข.1 ปริมาณน้ำยางดำที่ใช้ในการทดลองที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

เปอร์เซ็นต์ น้ำหนักแห้ง	ความดัน (บรรยากาศ)	375°ซ	500°ซ	650°ซ
		ปริมาณน้ำยางดำ (ไมโครลิตร)		
10	220	9.9	8.3	7.0
	300	13.5	11.4	9.5
	400	18.1	15.1	12.7
20	220	11.2	9.4	7.8
	300	15.2	12.8	10.7
	400	20.3	17.0	14.3

ภาคผนวก ค

ผลการทดลอง

ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ การวิเคราะห์น้ำหนักโดยรวมของ ก๊าซ ชาร์และน้ำมันดินจะใช้การชั่งน้ำหนัก ส่วนปริมาณและความเข้มข้นของก๊าซที่เกิดขึ้นแต่ละ ชนิดจะเปรียบเทียบกับก๊าซมาตรฐานที่รู้ความเข้มข้นที่แน่นอน รูปที่ ค.1 และ ค.2 ยกเว้น H_2 และ CO_2 จะเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานที่สร้างขึ้นจากการผสมของก๊าซแต่ละตัวกับก๊าซอาร์กอน (Ar) ที่ความเข้มข้นต่างๆ รูปที่ ค.3 และ ค.4 โดยใช้เครื่องควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ (AFM and AFC Mass flow meters and Controllers)

1. น้ำหนักโดยรวมของก๊าซ ชาร์และน้ำมันดิน (ตารางที่ ค.1 - ค.5)

2. ก๊าซมาตรฐาน

- โคโรมาโตแกรมของก๊าซมาตรฐาน (รูปที่ ค.1 และ ค.2)
- กราฟมาตรฐาน H_2 (รูปที่ ค.3)
- กราฟมาตรฐาน CO_2 (รูปที่ ค.4)

3. ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

- ตัวอย่างโคโรมาโตแกรมผลการทดลอง (รูปที่ ค.5 - ค.16)
- การคำนวณปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์
- ผลการทดลอง (ตารางที่ ค.6 - ค.20)

4. ค่าความร้อนที่เกิดขึ้น

- การคำนวณค่าความร้อน (LHV)
- ผลการคำนวณค่าความร้อน (ตารางที่ ค.22 - ค.24)

5. อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1. น้ำหนักโดยรวมของก๊าซ ชาร์และน้ำมันดิน

- ผลการทดลองน้ำหนักโดยรวมของก๊าซ ชาร์และน้ำมันดิน

ตารางที่ ค.1 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยรวม (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ; % by weight) ที่ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ครั้งที่ 1

เวลา (วินาที)	ค่าที่วัด (กรัม)	อุณหภูมิ (°ซ) และ ความดัน (บรรยากาศ)								
		375			500			650		
		220	300	400	220	300	400	220	300	400
5	น้ำยางดำ	0.0121	0.0202	0.0178	0.0082	0.0107	0.0211	0.0076	0.0093	0.0142
	ก๊าซ	0.0012	0.0025	0.0010	0.0013	0.0024	0.0035	0.0021	0.0023	0.0046
	ชาร์	0.0057	0.0082	0.0098	0.0034	0.0039	0.0089	0.0033	0.0047	0.0064
	น้ำมันดิน	0.0052	0.0099	0.0074	0.0032	0.0048	0.0084	0.0025	0.0023	0.0038
	%ก๊าซ	10.2	12.6	5.6	16.3	22.1	16.4	27.9	24.4	32.2
	%ชาร์	47.1	40.5	54.8	41.1	36.0	42.4	43.8	50.3	45.4
	%น้ำมันดิน	42.7	48.8	41.7	39.2	44.6	39.7	32.8	24.3	26.7
60	น้ำยางดำ	0.0103	0.0140	0.0189	0.0080	0.0121	0.0210	0.0072	0.0102	0.0122
	ก๊าซ	0.0023	0.0042	0.0054	0.0028	0.0051	0.0088	0.0043	0.0059	0.0077
	ชาร์	0.0045	0.0054	0.0062	0.0030	0.0041	0.0068	0.0018	0.0033	0.0034
	น้ำมันดิน	0.0033	0.0039	0.0072	0.0027	0.0046	0.0070	0.0013	0.0016	0.0023
	%ก๊าซ	22.3	29.7	28.8	35.4	42.1	41.8	59.6	57.8	63.2
	%ชาร์	43.5	38.9	32.7	37.2	33.6	32.6	24.4	32.2	28.0
	%น้ำมันดิน	32.2	27.6	38.1	33.3	37.7	33.2	18.6	15.4	18.9
120	น้ำยางดำ	0.0099	0.0125	0.0204	0.0082	0.0127	0.0162	0.0061	0.0086	0.0116
	ก๊าซ	0.0032	0.0042	0.0093	0.0037	0.0058	0.0079	0.0041	0.0059	0.0088
	ชาร์	0.0035	0.0038	0.0040	0.0029	0.0042	0.0040	0.0011	0.0017	0.0028
	น้ำมันดิน	0.0029	0.0043	0.0069	0.0019	0.0034	0.0030	0.0007	0.0007	0.0011
	%ก๊าซ	32.5	33.8	45.5	45.6	45.4	48.6	68.0	68.3	75.5
	%ชาร์	35.5	30.4	19.6	34.8	33.1	24.5	17.7	19.4	24.4
	%น้ำมันดิน	29.6	34.4	33.7	23.7	26.6	18.6	11.5	7.9	9.7

ตารางที่ ค.2 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยรวม (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่ความเข้มข้น 10
เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ครั้งที่ 2

เวลา (วินาที)	ค่าที่วัด (กรัม)	อุณหภูมิ (°ซ) และ ความดัน (บรรยากาศ)								
		375			500			650		
		220	300	400	220	300	400	220	300	400
5	น้ำยางดำ	0.0113	0.0190	0.0199	0.0078	0.0111	0.0230	0.0075	0.0920	0.0132
	ก๊าซ	0.0014	0.0010	0.0020	0.0017	0.0023	0.0039	0.0020	0.0226	0.0036
	ซาร์	0.0062	0.0091	0.0102	0.0037	0.0042	0.0081	0.0029	0.0419	0.0056
	น้ำมันดิน	0.0037	0.0085	0.0073	0.0027	0.0044	0.0113	0.0023	0.0284	0.0034
	%ก๊าซ	12.6	5.4	9.8	21.7	20.5	17.0	26.7	24.6	27.4
	%ซาร์	54.5	47.7	51.4	47.7	37.4	35.4	38.4	45.5	42.6
	%น้ำมันดิน	32.9	45.0	36.7	34.0	39.4	49.1	30.4	30.9	25.7
60	น้ำยางดำ	0.0110	0.0126	0.0203	0.0110	0.0142	0.0287	0.0112	0.0135	0.0176
	ก๊าซ	0.0036	0.0046	0.0045	0.0039	0.0050	0.0111	0.0063	0.0085	0.0089
	ซาร์	0.0035	0.0044	0.0079	0.0041	0.0057	0.0070	0.0031	0.0031	0.0039
	น้ำมันดิน	0.0041	0.0041	0.0079	0.0024	0.0016	0.0084	0.0015	0.0012	0.0029
	%ก๊าซ	32.9	36.5	22.2	35.4	35.5	38.8	56.0	62.6	50.8
	%ซาร์	31.7	34.9	39.1	37.2	40.0	24.4	27.6	23.2	22.4
	%น้ำมันดิน	37.4	32.4	39.1	21.5	11.1	29.2	13.8	8.8	16.7
120	น้ำยางดำ	0.0142	0.0132	0.0232	0.0087	0.0141	0.0203	0.0072	0.0097	0.0128
	ก๊าซ	0.0050	0.0051	0.0092	0.0042	0.0056	0.0110	0.0052	0.0080	0.0088
	ซาร์	0.0042	0.0029	0.0061	0.0024	0.0043	0.0064	0.0015	0.0015	0.0026
	น้ำมันดิน	0.0053	0.0054	0.0081	0.0018	0.0035	0.0045	0.0007	0.0006	0.0001
	%ก๊าซ	34.9	39.0	39.7	47.8	39.4	54.4	72.4	82.5	68.9
	%ซาร์	29.9	21.8	26.4	27.4	30.5	31.7	20.3	15.2	20.4
	%น้ำมันดิน	37.6	40.6	35.1	20.7	25.0	22.2	10.1	6.7	1.1

ตารางที่ ค.3 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยรวม (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่ความเข้มข้น 20
เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ครั้งที่ 1

เวลา (วินาที)	ค่าที่วัด (กรัม)	อุณหภูมิ (°ซ) และ ความดัน (บรรยากาศ)								
		375			500			650		
		220	300	400	220	300	400	220	300	400
5	น้ำยางดำ	0.0096	0.0132	0.0193	0.0080	0.0113	0.0165	0.0063	0.0094	0.0143
	ก๊าซ	0.0007	0.0017	0.0017	0.0012	0.0017	0.0029	0.0018	0.0028	0.0036
	ซาร์	0.0049	0.0064	0.0109	0.0036	0.0053	0.0064	0.0026	0.0042	0.0073
	น้ำมันดิน	0.0041	0.0063	0.0080	0.0029	0.0039	0.0064	0.0021	0.0030	0.0037
	%ก๊าซ	7.8	12.8	8.6	15.2	15.4	17.4	28.9	29.8	25.5
	%ซาร์	51.2	48.3	56.7	45.6	47.2	38.7	41.1	44.7	51.2
	%น้ำมันดิน	42.2	47.8	41.4	36.8	34.5	38.9	33.3	32.2	25.7
60	น้ำยางดำ	0.0099	0.0146	0.0199	0.0081	0.0122	0.0172	0.0068	0.0124	0.0163
	ก๊าซ	0.0024	0.0031	0.0057	0.0024	0.0040	0.0057	0.0038	0.0070	0.0087
	ซาร์	0.0040	0.0057	0.0053	0.0036	0.0047	0.0068	0.0020	0.0039	0.0061
	น้ำมันดิน	0.0034	0.0054	0.0090	0.0026	0.0035	0.0051	0.0014	0.0023	0.0032
	%ก๊าซ	24.3	21.1	28.7	29.9	33.0	33.4	56.5	56.7	53.3
	%ซาร์	40.3	38.8	26.6	44.2	38.7	39.6	28.8	31.2	37.6
	%น้ำมันดิน	34.6	36.7	45.4	32.1	28.9	29.5	20.4	18.6	19.9
120	น้ำยางดำ	0.0098	0.0138	0.0181	0.0072	0.0140	0.0162	0.0060	0.0203	0.0251
	ก๊าซ	0.0030	0.0047	0.0073	0.0034	0.0064	0.0076	0.0045	0.0138	0.0175
	ซาร์	0.0029	0.0041	0.0052	0.0023	0.0045	0.0052	0.0011	0.0029	0.0066
	น้ำมันดิน	0.0036	0.0056	0.0068	0.0014	0.0039	0.0047	0.0007	0.0042	0.0032
	%ก๊าซ	30.5	33.8	40.6	46.9	45.5	46.8	74.7	67.8	69.9
	%ซาร์	29.8	29.7	28.5	32.1	32.2	32.2	18.6	14.3	26.3
	%น้ำมันดิน	36.7	40.6	37.7	19.8	27.6	28.8	12.3	20.5	12.6

ตารางที่ ค.4 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยรวม (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่ความเข้มข้น 20
เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง ครั้งที่ 2

เวลา (วินาที)	ค่าที่วัด (กรัม)	อุณหภูมิ (°ซ) และ ความดัน (บรรยากาศ)								
		375			500			650		
		220	300	400	220	300	400	220	300	400
5	น้ำยางดำ	0.0106	0.0112	0.0212	0.0092	0.0121	0.0174	0.0057	0.0120	0.0154
	ก๊าซ	0.0009	0.0011	0.0027	0.0015	0.0023	0.0022	0.0014	0.0027	0.0032
	ซาร์	0.0057	0.0046	0.0099	0.0040	0.0050	0.0079	0.0021	0.0054	0.0072
	น้ำมันดิน	0.0039	0.0045	0.0073	0.0040	0.0051	0.0082	0.0020	0.0031	0.0047
	%ก๊าซ	8.8	9.8	12.6	16.2	19.2	12.4	25.1	22.2	20.5
	%ซาร์	53.4	41.1	46.5	43.0	41.2	45.5	36.9	45.3	46.8
	%น้ำมันดิน	36.6	40.2	34.2	43.2	42.5	47.1	34.7	25.8	30.3
60	น้ำยางดำ	0.0130	0.0139	0.0243	0.0076	0.0132	0.0183	0.0076	0.0137	0.0242
	ก๊าซ	0.0035	0.0035	0.0081	0.0026	0.0041	0.0067	0.0041	0.0070	0.0127
	ซาร์	0.0044	0.0063	0.0076	0.0027	0.0047	0.0068	0.0018	0.0036	0.0031
	น้ำมันดิน	0.0052	0.0046	0.0084	0.0018	0.0044	0.0043	0.0013	0.0022	0.0058
	%ก๊าซ	27.1	24.9	33.3	34.1	31.0	36.6	53.5	51.3	52.3
	%ซาร์	33.9	45.2	31.4	35.8	35.3	37.4	23.6	26.0	12.8
	%น้ำมันดิน	39.8	33.3	34.6	23.9	33.1	23.5	17.2	16.2	24.1
120	น้ำยางดำ	0.0163	0.0152	0.0234	0.0070	0.0156	0.0146	0.0049	0.0187	0.0263
	ก๊าซ	0.0056	0.0041	0.0075	0.0030	0.0078	0.0058	0.0033	0.0141	0.0178
	ซาร์	0.0062	0.0055	0.0044	0.0025	0.0040	0.0045	0.0007	0.0017	0.0037
	น้ำมันดิน	0.0050	0.0049	0.0099	0.0016	0.0029	0.0031	0.0007	0.0024	0.0025
	%ก๊าซ	34.5	27.0	32.0	42.7	50.1	39.8	66.7	75.4	67.7
	%ซาร์	38.0	36.5	18.7	35.5	25.8	31.0	14.0	9.1	14.1
	%น้ำมันดิน	30.5	32.4	42.5	23.0	18.8	21.4	13.7	12.9	9.4

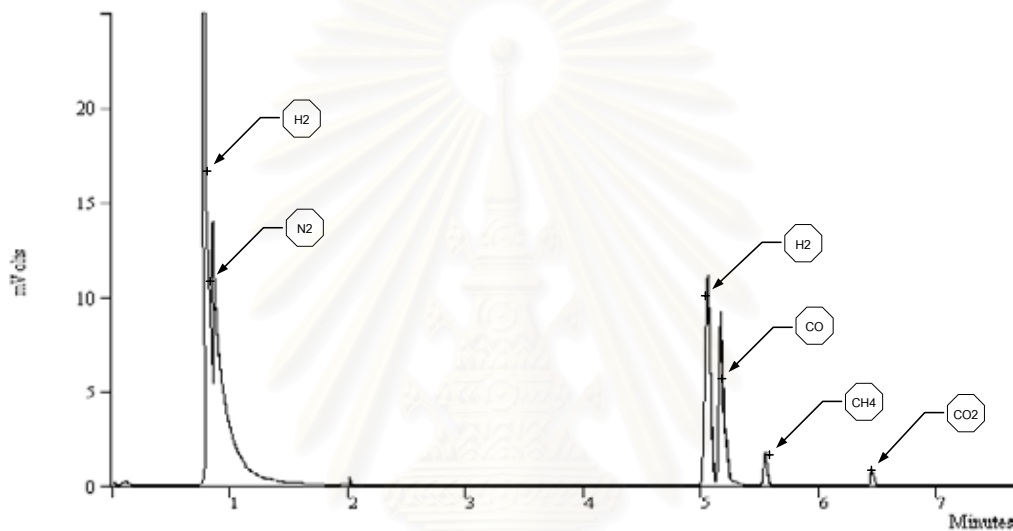
ตารางที่ ค.5 ค่าเฉลี่ยองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ที่เกิดขึ้นที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (บรรยากาศ)	ความเข้มข้นและเวลา (วินาที)																	
		10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง									20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง								
		5			60			120			5			60			120		
		เปอร์เซ็นต์เฉลี่ย																	
		ก๊าซ	ซาร์	น้ำมันดิน	ก๊าซ	ซาร์	น้ำมันดิน	ก๊าซ	ซาร์	น้ำมันดิน	ก๊าซ	ซาร์	น้ำมันดิน	ก๊าซ	ซาร์	น้ำมันดิน	ก๊าซ	ซาร์	น้ำมันดิน
375	220	11.4	50.8	37.8	27.6	37.6	34.8	33.7	32.7	33.6	8.3	52.3	39.4	25.7	37.1	37.2	32.5	33.9	33.6
	300	9.0	44.1	46.9	33.1	36.9	30.0	36.4	26.1	37.5	11.3	44.7	44.0	23.0	42.0	35.0	30.4	33.1	36.5
	400	7.7	53.1	39.2	25.5	35.9	38.6	42.6	23.0	34.4	10.6	51.6	37.8	31.0	29.0	40.0	36.3	23.6	40.1
500	220	19.0	44.4	36.6	35.4	37.2	27.4	46.7	31.1	22.2	15.7	44.3	40.0	32.0	32.0	35.0	44.8	33.8	21.4
	300	21.3	36.7	42.0	38.8	36.8	24.4	42.4	31.8	25.8	17.3	44.2	38.5	40.0	37.0	38.5	47.8	29.0	23.2
	400	16.7	38.9	44.4	40.3	28.5	31.2	51.5	28.1	20.4	14.9	42.1	43.0	28.0	31.0	26.5	43.3	31.6	25.1
650	220	27.3	41.1	31.6	57.8	26.0	16.2	70.2	19.0	10.8	27.0	39.0	34.0	55.0	26.2	18.8	70.7	16.3	13.6
	300	24.5	47.9	27.6	60.2	27.7	12.1	75.4	17.3	7.3	26.0	45.0	29.0	54.0	28.6	17.4	71.6	16.7	11.7
	400	29.8	44.0	26.2	57.0	25.2	17.8	72.2	22.4	5.4	23.0	49.0	28.0	52.8	25.2	22.0	68.8	20.2	11.0

2. ก๊าซมาตรฐาน

- โครมาโตแกรมของก๊าซมาตรฐาน

Data File:	c:\documents and	Operator (Calc):	jantarawan
Channel:	Front = TCD RESULTS	Calc Date:	07/07/2007 12:02:22
Sample ID:	standard permanent gas	Times Calculated:	8
Operator (In):	jantarawan	Calculation Method:	d:\thesis\chromatogram\method\cp742
Injection Date:	27/03/2007 04:19:19	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\install 3 aug 2005\cp7429	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	14.987	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	GC-3800	Calculation Type:	External Std
Instrument (In):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A

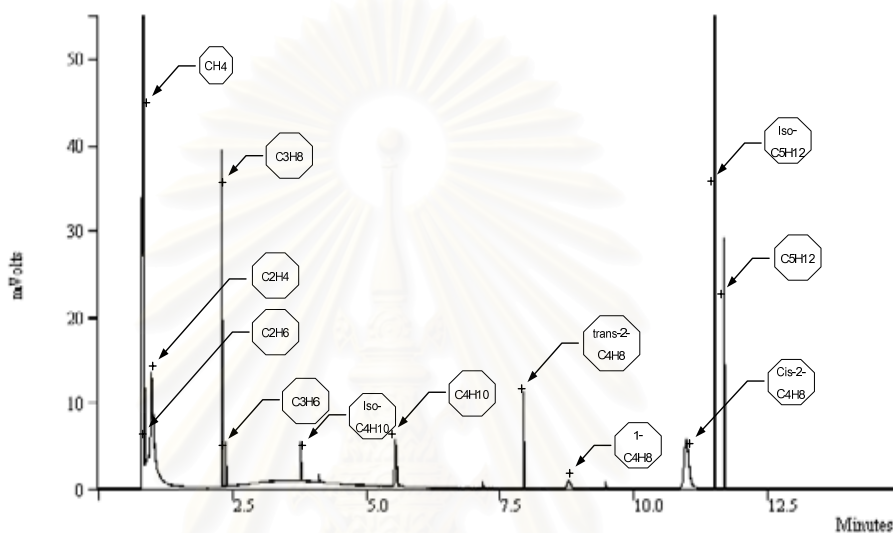


Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
H ₂	0.76	15.00	140550
N ₂	0.83	70.00	27715
H ₂	5.05	-	-
CO	5.16	5.00	20070
CH ₄	5.54	5.00	4173
CO ₂	6.42	5.00	1647

รูปที่ ค.1 โครมาโตแกรมของก๊าซมาตรฐานเพอมาเนนท์ก๊าซ

Data File: c:\documents and
 Channel: Middle - FID RESULTS
 Sample ID: standard hydrocarbon
 Operator (Inj): jantarawan
 Injection Date: 12/04/2007 06:06:12
 Injection Method: c:\star\install 3 aug 2005\cp7429
 Run Time (min): 14.987
 Workstation: GC-3800
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): jantarawan
 Calc Date: 07/07/2007 23:31:04
 Times Calculated: 104
 Calculation Method: d:\thesis\chromatogram\ur
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Calibration
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: External Std.
 Calibration Level: 1
 Verification Tolerance: N/A

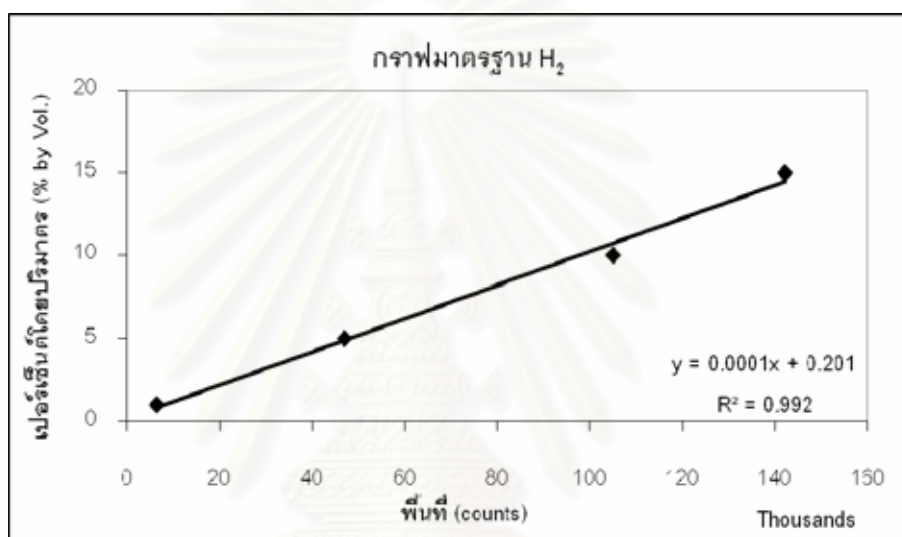


Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
CH ₄	0.80	5.00	8283
C ₂ H ₆	0.93	10.00	60019
C ₂ H ₄	0.97	1.00	5973
C ₃ H ₈	2.28	5.00	6360
C ₃ H ₆	2.36	1.00	848
Iso-C ₄ H ₁₀	3.75	10.00	8474
C ₄ H ₁₀	5.53	5.00	14299
trans-2-C ₄ H ₈	7.92	5.00	6355
1-C ₄ H ₈	8.77	10.00	7150
cis-2-C ₄ H ₈	10.97	5.00	16683
Iso-C ₅ H ₁₂	11.48	2.00	36999
C ₅ H ₁₂	11.68	1.00	5989

รูปที่ ค.2 โคโรมาโตแกรมของก๊าซมาตรฐานไฮโดรคาร์บอน

- กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของก๊าซ H₂

เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร	พื้นที่ใต้กราฟ (counts)
1	6520
5	46957
10	105072
15	142290

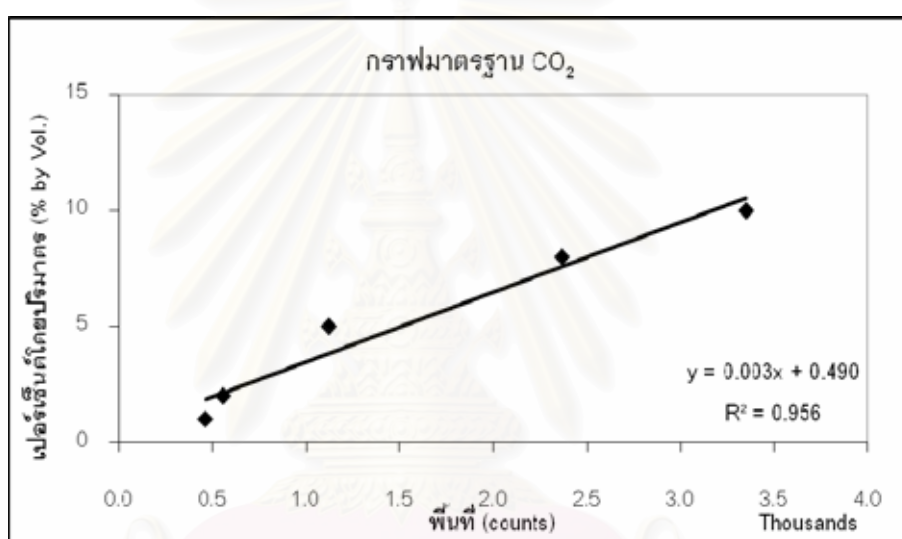


รูปที่ ค.3 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของก๊าซ H₂

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของก๊าซ CO₂

เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร	พื้นที่ใต้กราฟ (counts)
1	463
2	555
5	1121
8	2368
10	3349



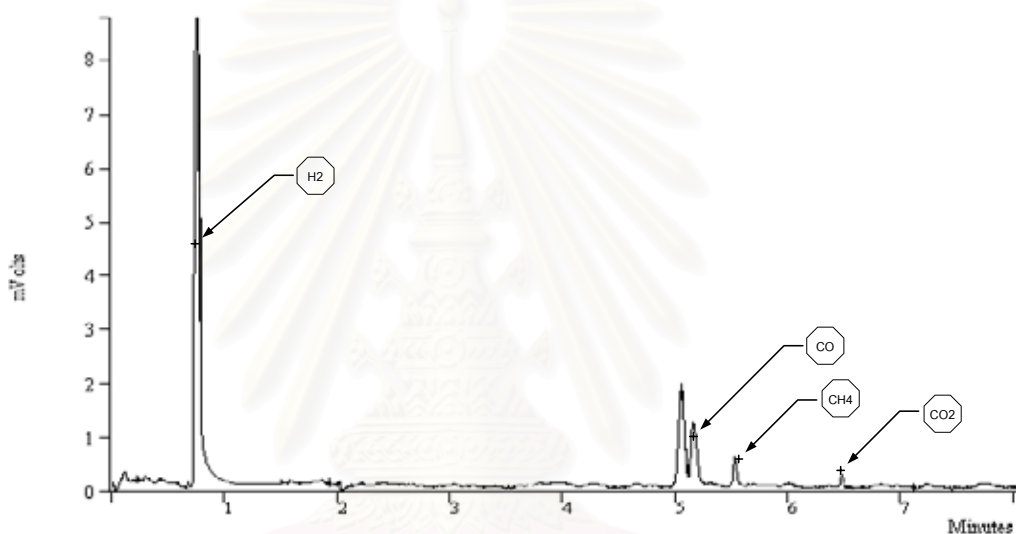
รูปที่ ค.4 กราฟมาตรฐานความเข้มข้นของก๊าซ CO₂

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

- ตัวอย่างโครมาโตแกรมผลการทดลอง

Data File:	c:\documents and	Operator (Calc):	jantarawan
Channel:	Front - TCD RESULTS	Calc Date:	07/07/2007 13:03:38
Sample ID:	375 300 120 10wt.	Times Calculated:	10
Operator (Inj):	jantarawan	Calculation Method:	d:\thesis\chromatogram\ur
Injection Date:	29/06/2007 10:09:51	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\install 3 aug 2005\cp7429	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	14.985	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	GC-3800	Calculation Type:	External Std.
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A

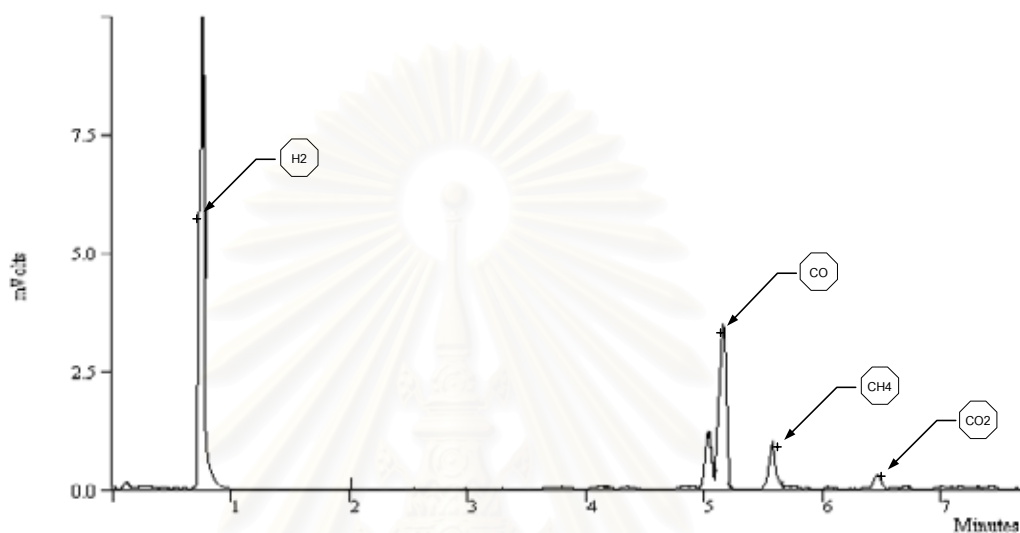


Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
H ₂	0.754	5.40	51990
CO	5.17	0.79	3171
CH ₄	5.57	1.35	1127
CO ₂	6.49	0.70	70

รูปที่ ค.5 โครมาโตแกรมเพอมาเนนท์ก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 375°C ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

Data File: c:\documents and
 Channel: Front - TCD RESULTS
 Sample ID: 500 300 120 10wt.
 Operator (Inj): jantarawan
 Injection Date: 26/04/2007 04:33:37
 Injection Method: c:\star\install 3 aug 2005\cp7429
 Run Time (min): 14.987
 Workstation: GC-3800
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): jantarawan
 Calc Date: 07/07/2007 13:08:40
 Times Calculated: 7
 Calculation Method: d:\thesis\chromatogram\ur
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: External Std.
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A



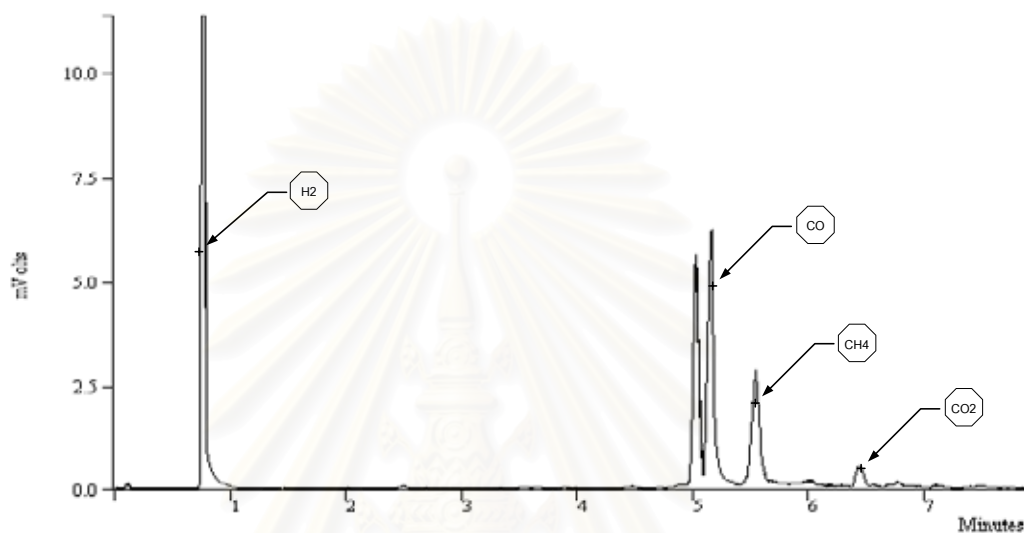
Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
H ₂	0.77	6.40	61990
CO	5.16	1.67	6703
CH ₄	5.57	3.21	2679
CO ₂	6.50	1.81	440

รูปที่ ค.6 โครมาโตแกรมเพอมาเนนท์ก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 300
 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Data File: c:\documents and
 Channel: Front - TCD RESULTS
 Sample ID: 650 300 120 10wt.
 Operator (Inj): jantarawan
 Injection Date: 26/04/2007 02:21:22
 Injection Method: c:\star\install 3 aug 2005\cp7429
 Run Time (min): 14.985
 Workstation: GC-3800
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): jantarawan
 Calc Date: 07/07/2007 13:16:19
 Times Calculated: 7
 Calculation Method: d:\thesis\chromatogram\ur
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: External Std.
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

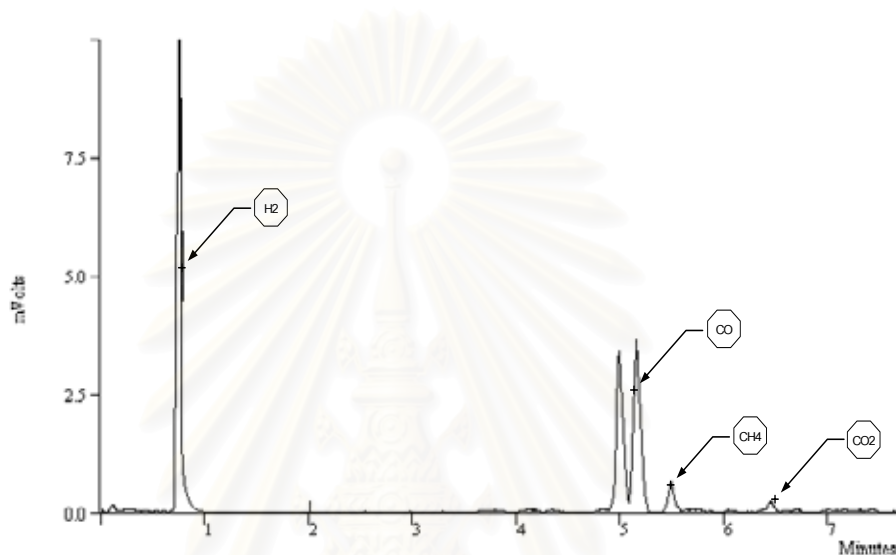


Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
H ₂	0.76	7.70	74990
CO	5.13	2.92	11720
CH ₄	5.51	4.48	3739
CO ₂	6.43	4.10	1203

รูปที่ ค.7 ไคโรมาโตแกรมเพอมาเนนท์ก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซนต์น้ำหนักแห้ง

Data File: c:\documents and
 Channel: Front - TCD RESULTS
 Sample ID: 375 300 120 20wt.
 Operator (Inj): jantarawan
 Injection Date: 02/07/2007 15:35:20
 Injection Method: c:\star\install 3 aug 2005\cp7429
 Run Time (min): 14.985
 Workstation: GC-3800
 Instrument (Inj): Varian Star #1

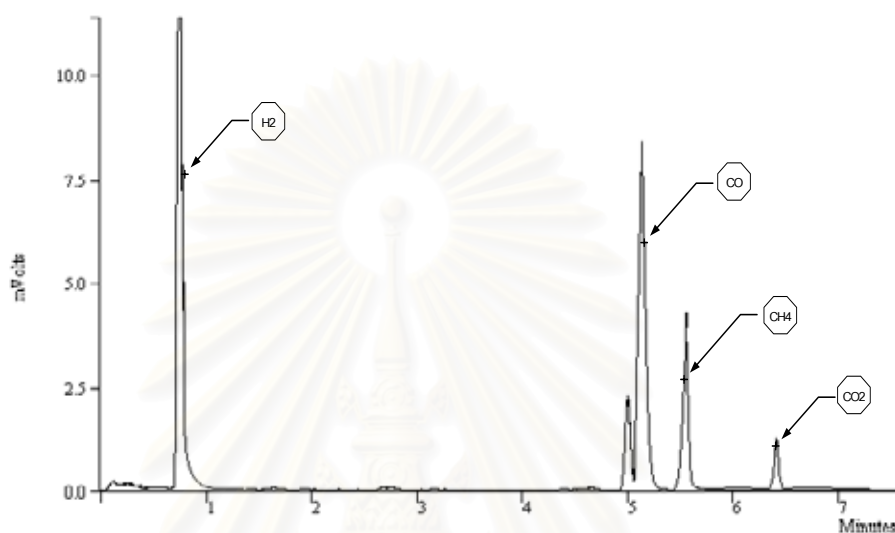
Operator (Calc): jantarawan
 Calc Date: 07/07/2007 13:37:08
 Times Calculated: 2
 Calculation Method: d:\thesis\chromatogram\ur
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: External Std.
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A



Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
H ₂	0.75	5.60	53990
CO	5.13	1.90	7626
CH ₄	5.52	1.33	1110
CO ₂	6.45	1.00	170

รูปที่ ค.8 โครมาโตแกรมเพอมาเนนท์ก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 375°C ความดัน 300 บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

Data File:	g:\chromatogram\20wt.%\500 300 120	Operator (Calc):	jantarawan
Channel:	Front = TCD RESULTS	Calc Date:	07/07/2007 13:44:56
Sample ID:	500 300 120 20wt.	Times Calculated:	7
Operator (Inj):	jantarawan	Calculation Method:	d:\thesis\chromatogram\method\cp742
Injection Date:	22/06/2007 11:01:01	Instrument (Calc):	Varian Star #1
Injection Method:	c:\star\install 3 aug 2005\cp7429	Run Mode:	Analysis
Run Time (min):	14.985	Peak Measurement:	Peak Area
Workstation:	GC-3800	Calculation Type:	External Std
Instrument (Inj):	Varian Star #1	Calibration Level:	N/A
		Verification Tolerance:	N/A



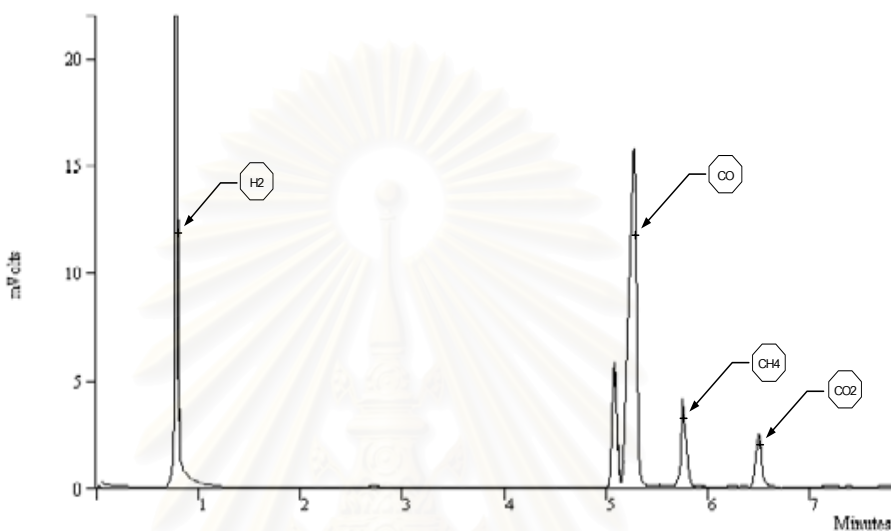
Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
H ₂	0.77	8.00	77990
CO	5.15	4.34	17420
CH ₄	5.55	5.06	4223
CO ₂	6.47	3.76	1090

รูปที่ ค.9 โครมาโตแกรมเฟอมาเนนที่ก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 300
บรรยากาศ เวลาการเกิดปฏิกิริยา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Data File: c:\documents and
 Channel: Front - TCD RESULTS
 Sample ID: 650 300 120 20wt.
 Operator (Inj): jantarawan
 Injection Date: 04/07/2007 11:33:28
 Injection Method: c:\star\install 3 aug 2005\cp7429
 Run Time (min): 14.987
 Workstation: GC-3800
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): jantarawan
 Calc Date: 07/07/2007 13:52:33
 Times Calculated: 3
 Calculation Method: d:\thesis\chromatogram\br
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: External Std.
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

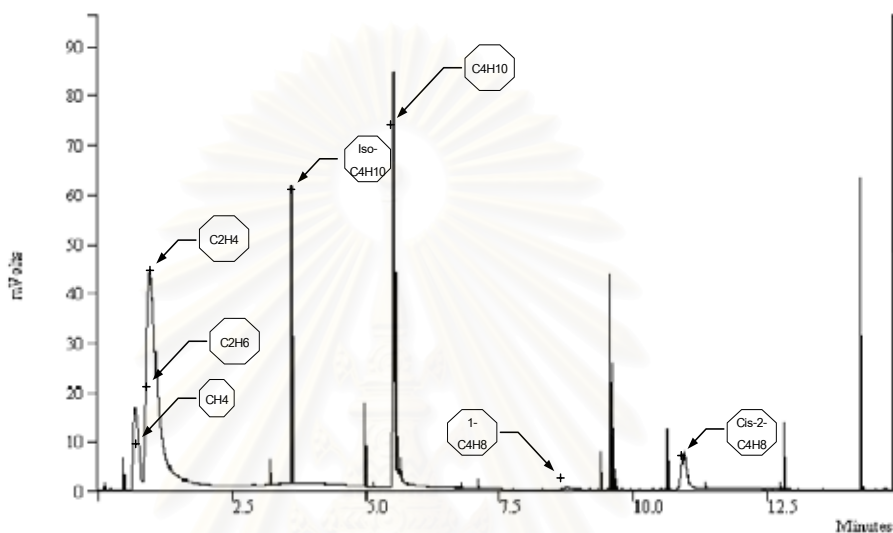


Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
H ₂	0.76	11.50	112990
CO	5.18	8.68	34840
CH ₄	5.56	8.28	6910
CO ₂	6.49	9.34	2950

รูปที่ ค.10 โครมาโตแกรมเฟอมาเนนที่ก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซนต์น้ำหนักแห้ง

Data File: c:\documents and
 Channel: Middle - FID RESULTS
 Sample ID: 375 300 120 10wt.
 Operator (Inj): jantarawan
 Injection Date: 29/06/2007 10:09:51
 Injection Method: c:\star\install 3 aug 2005\cp7429
 Run Time (min): 14.985
 Workstation: GC-3800
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): jantarawan
 Calc Date: 03/07/2007 00:16:14
 Times Calculated: 3
 Calculation Method: d:\thesis\chromatogram\ur
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: External Std.
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

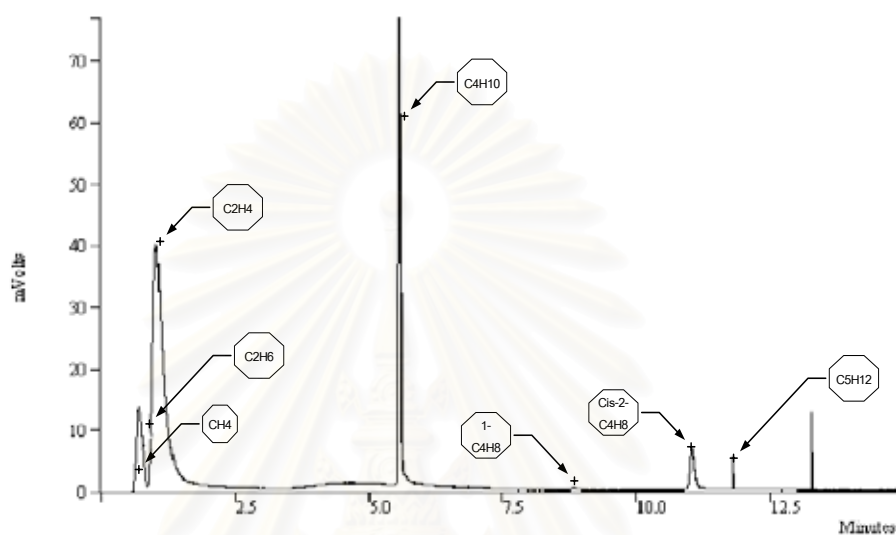


Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
C_2H_6	0.89	0.84	5150
C_2H_4	0.96	0.37	2206
Iso- C_4H_{10}	3.60	0.07	108
C_4H_{10}	5.51	0.77	1160
1- C_4H_8	8.75	0.03	47
cis-2- C_4H_8	10.93	0.15	232

รูปที่ ค.11 โครมาโตแกรมไฮโดรคาร์บอนก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 375°C ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

Data File: c:\documents and
 Channel: Middle - FID RESULTS
 Sample ID: 500 300 120 10wt.
 Operator (Inj): jantarawan
 Injection Date: 26/04/2007 04:33:37
 Injection Method: c:\star\install 3 aug 2005\cp7429
 Run Time (min): 14.987
 Workstation: GC-3800
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): jantarawan
 Calc Date: 03/07/2007 00:24:34
 Times Calculated: 3
 Calculation Method: d:\thesis\chromatogram\ur
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: External Std.
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

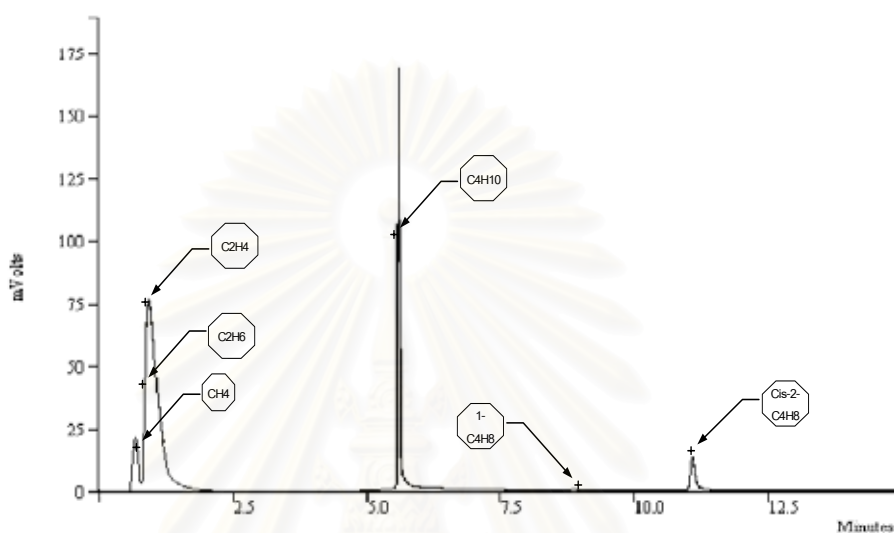


Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
C_2H_6	0.89	0.55	3301
C_2H_4	1.02	1.75	10453
C_4H_{10}	5.56	0.45	674
1- C_4H_8	8.82	0.02	2406
cis-2- C_4H_8	11.03	0.07	104
C_5H_{12}	11.78	0.13	763

รูปที่ ค.12 โครมาโตแกรมไฮโดรคาร์บอนก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

Data File: c:\documents and
 Channel: Middle - FID RESULTS
 Sample ID: 650 300 120 10wt.
 Operator (Inj): jantawan
 Injection Date: 26/04/2007 01:17:54
 Injection Method: c:\star\install 3 aug 2005\cp7429
 Run Time (min): 14.985
 Workstation: GC-3800
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): jantawan
 Calc Date: 03/07/2007 22:39:05
 Times Calculated: 3
 Calculation Method: d:\thesis\chromatogram\ur
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: External Std.
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

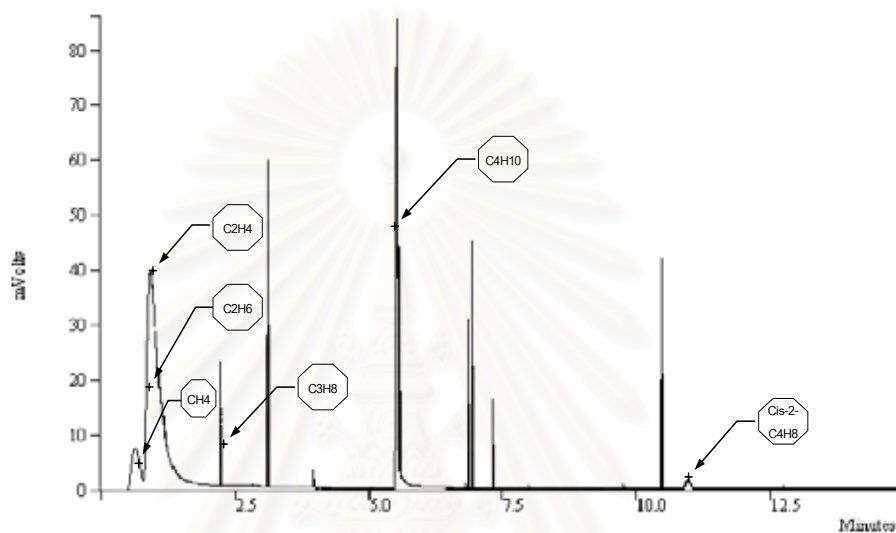


Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
C ₂ H ₆	0.92	0.56	3340
C ₂ H ₄	0.97	2.94	17531
C ₄ H ₁₀	5.58	0.25	382
1-C ₄ H ₈	8.86	0.01	10
cis-2-C ₄ H ₈	11.07	0.04	64

รูปที่ ค.13 โครมาโตแกรมไฮโดรคาร์บอนก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 120 วินาที ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

Data File: c:\documents and
 Channel: Middle - FID RESULTS
 Sample ID: 375 300 120 20wt.
 Operator (Inj): jantarawan
 Injection Date: 02/07/2007 15:35:20
 Injection Method: c:\star\install 3 aug 2005\cp7429
 Run Time (min): 14.985
 Workstation: GC-3800
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): jantarawan
 Calc Date: 07/07/2007 23:03:54
 Times Calculated: 3
 Calculation Method: d:\thesis\chromatogram\ur
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: External Std.
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

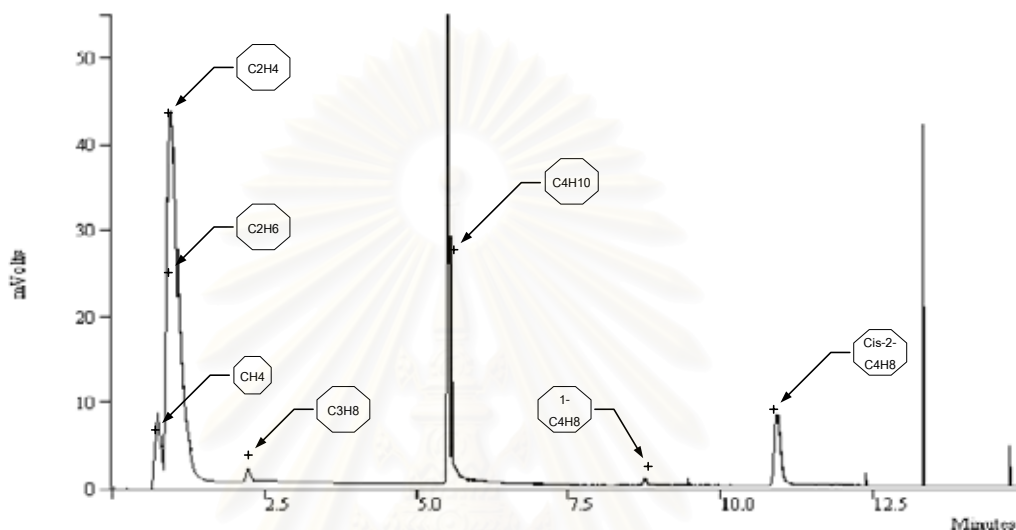


Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
C_2H_6	0.91	0.32	1921
C_2H_4	0.97	2.15	12851
C_3H_8	2.19	2.45	3111
C_4H_{10}	5.52	1.16	1757
cis-2- C_4H_8	10.95	0.19	286

รูปที่ ค.14 โครมาโตแกรมไฮโดรคาร์บอนก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 375°C ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

Data File: c:\documents and
 Channel: Middle - FID RESULTS
 Sample ID: 500 300 120 20wt.
 Operator (Inj): jantarawan
 Injection Date: 22/06/2007 11:01:01
 Injection Method: c:\star\install 3 aug 2005\cp7429
 Run Time (min): 14.985
 Workstation: GC-3800
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): jantarawan
 Calc Date: 07/07/2007 23:13:31
 Times Calculated: 2
 Calculation Method: d:\thesis\chromatogram\ur
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: External Std.
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A

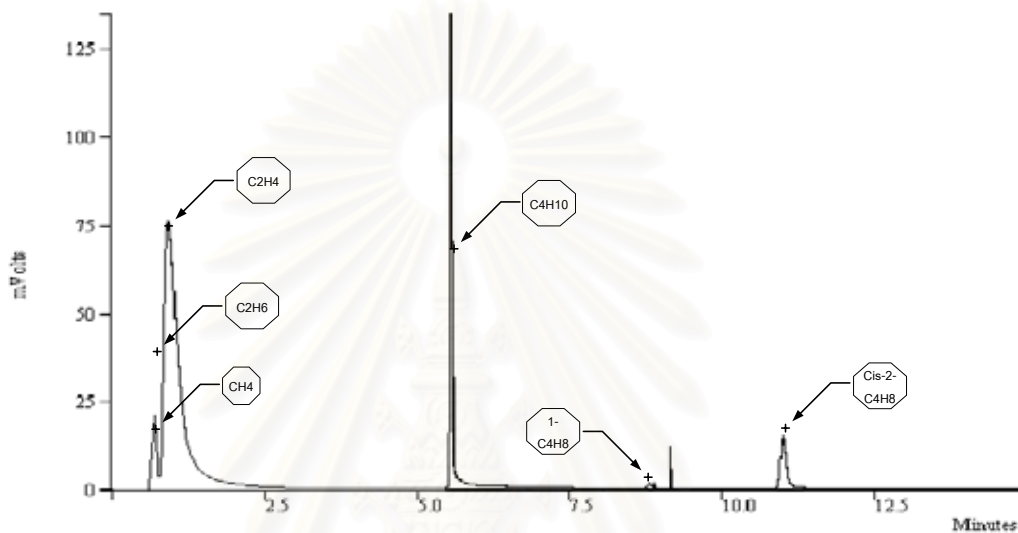


Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
C ₂ H ₆	0.89	0.56	3373
C ₂ H ₄	0.95	4.14	24733
C ₃ H ₈	2.30	0.16	204
C ₄ H ₁₀	5.51	1.13	1708
1-C ₄ H ₈	8.74	0.08	123
cis-2-C ₄ H ₈	10.92	0.15	226

รูปที่ ค.15 โครมาโตแกรมไฮโดรคาร์บอนก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

Data File: c:\documents and
 Channel: Middle - FID RESULTS
 Sample ID: 650 300 120 20wt.
 Operator (Inj): jantarawan
 Injection Date: 04/07/2007 11:33:28
 Injection Method: c:\star\install 3 aug 2005\cp7429
 Run Time (min): 14.987
 Workstation: GC-3800
 Instrument (Inj): Varian Star #1

Operator (Calc): jantarawan
 Calc Date: 07/07/2007 23:20:03
 Times Calculated: 2
 Calculation Method: d:\thesis\chromatogram\br
 Instrument (Calc): Varian Star #1
 Run Mode: Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: External Std.
 Calibration Level: N/A
 Verification Tolerance: N/A



Peak Name	Retention Time (min)	Results (%)	Peak Area (counts)
C ₂ H ₆	0.91	0.60	3606
C ₂ H ₄	0.97	6.10	36460
C ₄ H ₁₀	5.55	0.35	526
1-C ₄ H ₈	8.80	0.01	18
cis-2-C ₄ H ₈	10.99	0.04	61

รูปที่ ค.16 โครมาโตแกรมไฮโดรคาร์บอนก๊าซที่สภาวะการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ เวลา 120 วินาที ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

- การคำนวณปริมาณก๊าซผลิตภัณฑ์

ความเข้มข้น

อ่านพื้นที่ใต้กราฟจากโครมาโตแกรม หลังจากนั้นหาความเข้มข้นของก๊าซโดยที่ ก๊าซ H_2 และ CO_2 ใช้กราฟมาตรฐานในรูปที่ ค.3 และ ค.4 หาความเข้มข้นตามลำดับส่วนก๊าซ CO และ CH_4 หาโดยเปรียบเทียบกับค่าความเข้มข้นที่ได้จากโครมาโตแกรมของก๊าซมาตรฐานเพอมาเนนท์ ก๊าซ รูปที่ ค.1 C_2 , และ C_4 เปรียบเทียบกับความเข้มข้นจากโครมาโตแกรมของก๊าซมาตรฐาน ไฮโดรคาร์บอนก๊าซ รูปที่ ค.2 ก๊าซ C_2 (C_2H_6 และ C_2H_4) มีพื้นที่รวม 65780 counts มีความเข้มข้นรวม 11 เปอร์เซ็นต์ ก๊าซ C_4 (Iso- C_4H_{10} , C_4H_{10} , trans-2- C_4H_8 , 1- C_4H_8 , และ cis-2- C_4H_8) มีพื้นที่รวม 52965 counts มีความเข้มข้นรวม 35 เปอร์เซ็นต์

ปริมาตรก๊าซ

ส่วนเก็บก๊าซผลิตภัณฑ์มีปริมาตร 2.2 มิลลิลิตร ปริมาตรก๊าซหาได้จากสูตร

$$\text{ปริมาตรก๊าซที่เกิดขึ้น (มิลลิลิตร)} = (\text{เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นโดยปริมาตร} \times 2.2)/100$$

จำนวนโมลของก๊าซ

ที่สภาวะมาตรฐานของก๊าซ ($25^\circ C$ 1 บรรยากาศ) ก๊าซ 1 โมล มีปริมาตร 22.4 ลิตร ดังนั้นหาจำนวนโมลของก๊าซที่เกิดขึ้นได้จาก

$$\text{จำนวนโมล} = (\text{ปริมาตรก๊าซที่เกิดขึ้น (ลิตร)})/(22.4)$$

น้ำหนักของ H,C ในรูปก๊าซ

น้ำหนัก H,C ในรูปก๊าซ = (น้ำหนักของก๊าซ \times น้ำหนัก H,C ในก๊าซ)/มวลโมเลกุลของก๊าซ

มวลโมเลกุลของ $H_2 = 2$, $CO = 28$, $CH_4 = 16$, $CO_2 = 44$, $C_2 = 29$ ($C_2H_6 = 30$, $C_2H_4 = 28$), และ $C_4 = 57$ (Iso- $C_4H_{10} = 58$, $C_4H_{10} = 58$, trans-2- $C_4H_8 = 56$, 1- $C_4H_8 = 56$, และ cis-2- $C_4H_8 = 56$)

น้ำหนักของ H,C ในน้ำยางดำ

น้ำหนัก H,C ในน้ำยางดำ = (น้ำหนักแห้งของน้ำยางดำ \times เปอร์เซ็นต์ H,C ในน้ำยางดำ)/100

ในน้ำยางดำมี H = 3.73 เปอร์เซ็นต์, C = 31.80 เปอร์เซ็นต์

เปอร์เซ็นต์ H,C ที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซ

เปอร์เซ็นต์ H,C ที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซ = (น้ำหนัก H,C ในรูปก๊าซ \times 100)/น้ำหนัก H,C ในน้ำยางดำ

ค่าการเปลี่ยนรูป C โดยรวม (Xc)

$X_c = (\text{น้ำหนัก C ที่เปลี่ยนรูปเป็นก๊าซทั้งหมด} \times 100) / \text{น้ำหนัก C ในน้ำยางดำ}$



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- ผลการทดลอง

ตารางที่ ค.6 พื้นที่ใต้กราฟและค่าเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของก๊าซที่เกิดขึ้นในส่วนเก็บตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิ 375°ซ ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

P	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																	
		5						60						120					
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄
220	area1 st	2.1E4	3.2E2	1.2E2	0.00	1.3E3	1.2E3	2.8E4	1.6E3	5.8E2	4.3E1	2.9E3	1.2E3	3.4E4	1.4E3	7.3E2	2.0E1	5.5E3	1.3E3
	% Vol.	2.30	0.08	0.14	0.00	0.21	0.78	3.00	0.41	0.70	0.62	0.48	0.78	3.64	0.34	0.88	0.43	0.92	0.83
	area2 nd	3.1E4	1.6E2	5.0E1	0.00	2.3E3	9.4E2	3.2E4	1.1E3	3.2E2	3.7E1	1.6E3	1.4E3	4.0E4	2.2E3	1.0E3	6.0E1	4.5E3	7.9E2
	% Vol.	3.30	0.04	0.06	0.00	0.39	0.62	3.40	0.27	0.38	0.38	0.26	0.94	4.16	0.56	1.22	0.67	0.76	0.52
	%เฉลี่ย	2.80	0.06	0.10	0.00	0.30	0.70	3.20	0.34	0.54	0.50	0.37	0.86	3.90	0.45	1.05	0.55	0.84	0.68
300	area1 st	2.6E4	7.2E2	5.5E1	0.00	3.5E3	1.2E3	2.8E4	1.5E3	6.2E2	1.5E2	2.3E3	1.6E3	5.8E4	2.8E3	1.3E3	1.3E1	6.8E3	1.6E3
	% Vol.	2.80	0.18	0.07	0.00	0.58	0.76	3.00	0.37	0.74	0.26	0.38	1.06	6.04	0.71	1.57	0.53	1.13	1.07
	area2 nd	2.2E4	1.1E3	2.8E1	0.00	1.7E3	1.5E3	2.4E4	2.2E3	9.2E2	4.0E2	4.1E3	2.0E3	4.6E4	3.5E3	9.4E2	1.3E2	8.0E3	1.5E3
	% Vol.	2.40	0.28	0.03	0.00	0.28	0.96	2.60	0.55	1.10	0.68	0.68	1.32	4.76	0.87	1.13	0.87	1.33	0.97
	%เฉลี่ย	2.60	0.23	0.05	0.00	0.43	0.86	2.80	0.46	0.92	0.47	0.53	1.19	5.40	0.79	1.35	0.70	1.23	1.02
400	area1 st	1.2E4	8.0E2	9.4E1	0.00	2.7E3	1.8E3	3.5E4	2.9E3	1.6E3	1.4E2	6.3E3	3.1E3	5.6E4	3.9E3	2.1E3	2.1E2	1.0E4	2.8E3
	% Vol.	1.40	0.20	0.11	0.00	0.45	1.20	3.70	0.72	1.94	0.92	1.05	2.06	5.82	0.97	2.49	1.13	1.74	1.88
	area2 nd	3.0E4	1.4E3	5.6E1	0.00	4.0E3	2.2E3	4.1E4	3.9E3	1.8E3	1.6E2	4.1E3	3.5E3	6.0E4	4.6E3	2.2E3	2.8E2	7.3E3	2.7E3
	% Vol.	3.20	0.34	0.07	0.00	0.67	1.48	4.30	0.96	2.20	0.98	0.69	2.34	6.18	1.15	2.65	1.33	1.22	1.80
	%เฉลี่ย	2.30	0.27	0.09	0.00	0.56	1.34	4.00	0.84	2.07	0.95	0.87	2.20	6.00	1.06	2.57	1.23	1.48	1.84

ตารางที่ ค.7 พื้นที่ได้กราฟและค่าเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของก๊าซที่เกิดขึ้นในส่วนเก็บตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิ 375°ซ ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

P	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																	
		5						60						120					
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄
220	area1 st	3.4E4	6.9E2	2.9E2	0.00	1.7E3	1.2E3	4.0E4	2.6E3	1.1E3	8.7E1	3.0E3	1.8E3	5.9E4	2.5E3	1.1E3	8.0E1	1.1E4	1.8E3
	% Vol.	3.64	0.17	0.35	0.00	0.29	0.80	4.24	0.66	1.28	0.75	0.50	1.19	6.10	0.63	1.28	0.73	1.77	1.22
	area2 nd	3.2E4	3.5E2	2.1E2	0.00	3.3E3	1.0E3	4.4E4	3.0E3	9.3E2	5.3E1	4.5E3	2.5E3	6.1E4	2.3E3	9.3E2	6.0E1	8.8E3	1.0E3
	% Vol.	3.36	0.09	0.25	0.00	0.55	0.68	4.56	0.74	1.12	0.65	0.76	1.65	6.30	0.57	1.12	0.67	1.47	0.68
	%เฉลี่ย	3.50	0.13	0.30	0.00	0.42	0.74	4.40	0.70	1.20	0.70	0.63	1.42	6.20	0.60	1.20	0.70	1.62	0.95
300	area1 st	2.5E4	3.3E3	5.8E1	0.00	3.2E3	1.6E3	5.6E4	4.7E3	9.5E2	3.0E1	5.1E3	3.5E3	5.0E4	6.4E3	8.8E2	1.8E2	1.4E4	1.8E3
	% Vol.	2.68	0.82	0.07	0.00	0.53	1.05	5.77	1.16	1.14	0.58	0.86	2.29	5.20	1.60	1.06	1.03	2.39	1.17
	area2 nd	2.1E4	2.3E3	9.2E1	0.00	3.5E3	1.9E3	5.0E4	6.6E3	1.1E3	4.3E1	6.6E3	3.7E3	5.8E4	8.8E3	1.3E3	1.6E2	1.5E4	2.3E3
	% Vol.	2.32	0.58	0.11	0.00	0.59	1.23	5.23	1.64	1.32	0.62	1.10	2.43	6.00	2.20	1.60	0.97	2.55	1.53
	%เฉลี่ย	2.50	0.70	0.09	0.00	0.56	1.14	5.50	1.40	1.23	0.60	0.98	2.36	5.60	1.90	1.33	1.00	2.47	1.35
400	area1 st	3.4E4	3.0E3	6.1E1	0.00	4.1E3	1.7E3	4.9E4	7.6E3	2.5E3	1.7E2	1.4E4	5.8E3	6.5E4	8.5E3	2.8E3	2.8E2	2.1E4	3.6E3
	% Vol.	3.60	0.75	0.07	0.00	0.69	1.12	5.15	1.89	2.95	1.00	2.34	3.81	6.66	2.11	3.32	1.33	3.43	2.39
	area2 nd	3.6E4	2.6E3	3.9E1	0.00	3.3E3	2.0E3	5.2E4	6.7E3	2.2E3	2.4E2	1.5E4	5.9E3	6.3E4	7.6E3	3.0E3	2.6E2	1.9E4	3.3E3
	% Vol.	3.80	0.65	0.05	0.00	0.55	1.34	5.45	1.67	2.67	1.20	2.56	3.91	6.54	1.89	3.54	1.27	3.21	2.21
	%เฉลี่ย	3.70	0.70	0.06	0.00	0.62	1.23	5.30	1.78	2.81	1.10	2.45	3.86	6.60	2.00	3.43	1.30	3.32	2.30

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ค.8 พื้นที่ใต้กราฟและค่าเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของก๊าซที่เกิดขึ้นในส่วนเก็บตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิ 500°C ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

P	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																	
		5						60						120					
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄
220	area1 st	2.8E4	5.6E2	2.0E2	3.7E1	1.4E3	1.3E3	4.0E4	3.2E3	1.2E3	7.3E1	6.9E3	1.2E3	5.2E4	3.9E3	1.3E3	1.4E2	1.0E4	7.1E2
	% Vol.	2.96	0.14	0.24	0.60	0.23	0.83	4.18	0.81	1.47	0.71	1.16	0.78	5.39	0.98	1.56	0.91	1.67	0.47
	area2 nd	3.0E4	8.8E2	1.0E2	3.0E1	3.6E3	1.3E3	3.8E4	3.7E3	1.1E3	1.2E2	7.8E3	1.4E3	5.8E4	5.3E3	1.8E3	2.4E2	8.6E3	5.6E2
	% Vol.	3.24	0.22	0.12	0.40	0.61	0.87	4.02	0.93	1.33	0.85	1.30	0.90	6.01	1.32	2.10	1.21	1.43	0.37
	%เฉลี่ย	3.10	0.18	0.18	0.50	0.42	0.85	4.10	0.87	1.40	0.78	1.23	0.84	5.70	1.15	1.83	1.06	1.55	0.42
300	area1 st	2.9E4	6.4E2	1.4E2	1.4E2	3.0E3	1.8E3	3.6E4	5.2E3	1.7E3	1.0E2	1.1E4	1.4E3	6.0E4	5.9E3	2.6E3	4.1E2	1.5E4	5.4E2
	% Vol.	3.14	0.16	0.17	0.08	0.50	1.18	3.77	1.29	2.05	0.79	1.80	0.95	6.25	1.48	3.08	1.71	2.48	0.36
	area2 nd	2.7E4	1.1E3	1.9E2	1.4E2	3.5E3	2.1E3	3.8E4	5.7E3	1.4E3	2.4E2	9.2E3	1.7E3	6.3E4	7.5E3	2.8E3	4.7E2	1.3E4	1.1E3
	% Vol.	2.86	0.28	0.23	0.06	0.58	1.40	4.03	1.43	1.67	1.21	1.54	1.11	6.55	1.86	3.34	1.91	2.12	0.70
	%เฉลี่ย	3.00	0.22	0.20	0.07	0.54	1.29	3.90	1.36	1.86	1.00	1.67	1.03	6.40	1.67	3.21	1.81	2.30	0.53
400	area1 st	2.4E4	2.1E3	5.6E2	5.7E1	4.7E3	5.2E3	3.7E4	7.6E3	2.2E3	1.6E2	1.7E4	2.3E3	5.7E4	8.3E3	2.7E3	7.3E2	2.1E4	1.2E3
	% Vol.	2.63	0.52	0.67	0.32	0.78	3.42	3.94	1.89	2.64	0.98	2.78	1.53	5.89	2.07	3.22	2.67	3.48	0.80
	area2 nd	2.8E4	3.5E3	4.4E2	1.0E2	5.4E3	4.9E3	3.5E4	5.6E3	2.7E3	1.1E2	1.5E4	2.5E3	5.9E4	7.7E3	4.0E3	7.9E2	2.2E4	8.2E2
	% Vol.	2.97	0.88	0.53	0.18	0.90	3.22	3.66	1.39	3.22	0.82	2.56	1.63	6.11	1.93	4.78	2.87	3.60	0.54
	%เฉลี่ย	2.80	0.70	0.60	0.25	0.84	3.32	3.80	1.64	2.93	0.90	2.67	1.58	6.00	2.00	4.00	2.77	3.54	0.67

ตารางที่ ค.9 พื้นที่ใต้กราฟและค่าเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของก๊าซที่เกิดขึ้นในส่วนเก็บตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิ 500°ซ ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

P	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																	
		5						60						120					
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄
220	area1 st	4.5E4	1.2E3	1.0E2	4.1E1	3.0E3	2.1E3	7.4E4	7.5E3	1.2E3	6.3E2	1.7E4	2.1E3	1.0E5	9.7E3	2.3E3	3.6E2	1.3E4	5.8E2
	% Vol.	4.75	0.29	0.12	0.07	0.51	1.37	7.64	1.88	1.47	1.08	2.80	1.37	10.44	2.42	2.77	1.57	2.25	0.38
	area2 nd	4.6E4	1.5E3	2.2E2	6.4E1	4.5E3	1.7E3	7.6E4	7.0E3	1.1E3	7.7E2	1.9E4	2.3E3	9.4E4	1.1E4	2.2E3	4.5E2	1.6E4	1.4E3
	% Vol.	4.85	0.37	0.26	0.11	0.75	1.13	7.76	1.74	1.33	1.32	3.16	1.55	9.56	2.78	2.65	1.83	2.67	0.90
	%เฉลี่ย	4.80	0.33	0.19	0.09	0.63	1.25	7.70	1.81	1.40	1.20	2.98	1.46	10.00	2.60	2.71	1.70	2.46	0.64
300	area1 st	4.5E4	3.3E3	8.3E1	1.3E2	4.2E3	2.2E3	5.3E4	1.1E4	2.7E3	3.8E2	1.9E4	3.8E3	8.1E4	1.7E4	4.1E3	1.1E3	3.0E4	1.9E3
	% Vol.	4.69	0.83	0.10	0.10	0.70	1.46	5.50	2.84	3.23	1.64	3.21	2.48	8.26	4.23	4.92	3.66	5.08	1.27
	area2 nd	5.1E4	3.1E3	2.2E2	1.3E2	6.6E3	2.8E3	5.5E4	1.2E4	2.9E3	2.9E2	2.1E4	3.2E3	7.5E4	1.8E4	4.3E3	1.2E3	2.6E4	2.2E3
	% Vol.	5.31	0.77	0.26	0.10	1.10	1.82	5.70	2.96	3.45	1.36	3.45	2.12	7.74	4.45	5.20	3.86	4.32	1.45
	%เฉลี่ย	5.00	0.80	0.18	0.10	0.90	1.64	5.60	2.90	3.34	1.50	3.33	2.30	8.00	4.34	5.06	3.76	4.70	1.36
400	area1 st	4.4E4	5.3E3	2.2E2	1.6E2	1.1E4	4.3E3	5.6E4	1.5E4	3.3E3	4.4E2	2.6E4	5.2E3	8.4E4	2.1E4	6.3E3	1.5E3	3.2E4	2.7E3
	% Vol.	4.56	1.33	0.26	0.27	1.85	2.81	5.78	3.77	3.92	1.82	4.41	3.46	8.57	5.16	7.55	5.04	5.39	1.77
	area2 nd	4.2E4	5.1E3	4.0E2	2.5E2	1.1E4	4.7E3	6.0E4	1.6E4	3.5E3	3.6E2	2.8E4	4.8E3	8.4E4	2.2E4	6.2E3	1.6E3	3.4E4	2.2E3
	% Vol.	4.44	1.27	0.48	0.43	1.91	3.11	6.22	3.91	4.16	1.58	4.67	3.18	8.63	5.44	7.45	5.18	5.67	1.43
	%เฉลี่ย	4.50	1.30	0.37	0.35	1.88	2.96	6.00	3.84	4.04	1.70	4.54	3.32	8.60	5.30	7.50	5.11	5.53	1.60

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ค.10 พื้นที่ได้กราฟและค่าเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของก๊าซที่เกิดขึ้นในส่วนเก็บตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิ 650°C ความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

P	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																	
		5						60						120					
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄
220	area1 st	2.8E4	3.3E3	3.1E2	1.0E2	9.4E3	1.9E3	3.9E4	8.7E3	2.4E3	2.4E2	1.8E4	4.4E2	4.7E4	8.8E3	2.6E3	6.0E2	1.6E4	1.5E1
	% Vol.	3.00	0.81	0.37	0.42	1.57	1.26	4.13	2.16	2.83	1.22	3.02	0.29	4.93	2.20	3.15	2.29	2.64	0.01
	area2 nd	3.0E4	2.6E3	4.1E2	1.1E2	8.2E3	1.5E3	3.7E4	8.6E3	2.3E3	3.5E2	2.0E4	1.1E3	5.1E4	9.8E3	2.4E3	7.1E2	1.7E4	6.8E2
	% Vol.	3.20	0.65	0.49	0.32	1.37	1.02	3.87	2.14	2.71	1.54	3.34	0.73	5.27	2.44	2.93	2.63	2.84	0.45
	%เฉลี่ย	3.10	0.73	0.43	0.37	1.47	1.14	4.00	2.15	2.77	1.38	3.18	0.51	5.10	2.32	3.04	2.46	2.74	0.23
300	area1 st	3.3E4	2.4E3	8.7E2	7.0E1	1.2E4	2.1E3	4.8E4	1.1E4	3.1E3	5.5E2	2.5E4	7.6E2	7.6E4	1.1E4	3.7E3	1.1E3	2.2E4	1.8E2
	% Vol.	3.46	0.61	1.04	0.70	2.08	1.40	4.96	2.66	3.74	2.14	4.17	0.50	7.78	2.72	4.41	3.86	3.74	0.12
	area2 nd	2.9E4	4.9E3	5.5E2	1.4E2	9.9E3	3.0E3	4.2E4	1.1E4	3.5E3	6.7E2	2.3E4	9.1E2	7.4E4	1.3E4	3.8E3	1.3E3	1.9E4	7.3E2
	% Vol.	3.14	1.23	0.66	0.54	1.66	1.98	4.44	2.82	4.18	2.50	3.87	0.60	7.62	3.12	4.55	4.34	3.24	0.48
	%เฉลี่ย	3.30	0.92	0.85	0.62	1.87	1.69	4.70	2.74	3.96	2.32	4.02	0.55	7.70	2.92	4.48	4.10	3.49	0.30
400	area1 st	3.6E4	5.9E3	1.1E3	6.3E1	1.4E4	4.1E3	3.1E4	1.3E4	4.6E3	7.2E2	3.3E4	1.2E3	6.2E4	1.8E4	6.5E3	8.5E2	2.5E4	5.6E2
	% Vol.	3.76	1.47	1.26	0.68	2.31	2.68	3.32	3.15	5.50	2.65	5.57	0.81	6.43	4.49	7.74	3.03	4.19	0.37
	area2 nd	3.2E4	7.1E3	1.6E3	1.3E2	1.7E4	3.3E3	5.5E4	1.4E4	4.3E3	8.9E2	3.2E4	1.4E3	6.8E4	1.7E4	6.2E3	1.1E3	2.6E4	1.0E3
	% Vol.	3.44	1.77	1.94	0.88	2.87	2.18	5.68	3.45	5.14	3.17	5.43	0.93	6.97	4.13	7.46	3.77	4.33	0.69
	%เฉลี่ย	3.60	1.62	1.60	0.78	2.59	2.43	4.50	3.30	5.32	2.91	5.50	0.87	6.70	4.31	7.60	3.40	4.26	0.53

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ค.11 พื้นที่ใต้กราฟและค่าเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของก๊าซที่เกิดขึ้นในส่วนเก็บตัวอย่างก๊าซที่อุณหภูมิ 650°C ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแห้ง

P	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																	
		5						60						120					
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄
220	area1 st	4.6E4	1.0E4	1.4E2	8.7E1	1.0E4	3.1E3	4.9E4	1.8E4	5.7E3	6.2E2	3.9E4	1.7E3	7.8E4	2.0E4	5.6E3	1.3E3	3.1E4	2.7E2
	% Vol.	4.83	2.58	0.17	0.75	1.75	2.08	5.09	4.58	6.82	2.34	6.52	1.12	8.02	5.01	6.72	4.47	5.23	0.18
	area2 nd	3.8E4	5.7E3	3.6E2	4.7E1	1.3E4	2.8E3	5.9E4	2.0E4	5.4E3	7.1E2	3.7E4	1.0E3	8.4E4	2.3E4	4.9E3	1.5E3	2.8E4	8.5E2
	% Vol.	3.97	1.42	0.43	0.35	2.11	1.86	6.11	5.02	6.44	2.62	6.22	0.68	8.58	5.79	5.88	5.05	4.75	0.56
	%เฉลี่ย	4.40	2.00	0.30	0.55	1.93	1.97	5.60	4.80	6.63	2.48	6.37	0.90	8.30	5.40	6.30	4.76	4.99	0.37
300	area1 st	2.9E4	8.8E3	4.6E2	2.0E2	1.8E4	3.8E3	3.7E4	2.7E4	4.6E3	9.5E2	3.9E4	1.1E3	9.8E4	3.3E4	8.1E3	3.1E3	2.9E4	2.9E2
	% Vol.	3.10	2.18	0.55	1.10	3.09	2.52	3.89	6.80	5.54	3.33	6.44	0.74	9.96	8.22	9.70	9.80	4.80	0.19
	area2 nd	4.1E4	8.1E3	1.1E3	7.7E1	1.6E4	4.4E3	7.9E4	2.9E4	5.4E3	1.1E3	4.2E4	1.5E3	1.3E5	3.7E4	5.7E3	2.8E3	5.1E4	9.2E2
	% Vol.	4.30	2.02	1.33	0.72	2.65	2.88	8.11	7.22	6.48	3.87	7.10	0.98	13.04	9.14	6.86	8.88	8.60	0.61
	%เฉลี่ย	3.70	2.10	0.94	0.91	2.87	2.70	6.00	7.01	6.01	3.60	6.77	0.86	11.50	8.68	8.28	9.34	6.70	0.40
400	area1 st	2.3E4	5.4E3	5.1E2	1.4E2	1.4E4	3.5E3	3.9E4	1.3E4	2.3E3	4.0E2	2.7E4	3.9E2	7.5E4	1.9E4	5.6E3	6.1E2	2.5E4	2.9E2
	% Vol.	2.54	1.34	0.61	0.76	2.32	2.29	4.12	3.30	2.72	1.69	4.53	0.26	7.67	4.80	6.74	2.32	4.18	0.19
	area2 nd	3.9E4	1.1E4	1.1E3	3.1E2	1.4E4	3.3E3	2.7E4	1.6E4	4.4E3	6.3E2	3.0E4	1.2E3	6.3E4	2.6E4	4.7E3	1.5E3	2.2E4	8.3E2
	% Vol.	4.06	2.66	1.27	0.54	2.40	2.17	2.88	4.06	5.32	2.39	5.03	0.76	6.53	6.36	5.66	5.08	3.74	0.55
	%เฉลี่ย	3.30	2.00	0.94	0.65	2.36	2.23	3.50	3.68	4.02	2.04	4.78	0.51	7.10	5.58	6.20	3.70	3.96	0.37

ตารางที่ ค.12 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 375°ซ ความดัน 220 บรรยากาศ

ความเข้มข้น	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																	
		5						60						120					
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄
10	Weight BL	0.0121 (0.0012 g solid)						0.0105 (0.0011 g solid)						0.0099 (0.0099 g solid)					
	% by Vol.	2.80	0.06	0.10	0	0.30	0.70	3.20	0.34	0.54	0.50	0.37	0.86	3.90	0.45	1.05	0.55	0.84	0.68
	Vol. gas	0.0616	0.0013	0.0022	0	0.0066	0.0154	0.0704	0.0075	0.0119	0.0110	0.0081	0.0189	0.0858	0.0099	0.0231	0.0121	0.0185	0.0149
	Mole gas	2.8E-6	5.9E-8	9.8E-8	0	2.9E-7	6.9E-7	3.1E-6	3.3E-7	5.3E-7	4.9E-7	3.6E-7	8.4E-7	3.8E-6	4.4E-7	1.0E-6	5.4E-7	8.3E-7	6.6E-7
	H,C in gas	2.8E-6	7.1E-7	1.2E-6	0	7.1E-6	3.3E-5	3.1E-6	4.0E-6	6.4E-6	5.9E-6	8.7E-6	4.1E-5	3.8E-6	5.3E-6	1.2E-5	6.5E-6	2.0E-5	3.2E-5
	H,C in BL	0.0451	0.3848					0.0392	0.3848					0.0369	0.3848				
	%H,C as	6.09	0.18	0.31	0	1.84	8.58	8.02	1.20	1.91	1.76	2.61	12.14	10.37	1.68	3.93	2.06	6.29	10.12
	Xc (%)	-	10.97					-	19.45					-	23.92				
20	Weight BL	0.0097 (0.0019 g solid)						0.0099 (0.0020 g solid)						0.0097 (0.0019 g solid)					
	% by Vol.	3.50	0.13	0.30	0	0.42	0.74	4.40	0.70	1.20	0.70	0.63	1.42	6.20	0.60	1.20	0.70	1.62	0.95
	Vol. gas	0.0770	0.0029	0.0066	0	0.0092	0.0163	0.0968	0.0154	0.0264	0.0154	0.0139	0.0312	0.1364	0.0132	0.0264	0.0154	0.0356	0.0209
	Mole gas	3.4E-6	1.3E-7	2.9E-7	0	4.1E-7	7.3E-7	4.3E-6	6.9E-7	1.2E-6	6.9E-7	6.2E-7	1.4E-6	6.1E-6	5.9E-7	1.2E-6	6.9E-7	1.6E-6	9.3E-7
	H,C in gas	3.4E-6	1.5E-6	3.5E-6	0	9.9E-6	3.5E-5	4.3E-6	8.3E-6	1.4E-5	8.3E-6	1.5E-5	6.7E-5	6.1E-6	7.1E-6	1.4E-5	8.3E-6	3.8E-5	4.5E-5
	H,C in BL	0.0724	0.6169					0.0739	0.6296					0.0724	0.6169				
	%H,C as	4.75	0.25	0.57	0	1.60	5.65	5.85	1.31	2.25	1.31	2.36	10.63	8.42	1.15	2.29	1.34	6.19	7.26
	Xc (%)	-	8.04					-	17.78					-	18.03				

*หมายเหตุ: Weight BL = g, Vol. gas = ml, H,C in gas = g, H,C in BL = mg

ตารางที่ ค.13 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 375°C ความดัน 300 บรรยากาศ

ความเข้มข้น	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																				
		5						60						120								
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄			
10	Weight BL	0.0201 (0.0020 g solid)						0.0142 (0.0014 g solid)						0.0126 (0.0013 g solid)								
	% by Vol.	2.60	0.23	0.05	0	0.43	0.86	2.80	0.46	0.92	0.47	0.53	1.19	5.40	0.79	1.35	0.70	1.23	1.02			
	Vol. gas	0.0616	0.0013	0.0022	0	0.0095	0.0189	0.0704	0.0075	0.0119	0.0110	0.0117	0.0262	0.0858	0.0099	0.0231	0.0121	0.0271	0.0224			
	Mole gas	2.6E-6	2.3E-7	4.9E-8	0	4.2E-7	8.4E-7	2.8E-6	4.5E-7	9.0E-7	4.6E-7	5.2E-7	1.2E-6	5.3E-6	7.8E-7	1.3E-6	6.9E-7	1.2E-6	1.0E-6			
	H,C in gas	2.6E-6	2.7E-6	5.9E-7	0	1.0E-5	4.1E-5	2.8E-6	5.4E-6	1.1E-5	5.5E-6	1.2E-5	5.6E-5	5.3E-6	9.3E-6	1.6E-5	8.3E-6	2.9E-5	4.8E-5			
	H,C in BL	0.0750	0.6391						0.0530	0.4515						0.0470	0.4006					
	%H,C as	3.41	0.42	0.09	0	1.59	6.34	5.19	1.20	2.40	1.23	2.77	12.42	11.28	2.32	3.97	2.06	7.24	12.00			
Xc (%)	-	8.41						-	19.97						-	27.47						
20	Weight BL	0.0131 (0.0026 g solid)						0.0145 (0.0029 g solid)						0.0141 (0.0028 g solid)								
	% by Vol.	2.50	0.70	0.09	0	0.56	1.14	5.50	1.40	1.23	0.60	0.98	2.36	5.60	1.90	1.33	1.00	2.47	1.35			
	Vol. gas	0.0550	0.0154	0.0020	0	0.0123	0.0251	0.1210	0.0308	0.0271	0.0132	0.0216	0.0519	0.1232	0.0418	0.0293	0.0220	0.0543	0.0297			
	Mole gas	2.5E-6	6.9E-7	8.8E-8	0	5.5E-7	1.1E-6	5.4E-6	1.4E-6	1.2E-6	5.9E-7	9.6E-7	2.3E-6	5.5E-6	1.9E-6	1.3E-6	9.8E-7	2.4E-6	1.3E-6			
	H,C in gas	2.5E-6	8.3E-6	1.1E-6	0	1.3E-5	5.4E-5	5.4E-6	1.7E-5	1.4E-5	7.1E-6	2.3E-5	1.1E-4	5.5E-6	2.2E-5	1.6E-5	1.2E-5	5.8E-5	6.4E-5			
	H,C in BL	0.9773	0.8331						0.1082	0.9222						0.1052	0.8967					
	%H,C as	2.51	0.99	0.13	0	1.58	6.45	4.99	1.79	1.57	0.77	2.50	12.06	5.23	2.50	1.75	1.31	6.49	7.10			
Xc (%)	-	9.10						-	18.62						-	19.08						

*หมายเหตุ: Weight BL = g, Vol. gas = ml, H,C in gas = g, H,C in BL = mg

ตารางที่ ค.14 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 375°C ความดัน 400 บรรยากาศ

ความเข้มข้น	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																			
		5						60						120							
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄		
10	Weight BL	0.0170 (0.0017 g solid)						0.0190 (0.0019 g solid)						0.0204 (0.0020 g solid)							
	% by Vol.	2.30	0.27	0.09	0	0.56	1.34	4.00	0.84	2.07	0.95	0.87	2.20	6.00	1.06	2.57	1.23	1.48	1.84		
	Vol. gas	0.0506	0.0059	0.0020	0	0.0123	0.0295	0.0880	0.0185	0.0455	0.0209	0.0191	0.0484	0.1320	0.0233	0.0565	0.0271	0.0326	0.0405		
	Mole gas	2.3E-6	2.7E-7	8.8E-8	0	5.5E-7	1.3E-6	3.9E-6	8.3E-7	2.0E-6	9.3E-7	8.5E-7	2.2E-6	5.9E-6	1.0E-6	2.5E-6	1.2E-6	1.5E-6	1.8E-6		
	H,C in gas	2.3E-6	3.2E-6	1.1E-6	0	1.3E-5	6.3E-5	3.9E-6	9.9E-6	2.4E-5	1.1E-5	2.1E-5	1.0E-4	5.9E-6	1.2E-5	3.0E-5	1.4E-5	3.5E-5	8.7E-5		
	H,C in BL	0.0664	0.5660					0.0709	0.6042					0.0761	0.6487						
	%H,C as	3.40	0.56	0.19	0	2.33	11.16	5.54	1.64	4.04	1.85	3.39	17.17	7.74	1.93	4.67	2.23	5.38	13.37		
	Xc (%)	-	14.05						-	27.99						-	27.38				
20	Weight BL	0.0195 (0.0039 g solid)						0.0196 (0.0039 g solid)						0.0178 (0.0036 g solid)							
	% by Vol.	3.70	0.70	0.06	0	0.62	1.23	5.30	1.78	2.81	1.10	2.45	3.86	6.60	2.00	3.43	1.30	3.32	2.30		
	Vol. gas	0.0814	0.0154	0.0013	0	0.0136	0.0271	0.1166	0.0392	0.0618	0.0242	0.0539	0.0849	0.1452	0.0440	0.0755	0.0286	0.0730	0.0506		
	Mole gas	3.6E-6	6.9E-7	5.9E-8	0	6.1E-7	1.2E-6	5.2E-6	1.7E-6	2.8E-6	1.1E-6	2.4E-6	3.8E-6	6.5E-6	2.0E-6	3.4E-6	1.3E-6	3.3E-6	2.3E-6		
	H,C in gas	3.6E-6	8.3E-6	7.1E-7	0	1.5E-5	5.8E-5	5.2E-6	2.1E-5	3.3E-5	1.3E-5	5.8E-5	1.8E-4	6.5E-6	2.4E-5	4.0E-5	1.5E-5	7.8E-5	1.1E-4		
	H,C in BL	0.1455	1.2402					0.1462	1.2466					0.1328	1.1321						
	%H,C as	2.50	0.67	0.06	0	1.18	4.68	3.56	1.68	2.66	1.04	4.63	14.60	4.88	2.08	3.57	1.35	6.91	9.58		
	Xc (%)	-	6.49						-	24.70						-	23.25				

*หมายเหตุ: Weight BL = g, Vol. gas = ml, H,C in gas = g, H,C in BL = mg

ตารางที่ ค.15 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 220 บรรยากาศ

ความเข้มข้น	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																	
		5						60						120					
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄
10	Weight BL	0.0083 (0.0008 g solid)						0.0081 (0.0008 g solid)						0.0081 (0.0008 g solid)					
	% by Vol.	3.10	0.18	0.18	0.50	0.42	0.85	4.10	0.87	1.40	0.78	1.23	0.84	5.70	1.15	1.83	1.06	1.55	0.42
	Vol. gas	0.0682	0.0040	0.0040	0.0110	0.0092	0.0187	0.0902	0.0191	0.0308	0.0172	0.0271	0.0185	0.1254	0.0253	0.0403	0.0233	0.0341	0.0092
	Mole gas	3.0E-6	1.8E-7	1.8E-7	4.9E-7	4.1E-7	8.3E-7	4.0E-6	8.5E-7	1.4E-6	7.7E-7	1.2E-6	8.3E-7	5.6E-6	1.1E-6	1.8E-6	1.0E-6	1.5E-6	4.1E-7
	H,C in gas	3.0E-6	2.1E-6	2.1E-6	5.9E-6	9.9E-6	4.0E-5	4.0E-6	1.0E-5	1.7E-5	9.2E-6	2.9E-5	4.0E-5	5.6E-6	1.4E-5	2.2E-5	1.2E-5	3.7E-5	2.0E-5
	H,C in BL	0.0310	0.2639					0.0302	0.2576					0.0302	0.2576				
	%H,C as	9.83	0.80	0.80	2.23	3.75	15.18	13.33	3.98	6.41	3.57	11.26	15.37	18.53	5.26	8.37	4.85	14.18	7.69
	Xc (%)	-	22.55					-	39.94					-	39.62				
20	Weight BL	0.0078 (0.0016 g solid)						0.0079 (0.0016 g solid)						0.0070 (0.0014 g solid)					
	% by Vol.	4.80	0.33	0.19	0.09	0.63	1.25	7.70	1.81	1.40	1.20	2.98	1.46	10.00	2.60	2.71	1.70	2.46	0.64
	Vol. gas	0.1056	0.0073	0.0042	0.0020	0.0139	0.0275	0.1694	0.0398	0.0308	0.0264	0.0656	0.0321	0.2200	0.0572	0.0596	0.0374	0.0541	0.0141
	Mole gas	4.7E-6	3.2E-7	1.9E-7	8.8E-8	6.2E-7	1.2E-6	7.6E-6	1.8E-6	1.4E-6	1.2E-6	2.9E-6	1.4E-6	9.8E-6	2.6E-6	2.7E-6	1.7E-6	2.4E-6	6.3E-7
	H,C in gas	4.7E-6	3.9E-6	2.2E-6	1.1E-6	1.5E-5	5.9E-5	7.6E-6	2.1E-5	1.7E-5	1.4E-5	7.0E-5	6.9E-5	9.8E-6	3.1E-5	3.2E-5	2.0E-5	5.8E-5	3.0E-5
	H,C in BL	0.0582	0.4961					0.0589	0.5024					0.0522	0.4452				
	%H,C as	8.10	0.78	0.45	0.21	2.99	11.88	12.83	4.25	3.28	2.81	13.98	13.70	18.81	6.88	7.17	4.50	13.02	6.78
	Xc (%)	-	16.16					-	37.74					-	38.23				

*หมายเหตุ; Weight BL = g, Vol. gas = ml, H,C in gas = g, H,C in BL = mg

ตารางที่ ค.16 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ

ความเข้มข้น	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																	
		5						60						120					
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄
10	Weight BL	0.0105 (0.0011 g solid)						0.0121 (0.0012 g solid)						0.0126 (0.0013 g solid)					
	% by Vol.	3.00	0.22	0.20	0.07	0.54	1.29	3.90	1.36	1.86	1.00	1.67	1.03	6.40	1.67	3.21	1.81	2.30	0.53
	Vol. gas	0.0660	0.0048	0.0044	0.0015	0.0119	0.0284	0.0858	0.0299	0.0409	0.0220	0.0367	0.0227	0.1408	0.0367	0.0706	0.0398	0.0506	0.0117
	Mole gas	2.9E-6	2.2E-7	2.0E-7	6.9E-8	5.3E-7	1.3E-6	3.8E-6	1.3E-6	1.8E-6	9.8E-7	1.6E-6	1.0E-6	6.3E-6	1.6E-6	3.2E-6	1.8E-6	2.3E-6	5.2E-7
	H,C in gas	2.9E-6	2.6E-6	2.4E-6	8.3E-7	1.3E-5	6.1E-5	3.8E-6	1.6E-5	2.2E-5	1.2E-5	3.9E-5	4.9E-5	6.3E-6	2.0E-5	3.8E-5	2.1E-5	5.4E-5	2.5E-5
	H,C in BL	0.0392	0.3339					0.0451	0.3848					0.0470	0.4007				
	%H,C as	7.52	0.78	0.71	0.25	3.81	18.21	8.49	4.17	5.70	3.06	10.23	12.62	13.37	4.91	9.44	5.32	13.53	6.24
	Xc (%)	-	23.61					-	35.74					-	39.36				
20	Weight BL	0.0114 (0.0023 g solid)						0.0122 (0.0024 g solid)						0.0141 (0.0028 g solid)					
	% by Vol.	5.00	0.80	0.18	0.10	0.90	1.64	5.60	2.90	3.34	1.50	3.33	2.30	8.00	4.34	5.06	3.76	4.70	1.36
	Vol. gas	0.1100	0.0176	0.0040	0.0022	0.0198	0.0361	0.1232	0.0638	0.0735	0.0330	0.0733	0.0506	0.1760	0.0955	0.1113	0.0827	0.1034	0.0299
	Mole gas	4.9E-6	7.9E-7	1.8E-7	9.8E-8	8.8E-7	1.6E-6	5.5E-6	2.8E-6	3.3E-6	1.5E-6	3.3E-6	2.3E-6	7.9E-6	4.3E-6	5.0E-6	3.7E-6	4.6E-6	1.3E-6
	H,C in gas	4.9E-6	9.4E-6	2.1E-6	1.2E-6	2.1E-5	7.7E-5	5.5E-6	3.4E-5	3.9E-5	1.8E-5	7.8E-5	1.1E-4	7.9E-6	5.1E-5	6.0E-5	4.4E-5	1.1E-4	6.4E-5
	H,C in BL	0.0850	0.7250					0.0910	0.7759					0.1052	0.8968				
	%H,C as	5.77	1.30	0.29	0.16	2.93	10.66	6.04	4.40	5.07	2.28	10.12	13.97	7.47	5.70	6.65	4.94	12.35	7.15
	Xc (%)	-	14.32					-	35.76					-	34.43				

*หมายเหตุ; Weight BL = g, Vol. gas = ml, H,C in gas = g, H,C in BL = mg

ตารางที่ ค.17 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 500°ซ ความดัน 400 บรรยากาศ

ความเข้มข้น	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																				
		5						60						120								
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄			
10	Weight BL	0.0212 (0.0021 g solid)						0.0164 (0.0016 g solid)						0.0163 (0.0016 g solid)								
	% by Vol.	2.80	0.70	0.60	0.25	0.84	3.32	3.80	1.64	2.93	0.90	2.67	1.58	6.00	2.00	4.00	2.77	3.54	0.67			
	Vol. gas	0.0616	0.0154	0.0132	0.0055	0.0185	0.0730	0.0836	0.0361	0.0645	0.0198	0.0587	0.0348	0.1320	0.0440	0.0880	0.0609	0.0779	0.0147			
	Mole gas	2.8E-6	6.9E-7	5.9E-7	2.5E-7	8.3E-7	3.3E-6	3.7E-6	1.6E-6	2.9E-6	8.8E-7	2.6E-6	1.6E-6	5.9E-6	2.0E-6	3.9E-6	2.7E-6	3.5E-6	6.6E-7			
	H,C in gas	2.8E-6	8.3E-6	7.1E-6	2.9E-6	2.0E-5	1.6E-4	3.7E-6	1.9E-5	3.5E-5	1.1E-5	6.3E-5	7.4E-5	5.9E-6	2.4E-5	4.7E-5	3.3E-5	8.3E-5	3.2E-5			
	H,C in BL	0.0791	0.6742						0.0612	0.5215						0.0608	0.5183					
	%H,C as	3.48	1.22	1.05	0.44	2.94	23.22	6.10	3.71	6.62	2.03	12.07	14.28	9.69	4.55	9.09	6.30	16.10	6.09			
	Xc (%)	-	28.13						-	38.58						-	42.00					
20	Weight BL	0.0165 (0.0033 g solid)						0.0172 (0.0035 g solid)						0.0161 (0.0032 g solid)								
	% by Vol.	4.50	1.30	0.37	0.35	1.88	2.96	6.00	3.84	4.04	1.70	4.54	3.32	8.60	5.30	7.50	5.11	5.53	1.60			
	Vol. gas	0.0990	0.0286	0.0081	0.0077	0.0414	0.0651	0.1320	0.0845	0.0889	0.0374	0.0999	0.0730	0.1892	0.1166	0.1650	0.1124	0.1217	0.0352			
	Mole gas	4.4E-6	1.3E-6	3.6E-7	3.4E-7	1.8E-6	2.9E-6	5.9E-6	3.8E-6	4.0E-6	1.7E-6	4.5E-6	3.3E-6	8.4E-6	5.2E-6	7.4E-6	5.0E-6	5.4E-6	1.6E-6			
	H,C in gas	4.4E-6	1.5E-5	4.4E-6	4.1E-6	4.4E-5	1.4E-4	5.9E-6	4.5E-5	4.8E-5	2.0E-5	1.1E-4	1.6E-4	8.4E-6	6.2E-5	8.8E-5	6.0E-5	1.3E-4	7.5E-5			
	H,C in BL	0.1231	1.0494						0.1283	1.0939						0.1201	1.0240					
	%H,C as	3.59	1.46	0.42	0.39	4.22	13.30	4.59	4.14	4.35	1.83	9.78	14.31	7.03	6.10	8.63	5.88	12.73	7.37			
	Xc (%)	-	19.64						-	34.09						-	40.35					

*หมายเหตุ; Weight BL = g, Vol. gas = ml, H,C in gas = g, H,C in BL = mg

ตารางที่ ค.18 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 220 บรรยากาศ

ความเข้มข้น	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																				
		5						60						120								
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄			
10	Weight BL	0.0076 (0.0008 g solid)						0.0073 (0.0007 g solid)						0.0061 (0.0006 g solid)								
	% by Vol.	3.10	0.73	0.43	0.37	1.47	1.14	4.00	2.15	2.77	1.38	3.18	0.51	5.10	2.32	3.04	2.46	2.74	0.23			
	Vol. gas	0.0682	0.0161	0.0095	0.0081	0.0323	0.0251	0.0880	0.0473	0.0609	0.0304	0.0700	0.0112	0.1122	0.0510	0.0669	0.0541	0.0603	0.0051			
	Mole gas	3.0E-6	7.2E-7	4.2E-7	3.6E-7	1.4E-6	1.1E-6	3.9E-6	2.1E-6	2.7E-6	1.4E-6	3.1E-6	5.0E-7	5.0E-6	2.3E-6	3.0E-6	2.4E-6	2.7E-6	2.3E-7			
	H,C in gas	3.0E-6	8.6E-6	5.1E-6	4.4E-6	3.5E-5	5.4E-5	3.9E-6	2.5E-5	3.3E-5	1.6E-5	7.5E-5	2.4E-5	5.0E-6	2.7E-5	3.6E-5	2.9E-5	6.5E-5	1.1E-5			
	H,C in BL	0.0283	0.2417						0.0272	0.2321						0.0228	0.1940					
	%H,C as	10.74	3.56	2.10	1.80	14.34	22.24	14.43	10.92	14.06	7.01	32.29	10.36	22.01	14.10	18.47	14.95	33.30	5.59			
	Xc (%)	-	44.04						-	74.17						-	86.40					
20	Weight BL	0.0062 (0.0012 g solid)						0.0068 (0.0014 g solid)						0.0061 (0.0012 g solid)								
	% by Vol.	4.40	2.00	0.30	0.55	1.93	1.97	5.60	4.80	6.63	2.48	6.37	0.90	8.30	5.40	6.30	4.76	4.99	0.37			
	Vol. gas	0.0968	0.0440	0.0066	0.0121	0.0425	0.0433	0.1232	0.1056	0.1459	0.0546	0.1401	0.0198	0.1826	0.1188	0.1386	0.1047	0.1098	0.0081			
	Mole gas	4.3E-6	2.0E-6	2.9E-7	5.4E-7	1.9E-6	1.9E-6	5.5E-6	4.7E-6	6.5E-6	2.4E-6	6.3E-6	8.8E-7	8.2E-6	5.3E-6	6.2E-6	4.7E-6	4.9E-6	3.6E-7			
	H,C in gas	4.3E-6	2.4E-5	3.5E-6	6.5E-6	4.5E-5	9.3E-5	5.5E-6	5.7E-5	7.8E-5	2.9E-5	1.5E-4	4.2E-5	8.2E-6	6.4E-5	7.4E-5	5.6E-5	1.2E-4	1.7E-5			
	H,C in BL	0.0463	0.3943						0.0507	0.4325						0.0455	0.3880					
	%H,C as	9.34	5.98	0.90	1.64	11.54	23.55	10.84	13.08	18.07	6.76	34.72	9.81	17.91	16.40	19.14	14.46	30.32	4.50			
	Xc (%)	-	43.52						-	82.19						-	84.85					

*หมายเหตุ; Weight BL = g, Vol. gas = ml, H,C in gas = g, H,C in BL = mg

ตารางที่ ค.19 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 300 บรรยากาศ

ความเข้มข้น	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																				
		5						60						120								
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄			
10	Weight BL	0.0092 (0.0009 g solid)						0.0107 (0.0011 g solid)						0.0086 (0.0009 g solid)								
	% by Vol.	3.30	0.92	0.85	0.62	1.87	1.69	4.70	2.74	3.96	2.32	4.02	0.55	7.70	2.92	4.48	4.10	3.49	0.30			
	Vol. gas	0.0726	0.0202	0.0187	0.0136	0.0411	0.0372	0.1034	0.0603	0.0871	0.0510	0.0884	0.0121	0.1694	0.0642	0.0986	0.0902	0.0768	0.0066			
	Mole gas	3.2E-6	9.0E-7	8.3E-7	6.1E-7	1.8E-6	1.7E-6	4.6E-6	2.7E-6	3.9E-6	2.3E-6	3.9E-6	5.4E-7	7.6E-6	2.9E-6	4.4E-6	4.0E-6	3.4E-6	2.9E-7			
	H,C in gas	3.2E-6	1.1E-5	1.0E-5	7.3E-6	4.4E-5	8.0E-5	4.6E-6	3.2E-5	4.7E-5	2.7E-5	9.5E-5	2.6E-5	7.6E-6	3.4E-5	5.3E-5	4.8E-5	8.2E-5	1.4E-5			
	H,C in BL	0.0343	0.2926						0.0399	0.3403						0.0321	0.2735					
	%H,C as	9.44	3.71	3.42	2.50	15.07	27.23	11.57	9.49	13.72	8.04	27.85	7.62	23.58	12.58	19.31	17.67	30.08	5.17			
	Xc (%)	-	51.24						-	66.33						-	84.85					
20	Weight BL	0.0095 (0.0020 g solid)						0.0106 (0.0021 g solid)						0.0097 (0.0019 g solid)								
	% by Vol.	3.70	2.10	0.94	0.91	2.87	2.70	6.00	7.01	6.01	3.60	6.77	0.86	11.50	8.68	8.28	9.34	6.70	0.40			
	Vol. gas	0.0814	0.0462	0.0207	0.0200	0.0631	0.0594	0.1320	0.1542	0.1322	0.0792	0.1489	0.0189	0.2530	0.1910	0.1822	0.2055	0.1474	0.0088			
	Mole gas	3.6E-6	2.1E-6	9.2E-7	8.9E-7	2.8E-6	2.7E-6	5.9E-6	6.9E-6	5.9E-6	3.5E-6	6.6E-6	8.4E-7	1.1E-5	8.5E-6	8.1E-6	9.2E-6	6.6E-6	3.9E-7			
	H,C in gas	3.6E-6	2.5E-5	1.1E-5	1.1E-5	6.8E-5	1.3E-4	5.9E-6	8.3E-5	7.1E-5	4.2E-5	1.6E-4	4.1E-5	1.1E-5	1.0E-4	9.8E-5	1.1E-4	1.6E-4	1.9E-5			
	H,C in BL	0.0709	0.6042						0.0791	0.6742						0.0724	0.6169					
	%H,C as	5.13	4.10	1.83	1.78	11.20	21.07	7.45	12.25	10.51	6.29	23.67	6.01	15.61	16.58	15.82	17.84	25.60	3.06			
	Xc (%)	-	39.85						-	58.09						-	78.73					

*หมายเหตุ: Weight BL = g, Vol. gas = ml, H,C in gas = g, H,C in BL = mg

ตารางที่ ค.20 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 650°ซ ความดัน 400 บรรยากาศ

ความเข้มข้น	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)																	
		5						60						120					
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂	C ₄
10	Weight BL	0.0140 (0.0014 g solid)						0.0122 (0.0012 g solid)						0.0116 (0.0012 g solid)					
	% by Vol.	3.60	1.62	1.60	0.78	2.59	2.43	4.50	3.30	5.32	2.91	5.50	0.87	6.70	4.31	7.60	3.40	4.26	0.53
	Vol. gas	0.0792	0.0356	0.0352	0.0172	0.0570	0.0535	0.0990	0.0726	0.1170	0.0640	0.1210	0.0191	0.1474	0.0948	0.1672	0.0748	0.0937	0.0117
	Mole gas	3.5E-6	1.6E-6	1.6E-6	7.7E-7	2.5E-6	2.4E-6	4.4E-6	3.2E-6	5.2E-6	2.9E-6	5.4E-6	8.5E-7	6.6E-6	4.2E-6	7.5E-6	3.3E-6	4.2E-6	5.2E-7
	H,C in gas	3.5E-6	1.9E-5	1.9E-5	9.2E-6	6.1E-5	1.1E-4	4.4E-6	3.9E-5	6.3E-5	3.4E-5	1.3E-4	4.1E-5	6.6E-6	5.1E-5	9.0E-5	4.0E-5	1.0E-4	2.5E-5
	H,C in BL	0.0522	0.4452					0.0455	0.3880					0.0433	0.3689				
	%H,C as	6.77	4.29	4.24	2.06	13.71	25.73	9.71	10.02	16.16	8.84	33.42	10.57	15.21	13.77	24.28	10.86	27.22	6.77
	Xc (%)	-	49.42					-	79.14					-	82.72				
20	Weight BL	0.0068 (0.0014 g solid)						0.0052 (0.0010 g solid)						0.0060 (0.0012 g solid)					
	% by Vol.	3.3	2	0.94	0.65	2.36	2.23	3.5	3.68	4.02	2.04	4.78	0.51	7.1	5.58	6.2	3.7	3.96	0.37
	Vol. gas	0.0726	0.0440	0.0207	0.0143	0.0519	0.0491	0.0770	0.0810	0.0884	0.0449	0.1052	0.0112	0.1562	0.1228	0.1364	0.0814	0.0871	0.0081
	Mole gas	3.2E-6	2.0E-6	9.2E-7	6.4E-7	2.3E-6	2.2E-6	3.4E-6	3.6E-6	3.9E-6	2.0E-6	4.7E-6	5.0E-7	7.0E-6	5.5E-6	6.1E-6	3.6E-6	3.9E-6	3.6E-7
	H,C in gas	3.2E-6	2.4E-5	1.1E-5	7.7E-6	5.6E-5	1.1E-4	3.4E-6	4.3E-5	4.7E-5	2.4E-5	1.1E-4	2.4E-5	7.0E-6	6.6E-5	7.3E-5	4.4E-5	9.3E-5	1.7E-5
	H,C in BL	0.0507	0.4325					0.0388	0.3307					0.0448	0.3816				
	%H,C as	6.39	5.45	2.56	1.77	12.86	24.31	8.86	13.11	14.33	7.27	34.07	7.27	15.58	17.23	19.15	11.43	24.46	4.57
	Xc (%)	-	46.82					-	75.94					-	76.90				

*หมายเหตุ: Weight BL = g, Vol. gas = ml, H,C in gas = g, H,C in BL = mg

4. พลังงานที่เกิดขึ้น

- การคำนวณค่าความร้อน (LHV)

ตารางที่ ค.21 แสดงค่าความร้อน (LHV) ของเชื้อเพลิง (Gas Composition Table, 2002)

เชื้อเพลิง		ค่าความร้อน (LHV), เมกะจูล/ลูกบาศก์เมตร (MJ/m ³)	
น้ำยางดำ		11.35 MJ/kg	
H ₂		10.20	
CO		12.00	
CH ₄		34.10	
C ₂	C ₂ H ₆	61.10	58.70
	C ₂ H ₄	51.4	
C ₄	C ₄ H ₁₀	117.10	113.80
	Iso-C ₄ H ₁₀	115.70	
	C ₄ H ₈	111.40	
	Iso-C ₄ H ₈	111.00	

ที่สภาวะมาตรฐาน (ความดัน 1 บรรยากาศ, อุณหภูมิ 25°C) ก๊าซ 1 โมล มีปริมาตรเท่ากับ 22.4 ลิตร ดังนั้นก๊าซปริมาตร 1 ลูกบาศก์เมตร มีจำนวนโมลเท่ากับ 44.6 โมล ซึ่งจะมีค่าความร้อนต่ำเท่ากับค่าความร้อนมาตรฐานของก๊าซในตารางที่ ค.20

- จากปริมาตรของก๊าซในตารางที่ ค.11 - ค.19 เปลี่ยนเป็นปริมาตรก๊าซต่อ 1 ลูกบาศก์เมตร

$$\text{ปริมาตรก๊าซต่อ 1 ลูกบาศก์เมตร (Liter/m}^3\text{)} = (\text{ml}/2.2) \times 10^3$$

- จำนวนโมลก๊าซใน 1 ลูกบาศก์เมตร

$$\text{โมล/ลูกบาศก์เมตร} = (\text{ปริมาตรก๊าซต่อ 1 ลูกบาศก์เมตร (Liter/m}^3\text{)})/22.4$$

- ค่าความร้อนของก๊าซ

$$\text{ค่าความร้อนของก๊าซ (MJ/m}^3\text{)} = (\text{จำนวนโมลของก๊าซ} \times \text{ค่าความร้อนมาตรฐานของก๊าซ})/44.6$$

- ค่าความร้อนของน้ำยางดำ

$$\text{ค่าความร้อนของน้ำยางดำ (MJ)} = \text{น้ำหนักแห้งของตัวอย่างน้ำยางดำ (kg)} \times 11.35$$

- ผลการคำนวณ

ตารางที่ ค.22 ผลการคำนวณค่าความร้อนที่ความดัน 220 บรรยากาศ

ความเข้มข้น	อุณหภูมิ (°ซ)	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)														
			5					60					120				
			H ₂	CO	CH ₄	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	C ₂	C ₄
10	375	LHV gas, MJ/m ³	0.2859	0.0072	0.0341	0.1763	0.7974	0.3267	0.0408	0.1843	0.2174	0.9796	0.3982	0.0541	0.3584	0.4936	0.7700
		LHV รวม, MJ/m ³	1.3					1.7					2.1				
		LHV gas/LHV BL	0.0458	0.0012	0.0055	0.0282	0.1277	0.0603	0.0075	0.0340	0.0401	0.1808	0.0780	0.0106	0.0702	0.0966	0.1508
	500	LHV gas, MJ/m ³	0.3165	0.0216	0.0614	0.2468	0.9682	0.4186	0.1045	0.4779	0.7227	0.9568	0.5820	0.1381	0.6246	0.9107	0.4784
		LHV รวม, MJ/m ³	1.6					2.7					2.7				
		LHV gas/LHV BL	0.0739	0.0050	0.0143	0.0576	0.2261	0.1002	0.0250	0.1144	0.1729	0.2290	0.1393	0.0331	0.1495	0.2179	0.1145
	650	LHV gas, MJ/m ³	0.3165	0.0877	0.1468	0.8637	1.2986	0.4084	0.2582	0.9455	1.8685	0.5809	0.5207	0.2787	1.0376	1.6099	0.2620
		LHV รวม, MJ/m ³	2.7					4.1					3.7				
		LHV gas/LHV BL	0.0807	0.0224	0.0374	0.2203	0.3312	0.1084	0.0686	0.2510	0.4961	0.1543	0.1655	0.0885	0.3297	0.5116	0.0832
20	375	LHV gas, MJ/m ³	0.3573	0.0156	0.1024	0.2468	0.8429	0.4492	0.0841	0.4096	0.3702	1.6175	0.6330	0.0721	0.4096	0.9519	1.0821
		LHV รวม, MJ/m ³	1.6					2.9					3.1				
		LHV gas/LHV BL	0.0357	0.0016	0.0102	0.0247	0.0842	0.0440	0.0082	0.0401	0.0362	0.1583	0.0632	0.0072	0.0409	0.0951	0.1081
	500	LHV gas, MJ/m ³	0.4901	0.0396	0.0649	0.3702	1.4239	0.7862	0.2174	0.4779	1.7509	1.6631	1.0210	0.3123	0.9250	1.4454	0.7290
		LHV รวม, MJ/m ³	2.4					4.9					4.4				
		LHV gas/LHV BL	0.0609	0.0049	0.0081	0.0460	0.1769	0.0964	0.0267	0.0586	0.2148	0.2040	0.1414	0.0432	0.1281	0.2001	0.1009
	650	LHV gas, MJ/m ³	0.4492	0.2402	0.1024	1.1340	2.2440	0.5717	0.5766	2.2630	3.7428	1.0252	0.8474	0.6486	2.1504	2.9319	0.4215
		LHV รวม, MJ/m ³	4.2					8.2					7.0				
		LHV gas/LHV BL	0.0702	0.0376	0.0160	0.1773	0.3508	0.0815	0.0822	0.3225	0.5334	0.1461	0.1346	0.1031	0.3416	0.4658	0.0670

ตารางที่ ค.23 ผลการคำนวณค่าความร้อนที่ความดัน 300 บรรยากาศ

ความเข้มข้น	อุณหภูมิ (°C)	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)														
			5					60					120				
			H ₂	CO	CH ₄	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	C ₂	C ₄
10	375	LHV gas, MJ/m ³	0.2655	0.0276	0.0171	0.2527	0.9796	0.2859	0.0553	0.3140	0.3114	1.3555	0.5513	0.0949	0.4608	0.7227	1.1619
		LHV รวม, MJ/m ³	1.5					2.3					3.0				
		LHV gas/LHV BL	0.0256	0.0027	0.0016	0.0244	0.0945	0.0390	0.0075	0.0429	0.0425	0.1850	0.0848	0.0146	0.0709	0.1112	0.1787
	500	LHV gas, MJ/m ³	0.3063	0.0264	0.0683	0.3173	1.4694	0.3982	0.1634	0.6349	0.9812	1.1733	0.6534	0.2006	1.0957	1.3514	0.6037
		LHV รวม, MJ/m ³	2.2					3.4					3.9				
		LHV gas/LHV BL	0.0565	0.0049	0.0126	0.0586	0.2713	0.0638	0.0262	0.1017	0.1572	0.1879	0.1005	0.0309	0.1686	0.2079	0.0929
	650	LHV gas, MJ/m ³	0.3369	0.1105	0.2901	1.0987	1.9251	0.4799	0.3291	1.3517	2.3620	0.6265	0.7862	0.3507	1.5291	2.0506	0.3417
		LHV รวม, MJ/m ³	3.8					5.1					5.1				
		LHV gas/LHV BL	0.0710	0.0233	0.0611	0.2315	0.4056	0.0869	0.0596	0.2449	0.4279	0.1135	0.1772	0.0791	0.3446	0.4622	0.0770
20	375	LHV gas, MJ/m ³	0.2552	0.0841	0.0307	0.3290	1.2986	0.5615	0.1682	0.4198	0.5758	2.6883	0.5717	0.2282	0.4540	1.4513	1.5378
		LHV รวม, MJ/m ³	2.0					4.4					4.2				
		LHV gas/LHV BL	0.0189	0.0062	0.0023	0.0243	0.0961	0.0375	0.0112	0.0281	0.0385	0.1797	0.0393	0.0157	0.0312	0.0998	0.1057
	500	LHV gas, MJ/m ³	0.5105	0.0961	0.0614	0.5288	1.8681	0.5717	0.3483	1.1400	1.9566	2.6199	0.8168	0.5213	1.7271	2.7616	1.5492
		LHV รวม, MJ/m ³	3.1					6.6					7.4				
		LHV gas/LHV BL	0.0434	0.0082	0.0052	0.0450	0.1588	0.0454	0.0277	0.0906	0.1554	0.2081	0.0561	0.0358	0.1187	0.1898	0.1065
	650	LHV gas, MJ/m ³	0.3778	0.2522	0.3208	1.6863	3.0756	0.6126	0.8420	2.0514	3.9778	0.9796	1.1741	1.0426	2.8262	3.9367	0.4556
		LHV รวม, MJ/m ³	5.7					8.5					9.4				
		LHV gas/LHV BL	0.0385	0.0257	0.0327	0.1720	0.3138	0.0560	0.0770	0.1876	0.3637	0.0896	0.1173	0.1042	0.2824	0.3933	0.0455

ตารางที่ ค.24 ผลการคำนวณค่าความร้อนที่ความดัน 400 บรรยากาศ

ความเข้มข้น	อุณหภูมิ (°ซ)	ค่า	ก๊าซผลิตภัณฑ์และระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา (วินาที)														
			5					60					120				
			H ₂	CO	CH ₄	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	C ₂	C ₄	H ₂	CO	CH ₄	C ₂	C ₄
10	375	LHV gas, MJ/m ³	0.2348	0.0324	0.0307	0.3290	1.5264	0.4084	0.1009	0.7065	0.5112	2.5060	0.6126	0.1273	0.8772	0.8696	2.0959
		LHV รวม, MJ/m ³	2.2					4.2					4.6				
		LHV gas/LHV BL	0.0256	0.0035	0.0033	0.0358	0.1662	0.0417	0.0103	0.0721	0.0521	0.2557	0.0582	0.0121	0.0833	0.0826	0.1991
	500	LHV gas, MJ/m ³	0.2859	0.0841	0.2048	0.4936	3.7818	0.3880	0.1970	1.0001	1.5688	1.7998	0.6126	0.2402	1.3653	2.0800	0.7632
		LHV รวม, MJ/m ³	4.9					5.0					5.1				
		LHV gas/LHV BL	0.0261	0.0077	0.0187	0.0451	0.3458	0.0459	0.0233	0.1182	0.1854	0.2127	0.0728	0.0286	0.1624	0.2473	0.0908
	650	LHV gas, MJ/m ³	0.3676	0.1946	0.5461	1.5218	2.7680	0.4594	0.3964	1.8159	3.2316	0.9910	0.6841	0.5177	2.5941	2.5030	0.6037
		LHV รวม, MJ/m ³	5.4					6.9					6.9				
		LHV gas/LHV BL	0.0502	0.0266	0.0745	0.2077	0.3778	0.0730	0.0630	0.2885	0.5134	0.1575	0.1143	0.0865	0.4335	0.4182	0.1009
20	375	LHV gas, MJ/m ³	0.3778	0.0841	0.0205	0.3643	1.4011	0.5411	0.2138	0.9591	1.4395	4.3969	0.6738	0.2402	1.1708	1.9507	2.6199
		LHV รวม, MJ/m ³	2.2					7.6					6.7				
		LHV gas/LHV BL	0.0188	0.0042	0.0010	0.0181	0.0696	0.0268	0.0106	0.0474	0.0712	0.2174	0.0367	0.0131	0.0637	0.1062	0.1426
	500	LHV gas, MJ/m ³	0.4594	0.1561	0.1263	1.1046	3.3717	0.6126	0.4612	1.3790	2.6675	3.7818	0.8780	0.6366	2.5600	3.2492	1.8225
		LHV รวม, MJ/m ³	5.2					8.9					9.1				
		LHV gas/LHV BL	0.0270	0.0092	0.0074	0.0649	0.1980	0.0345	0.0260	0.0777	0.1503	0.2131	0.0529	0.0383	0.1541	0.1956	0.1097
	650	LHV gas, MJ/m ³	0.3369	0.2402	0.3208	1.3867	2.5402	0.3573	0.4420	1.3721	2.8086	0.5809	0.7249	0.6702	2.1162	2.3268	0.4215
		LHV รวม, MJ/m ³	4.8					5.6					6.3				
		LHV gas/LHV BL	0.0480	0.0342	0.0457	0.1976	0.3620	0.0666	0.0824	0.2557	0.5235	0.1083	0.1171	0.1083	0.3418	0.3758	0.0681

5. อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ ค.17 ภาพการทดลอง (a) ส่วนการแก๊สซิปเคชั่น และ (b) ส่วนเก็บตัวอย่างก๊าซผลิตภัณฑ์



รูปที่ ค.18 เครื่องมือวิเคราะห์ก๊าซผลิตภัณฑ์ (a) เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (GC) และ (b) syringe เก็บก๊าซผลิตภัณฑ์



รูปที่ ค.19 ตัวอย่างน้ำยางดำที่ใช้ในการทดลอง รูปที่ ค.20 เครื่องควบคุมอัตราการไหลของก๊าซ

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายเอษณะ จริยาจิรวัดมนา เกิดเมื่อวันที่ 21 กันยายน 2525 จบการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี ในปีการศึกษา 2547 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม ในปีการศึกษา 2548



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย