

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 ถ่านหิน

ถ่านหินประกอบด้วยสารอินทรีย์เป็นส่วนใหญ่ มีสารอนินทรีย์ปะปนอยู่เพียงเล็กน้อย เชื่อว่าถ่านหินมีต้นกำเนิดจากส่วนประกอบของพืช แล้วผ่านกระบวนการสูญเสียออกซิเจน (deoxygenation) และกระบวนการเกิดถ่านหิน (coalification) ภายใต้อุณหภูมิและความดันสูงเป็นเวลานานหลายสิบล้านปี ช่วงแรกเกิดเป็นพีท (peat) มีอายุประมาณ 20 ล้านปี ยังไม่ถือว่าเป็นถ่านหิน ต่อมาเป็นถ่านหินอ่อน (soft coals) ได้แก่ ถ่านหินสีน้ำตาล (brown coal) และถ่านลิกไนต์ (lignite) แล้วกลายเป็นถ่านหินแข็ง (hard coals) ซึ่งได้แก่ถ่านหินกลุ่มบิทูมินัส และแอนทราไซท์ ซึ่งมีอายุมากที่สุดประมาณ 250 ล้านปี

องค์ประกอบที่สำคัญของถ่านหินได้แก่ ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว องค์ประกอบดังกล่าวได้จากการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

ความชื้น (moisture) พบว่าถ่านหินอายุน้อยที่สุดจะมีความชื้นอยู่มาก เมื่ออายุมากขึ้น แรงดันต่าง ๆ บนผิวโลกที่กดทับลงบนแนวถ่านหิน ทำให้ความชื้นน้อยลง ความชื้นในถ่านหินมี 2 รูป คือ

ก. ความชื้นที่ติดแน่นอยู่ในเนื้อถ่านหิน (inherent moisture) เกิดจากคุณสมบัติของถ่านหิน การดูดความชื้นเข้าไปในเนื้อถ่านหินเป็นปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอายุของถ่านหิน อุณหภูมิและความชื้น ณ แหล่งกำเนิด

ข. ความชื้นอิสระ (free or occidental moisture) เป็นความชื้นที่ถ่านหินดูดไว้ที่ผิว ซึ่งจะสูญเสียไปเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ

เถ้า (ash) คือ ส่วนที่เหลือของสารอนินทรีย์ภายหลังจากการเผาไหม้ สารอนินทรีย์ในถ่านหิน แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

ก. สารอนินทรีย์ซึ่งเป็นองค์ประกอบของสิ่งมีชีวิตที่กลายเป็นถ่านหิน ได้แก่ แร่ธาตุที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโตของพืชถูกทับถมพร้อมกับซากอินทรีย์ และปรากฏเป็นองค์ประกอบในถ่านหินด้วย เช่น ออกไซด์ของโปตัสเซียม โซเดียม แมกนีเซียม แคลเซียม และซิลิกอน เป็นต้น

ข. สารอนินทรีย์ที่ทับถมลงบนแนวของถ่านหินขณะที่กำลังเกิดการสะสมตัว ได้แก่ ยิบซัม ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ไพไรต์ ( $\text{FeS}_2$ ), หินปูนแอนคิไรต์ (ankerites) หินเชลล์ และดิน เป็นต้น

โดยทั่วไปพบว่า สารอนินทรีย์มากกว่า 95% ประกอบด้วยแร่ 3 ชนิดคือ คาโอลินไนต์ (kaolinite), แคลไซต์ (calcite) และไพไรต์ (pyrite) ในถ้ำถ่านหินมากกว่า 95% ประกอบด้วย  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{CaO}$  ที่เหลืออีก 5% เป็น  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  และ  $\text{TiO}_2$

สารประกอบอนินทรีย์จะเริ่มเปลี่ยนแปลงเมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ และเกิดปฏิกิริยาเคมีได้สารประกอบเชิงซ้อนใหม่ ซึ่งมีปริมาณออกซิเจนน้อยกว่าสารเริ่มต้น เพราะถูกใช้ไปโดยรีดิวซิงแก๊ส (reducing gas)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  และ  $\text{FeS}_2$  ที่พบในถ่านหินมักถูกรีดิวซ์เป็น  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  หรือ  $\text{FeO}$  และ  $\text{FeS}$  ซึ่งทำให้อุณหภูมิในการหลอมเหลวต่ำลง เช่นเดียวกับ  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  และ  $\text{MgO}$  สำหรับ  $\text{SiO}_2$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ทำให้ถ้ำมีอุณหภูมิในการหลอมเหลวสูงขึ้น นอกจากนี้เหล็กที่อยู่ในรูปไพไรต์ ( $\text{FeS}_2$ ) เมื่อได้รับความร้อนจะรวมตัวกับออกซิเจน เกิดเป็นเหล็กออกไซด์ และ  $\text{SO}_2$  หรือ  $\text{SO}_3$

**สารระเหย (volatile matter)** เกิดจากเมื่อถ่านหินได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศในช่วงเวลาและอุณหภูมิที่กำหนด องค์ประกอบของถ่านหินที่สลายตัวง่ายจะระเหยออกมา แล้วสลายตัวเป็น 3 องค์ประกอบสำคัญ คือ ก๊าซ น้ำมันทาร์ และของเหลวใสที่มีแอมโมเนีย (ammonia liquor) และน้ำจากการแตกตัวของโมเลกุลที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (hydrates) ซึ่งไม่ใช่ความชื้นอิสระ

สารระเหยนี้มีความสำคัญมากในการวิเคราะห์ถ่านหิน เพราะส่วนประกอบของสารระเหยได้แตกต่างกันตามศักดิ์ของถ่านหิน โดยลดลงเมื่อถ่านหินมีศักดิ์สูงขึ้น

**คาร์บอนคงตัว (fixed carbon)** เป็นของแข็งที่เป็นคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ที่เหลืออยู่ในถ่านหิน ประมาณได้จากร้อยละที่เหลือจากการวิเคราะห์แบบประมาณ เมื่อหักค่าความชื้น สารระเหย และถ้ำ ถ่านหินที่มีศักดิ์สูงจะมีคาร์บอนคงตัวสูงด้วย เนื่องจากปริมาณความชื้นและสารระเหยต่ำ

## 2.2 ความหมายของการแกสไฟฟาย (Oader, 1985)

แกสไฟเคชันเป็นการเปลี่ยนองค์ประกอบอินทรีย์ของถ่านหินให้เป็นเชื้อเพลิงก๊าซ โดยเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนกับอากาศ ออกซิเจน ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจน หรือ ก๊าซผสม ผลิตภัณฑ์ของการแกสไฟฟายส่วนใหญ่ประกอบด้วยไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์, คาร์บอนไดออกไซด์, มีเทน และไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ นอกจากนี้ยังมีสารปนเปื้อนอีกเล็กน้อย ได้แก่ น้ำมันทาร์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ แอมโมเนีย เป็นต้น ขณะเกิดการแกสไฟฟายสารอนินทรีย์ในถ่านหินเกิดการสลายตัวและออกซิไดซ์เป็นถ้ำ การศึกษาการแกสไฟฟายมีหลายด้าน เช่น กลไกของปฏิกิริยา เทอร์โมไดนามิกส์ และจลนพลศาสตร์ เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการแกสไฟเอชันหิน (Oader, 1985)

Coal	Pyrolysis	Char (c) + gas + tar (CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> )	(1)
2C + O <sub>2</sub>	Oxygasification	2CO	ΔH = - (2)
C + H <sub>2</sub> O	Steam gasification	CO + H <sub>2</sub>	ΔH = + (3)
C + CO <sub>2</sub>	Carboxygasification	2CO	ΔH = + (4)
C + 2H <sub>2</sub>	Hydrogasification	CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	ΔH = - (5)
CO + H <sub>2</sub> O	Shift Conversion	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	ΔH = - (6)
tar + H <sub>2</sub>	Hydrocracking	CH <sub>4</sub>	ΔH = - (7)
tar + H <sub>2</sub> O	Gasification	CO + H <sub>2</sub>	ΔH = + (8)
C + O <sub>2</sub>	Combustion	CO <sub>2</sub>	ΔH = - (9)
Coal Minerals + O <sub>2</sub>	Decomposition & Oxidation	Ash	(10)

ขั้นตอนสำคัญของการแกสไฟเอชันได้แก่การไพโรไลซิสถ่านหินตามด้วยการแกสไฟเอชันถ่านหิน นอกจากนี้ยังอาจเกิดการแกสไฟเอชันน้ำมันถ่านหินด้วย โดยทั่วไปอุณหภูมิของการแกสไฟเอชันถ่านหินที่ 700-1000 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันตั้งแต่ความดันบรรยากาศจนถึงมากกว่า 6900 กิโลปาสคาล ระหว่างการแกสไฟเอชันเกิดปฏิกิริยาหลายอย่างไปพร้อม ๆ กัน และต่อเนื่องกันซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเชื้อเพลิงแข็งไปเป็นก๊าซ

ตารางที่ 2.1 ประกอบด้วยปฏิกิริยาหลัก ๆ ที่เกิดภายใต้ภาวะที่แกสไฟเอชัน มีการเรียกชื่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตามลักษณะของก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยา เช่น

**ออกซิแกสซิฟิเคชัน (oxygasification)** เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรืออากาศ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยก๊าซที่เกิดขึ้นได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์

**สตีมนแกสซิฟิเคชัน (steam gasification)** เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับไอน้ำ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ก๊าซที่ได้ส่วนใหญ่ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ และไฮโดรเจน ก๊าซเหล่านี้มีค่าความร้อนสูงพอที่จะนำมาทำก๊าซเชื้อเพลิง

**คาร์บอกซิแกสซิฟิเคชัน(carboxygasification)** เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

ไฮโดรแกสซิฟิเคชัน (Hydrogasification) หรือเมทานเนชัน (methanation) เป็นปฏิกิริยาที่คาร์บอนทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนโดยตรง เพื่อผลิตมีเทน เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และเกิดช้าลงที่อุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือก๊าซมีเทน ซึ่งเป็นก๊าซที่มีค่าความร้อนสูงจึงเป็นก๊าซที่ต้องการให้เกิดในการแกสไฟเอชันมาก แต่ว่าปฏิกิริยานี้เกิดน้อยมาก

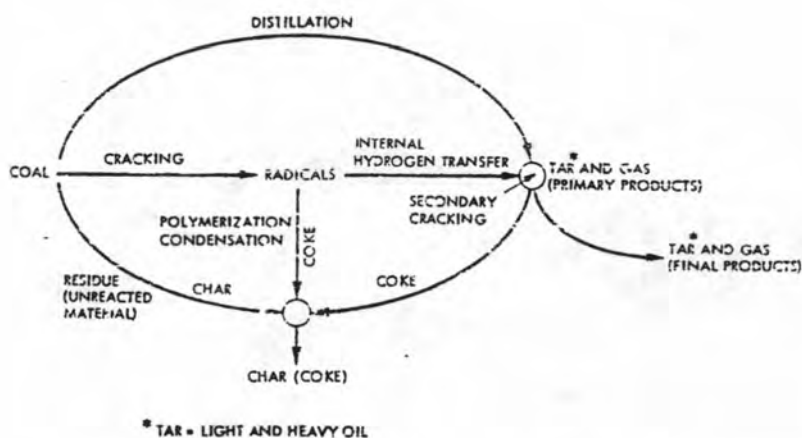
ปฏิกิริยาชิฟท์ (water-gas shift reaction) เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ของคาร์บอนมอนอกไซด์กับไอน้ำซึ่งแข่งขันกับปฏิกิริยาที่ 3 ได้คาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์

### 2.3 การไพโรไลซิส

การไพโรไลซิสเป็นขั้นตอนแรกที่เกิดในการแกสไฟเอชัน เกิดขึ้นเมื่อถ่านหินได้รับความร้อนในที่อับอากาศหรือออกซิเจนจะเกิดการกลั่นและการสลายตัวเกิดก๊าซ น้ำมันทาร์และถ่านชาร์ ช่วงแรกก๊าซและไอน้ำถูกปล่อยออกมาก่อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส แต่การสลายตัวจริง ๆ นั้น เกิดตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียสขึ้นไป การปลดปล่อยของสารระเหยเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และ คงที่ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป

ระหว่างการไพโรไลซิสยังเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพด้วย ขณะที่สารระเหยออกมาจากพื้นที่ผิวภายในของถ่านหิน โครงสร้างถ่านหินเกิดการเปลี่ยนแปลงกลายเป็นถ่านชาร์ที่มีความพรุนมากขึ้น ที่อุณหภูมิสูงขึ้นพื้นผิวภายนอกของถ่านหินเกิดการอ่อนและเยิ้มตัวกลายเป็นพลาสติก อีกทั้งยังเกิดการพองตัวเนื่องจากสารระเหยปะทุออกอย่างรุนแรง แล้วกลับมารวมตัวกันใหม่กลายเป็นถ่านโค้ก

รูปที่ 2.1 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงทางเคมีทั้งหมดของถ่านหินที่เกิดขึ้นในระหว่างการไพโรไลซิส ขณะที่ถ่านหินได้รับความร้อน สารประกอบที่มีจุดเดือดต่ำเกิดการระเหยตัว และกลั่นตัวออกมาโดยไม่เกิดการแตกตัวของพันธะทางเคมี แต่โมเลกุลที่มีน้ำหนักสูงและโมเลกุลที่มีพันธะไขว้ (cross-linked) เกิดการแตกตัวของ C-O, C-S และ C-C พร้อมทั้งเกิดสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) สารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาที่เกิดจากการสลายตัวครั้งแรกจะดึงไฮโดรเจนจากสารระหว่างปฏิกิริยาอื่น แล้วกลั่นตัวและเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดเป็นถ่านโค้ก ถ่านหินส่วนที่เหลือที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยากลายเป็นถ่านชาร์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวในขั้นแรกเกิดการสลายตัวต่อไปอีกที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 2.1 กลไกทั้งหมดของการไพโรไลซิสถ่านหิน (Oader, 1985)

ตารางที่ 2.2 แสดงถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและผลิตภัณฑ์เมื่อถ่านหินถูกไพโรไลซิสในบรรยากาศเฉื่อยที่ความดันบรรยากาศ ทารซึ่งเป็นของเหลวเกิดในระหว่างการไพโรไลซิสเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) และถูกแกสไฟต์ก่อให้เกิดมีเทน ไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวก่อตัวจากโมเลกุลของถ่านหินที่เกิดจากการสลายตัวจากความร้อน เกิดออกไซด์ของคาร์บอนจากการสลายตัวของ Carboxyl, Carbonyl และ Etheral groups ก๊าซไฮโดรคาร์บอนก่อตัวจากกลุ่มอัลคิลจากปฏิกิริยาอัลคิเลชัน (alkylation) ไฮโดรเจนเกิดจากดีไฮโดรจีเนชัน (dehydrogenation) ของวงแหวนแนฟทีน (naphthenic ring) และการสลายตัวของโครงสร้างอะโรมาติก นอกจากนี้ยังพบว่ามีเทนส่วนใหญ่เกิดในช่วงนี้ โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสกับเซมิชาร์

#### 2.4 การแกสไฟต์ถ่านชาร์

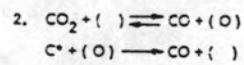
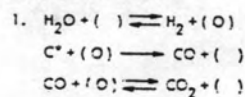
ถ่านชาร์ที่เกิดขึ้นภายหลังไพโรไลซิสมีความว่องไวต่ำกว่าถ่านหินมาก ในขั้นนี้จึงต้องอาศัยเวลาทำปฏิกิริยามากขึ้นและปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่าขั้นแรก คือที่ 600 องศาเซลเซียสขึ้นไป เกิดทั้งปฏิกิริยาแกสฟิเคชัน และไฮโดรแกสฟิเคชัน ได้มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจน นอกจากนี้ถ่านชาร์ยังเกิดการเผาไหม้เกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนปฏิกิริยาชิฟต์ (Shift reaction) เกิดในทุกภาวะของการแกสไฟต์

ปฏิกิริยาที่แสดงในตารางที่ 2.1 บางส่วนยังมีปฏิกิริยาย่อย ๆ ที่ซับซ้อนยากแก่การเข้าใจ ดังเช่นในรูปที่ 2.2 แสดงถึงปฏิกิริยาย่อยของแกสฟิเคชัน การเผาไหม้และไฮโดรแครกกิงที่เกิดขึ้น

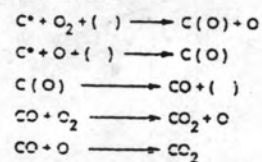
ตารางที่ 2.2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างไพโรไลซิสถ่านหิน (Oader, 1985)

PRODUCT	SOURCE	REACTION
Tar + liquid	Weakly bonded ring clusters	Distillation and pyrolysis
CO <sub>2</sub>	Carboxyl groups	Decarboxylation
CO ( < 500 ° C )	Carbonyl groups and ether linkages	Decarbonylation
CO ( > 500 ° C )	Hetero-oxygens	Ring rupture
H <sub>2</sub> O	Hydroxyl groups	Dehydroxylation
CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Alkyl groups	Dealkylation
H <sub>2</sub>	Aromatic C-H bonds and naphthenic rings	Ring rupture and dehydrogenation

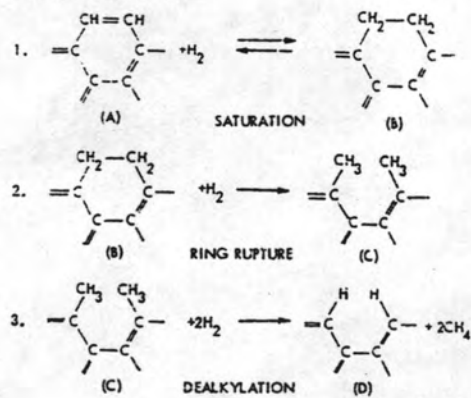
GASIFICATION REACTIONS



COMBUSTION REACTIONS



HYDROCRACKING REACTIONS



C\* : SURFACE CARBON ATOM  
( ) : ACTIVE SITE ON SOLID

รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาย่อย ๆ ของปฏิกิริยาแก๊สฟาย การเผาไหม้ และปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (Oader, 1985)

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาแกสฟิเคชัน 3 และ 4 ในตารางที่ 2.1 อาจถูกแทนที่โดยการสลายตัวของโมเลกุลของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ เกิดการก่อตัวของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน (C(O) แทน การเผาไหม้ในปฏิกิริยาที่ 9 ก็อาจถูกแทนที่โดยการสลายตัวของโมเลกุลออกซิเจน และก่อตัวเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาของคาร์บอนกับออกซิเจน (C(O)) ส่วนไฮโดรแครกกิ้งในปฏิกิริยา 7 ที่แสดงในรูปที่ 2.2 ประกอบด้วยไฮโดรจีเนชันของโครงสร้างอะโรแมติก ตามด้วยไฮโดรแครกกิ้งและดีแอลดีเลชันของโครงสร้างไฮโดรจีเนท

สำหรับสารอนินทรีย์ในถ่านหินเกิดการสลายตัวและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นแก๊สซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และออกซิเจนในถ่านหินถูกเปลี่ยนเป็น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ แอมโมเนีย และสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วยซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และไอน้ำ

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมดเกิดขึ้นอย่างสลับซับซ้อน บางปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาที่พื้นผิว โดยก๊าซบางตัวเข้าทำปฏิกิริยากับอนุภาคคาร์บอนบนผิวของถ่าน หรือก๊าซบางตัวอาจถูกดูด (adsorption) อยู่บนผิวของผถ่านและทำปฏิกิริยากับก๊าซชนิดอื่นที่อยู่ในสภาพแก๊สหรือก๊าซ ทั้งสองชนิดถูกดูดอยู่บนผิวถ่าน และทำปฏิกิริยากัน เมื่อได้ผลผลิตก็คายตัวออกจากผิวผถ่านหรือบางปฏิกิริยาเกิดในสภาพแก๊สโดยตรง (gas phase reaction)

## 2.5 การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในการแกสฟาย

ถ่านชาร์ที่เกิดขึ้นภายหลังไพโรไลซิสมีความว่องไวต่ำกว่าถ่านหินมาก ในขั้นนี้จึงต้องอาศัยเวลาทำปฏิกิริยามากขึ้น การนำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาใช้ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำลง 150-200 องศาเซลเซียส และยังช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ต้องการมากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมมาศึกษาได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ โลหะเฮไลด์ แอลคาไลคาร์บอเนต โลหะแอลคาไลเอิร์ท โลหะทรานซิชัน และไอออนคาร์บอนิล โดยเฉพาะอย่างยิ่งโปตัสเซียมคาร์บอเนต โซเดียมคาร์บอเนต โปตัสเซียมคลอไรด์ โซเดียมคลอไรด์ แคลเซียมออกไซด์ หรือแม้แต่สารอนินทรีย์ภายในถ่านหินเอง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลการแกสฟายได้ดีที่สุดคือ โลหะแอลคาไลคาร์บอเนต เนื่องจากมีอัตราการเร่งปฏิกิริยาสูง มีราคาถูก หาได้ง่าย

ในปี 1920 มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาช่วยในการแกสฟาย แต่เพิ่งมีการวิจัยอย่างเป็นระบบไม่นาน ในงานวิจัยส่วนใหญ่มักนำคาร์บอนบริสุทธิ์หรือสารที่มีองค์ประกอบหลักเป็นคาร์บอน เช่น กราไฟต์ แต่ในระยะหลังมีการวิจัยโดยใช้ถ่านชาร์และถ่านหินมากขึ้น อย่างไรก็ตามเป็นกาวยากที่จะเปรียบเทียบผลวิจัยของนักวิจัยเหล่านั้น เพราะการที่ผลแตกต่างกันอาจเกิด

เนื่องจากความแตกต่างในด้านแหล่งถ่านหิน ตัวเร่งปฏิกิริยา การใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา และภาวะในการแกสไฟย ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 วัสดุ ภาวะ และวิธีทดลองในงานวิจัยเกี่ยวกับการแกสไฟยที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (Oader, 1985)

ชนิดคาร์บอน	กราไฟต์ คาร์บอนแบล็ก ถ่านกัมมันต์ ถ่านโค้ก ถ่านชาร์ ถ่านหิน
ตัวเร่งปฏิกิริยา	โลหะแอลคาไล โลหะแอลคาไลเอิร์ท โลหะทรานสิชัน สารอนินทรีย์ภายในถ่านหิน
ภาวะในการแกสไฟย	อุณหภูมิ 600-1000 องศาเซลเซียส ความดัน 100-6900 กิโลปาสคาล ก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยา ไอน้ำ คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจน
การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา	การผสมกันโดยตรง (physical mixing) การแช่กับสารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยา (solution impregnation) การแลกเปลี่ยนไอออน (cation exchange) การทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไอ (vapor phase catalysts)
ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์	TGA Fixed Beds Fluidized Beds Freefall Reactors Differential Scanning Calorimeters



## 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ตารางที่ 2.4 แสดงกลไกการเร่งปฏิกิริยาของโลหะแอลคาไลในการแกสไฟคาร์บอน ถ่านชาร์และถ่านหิน มีผู้นิยมใช้โปตัสเซียมคาร์บอเนตและกราไฟต์ศึกษามากที่สุด

ตารางที่ 2.4 กลไกการแกสไฟ (Oader, 1985)

แหล่ง	กลไก	หมายเหตุ
Frake and Meraikib (1970)	$e^- + CO_2(g) = CO_2^-$ $e^- + CO_2(g) = CO(g) + O^-$	<p>ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับคาร์บอน ทำหน้าที่เป็นผู้ให้อิเล็กตรอน เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนก่อนให้เกิดการดูดซับทางเคมี และการแตกตัว ซึ่งทำให้อัตราเร็วเพิ่มขึ้น</p>
Jalan and RaO(1973)	$CO_3^{2-} + 2C = 3CO(g) + 2e^- \text{ (Anodic)}$ $2M^+ + CO_2 + 2e^- = M_2O(s) + CO(g) \text{ (Cathodic)}$ $M_2O(s) + CO_2(g) = M_2CO_3$	<p>เกิดเป็นชั้นโลหะหลอมเหลวบาง ๆ บนผิวคาร์บอน ทำหน้าที่เป็นเซลล์ทางไฟฟ้า เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนและออกซิเจน</p>
Wen(1980)	<p>(A) <u>C-CO<sub>2</sub> reaction</u></p> $K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$ $2K + 2nC = 2C_nK$ $2C_nK + CO_2 = (2C_nK) \cdot OCO = (2nC) \cdot K_2O + CO$ $(2nC) \cdot K_2O + CO_2 = (2nC) \cdot K_2CO_3 = 2nC + K_2CO_3$ <p>(B) <u>C-H<sub>2</sub>O reaction</u></p> $K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$ $2K + 2nC = 2C_nK$ $2C_nK + 2H_2O = 2nC + 2KOH + H_2$ $2KOH + CO = K_2CO_3 + H_2$	<p>สารร่องไวเป็นสารประกอบอินเตอร์คาเลชัน C<sub>n</sub>K ที่เกิดรีดักชัน ซึ่งอาจเป็น C<sub>48</sub>K หรือ C<sub>60</sub>K</p>

## ตารางที่ 2.4 กลไกการแกสไฟ (ต่อ)

แหล่ง	กลไก	หมายเหตุ
Mims and Pabst (1980)	$K_2CO_3 + 2C-OH \rightarrow 2K^+ - O^- - C + H_2O + CO_2$	เกิดการสลายตัวของ $K_2CO_3$ เป็น $CO_2$ และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-ฟีนอเลตกับสารประกอบของออกซิเจน ( $M^+ - O - C$ ) ซึ่งแต่ละกลุ่มประกอบด้วยโลหะ 4-5 อะตอม
McKee (1981)	<p>(A) <u>C-CO<sub>2</sub> reaction</u>  <math>(Na, K)_2CO_3 + 2C = 3(Na, K) + 3CO</math>  <math>2(Na, K) + CO_2 = (Na, K)_2O + CO</math>  <math>(Na, K)_2O + CO_2 = (Na, K)_2CO_3</math></p> <p>(B) <u>C-CO<sub>2</sub> reaction</u>  <math>Li_2CO_3 + C = Li_2O + 2CO</math>  <math>Li_2O + CO_2 = Li_2CO_3</math></p> <p>(A) <u>C-H<sub>2</sub>O reaction</u>  <math>(Na, K)_2CO_3 + 2C = 3(Na, K) + 3CO</math>  <math>2(Na, K) + 2H_2O = 2(Na, K)OH + H_2</math>  <math>2(Na, K)OH + CO = (Na, K)_2CO_3 + H_2</math></p> <p>(B) <u>C-H<sub>2</sub>O reaction</u>  <math>Li_2CO_3 + H_2O = 2LiOH + CO_2</math>  <math>2LiOH + C = Li_2O + CO + H_2</math>  <math>Li_2O + H_2O = 2LiOH</math></p>	การแกสไฟที่มีโซเดียมโปตัสเซียมหรือซีเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา(A) ทำให้เกิดรีดักชัน ออกซิเดชัน และการเกิดใหม่ของคาร์บอนेट ส่วนการแกสไฟที่มีลิเทียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา(B) จะแตกต่างออกไป โดยเกิดการสลายตัวเป็นออกไซด์ แล้วเกิดไฮโดรไลซิสเป็นไฮดรอกไซด์
Huhn et al (1983)	$K_2CO_3 + C \rightarrow 2K + CO + CO_2$ (1) $K + nC \rightarrow 'KC_n'$ (2) $'KC_n' + H_2O \rightarrow (KC_n)O + H_2$ (3) $(KC_n)O \rightarrow K + (n-1)C + CO$ (4)	$K_2CO_3$ ถูกรีดิวซ์และเกิดการก่อตัวของ $'KC_n'$ และสารประกอบนี้เปลี่ยนเป็นออกไซด์ในภายหลัง

ตารางที่ 2.4 กลไกการแกสไฟ (ต่อ)

แหล่ง	กลไก	หมายเหตุ
Kapteijn and Cerfontain (1983)	$[K_xO_y] + CO_2 = [K_xO_{y+1}] + CO$ (1) $[K_xO_{y+1}] + C = K_xO_y + (CO)$ (2) $(CO) = CO$ (3)	อัตราเร็วเป็นสัดส่วนโดยตรง กับ $[K_xO_{y+1}]$ ปฏิริยาที่ 2 ควบคุมอัตราเร็ว
Spiro et al (1983)	$M_2CO_3 + 'CH' + C \rightarrow 2M + 2CO + 'COH'$ (1) $M_2CO_3 + 'CH' + C \rightarrow M + MH + 3CO$ (2) $MH + CO_2 \rightarrow MOH + CO$ (3) $MOH + C \rightarrow MH + CO$ (4) $MH + 'CH' \rightarrow M + C + H_2$ (5) $MH + MH \rightarrow 2M + H_2$ (6) $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ (overall reaction)	เกิดการก่อตัวของโลหะ ไฮดรด์และไฮดรอกไซด์ กลไกนี้เกิดขึ้นกับกลไก ของ McKee
Wigmans et al (1983)	<p> <math>M_2CO_3 \rightleftharpoons M_2O + CO_2</math>  <math>M_2CO_3 \xrightarrow{+2H-O-C-} 2M-O-C-</math>  <math>M_2O \xrightarrow{+C} CO+2M</math>  <math>CO+2M \xrightarrow{+2H-O-C} 2M-O-C- + H_2</math>  <math>CO+2M \xrightarrow{+CO_2+H_2O} Mc_{surf} \text{ (surface stabilization)}</math>  <math>CO+2M \rightarrow 2mc_x \text{ (intercalation)}</math>  <math>CO+2M \rightarrow M(g) \text{ (evaporation)}</math> </p>	รวมกลไกจากงานวิจัยอื่นเข้า ไว้ด้วยกัน คือเกิดทั้งการ ก่อตัวของสารประกอบ เชิงซ้อนระหว่างโลหะกับ ออกซิเจน, อินเตอร์คาลาเต ชันของโลหะกับคาร์บอน, ออกไซด์และอะตอมของ โลหะ
Kapteijn, Peer and Moulijn (1986)	$CO_2 + C_f \leftrightarrow CO + C(O)$ $C(O) \rightarrow CO + C_f$	ปฏิริยามี 2 ขั้นตอน คือ $CO_2$ ให้ออกซิเจนแก่คาร์บอน ที่พื้นผิวเกิดเป็นสารประกอบ เชิงซ้อน $C(O)$ และ $CO$ แล้ว $C(O)$ สลายตัวปล่อย $CO$ ออกมาในขั้นที่สอง

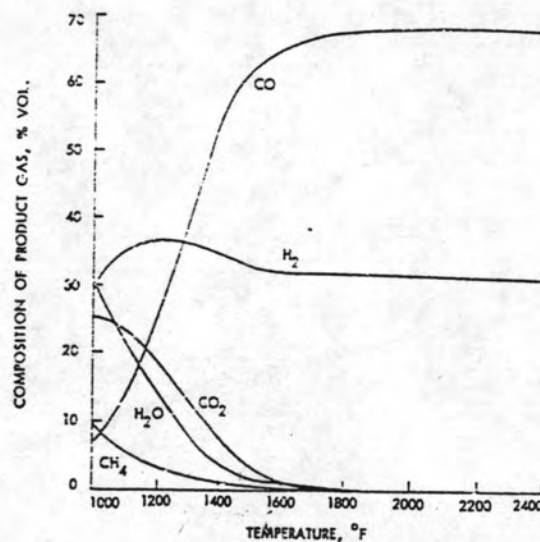
จากตารางสามารถสรุปได้ว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาขนานและปฏิกิริยาเคมีอย่างต่อเนื่อง ปฏิกิริยาขั้นแรกคือเกิดการดูดซับทางเคมี (chemisorption) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับก๊าซตั้งต้นบนผิวของถ่านชาร์ ขั้นที่สองเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับคาร์บอนในถ่านชาร์เกิดเป็นสารที่ว่องไว (active species) บนผิว สารว่องไวนี้สามารถเคลื่อนที่ได้ (Spiro และ McKee, 1984) และประพัตตัวเป็นศูนย์กลางที่เกิดการแกสไฟย มีความเห็นที่แตกต่างของงานวิจัยเกี่ยวกับสารว่องไว สารว่องไวที่เสนอได้แก่ โลหะ โลหะออกไซด์ โลหะไฮไดรด์ สารประกอบของโลหะ-คาร์บอน (M-C) โลหะ-ออกซิเจน (M-O) โลหะ-ออกซิเจน-คาร์บอน (M-O-C) และอินเตอร์คาร์เลท (intercalate) ของโลหะกับคาร์บอน ( $C_nK$ ) ขั้นตอนที่สามคือการแลกเปลี่ยนออกซิเจนที่พื้นผิวที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์หรือไอน้ำกับสารว่องไวที่เกิดขึ้นในขั้นที่สอง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ถ่ายเทออกซิเจนจากตัวกลางแกสไฟยไปยังถ่านชาร์ และขั้นตอนที่สี่คือตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำกลับมาใช้ใหม่โดยย้อนกลับไปยังขั้นตอนที่สามใหม่อีกครั้งหนึ่ง

## 2.7 เเทอร์โมไดนามิกส์ของการแกสไฟย (Oader, 1985)

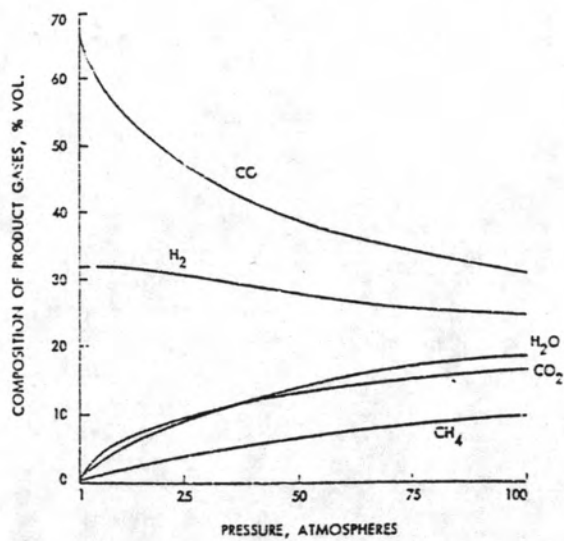
ปฏิกิริยาการเผาไหม้ ( $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ) เป็นปฏิกิริยาทางเดียวที่เกิดขึ้นโดยไม่มีข้อจำกัดด้านเทอร์โมไดนามิกส์ ส่วนปฏิกิริยาแกสไฟย ( $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$  และ  $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ ) เป็นปฏิกิริยาสองทางที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 เคลวิน และไฮโดรแกสซิฟิเคชัน ( $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ ) เกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 เคลวิน แต่เกิดช้ามาก

ปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนกับไอน้ำ หรือคาร์บอนกับคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ความร้อนของปฏิกิริยาประมาณ 125-170 กิโลจูลต่อโมล ปฏิกิริยาซีฟท์และไฮโดรแกสซิฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน มีค่าความร้อนของปฏิกิริยาประมาณ 30-90 กิโลจูลต่อโมล ดังนั้นปฏิกิริยาแกสไฟยโดยรวมเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อมีแหล่งความร้อนภายนอกหรือมีตัวเร่งปฏิกิริยา ในทางปฏิบัติแล้วความร้อนที่ให้ระบบได้จากการเผาไหม้ของถ่านชาร์กับออกซิเจนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนประมาณ 390 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งเป็นการสูญเสียถ่านชาร์ส่วนหนึ่งไปกับการเผาไหม้

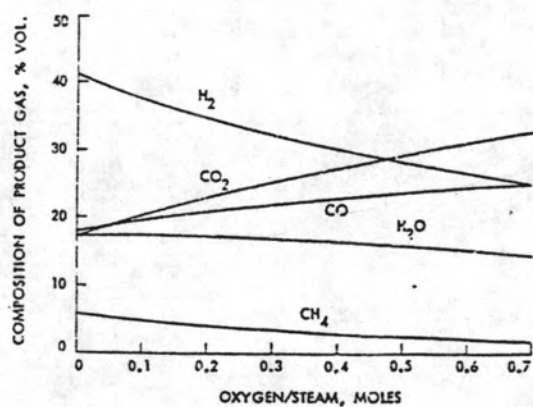
รูปที่ 2.3 และ 2.4 แสดงอิทธิพลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อองค์ประกอบที่สมดุลของก๊าซ ที่ความดัน 1 บรรยากาศ ในระบบการแกสไฟของคาร์บอน-ออกซิเจน-ไอน้ำ ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ แต่มีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำลดลง เมื่อความดันเพิ่มขึ้นทำให้เกิดแนวโน้มในทิศทางตรงกันข้ามคือมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำมีปริมาณเพิ่มขึ้น แต่คาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนกลับลดลง ดังนั้นในการผลิตเพื่อให้ได้มีเทนในปริมาณสูงควรควบคุมให้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ แต่ความดันสูง นอกจากนี้ปริมาณออกซิเจนที่ใส่ในระบบยังมีผลอย่างมากต่อองค์ประกอบที่สมดุลของก๊าซด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.5 เมื่อปริมาณออกซิเจนน้อยหรืออัตราส่วนระหว่างก๊าซออกซิเจนต่อไอน้ำต่ำทำให้ระบบโดยรวมเป็นแบบดูดความร้อน ต้องการความร้อนจากภายนอก และเมื่ออัตราส่วนนี้สูงทำให้ระบบโดยรวมเป็นแบบคายความร้อน จำเป็นต้องระบายความร้อนออกจากระบบ



รูปที่ 2.3 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบก๊าซที่ภาวะสมดุล (Oader, 1985)



รูปที่ 2.4 อิทธิพลของความดันต่อองค์ประกอบก๊าซที่ภาวะสมดุล(Oader, 1985)



รูปที่ 2.5 อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนกับไอน้ำที่มีต่อองค์ประกอบก๊าซที่

ภาวะสมดุล(Oader, 1985)

## 2.8 จลนพลศาสตร์ของการแกสฟายถ่านหิน

การแกสฟายเป็นการเปลี่ยนถ่านหินให้เป็นก๊าซ ซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยาเคมีย่อย ๆ มากมาย ปฏิกิริยารวมของการแกสฟายขึ้นอยู่กับแต่ละปฏิกิริยาย่อย อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับชนิดของถ่านหิน อุณหภูมิ ความดัน ก๊าซตัวกลางสำหรับปฏิกิริยา และ ภาวะภายในเครื่องปฏิกรณ์ อัตราเร็วของปฏิกิริยารวมของการแกสฟายถ่านหิน คืออัตราเร็วของการไพโรไลซ์รวมกับอัตราเร็วของการแกสฟายถ่านชาร์ และการแกสฟายน้ำมันทาร์ ความเข้าใจในแต่ละขั้นจะช่วยให้เข้าใจการแกสฟายถ่านหินทั้งระบบ

ปัจจัยที่มีผลต่อจลนพลศาสตร์ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยทำให้อัตราการแกสฟายเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาถูกหน่วงโดยผลิตภัณฑ์ก๊าซบางอย่างที่เกิดขึ้นจากการแกสฟาย สารอนินทรีย์ช่วยเพิ่มอัตราเร็วแต่ในขณะเดียวกันยังหน่วงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาอีกด้วย ปัจจัยเหล่านี้ทำให้จลนพลศาสตร์ของการแกสฟายเปลี่ยนแปลงไป ส่วนใหญ่ใช้อันดับปฏิกิริยาเป็น 0 และ 1 ซึ่งมีสมการอัตราเร็วดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 สมการอัตราเร็วของการแกสฟายแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา(Cader,1985)

Source	Gasification Conditions	Rate Expressions	Remarks
Pulsirer and McGehee (1982)	Graphite, Steam/H <sub>2</sub> and K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\text{Rate} = \frac{K(P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}} / 2K_G)}{P_{\text{H}_2} + bP_{\text{H}_2\text{O}}}$ where: K = Rate constant K <sub>G</sub> = Equilibrium Constant P = Partial Pressure in reactor	First order with respect to steam. Rate inhibited by H <sub>2</sub>
Holstein and Boudart (1982)	Carbon, Steam/H <sub>2</sub> and Pt	$\text{Rate} = K(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})^{0.5}$	Excess steam and H <sub>2</sub> environment

ตารางที่ 2.5 สมการอัตราเร็วของการแกสไฟเอชันแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา (ต่อ)

Source	Gasification Conditions	Rate Expressions	Remarks
Nandi and Johnson (1979)	Lignite char, steam/H <sub>2</sub> and Ca <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> exchanged	$\text{Rate} = f_L K_T$ $= [C_{(Na+Ca)} + 0.0032] \exp(19.80 - 38000/T)$ $\text{Rate} = f_L K_T$ $= [C_{(Ca+Na)} + 0.0015] \exp(16.58 - 30000/T)$ <p>where: <math>f_L</math> = Relative Reactivity Factor  <math>K_T</math> = Overall Rate Constant  <math>C_{(Ca+Na)}</math> = Concentration of Calcium and Sodium Cations</p>	Montana lignite char North Dakota lignite char
Guman and Wolf (1982)	Activated carbon and coal, steam and K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$(1-X)^{1/3} = 1 - \frac{K}{3}$ <p>where: <math>K = b \cdot P_w^n \cdot a_0 \cdot M_c / P_c (1-\theta_0)</math>  <math>x</math> = Carbon Conversion  <math>P_c</math> = Carbon True Density  <math>M_c</math> = Molecular Weight  <math>P_w</math> = Steam Partial Pressure  <math>\theta_0</math> = Initial Porosity  <math>t</math> = Time in Minutes  <math>b</math> = Constant  <math>a_0</math> = Initial Solid Area</p>	
Kapteijn and Moulijn (1994)	Activated carbon, steam and K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$r_n = \frac{k_1 N_{ox} N_t}{1 + p_{H_2} / K_1 + p_{H_2} O + K_2 p_{CO}}$ <p>where:  <math>k_1</math> = Rate constant of elementary step (i)  <math>N_{ox}</math> = Total number of oxygen exchange sites  <math>N_t</math> = Total number of active sites for gasification per amount of C present  <math>K_i</math> = equilibrium constant of reaction (i)</p>	<p>model:</p> $H_2O + * \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} H_2 + O^*$ $CO + O^* \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} CO_2^*$ $CO_2^* \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} CO_2 + *$ $O^* + C_T \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} C(O)^*$ $C(O)^* \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} CO + C_T$
Leonhardt (1983)	Char, steam and K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_2 C_K)(1-x)^{2/3}$ <p>where: <math>K_1</math> = rate constant of uncatalyzed char  <math>K_2</math> = rate constant of catalyzed char</p>	



## 2.9 ตัวแปรที่มีผลต่อการแกสไฟ

### 2.9.1 ชนิดของคาร์บอน

ชนิดของคาร์บอนสำคัญอย่างมากต่ออัตราเร็ว และการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโครงสร้างของกราไฟต์ ถ่านกัมมันต์ ถ่านชาร์ และถ่านหิน แม้ว่าจะเป็นสารที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนเช่นเดียวกัน แต่ก็มีส่วนที่แตกต่างทำให้การเกิดแกสฟิเคชันแตกต่างกันออกไป จากงานวิจัยของ Spiro et al ในปี 1983 พบว่า อัตราการแกสไฟลดลงเมื่อศักย์ของถ่านหินเพิ่มขึ้น แต่อัตราส่วนระหว่างอัตราเร็วเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราเร็วเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามศักย์ของถ่านหินจากลิกไนต์ไปเป็นแอนทราไซต์ ดังแสดงในตารางที่ 2.6 นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนนี้ของคาร์บอกซีแกสฟิเคชันสูงกว่าของสตีมแกสฟิเคชัน อัตราส่วนอาจแตกต่างออกไปขึ้นกับสารอินทรีย์และกลไกปฏิกิริยา Spiro(1983)อธิบายถึงสาเหตุความแตกต่างต่อการแกสไฟของกราไฟต์กับถ่านชาร์ว่า กราไฟต์เป็นคาร์บอนบริสุทธิ์ ( $C_{10}H_{0.0}N_{0.0}$ ) แต่ถ่านชาร์มีอะตอมของไฮโดรเจนและไนโตรเจน ( $C_{1.00}H_{0.20}N_{0.02}$ ) กราไฟต์ยังมีความพรุนต่ำกว่าถ่านชาร์เพียง 1/100 - 1/20 ทำให้อัตราเร็วของการแกสไฟของกราไฟต์ต่ำกว่าถ่านชาร์มาก

พื้นที่ผิวของคาร์บอนเป็นปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่ง Ballai, Amundson และ Zygourakis (1988) ศึกษาผลของโครงสร้างรูพรุนของชาร์ที่มีต่อการแกสไฟโดยมีโปตัสเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเปรียบเทียบระหว่างลิกไนต์ชาร์ กับบิทูมินัสชาร์ พบว่าลิกไนต์ชาร์มีรูพรุนเล็ก ๆ (micropore) จำนวนมาก ทำให้การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเข้าทำปฏิกิริยาของก๊าซทั่วถึงกว่าบิทูมินัสชาร์

ตารางที่ 2.6 อัตราการเพิ่มขึ้นของปฏิกิริยา เมื่อศักย์ของถ่านหินแตกต่างกัน (McKee et al, 1983)

Char	Temperature (° C)	Catalysed (10 % wt $K_2CO_3$ ) rate/noncatalysed rate	
		Steam	CO <sub>2</sub>
lignite	700	3.8	3.0
San Juan subbituminous	700	7.5	12.2
Pittsburgh high volatile bituminous A	800	11	20
Illinois No. 6 high volatile bituminous B	700	16	55
anthracite	800	25	110

## 2.9.2 สารอนินทรีย์ในถ่านหิน

สารอนินทรีย์ในถ่านหิน เช่น ออกไซด์ของโปตัสเซียม โซเดียม แมกนีเซียม แคลเซียม และซิลิกอน เป็นต้น มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแกสฟิเคชันด้วย สารอนินทรีย์หรือเถ้าของถ่านหินศักดิ์ต่ำ เช่น ลิกไนต์ ถ่านหินน้ำตาล (brown coal) มีความสามารถด้านการกระตุ้นการแกสฟาย เมื่อเปรียบเทียบแล้วพบว่าลิกไนต์ชาร์มีความว่องไวสูงกว่าบิทูมินัสชาร์สาเหตุที่ความว่องไวสูงเนื่องจากมีเกลือคาร์บอกซีเลทของแคลเซียม (Oader, 1985) เมื่อลิกไนต์เกิดไพโรไลซิส เกลือคาร์บอกซีเลทสลายตัวเกิดแคลเซียมที่กระจายตัวในถ่านชาร์

โดยทั่วไปมักใช้กรดไฮโดรคลอริกช่วยล้างสารอนินทรีย์ออก เพื่อลดอิทธิพลของสารอนินทรีย์ที่มีต่อการแกสฟายซึ่งจะมีผลในการพิจารณาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอาจใช้กรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้นเข้าช่วยล้างซิลิกาที่ไม่สามารถดึงออกโดยไฮโดรคลอริก อย่างไรก็ตามกรดไฮโดรฟลูออริกมีราคาแพง ไม่เหมาะสมในเชิงพาณิชย์

งานวิจัยส่วนใหญ่พบว่าถ่านที่ผ่านการล้างสารอนินทรีย์แล้วจะมีความว่องไวต่ำกว่าถ่านที่ไม่ล้างสารอนินทรีย์ แต่ Calemma (1991) ได้ผลการทดลองที่แตกต่างออกไป คือถ่านชาร์ที่ถูกดึงสารอนินทรีย์ออกจะมีความว่องไว (reactivity) เพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการเปลี่ยน (conversion) เพิ่มขึ้นขณะที่ถ่านชาร์ที่ไม่ถูกดึงสารอนินทรีย์มีความว่องไวลดลง เพราะการสัมผัสกันระหว่างสารอนินทรีย์กับคาร์บอนลดลง เพราะเกิดรูอุดตัน (pore blockage) Calemma ยังพบอีกว่าการดึงสารอนินทรีย์ออกไม่มีผลต่อค่าพลังงานกระตุ้นของการแกสฟาย

Otto(1982) ทดลองนำเถ้าจากถ่านหินลิกไนต์และถ่านหินน้ำตาลมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแกสฟายกราไฟต์ พบว่ามีผลเพิ่มปฏิกิริยา 6-20 เท่า โดยเถ้าของถ่านหินน้ำตาลยังช่วยลดพลังงานกระตุ้นจาก 340 เป็น 270 กิโลจูลต่อโมล ในขณะที่เถ้าจากบิทูมินัสไม่มีผลในการเร่งปฏิกิริยาเลย อย่างไรก็ตามความว่องไวของเถ้าถ่านหินยังต่ำอยู่เมื่อเปรียบเทียบกับโลหะแอลคาไล แอลคาไลเอิร์ท และโลหะทรานสิชัน นอกจากนี้สารอนินทรีย์ยังเกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่เข้าไป ทำให้ห่วงการแกสฟาย

Kopsel และ Zabawski (1990) ได้ศึกษาความสามารถด้านเร่งปฏิกิริยาของสารอนินทรีย์ในถ่านหิน โดยดึงเอาสารอนินทรีย์เหล่านั้นออกโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก 18.5% แล้วเติมเข้าไปใหม่ที่ละตัวในปริมาณเดิมในการแกสฟายด้วยคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำพบว่าโซเดียมมีผลเร่งปฏิกิริยามากที่สุด แม้แคลเซียมเป็นสารที่มีปริมาณมากที่สุดในถ่านหิน แต่มีผลกระตุ้นรองจากโซเดียม ส่วนโปตัสเซียมมีปริมาณน้อย การเร่งปฏิกิริยาจึงไม่ชัดเจน

ในส่วนของซัลเฟอร์จากการทดสอบด้วย XRD ในงานวิจัยของ Calemma(1991) พบว่าซัลเฟอร์มีส่วนในการห่วงปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยากับสารอนินทรีย์ในถ่านหิน เช่น ไพไรต์

เปลี่ยนแปลงเป็นไพไรต์ (pyrrhotite,  $Fe_{1-x}S$ ) และ ไทรไลต์ (troilite, FeS) ในขณะที่แคลเซียมซึ่งเดิมอยู่ในรูปของแคลไซต์และโดโลไมต์ เปลี่ยนแปลงเป็นโอลฮามิต (oldhamite, CaS)

### 2.9.3 ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

การแกสไฟเอซที่มีก๊าซตั้งต้นแตกต่างกันจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (McKee, 1983) ดังเช่น

ปฏิกิริยาระหว่าง  $C-O_2$  ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ ได้แก่ ออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน เช่น ออกไซด์ของวานาเดียม ,ทองแดง, ตะกั่ว, อาร์เซนิก โลหะของกลุ่มแพลตตินัม คาร์บอนเนตและออกไซด์ของแอลคาไลและแอลคาไลเอิร์ท

ปฏิกิริยาระหว่าง  $C-CO_2$  และ  $C-H_2O$  ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ เกลือของธาตุในกลุ่มแอลคาไลและแอลคาไลเอิร์ท (Group IA และ IIA)

เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาสากลกลุ่ม ได้แก่ แอลคาไล แอลคาไลเอิร์ท และเหล็ก ในตารางที่ 2.7 แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการเปลี่ยน (conversion) เพิ่มขึ้นเมื่อใช้โซเดียม ลดลงเมื่อใช้แคลเซียม และไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อใช้เหล็ก

ตารางที่ 2.7 เปรียบเทียบการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา (Nishiyama, 1991).

หัวข้อ	โลหะแอลคาไล ( K , Na )	แอลคาไลเอิร์ท (Ca)	โลหะทรานซิชัน ( Fe , Ni )
อิทธิพลของพื้นที่ผิว	มีผลเล็กน้อย	มีผลมาก	มีผลมาก
อิทธิพลของภาวะพื้นที่ของคาร์บอน	ไม่มีผล	ไม่มีผล	มีผล
อิทธิพลของสารอนินทรีย์	เป็นพิษ	ไม่ชัดเจน	แทบไม่มีผล
ผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบคาร์บอนเป็นหลัก	คาร์บอนไดออกไซด์	คาร์บอนไดออกไซด์	ได้ผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกับเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา
อิทธิพลของปริมาณ	ค่อนข้างเป็นสัดส่วนโดยตรง	เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ตามปริมาณในช่วงแรกแล้วคงที่	เป็นสัดส่วนโดยตรง

งานวิจัยนี้สนใจโลหะแอลคาไลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูง ซึ่งโลหะแอลคาไลนี้เป็นสารประกอบหลายประเภท เช่น คาร์บอเนต ไฮดรอกไซด์ ไนเตรต คลอไรด์ ซึ่งมีความว่องไวต่อการแกสไฟเอแตกต่างกัน ดังตารางที่ 2.8 เปรียบเทียบความว่องไวของแอลคาไลในการแกสไฟเอถ่านชาร์ด้วยไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าแอลคาไลในรูปคาร์บอเนตมีความว่องไวสูงกว่าเมื่อเทียบในรูปอื่น ส่วนแอลคาไลคลอไรด์นั้นแทบไม่มีผลในการกระตุ้น นอกจากนั้นยังหวังปฏิกิริยาในบางกรณี เนื่องจากความเสถียรระหว่างพันธะของโลหะกับคาร์บอนสูง ส่วนตารางที่ 2.9 แสดงความว่องไวของแอลคาไลในการแกสไฟเอถ่านหิน

ตารางที่ 2.8 ความว่องไวของโลหะแอลคาไลในการแกสไฟเอถ่านชาร์ (Oader, 1985)

Source	Gasification Conditions	Relative Catalyst Activity
Kayembe and Pulsifer	Steam 10 percent catalyst	$K_2CO_3 > Na_2CO_3 > Li_2CO_3$ $> KCl > NaCl$
Veraa and Bell	Steam $5.1 \times 10^4$ g atoms of catalyst per g of coal	$K_2CO_3 \approx KOH > \text{no catalyst} > \text{all chlorides}$ ( $LiCl \approx KCl \approx NaCl \approx RbCl \approx CsCl$ ) Chlorides inhibit gasification except at high conversions of $> 70$ percent
Tomita, et al	Steam and hydrogen 9 percent catalyst	in steam $K_2CO_3 > Ba(CH_3COO)_2 >$ $NiCO_3(NH_2)_6 > Fe(NO_3)_3 > \text{coal ash}$ in hydrogen $NiCO_3(NH_2)_6 > Fe(NO_3)_3 >$ $K_2CO_3 > Ba(CH_3COO)_2 > \text{coal ash}$
Yuh and Wolf	Steam 11.3 percent catalyst	$K_2CO_3 \approx KOH > KHCO_3 > KNO_3 > K_2SO_4$ KCl has no activity
Spiro	$CO_2$ 5-20 percent catalyst	lignite char $K_2CO_3 > Na_2CO_3 > Li_2CO_3$ bituminous coal char $Cs_2CO_3 > K_2CO_3 >$ $Na_2CO_3 > Li_2CO_3$

ตารางที่ 2.9 ความว่องไวของโลหะแอลคาไลในการแกสไฟเอชันหิน (Oader, 1985)

Source	Gasification Conditions	Relative Catalyst Activity
Haynes, et al	Steam 5 percent catalyst	$K_2CO_3 > KCl > NaCl > Li_2CO_3 > \text{no catalyst}$
Huhn, et al	Steam 0.1-0.7 m.mol(alkali).g <sup>-1</sup> (coal)	$Cs_2CO_3 > K_2CO_3 > NaOH > Rb_2CO_3 > LiOH$
Yuh and Wolf	Steam 0.04-0.24 metal/carbon	$K_2CO_3 > Na_2CO_3 \approx NaOH \approx NaNO_3$ NaHCO <sub>3</sub> .NaCl and KCl are inactive. NaCl also inhibits gasification.

Moulijn et al (1984) พบว่าการกระตุ้นของโลหะแอลคาไลเป็นลำดับตามตารางธาตุ ดังนี้  $Cs > Rb > K > Na > Li$  อย่างไรก็ตามข้อสรุปนี้ไม่สอดคล้องกับผลการทดลองของ McKee et al (1983) ซึ่งได้ผลไม่สอดคล้องกับตารางธาตุ ดังนี้

H<sub>2</sub>O-graphite gasification :  $Li_2CO_3 > K_2CO_3 > Na_2CO_3$

CO<sub>2</sub>-graphite gasification :  $Li_2CO_3 > Cs_2CO_3 > Rb_2CO_3 > K_2CO_3 > Na_2CO_3$

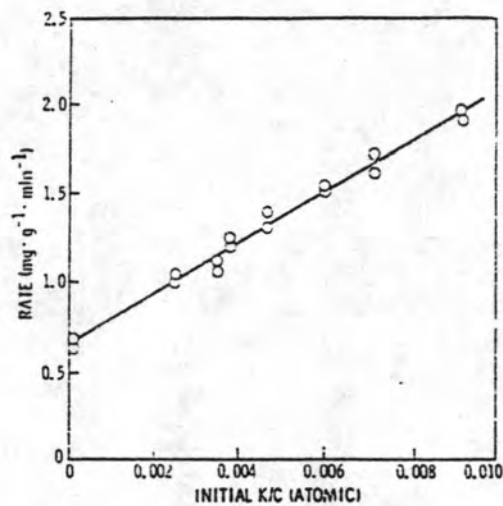
ดังนั้น ลำดับการเร่งปฏิกิริยานี้อาจเปลี่ยนแปลงได้ ขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นด้วย

#### 2.9.4 ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

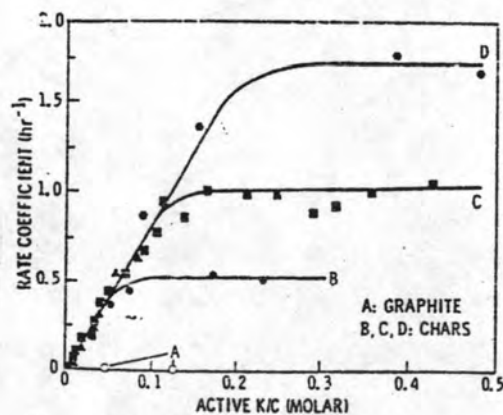
ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยทั่วไปอัตราเร็วจะเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงเมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงมากเกินไปอัตราเร็วจะลดลง รูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วของการแกสไฟเอชันชาร์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์กับอัตราส่วนโปตัสเซียมอะตอมต่อคาร์บอนอะตอม (K/C ratio) ซึ่งมี KOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยายังต่ำอยู่พบว่า พื้นที่ว่องไวเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้อัตราการแกสไฟเอชันเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วน K/C รูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ของอัตราการแกสไฟเอชันด้วยไอน้ำกับอัตราส่วน K/C มี K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> และ KOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราเร็วเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงเมื่ออัตราส่วน K/C ต่ำกว่า 0.1 หลังจากนั้นอัตราเร็วค่อย ๆ คงที่เมื่ออัตราส่วน K/C มากกว่า 0.1 กราฟเส้น B, C และ D ในรูปแทนวิธีการเตรียมถ่านชาร์ที่แตกต่างกันเทียบกับกราฟไฟต์ (กราฟเส้น A) เมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น พื้นผิวของคาร์บอนจะเข้าสู่ภาวะอิ่มตัว ทำให้การเพิ่มปริมาณ

ไม่มีผลต่อการสร้างพื้นที่ว่างไว้อีกต่อไป Spiro et al(1983) พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดจะแตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวและการขวางกั้นของสารอนินทรีย์ ในกรณีของกราฟไฟต์พบว่าอัตราเร็วเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นอัตราเร็วจะคงที่หรือลดลง ในขณะที่อัตราเร็วยังต่ำอยู่เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาน้อย เนื่องจากถูกหน่วงโดยสารอนินทรีย์ที่มีในถ่านชาร์และถ่านหิน

Yamashita, Yoshida และ Tomita (1991) ได้ตรวจสอบการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดย X-ray diffraction และ X-ray absorption near edge structure(XANES) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่กระจายตัวอยู่ในรูปอะตอมเป็นส่วนที่เร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง การใส่ตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป ทำให้ส่วนที่เหลือเกิดการรวมตัวกันเป็นผลึก



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ของอัตราการแกสไฟถ่านชาร์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์กับอัตราส่วน K/C (Oader, 1985)



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ของอัตราการแกสไฟกราฟไฟต์และถ่านชาร์ด้วยไอน้ำกับอัตราส่วน K/C (Oader, 1985)

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยทำให้อัตราเร็วเพิ่มขึ้นและลดพลังงานกระตุ้น ตารางที่ 2.10 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นของการแกสไฟเอชันคาร์บอนด้วยไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ มีไปตัสเซียมคาร์บอเนตร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตารางที่ 2.11 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นของการแกสไฟเอชันคาร์บอนในคาร์บอนไดออกไซด์โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน จะเห็นได้ว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่ลดลงยังขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณด้วย ดังเช่นในกรณีที่มี  $\text{CsCO}_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากลับมีพลังงานกระตุ้นเพิ่มขึ้น สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดพลังงานกระตุ้นจากมากไปหาน้อยคือ  $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 \approx \text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{Cs}_2\text{CO}_3$

ตารางที่ 2.10 พลังงานกระตุ้นของการแกสไฟเอชันคาร์บอน (Oader, 1985)

Source	Gasification Medium	Catalyst (10%wt)	Apparent Activation Energy (kJ/mole)	
			Thermal	Catalytic
Kayembe and Pulsifer	Steam	$\text{K}_2\text{CO}_3$	254	144
Veraa and Bell	Steam	$\text{K}_2\text{CO}_3$	210	168
McKee, et al	Steam	$\text{K}_2\text{CO}_3$	200	160
Spiro, et al	$\text{CO}_2$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	200	184

ตารางที่ 2.11 พลังงานกระตุ้นของการแกสไฟเอชันคาร์บอนในคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน (Spiro et al, 1983)

Catalyst	Concentration (% wt)	Activation Energy (kJ/mole)
Uncatalyzed	0	230
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	5	218
	10	184
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	5	205
	10	167
$\text{K}_2\text{CO}_3$	5	205
	10	184
$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	5	188
	10	197

### 2.9.5 วิธีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

การสัมผัสกันระหว่างคาร์บอนกับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสิ่งสำคัญมาก เพราะไม่เพียงมีผลต่ออัตราเร็วที่เพิ่มขึ้นเท่านั้น แต่ยังมีผลถึงการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งหมายถึงการเพิ่มต้นทุนด้วย มีปัจจัยหลายประการที่มีผลต่อการสัมผัสกันแต่ปัจจัยที่สำคัญที่สุดคือ วิธีเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีหลายวิธี เช่น การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของแข็งผสมกับตัวอย่างโดยตรง (physical mixing) แบบแช่ (impregnation) หรือการแลกเปลี่ยนไอออนของตัวเร่งปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลหรือ หมู่ไฮดรอกไซด์(cation exchange)

การเติมแบบของแข็งผสมโดยตรงให้การสัมผัสกันน้อยที่สุด ในขณะที่วิธีการเติมในรูปของการแช่กับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวิธีที่ใช้กันมากและให้ผลดี การแลกเปลี่ยนไอออนเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ให้ผลดี แต่มีข้อจำกัดคือใช้ได้กับถ่านหินศักดิ์ดำจำพวกลิกไนต์ ถ่านหินน้ำตาล ซึ่งมีหมู่คาร์บอกซิลจำนวนมาก นอกจากนั้นยังมีอีกวิธีซึ่งไม่เป็นที่นิยมคือการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของก๊าซ (vapor phase catalysts) ซึ่งให้การสัมผัสกันดี เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในภาวะก๊าซ

จากการศึกษาของ Yamashita, Yoshida และ Tomita (1991) ทดลองนำโซเดียมคลอไรด์ซึ่งมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่ำมาทดสอบอัตราเร็วโดยเปรียบเทียบการเติมโซเดียมคลอไรด์สองแบบ คือแบบแช่ กับแบบแลกเปลี่ยนไอออน พบว่าวิธีแลกเปลี่ยนไอออนให้ผลดีกว่า โดยให้ผลใกล้เคียงกับการใช้โซเดียมคาร์บอเนตที่เติมแบบแช่

จากการตรวจสอบของ Spiro et al (1984) พบว่า ลำดับการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนหรือหลังการไพโรไลซิสไม่มีผลต่อพลังงานกระตุ้นและอัตราเร็ว ในงานวิจัยนี้จึงเติมตัวเร่งปฏิกิริยาหลังไพโรไลซิส เพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงปริมาณอันเนื่องมาจากการระเหย หรือการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารอนินทรีย์

### 2.5.6 การสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการแกสไพมายมักถูกหน่วงเนื่องจากปฏิกิริยาที่อุณหภูมิแกสไพมายกับสารอนินทรีย์จำพวกซิลิกา อลูมินา และซัลเฟอร์ที่มีอยู่ในถ่านหินและถ่านชาร์ ทั้งกำมะถันอินทรีย์และกำมะถันอนินทรีย์เป็นพิษต่อโลหะทรานซิชันอย่างมาก กำมะถันไม่เป็นพิษต่อแอลคาไลคาร์บอเนต แต่เกิดปฏิกิริยากันเป็นซัลไฟด์ โลหะแอลคาไลเกิดปฏิกิริยาแบบยูเทคติก (eutectic) กับสารอนินทรีย์ ทำให้การแยกมาใช้เป็นตัวเร่งใหม่ทำได้ยาก Oader (1985) สรุปถึงองค์ประกอบที่เกิดขึ้นจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งกับสารอนินทรีย์ดังแสดงในตารางที่ 2.12 นอกจากนี้ยังมีองค์ประกอบอื่นที่อาจเกิดขึ้น เช่นในการทดลองของ Kuhn (1983) ได้อธิบายถึงการถูกหน่วงปฏิกิริยาว่าเกิดจากแอลคาไลคาร์บอเนตทำปฏิกิริยากับสารอนินทรีย์ เกิดเป็น alkali



silicates หรือ aluminates สารอนินทรีย์เช่น kaolinite และ illite เกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็น kaliophilite

ตารางที่ 2.12 องค์ประกอบที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับสารอนินทรีย์ (Oader, 1985)

Catalyst	Compounds Identified
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaF}_2$	NaOH $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{SiO}_3)_2$ A sodium-alumino-silicate
$\text{K}_2\text{CO}_3$	KOH KHSO <sub>3</sub> $\text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{KCa}(\text{CO}_3)_2$
CaO	$\text{CaSO}_3$ $\text{CaSO}_4$

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยามักทำปฏิกิริยากับสารอนินทรีย์ก็ตาม ยังพบว่าการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาแอลคาไล แอลคาไลเอิร์ท และโลหะทรานซิชัน ช่วยลดการรวมตัวกันของ Caking coal ระหว่างการแกสไฟเอช ทดสอบโดยหาค่า Free Swelling Index (FSI) และ Crucible Swelling Number(CSN) เป็นการทดสอบแนวโน้มการเยิ้มตัวหรือรวมตัวเป็นก้อนของถ่านหิน จากการทดลองของ Epperly และ Siege ในปี 1979 (อ้างถึงใน Oader, 1985) พบว่าเมื่อเติมแอลคาไลลงไปในถ่านหิน 9 เปอร์เซ็นต์ ช่วยลดค่า FSi จาก 7.5 เป็น 1.5 Shimada(1991) กล่าวถึงสาเหตุที่การเยิ้ม และพองตัวเกาะกันเป็นเค้กลดลงว่าเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไปเกาะตามผนังรู (pore wall) มากขึ้น

#### 2.9.7 การระเหยของตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทำปฏิกิริยากับสารอนินทรีย์ในถ่านหินหรือถ่านชาร์แล้ว ยังมีการสูญเสียเนื่องจากการระเหยหรือการอพยพจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างการแกสไฟเอชอีกด้วย ทำให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวคาร์บอนลดลง Matsukata,

Kikuchi และ Morita(1992) ได้แบ่งประเภทของแอลคาไล และแอลคาไลเอิร์ท โดยอาศัยปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่จริงบนผิวคาร์บอนในระหว่างการให้ความร้อนและการแกสไฟด้วยไอน้ำออกเป็นสามพวกดังนี้

ก. โปตัสเซียมและสารชนิดอื่นที่มีพฤติกรรมเหมือนโปตัสเซียม (like potassium species)

ในช่วงแรกของการทำงาน ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเคลื่อนย้ายไปอยู่ในเนื้อคาร์บอน หลังจากผ่านการแกสไฟระยะหนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเคลื่อนย้ายออกมาบนผิว บางส่วนกลายเป็นไอ ดังนั้นปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะเพิ่มสูงขึ้น แล้วจึงลดลงเมื่อการเปลี่ยนเพิ่มขึ้น ตัวอย่างสารในกลุ่มนี้คือ โปตัสเซียม ซีเซียม และรูบิเดียม (K,Cs,Rb)

ข. แบเรียมและสารชนิดอื่นที่มีพฤติกรรมเหมือนแบเรียม (like barium species)

เป็นประเภทที่ชอบอพยพเข้าไปในเนื้อคาร์บอนแต่ระเหยได้ยาก ดังนั้นเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าเกิดการอพยพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเนื้อคาร์บอน จนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาบนผิวเพิ่มขึ้นเกือบเท่ากับปริมาณที่ใส่ไปในตอนแรก ตัวอย่างของสารประเภทนี้ได้แก่ แบเรียม โซเดียม และสตรอนเซียม (Ba,Na,Sr)

ค. แคลเซียมและสารชนิดอื่นที่มีพฤติกรรมเหมือนแคลเซียม (like calcium species)

ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บนผิวคาร์บอนตลอด ไม่มีการเคลื่อนที่เข้าไปในเนื้อคาร์บอน และระเหยได้ยาก ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่บนผิวดังที่ตลอดเวลา

### 2.9.8 การหน่วงปฏิกิริยาโดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการแกสไฟ

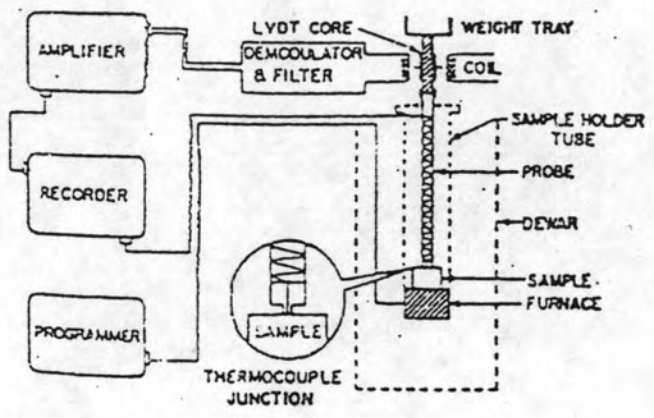
ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการแกสไฟจะหน่วงปฏิกิริยาด้วย เช่น สติมแกสซิเฟเคชันที่มีโลหะแอลคาไลหรือโลหะทรานสิชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกหน่วงโดยไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นหรือคาร์บอนซีแกสซิเฟเคชันถูกหน่วงโดยคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้น

### 2.10 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน (วัลลิกา, 2533)

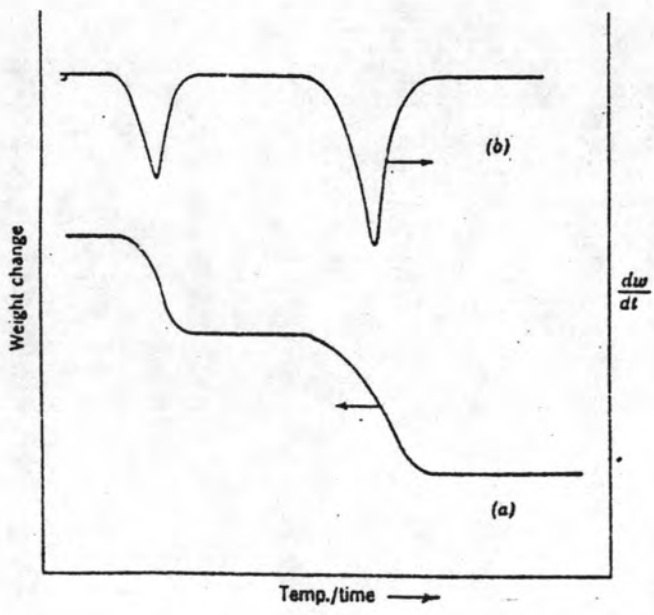
วิธีวิเคราะห์ทางความร้อน คือ การวัดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพ หรือทางเคมีของวัตถุเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ สามารถใช้เทคนิคการวิเคราะห์, พารามิเตอร์ และเครื่องมือที่นำมาใช้ต่าง ๆ กันไป ดังแสดงในตารางที่ 2.13

รูปที่ 2.8 คือ แผนภูมิของระบบวิเคราะห์ทางความร้อนทั่ว ๆ ไป กำหนดและควบคุมอุณหภูมิโดยเครื่องควบคุมอุณหภูมิ(temperature programmer) ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในตัวอย่างโดยเครื่องแปลงสัญญาณที่เหมาะสมซึ่งจะส่งสัญญาณไฟฟ้าออก(output) ถูกขยายสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ส่งออกไปและส่งไปยังเครื่องอ่านสัญญาณ โดยปกติเป็นเครื่องวัดศักย์ไฟฟ้า (potentiometric recorder)

เทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อนที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ Thermogravimetric analysis(TGA) TGA เป็นการพิจารณาน้ำหนักของตัวอย่างที่หายไปเป็นฟังก์ชันกับอัตราการให้ความร้อนและอุณหภูมิ ซึ่งผลที่ได้แสดงให้เห็นถึงความเสถียรทางความร้อนและองค์ประกอบของสารตัวอย่าง ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ คือ จากอุณหภูมิตั้งแต่ 1200 องศาเซลเซียส ปริมาณสารตัวอย่าง 1 ถึง 300 มิลลิกรัม การนำ TGA ไปใช้อีกแบบหนึ่งคือ นำไปพิจารณากฎการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของการสูญเสียน้ำหนัก (DTG) เป็นอัตราการสูญเสียน้ำหนักซึ่งขึ้นกับเวลา ณ อุณหภูมิเดาเดา ( $dw/dt$ ) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงอันดับแรกของกราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก โดยพื้นที่ใต้พิคเป็นส่วนหนึ่งของน้ำหนักที่เปลี่ยนไปทั้งหมดของตัวอย่าง ได้แสดงกราฟทั้งสองเปรียบเทียบกันไว้ในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.8 แผนภูมิของระบบ TGA



รูปที่ 2.9 กราฟเปรียบเทียบระหว่าง (a) - TG (b) - DTG (วัลลิกา , 2533)

ตารางที่ 2.13 การวิเคราะห์ทางความร้อน (วัลลิภา, 2533)

Name of technique	Physical parameter measured as function of temperature	Name of instrument employed
Thermogravimetric analysis	Change in mass	Thermobalance
Differential thermogravimetric analysis	First derivative of change in mass	Thermobalance or differential thermobalance
Differential thermal analysis	Temperature difference between sample and reference material	DTA apparatus
Derivative differential thermal analysis	First derivative of temperature difference	DTA apparatus
Differential scanning calorimetry analysis	Heat change supplied to sample	Differential calorimeter
Specific heat measurement	Specific heat	Differential calorimeter
Gas evolution analysis; linear pyrolysis	Gas thermal conductivity	Thermal conductivity cell
Pyrolysis	Pyrolysis fragments	Gas chromatograph; mass spectrometer; infrared spectrophotometer; and others
Thermoluminescence; oxyluminescence	Light emission	Photomultiplier tube in thermoluminescence apparatus
Dilatometry	Change in volume	Dilatometer
Electrical conductivity	Change in electrical resistance	Resistance bridge
High-temperature x-ray diffraction	Change in d-spacing	X-ray diffractometer
Thermometric titrimetry	Temperature change vs. time of volume of titrant	Thermometric titrimer
Thermal analysis	Temperature vs. time or heat content	Calorimeter; thermal analysis apparatus

## 2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Weeda et al (1990) ทดลองแกสไฟในเครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน ในบรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์ ใช้โปรโตคอลเชื่อมคาร์บอนเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทดลองแบบอุณหภูมิแปรเปลี่ยน(Temperature programmed) ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 1473 เคลวิน เพื่อศึกษาพฤติกรรมแกสไฟของถ่านหินชนิดต่าง ๆ ได้ gasification profile ซึ่งแบ่งได้เป็นสองช่วงคือ ช่วงแรกเกิดที่อุณหภูมิ 600-700 องศาเซลเซียส เป็นการไพโรไลซิส ช่วงที่สองเกิดที่อุณหภูมิ 900-1300 องศาเซลเซียส เป็นช่วงการแกสไฟ การนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ทำให้ปฏิกิริยาในช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง

Huhn, Klein และ Juntgen (1983) ทดลองแกสไฟถ่านหินบิทูมินัสด้วยไอน้ำ ที่ความดัน 100 กิโลปาสคาล พบว่าในการแกสไฟที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ส่วนในระบบที่มีแอลคาไลคาร์บอนเนตหรือแอลคาไลไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ นั่นคือในการทดลองแบบอุณหภูมิกคงที่ (isothermal) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับคาร์บอนเริ่มต้นจะไม่ขึ้นกับเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (% conversion) ของคาร์บอน

$$r = \frac{dc}{c dt} = \text{ค่าคงที่}$$

โดย  $r$  = อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่เวลาต่าง ๆ

$c_i$  = ปริมาณคาร์บอนเริ่มต้น

$dc/ct$  = อัตราการสูญเสียน้ำหนัก

อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะคงที่จนถึงการเปลี่ยน 80 % ที่การเปลี่ยนมากกว่า 80 % พบว่าอัตราเร็วจะลดลงเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาถูกหน่วงโดยเถ้า สำหรับการทดลองแบบอุณหภูมิละเอียด(non-isothermal) สามารถเขียนความสัมพันธ์แบบอาร์เรเนียสได้ดังนี้

$$k(T) = f_0 \exp(-E/RT)$$

หรือ  $\log k = \log f_0 - E/2.303RT$

โดย  $k$  = อัตราเร็วเฉลี่ยของปฏิกิริยา

$E$  = ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา, จูลต่อโมล

$f_0$  = ค่าคงที่ (pre-exponential factor)

$R$  = ค่าคงที่ก๊าซ

$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์, เคลวิน

นั่นคือ สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นได้จากความชันเมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $\log k$  กับ  $1/T$