

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ถ่านหิน (Meyers, 1981)

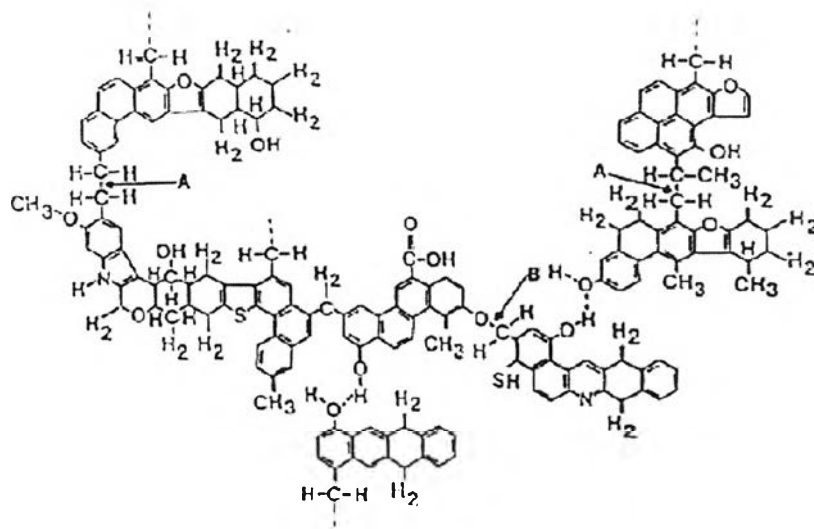
ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงแข็งชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติมีลักษณะเป็นหินตะกอนที่เกิดจากการทับถมของซากพืชที่ตาย สิ่งมีชีวิต ขึ้นส่วนของพืช ตลอดจนดินโคลนที่มีอินทรีย์วัตถุที่ทับถมกันแล้วสะสม จนเมื่อเวลาผ่านไปเป็นร้อยล้านปี ทำให้สิ่งเหล่านั้นผุพัง แล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงทางธรณีวิทยาของโลก เกิดความร้อนและความกดดันมากขึ้น จนตะกอนซากพืชที่ทับถมกันเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ฟิสิกส์ และชีววิทยา จนแปรสภาพเป็นถ่านหินที่สามารถติดไฟได้ จึงมีการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง

2.1.1 โครงสร้างและองค์ประกอบของถ่านหิน (Meyers, 1981; Schlosburg, 1985)

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

จากการศึกษาสารประกอบอินทรีย์ในโครงสร้างของถ่านหินโดยใช้ Spectroscopy Chromatography เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินหรือสูตรโมเลกุลของถ่านหินนั้น ยังไม่เป็นที่ทราบแน่นอน แต่พอจะทราบว่าโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินประกอบด้วยกลุ่มโมเลกุลวงแหวนแอโรแมติก (Aromatics) และไฮโดรแอโรแมติก (Hydroaromatics) เกาะอยู่ด้วยเป็นกลุ่ม ๆ แต่ละกลุ่มอาจเชื่อมกันอยู่ด้วยแขนของโมเลกุลอะลิฟาติก (Aliphatic) ที่อ่อนแอ ภายในกลุ่มแต่ละ

กลุ่มยังมีวงแหวนที่มีอะตอมของธาตุออกซิเจนหรือกำมะถันหรือไนโตรเจนประกอบอยู่กับคาร์บอน รวมทั้งกลุ่มที่ทำหน้าที่ความเป็นกรด - เบส อีเทอร์และอื่นๆ หมู่ฟังก์ชันซึ่งแทนที่ไฮโดรเจนในวงแหวน เช่น ไฮดรอกซี คาร์บอกซี อะมิโน และไทออล ดังแสดงเป็นโมเลกุลสมมติในรูปที่ 2.1 ซึ่งโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ จะเชื่อมโยงด้วยพันธะเคมีเป็นพอลิเมอร์เชื่อมขวาง (Cross-linked Polymer) และมีบางส่วนที่ไม่เป็นโครงสร้างพอลิเมอร์ จากการวัดความสามารถของการเป็นผลึก (Crystallinity) ของถ่านหินโดยใช้ X-ray Scattering Technique พบว่า เมื่อศักดิ์ของถ่านหินสูงขึ้น วงแหวนแอโรแมติกจะเชื่อมกันมากขึ้นและผลึกมีลักษณะคล้ายแกรไฟต์ และเมื่อโมเลกุลของถ่านหินได้รับความร้อน จะเกิดการสลายตัวซึ่งปัจจัยที่สำคัญคือ จำนวนไฮโดรเจนที่มีอยู่ในโมเลกุลวงแหวนไฮโดรแอโรแมติก และแขนอะลิฟาติก ซึ่งแตกตัวออกง่ายที่สุด ทำให้กลุ่มโมเลกุลวงแหวนแตกออกจากกันเป็นกลุ่ม ๆ จำนวนมาก



รูปที่ 2.1 โมเลกุลสมมติของถ่านหิน (Schlosburg, 1985)

2.1.2 การจำแนกถ่านหิน (ASTM D388, 1989; Probstein and Hicks, 1982; กัญญา บุญเกียรติ, 2542)

การจำแนกถ่านหินกระทำได้สองลักษณะคือ จำแนกตามชนิด (Type) และจำแนกตามศักดิ์ (Rank) การศึกษาถ่านหินทางด้านธรณีวิทยาจำแนกถ่านหินตามชนิด โดยแบ่งกลุ่มถ่านหินไปตามองค์ประกอบทางด้านซิลิคาพรรณา (Petrography) เรียกว่า กลุ่มมาเซอร์ล (Maceral Groups) แบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม คือ วิทรีไนต์ (Vitrinite) เอกซิไนต์ (Exinite) และอินเนอร์ทีไนต์ (Inertinite) สองกลุ่มแรกเป็นเนื้อถ่านหินที่ว่องไว กลุ่มหลังถือว่าเป็นส่วนที่ไม่ว่องไว แต่ละกลุ่มมีต้นกำเนิดจากพืชและสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กต่างกัน อย่างไรก็ตามจากการศึกษาถ่านหินด้านอื่นและการนำไปใช้งานจะใช้การจำแนกตามศักดิ์มากกว่าการจำแนกตามชนิด ซึ่งบ่งถึงความเป็ถ่านหิน

การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา (ASTM D388, 1989)

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

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

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

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

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

จัดเป็นถ่านหินคุณภาพต่ำ มีวิวัฒนาการมาจากถ่านพีตซึ่งอาจต้องใช้เวลาในการแปรสภาพถึงหลายร้อยล้านปี และบางครั้งยังมีร่องรอยของเนื้อไม้ ปรากฏให้เห็นอยู่บ้าง ลิกไนต์ที่มีคุณภาพสูงจะเป็นสีน้ำตาลหรือลิกไนต์ดำ เมื่อนำไปเผาจะให้ค่าความร้อนสูงกว่าและเกิดควันน้อยกว่าถ่านพีต ตัวอย่างถ่านหินลิกไนต์ ที่ได้จากการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ถ่านหินลิกไนต์ จากการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย จังหวัดลำปาง

ลักษณะทางกายภาพของลิกไนต์ ลักษณะภายนอกของลิกไนต์ที่สามารถเห็นได้จะมีลักษณะดังนี้คือ

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

การใช้ประโยชน์ถ่านหินค่อนข้างแพร่หลายตั้งแต่อดีตหลายร้อยปีจนถึงปัจจุบัน เนื่องจากมีแหล่งกระจายอยู่ทั่วโลกและมีปริมาณค่อนข้างมาก การขุดค้นผลิตขึ้นมาใช้ประโยชน์ไม่ยุ่งยากซับซ้อนนัก และนำมาเผาให้พลังงานที่มีราคาไม่แพง ถ่านหินจึงถูกนำมาใช้ประโยชน์เพื่อเป็นเชื้อเพลิงเป็นส่วนใหญ่ เช่นเป็นเชื้อเพลิงเพื่อการผลิตกระแสไฟฟ้า การถลุงโลหะ การผลิตปูนซีเมนต์ บ่มใบยาสูบ อุตสาหกรรมผลิตอาหาร และอุตสาหกรรมต่างๆ ที่ใช้หม้อน้ำร้อนในกระบวนการ นอกจากนี้ประโยชน์ด้านเชื้อเพลิงแล้ว ยังสามารถใช้ประโยชน์ถ่านหินในด้านอื่น ๆ ได้อีกมาก เช่น การทำถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) ซึ่งเป็นสารดูดซับใช้ในเครื่องกรองน้ำและเครื่องใช้ต่าง ๆ ที่ต้องการประโยชน์ด้านการดูดซับกลิ่น การทำคาร์บอนไฟเบอร์ (Carbon Fiber) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรง แต่มีน้ำหนักเบา เช่นการทำเครื่องร้อนการทำอุปกรณ์กีฬา เช่นด้ามไม้กอล์ฟ ไม้แบดมินตัน ไม้เทนนิส เป็นต้น การใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง นอกจากการเผาไหม้โดยตรงแล้ว ยังสามารถแปรสภาพถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงเหลว (Coal liquefaction) หรือ แปรสภาพเป็นแก๊ส (Coal Gasification) ซึ่งเป็นการใช้ถ่านหินแบบเชื้อเพลิงสะอาดเพื่อช่วยลดมลภาวะจากการใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงได้อีกทางหนึ่ง ภายใต้กระบวนการแปรสภาพถ่านหิน จะสามารถแยกเอาแก๊สที่มีฤทธิ์เป็นกรดหรือเป็นพิษและสารพลอยได้ต่าง ๆ ที่มีอยู่ในถ่านหินนำไปใช้ประโยชน์อื่นได้อีก เช่น กำมะถันใช้ทำกรดกำมะถันและแอมโมเนียม แอมโมเนียใช้ทำปุ๋ยเพื่อเกษตรกรรม ถ้าถ่านหินใช้ทำวัสดุก่อสร้าง เป็นต้น

2.1.4 ปริมาณสำรองถ่านหินในประเทศไทย (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2546)

ปริมาณสำรองถ่านหิน (ลิกไนต์และถ่านหินประเภทอื่น) ทางธรณีวิทยา หรือ Geological Reserve ทั้งหมดของประเทศทั้งแหล่งที่ได้พัฒนาทำเหมืองแล้วและที่ยังไม่พัฒนา พบว่ามีปริมาณสำรองฯ ไม่น้อยกว่า 1335.7 ล้านตัน ซึ่งประมาณร้อยละ 82 ของปริมาณสำรองนี้หรือประมาณ 1184.30 ล้านตัน เป็นปริมาณสำรองของแหล่งถ่านหินลิกไนต์แม่เมาะจังหวัดลำปางซึ่งเป็นแหล่งถ่านหินลิกไนต์ที่ใหญ่ที่สุดของประเทศในปัจจุบัน

2.1.5 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis)

เป็นการวิเคราะห์กลุ่มองค์ประกอบในด้านหินออกเป็น ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว ความชื้นและเถ้าเป็นส่วนของสารประกอบอินทรีย์ที่เจือปนมากับเนื้อด้านหินซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ ที่ประกอบด้วยสารระเหยและคาร์บอนคงตัว มักนิยมเรียกสองส่วนนี้รวมกันว่า ส่วนที่เผาไหม้ได้ (Combustibles)

ความชื้น (Moisture) คือน้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากการนำด้านหินบดละเอียดไปอบภายใต้ภาวะที่กำหนด น้ำส่วนที่เป็นความชื้น (Inherent Moisture) จะระเหยออกมา ส่วนน้ำที่เป็นส่วนประกอบทั้งอินทรีย์และอนินทรีย์ (Coherent Moisture) ยังคงอยู่ในด้านหิน

เถ้า (Ash) คือน้ำหนักที่คงอยู่หลังจากนำด้านหินบดละเอียดไปเผาภายใต้ภาวะออกซิไดส์ที่กำหนดโดย เถ้าคือส่วนประกอบอินทรีย์ที่มีอยู่เดิมในด้านหินที่ถูกออกซิไดส์จนสมบูรณ์ ดังนั้น น้ำหนักของเถ้าจึงน้อยกว่าน้ำหนักของส่วนประกอบอินทรีย์ (แร่ธาตุ) ที่มีอยู่ในด้านหินเดิม เพราะสารประกอบประเภทคาร์บอนเนต ซัลไฟด์ และอื่น ๆ ถูกออกซิไดส์ไปเป็นสารออกไซด์ทั้งหมด

สารระเหย (Volatile Matter) เป็นน้ำหนักที่สูญเสียไปโดยหักน้ำหนักความชื้นออกแล้ว หลังจากการนำด้านหินบดละเอียด ไปอบภายใต้ภาวะที่กำหนด เพื่อแยกสลายด้านหินในส่วนที่ระเหยได้ออกมา

คาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon) เป็นส่วนที่เหลือของโครงสร้างโมเลกุลของด้านหิน ประกอบด้วยคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่แต่ไม่ทั้งหมด

2.1.6 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis)

เป็นการวิเคราะห์ธาตุต่าง ๆ ที่สำคัญที่มีอยู่ในด้านหิน คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน และไนโตรเจน บางครั้งวิเคราะห์ฟอสฟอรัสและคลอรีนด้วย ส่วนออกซิเจนเป็นผลต่างระหว่างผลรวมของธาตุองค์ประกอบทั้งหมดกับความชื้นและเถ้า การวิเคราะห์ธาตุกระทำโดยการกลั่นสลายด้านหินในภาวะออกซิไดส์อย่างรุนแรงจนกระทั่งกลายเป็นสารประกอบออกไซด์ แล้วหาปริมาณออกไซด์ที่เกิดด้วยวิธีทางเคมี หรือทางกายภาพ

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

2.2.1 การพัฒนาเทคนิคการใช้ถ่านหินโดยตรง

คือการพยายามค้นหาเทคนิคใหม่ ๆ หรือปรับปรุงเทคนิคการใช้ถ่านหินที่มีอยู่เดิมให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น โดยสามารถนำไปใช้กับถ่านหินที่มีคุณภาพต่าง ๆ ได้ และสามารถลดมลพิษที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินให้น้อยลงด้วย ซึ่งช่วยให้การนำถ่านหินมาใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงเป็นไปได้อย่างกว้างขวางมากยิ่งขึ้น ปัจจุบันได้มีการทดลองนำเอาถ่านหินบดละเอียดผสมกับน้ำมันเพื่อใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับทดแทนน้ำมันในเตาเผา หรือหม้อต้มน้ำที่มีอยู่เดิมในอุตสาหกรรมต่าง ๆ โดยสามารถใช้ถ่านหินผสมได้ถึงร้อยละ 20-50 แต่วิธีการนี้เป็นการแก้ปัญหาในระยะสั้น ในระยะยาวแล้วการพยายามค้นคว้าเทคนิคการใช้ถ่านหินอย่างมีประสิทธิภาพเป็นเป้าหมายที่สำคัญ ปัจจุบันได้มีการสร้างอุปกรณ์การเผาถ่านหินชนิดใหม่ เช่น เตาเผาฟลูอิไดซ์เบด (Fluidized bed combustor) และเตาเผาฟลูอิไดซ์เบดแบบหมุนเวียน (Circulating fluidized bed combustor) ที่มีการปรับปรุงระบบการเผาถ่านหินให้มีประสิทธิภาพดีกว่าเตาเผาชนิดเดิม

2.2.2 การผลิตน้ำมันสังเคราะห์จากถ่านหิน

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวมีหลักการคือ การทำให้โมเลกุลของถ่านหินซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่และมีความซับซ้อนเกิดการแตกตัวของพันธะต่าง ๆ ออกเป็นโมเลกุลที่มีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนขนาดเล็ก มีโครงสร้างทางเคมีขนาดเล็ก และสามารถจับเข้ากับโมเลกุลของไฮโดรเจนทำให้สามารถได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสภาพเป็นของเหลวโดยจุดประสงค์ทางเคมีเพื่อที่จะทำให้ถ่านหินแปรสภาพเป็นของเหลวมีดังนี้

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

2.2.3 ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน (Nowacki, 1979 ; Schlosburg, 1985)

ปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวคือ สมบัติของถ่านหิน ชนิดต่าง ๆ อุณหภูมิ ความดัน เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และรวมถึงอาจต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงเป็นของเหลวได้รวดเร็วและมีปริมาณมากขึ้นด้วย สำหรับปัจจัยที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวประกอบด้วย

1. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของถ่านหิน โดยถ่านหินที่มีศักดิ์ต่างกันมีความสามารถในการแปรสภาพเป็นของเหลวได้แตกต่างกัน เช่น ลิกไนต์สามารถแปรสภาพภายใต้ความดัน อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลว แต่ให้ผลผลิตต่ำ เป็นต้น

2. อัตราการให้ความร้อนกับกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน เลือกใช้อยู่ที่ อุณหภูมิ 350 ถึง 500 องศาเซลเซียส และต้องให้อัตราการเพิ่มความร้อนอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการรวมตัวของโมเลกุลที่แตกตัวแล้วจากการให้ความร้อนกลายเป็นพอลิเมอร์ หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่สามารถให้ไฮโดรเจนแก่กระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวได้

3. เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต้องไม่นานมากนัก เนื่องจากจะทำให้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนแปลงไปเป็นสารที่ระเหยได้

4. ความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 500 ถึง 4000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

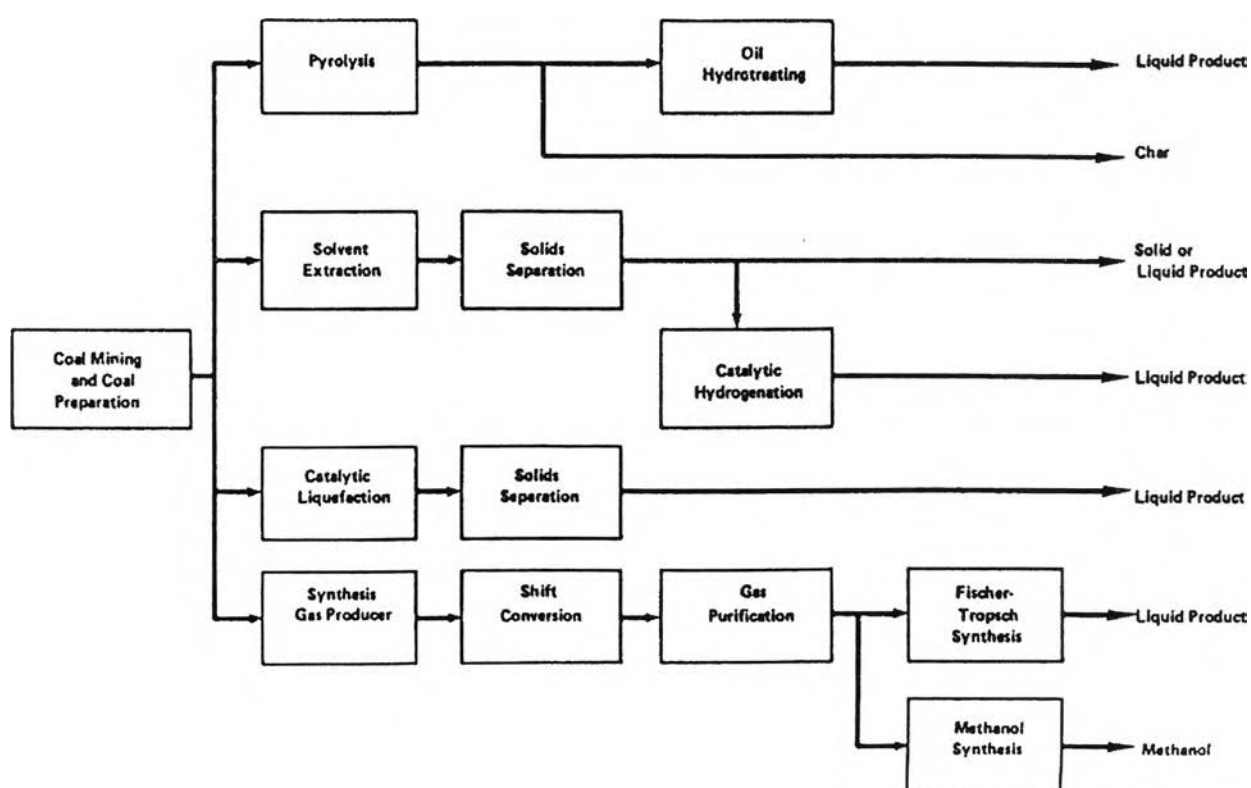
5. ตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะหลายชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว และยังมีประสิทธิภาพเป็นพิเศษในช่วงอุณหภูมิที่เกิดการแปรรูปเป็นของเหลว

ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยานั้นอนุมูลอิสระของถ่านหินสามารถเกิดเสถียรภาพได้โดยการดึง ไฮโดรเจนภายในโครงสร้างถ่านหินเองเพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เช่นการดึงไฮโดรเจนจากระบบไฮโดรแอโรแมติกภายในโครงสร้างของถ่านหินเพื่อทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดจากการแตกตัวเสถียร เมื่อไฮโดรเจนของถ่านหินที่สามารถจะให้ได้จำกัดถูกใช้ไป อนุมูลอิสระนั้นจะรวมตัวกันเอง เกิดเป็นถ่านชาร์หรือถ่านโค้ก

ในกรณีที่มีตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจน เช่น เตตระลีน อนุมูลอิสระจากส่วนที่แตกตัวจากถ่านหินสามารถจะดึงไฮโดรเจนจากตัวทำละลายเพื่อจะทำให้เกิดเสถียรภาพ การเกิดเป็นถ่านชาร์หรือโค้กก็จะลดลง นอกจากนั้นถ้ามีไฮโดรเจนที่เป็นโมเลกุลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมถูกเติมลงไปในระบบ การดูดซับทางเคมี (Chemisorptions) ของไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยาก็สามารถจะเพิ่มป้อนไฮโดรเจนที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระจากถ่านหินได้ และมีความเป็นไปได้ว่าโมเลกุลไฮโดรเจนเองยังสามารถที่จะทำให้อนุมูลอิสระจากถ่านหินเสถียรได้ถึงแม้ว่าจะไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจนก็ตาม แต่

ทว่าอัตราการทำปฏิกิริยานั้นจะช้ากว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับเกิดการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวของอนุโมลอิสระของถ่านหินเองกลายเป็นโค้ก การเพิ่มอุณหภูมิมีผลทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะมากขึ้นด้วย (การแตกตัวด้วยความร้อนของพันธะที่อ่อนแอ) พันธะที่ถูกทำให้แตกออกที่ดำเนินอยู่นี้จะลดความหนืดของระบบนั้นก็คือขนาดโมเลกุลเฉลี่ยก็ลดลงด้วย แต่ก็เป็นการเพิ่มอัตราการใช้ไฮโดรเจนด้วยอาจส่งผลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้นตาม

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



รูปที่ 2.3 กระบวนการสำหรับการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน (Speight, 1994)

ถ้าแบ่งในแง่ของกระบวนการนั้น การแปรรูปถ่านหินสามารถแบ่งออกเป็น 4 กระบวนการใหญ่ ๆ ตามรูปที่ 2.3 ได้ดังนี้ คือ

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

ทั้งนี้จะทำการเสนอ 2 กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการทดลองคือ ไพโรไลซิส และการทำให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

- ไพโรไลซิส

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

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

- การทำให้เป็นของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เป็นกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อเติมไฮโดรเจนให้กับถ่านหิน โดยทั่วไปแล้วกระบวนการนี้มักจะใช้ตัวกลางของเหลว (Liquid Medium) เพื่อเป็นตัวกระจายตัวเร่งปฏิกิริยา หรือบางที่อาจจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed-bed Reactor) หรือทำการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านหินโดยตรง โดยตัวอย่างกระบวนการและตัวเร่งปฏิกิริยาได้แสดงในตารางที่ 2.3 สำหรับข้อดีในกระบวนการนี้ก็คือไม่จำเป็นต้องใช้

ตัวทำละลายที่มีสมบัติในการให้ไฮโดรเจน แต่จะต้องมีไฮโดรเจนเพียงพอจากแหล่งอื่น เช่น แก๊สไฮโดรเจน สำหรับข้อเสียโดยปกติจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้สูญเสียความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจาก mineral matter ในถ่านหิน และการเกิดโค้กชั้นระหว่างเกิดปฏิกิริยา

สมการทั่วไปสำหรับกระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ



นอกจากผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้รวดเร็วขึ้น อันจะช่วยลดภาระค่าใช้จ่ายจากการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหินแล้วก็ตาม แต่จากข้อจำกัดของกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวที่จำเป็นต้องกระทำภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนและต้องอยู่ในภาวะที่ความดันสูง การใช้แก๊สไฮโดรเจนปริมาณมาก ๆ จะส่งผลต่อค่าใช้จ่ายในการผลิตของเหลว จึงได้มีงานวิจัยที่ศึกษาถึงการนำสารประกอบที่สามารถให้ไฮโดรเจนแก่กระบวนการสังเคราะห์ของเหลว เช่น การเติมตัวทำละลายจำพวก H-donor Solvent การใช้พลาสติกที่เป็นพอลิเมอร์ของไฮโดรคาร์บอน มาร่วมในปฏิกิริยาอันจะสามารถช่วยลดการใช้แก๊สไฮโดรเจนได้ หนทางหนึ่งที่มีการนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ การนำขยะพลาสติกซึ่งเป็นขยะที่มีปริมาณเพิ่มขึ้นในอัตราที่สูงมากในแต่ละวัน และเป็นวัสดุที่ไม่มีคุณค่ากลับมาใช้ประโยชน์ในการเป็นแหล่งให้ไฮโดรเจนแก่กระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาถึงปฏิกิริยาระหว่างพลาสติกและถ่านหินพบว่า พลาสติกมีองค์ประกอบที่เป็นไฮโดรเจนจำนวนมากเมื่อเทียบกับองค์ประกอบของถ่านหิน ซึ่งสามารถเป็นแหล่งให้ไฮโดรเจนแก่กระบวนการแปรรูปเป็นของเหลวของถ่านหินได้เป็นอย่างดี โดยเมื่อพลาสติกได้รับความร้อนจะเกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ (Free Radical) กับ ไฮโดรเจน และบางส่วนของอนุมูลพลาสติกทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระของถ่านหินให้เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวได้และสามารถนำมากลั่นใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวได้

ตารางที่ 2.2 กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Braunstein et al., 1977)

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

2.3 พลาสติก (รังสรรค์, 2536)

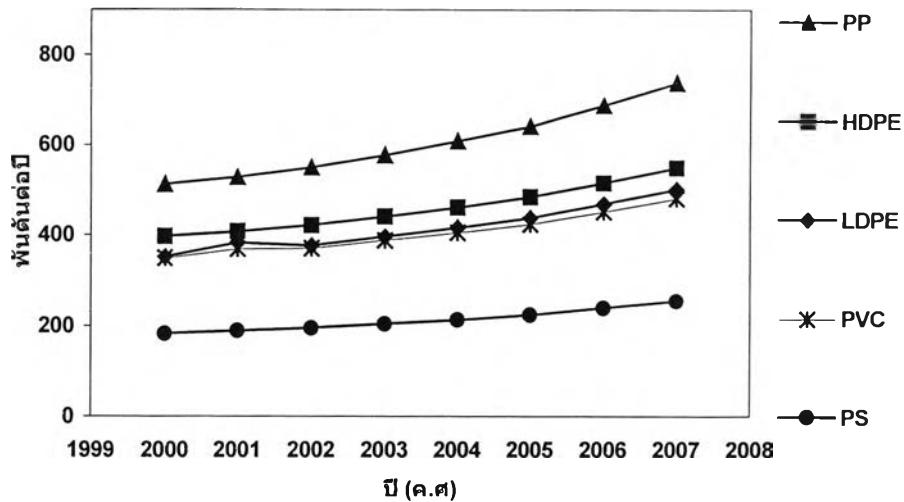
ในปัจจุบัน พลาสติกได้เข้ามามีบทบาทสำคัญในชีวิตประจำวันของคนเรา ไม่ว่าจะเป็นเครื่องครัว ถ้วยชาม อุปกรณ์ไฟฟ้า เครื่องประดับ เฟอร์นิเจอร์ ฯลฯ ล้วนแต่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ผลิตมาจากพลาสติกแทบทั้งสิ้น พลาสติกหรือที่เรียกว่า "พอลิเมอร์" (Polymer) เป็นสารสังเคราะห์ขึ้นมาตามกระบวนการที่เรียกว่า "พอลิเมอไรเซชัน" (Polymerization) ซึ่งเป็นการก่อให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี ทำให้หน่วยเล็ก ๆ ที่เรียกว่า "มอนอเมอร์" (Monomer) เกิดการรวมตัวเชื่อมกัน ทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและแปรลักษณะทางกายภาพจากเดิมที่อาจจะอยู่ในรูปของแก๊สหรือของเหลว กลายเป็นของแข็งซึ่งจะมีสมบัติที่เหมาะสมในการนำไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ มนุษย์ค้นพบสารประกอบพอลิเมอร์ครั้งแรกเมื่อปี พ.ศ. 2313 ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติในรูปของยาง

การผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกนั้น จะนำวัตถุดิบมาแปรรูป โดยวิธีการต่าง ๆ เช่น ทำเป็นแผ่นฟิล์ม ทำเป็นเส้นใย ทำเป็นแผ่นเทป ทำให้เป็นรูปแบบตามแบบพิมพ์โดยการฉีดขึ้นรูป หรือเป่าตามแบบ เป็นต้น ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์พลาสติกต่าง ๆ เช่น ถังพลาสติกชนิดถุงร้อนและถุงเย็น ของเด็กเล่น เครื่องใช้ในครัวเรือน เส้นใย ฯลฯ อุตสาหกรรมการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกนี้เริ่มขึ้นในประเทศไทยตั้งแต่ปี 2493 ในปัจจุบัน อุตสาหกรรมการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกได้เจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้เนื่องจากพลาสติกเป็นวัสดุที่มีสมบัติพิเศษ และเด่นกว่าวัสดุชนิดอื่น และสามารถใช้แทนแก้วไม้ หรือกระดาษได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในด้านความแข็งแรง เหนียว ทนต่อกรดและด่างได้ดี อีกทั้งยังสามารถเป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี มีน้ำหนักเบา

จากสมบัติข้างต้น ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตมาจากพลาสติกเป็นที่ยอมรับจนสามารถสร้างตลาดได้ดีและเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ขณะเดียวกันก็ได้มีการพัฒนาารูปแบบพลาสติกต่างๆ สีสันพร้อมกับคุณภาพที่สูงขึ้น

2.3.1 การบริโภคเม็ดพลาสติก (กรมส่งเสริมการส่งออก, 2541)

ผลผลิตเม็ดพลาสติกมีสัดส่วนร้อยละ 9.0 ของผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม หรือร้อยละ 2.5 ของ GDP ผลผลิตครึ่งหนึ่งส่งออกไปจำหน่ายต่างประเทศ ยอดการใช้เม็ดพลาสติกในประเทศปีละประมาณ 2.4 ล้านตัน ผลิตในประเทศ 1.7 ล้านตัน และนำเข้า 0.7 ล้านตัน โดยแบ่งเป็นพลาสติก 5 ประเภท คือ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ พอลิพรอพิลีน พอลิสไตรีน และพอลิไวนิลคลอไรด์ ดังรูปที่ 2.4

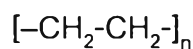


รูปที่ 2.4 ข้อมูลและการคาดการณ์การบริโภคผลิตภัณฑ์พลาสติกภายในประเทศ ตั้งแต่ ปี ค.ศ. 1999 ถึง ค.ศ.2008 (สำนักนโยบายอุตสาหกรรมรายสาขา 1 กระทรวงอุตสาหกรรม, 2546)

2.3.2 เม็ดพลาสติก

2.3.2.1 พอลิเอทิลีน (ศุภวรรณ, 2542)

พอลิเอทิลีนเป็นอนุพันธ์ที่ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน สมบัติทั่วไปของ พอลิเอทิลีน คือ เหนียว ดูดซับความชื้นได้น้อยมาก เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี มีสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ และสามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้ง่าย พอลิเอทิลีนจะรองรับน้ำหนักได้ไม่ดันทนต่อกรด และด่างที่อุณหภูมิห้องได้ดี สามารถเกิดการเชื่อมขวางเป็นเทอร์โมเซตซึ่งไม่หลอมเหลว มีความทนทานต่อความร้อนได้สูงมาก และไม่แตกง่าย



รูปที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเอทิลีน, PE

พอลิเอทิลีนมี 3 ชนิด

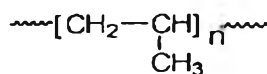
1. พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene) หรือ เรียกย่อว่า แอลดีพีอี (LDPE) - เป็นพลาสติกที่ผลิตด้วยกระบวนการที่ใช้ความดันสูงมากประมาณ 100-3000 บรรยากาศ ซึ่งเป็นความดันของแก๊สเอทิลีน ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300-800 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่นต่ำ มีความเหนียว ยืดตัวได้ในระดับหนึ่ง ส่วนใหญ่ใสมองเห็นได้ จุดหลอมเหลว 110 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่น 0.92-0.93 นิยมนำมาใช้ทำแผ่นฟิล์ม ห่ออาหารและห่อของ

2. พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (High density polyethylene) หรือเรียกย่อว่า เอชดีพีอี (HDPE) – เป็นพลาสติกที่ผลิตด้วยเทคนิค โคออร์ดิเนชันพอลิเมอไรเซชัน (Co-ordination polymerization) ซึ่งต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีความหนาแน่นสูง ค่อนข้างนิ่ม มีความเหนียวไม่แตกง่าย มีจุดหลอมเหลว 130 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่น 0.95-0.96 นิยมนำมาใช้ทำบรรจุภัณฑ์ ทำความสะอาด เช่น แชมพู ถูร์้อนชนิดขุ่น ขวดนม เป็นต้น

3. พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (Linear low density polyethylene) หรือ เรียกย่อว่า แอลแอลดีพีอี (LLDPE) - เป็นพลาสติกที่มีลักษณะสมบัติเช่นเดียวกับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ แต่ใช้กระบวนการที่ความดันไม่สูงมากนัก มีความยืดหยุ่นสูงกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ มีความต้านทานแรงฉีกขาด แรงดึง และแรงกระแทกสูงกว่า มีความทนทานต่อการแตกเนื่องจากการกดดันจากสภาวะแวดล้อมได้ดีกว่า ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น ได้แก่ ถูร์ขาวสาร ถูร์น้ำแข็ง ถูร์ใส่เอกสารส่งทางไปรษณีย์ ถังขนาดใหญ่ และใช้ในงานเคลือบสายไฟแบบสายเคเบิล

2.3.2.2 พอลิพรอพิลีน

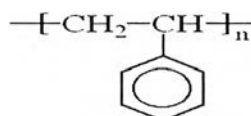
พอลิพรอพิลีนเป็นพลาสติกจำพวกเทอร์โมพลาสติก มีสมบัติเฉพาะตัวคือ เป็นพลาสติกที่มีความหนาแน่นค่อนข้างต่ำ มีความแข็งและเหนียว คงรูปดี ทนต่อความร้อน และสารเคมี มีจุดหลอมเหลว 160-170 องศาเซลเซียส ความหนาแน่น 0.90-0.91 นิยมนำมาใช้ทำบรรจุภัณฑ์ สำหรับอาหารในครัวเรือน เช่น ถูร์ร้อนชนิดใส จาน ชาม อุปกรณ์ไฟฟ้าบางชนิด เป็นต้น



รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของพอลิพรอพิลีน, PP

2.3.2.3 พอลิสไตรีน

เป็นพลาสติกที่มีความใส ขึ้นรูปง่าย ราคาถูกผสมสีง่าย และเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี แข็งแต่เปราะแตกง่าย สามารถทำเป็นโฟมได้ มีจุดหลอมเหลว 70-115 องศาเซลเซียส ความหนาแน่น 0.90-0.91 นิยมนำมาใช้ทำบรรจุภัณฑ์ เช่น กล่องไอศกรีม กล่องโฟม และผลิตอุปกรณ์เครื่องใช้ในบ้าน เช่น ตู้เย็น เครื่องทำความเย็น เครื่องใช้ไฟฟ้าขนาดเล็ก อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โดยเฉพาะโครงวิทยุ และทีวี เป็นต้น



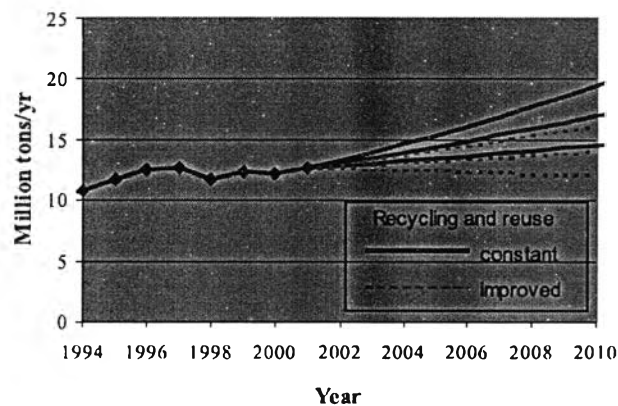
รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของพอลิสไตรีน, PS

2.4 ขยะพลาสติก (กรมควบคุมมลพิษ, 2546)

ในประเทศไทยมีการทิ้งขยะประมาณ 22 ล้านตันต่อปี โดยที่ 67 เปอร์เซ็นต์หรือประมาณ 14.4 ล้านตันของขยะทั้งหมดเป็นขยะบ้านเรือน (municipal solid waste) ซึ่งเป็นขยะที่มีการทิ้งทุกวัน และ 22 เปอร์เซ็นต์ของขยะบ้านเรือน หรือประมาณ 3 ล้านตัน เป็นขยะจำพวกพลาสติกและโฟม ซึ่งขยะเหล่านี้มีลักษณะเป็นของผสม เนื่องจากการไม่มีการแยกขยะก่อนทิ้ง

ในแต่ละวันปริมาณเฉลี่ยของขยะของแข็งต่อประชากรในปี 2545 มีประมาณ 0.65 กิโลกรัมต่อคน ซึ่งตัวเลขนี้เติบโตขึ้นถึง 17% นับจากปี 2537 ถึงปี 2544 ในกรุงเทพฯ มีอัตราการสร้างขยะ 1.3 เท่า (คิดเป็นกิโลกรัมต่อครัวเรือนต่อวัน) เมื่อเทียบกับโตเกียวและฮ่องกง เนื่องมาจากมีขยะนอกบ้านเรือน (ร้านค้า สำนักงานและโรงแรม) ปริมาณมาก

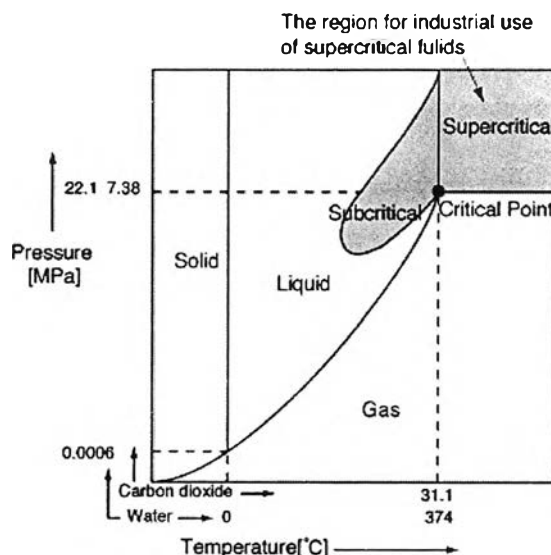
การเติบโตของปริมาณขยะที่ถูกทิ้งขึ้นกับอัตราการเติบโตของจำนวนประชากร การบริโภค และการนำกลับมาใช้ใหม่และการใช้ซ้ำ ด้วยอัตราการเติบโตของจำนวนประชากรและการบริโภค พบว่าในปี 2553 จะมีขยะปริมาณ 17 ล้านตัน ดังรูปที่ 2.8 โดยที่อาจเพิ่มเป็น 20 ล้านตัน ถ้าอัตราการนำกลับมาใช้และการใช้ซ้ำยังเท่าเดิมและระดับการบริโภคต่อครัวเรือนสูงขึ้นจากที่เป็นอยู่ 50%



รูปที่ 2.8 การผลิตขยะบ้านเรือนต่อครัวเรือน (กรมควบคุมมลพิษ, 2546)

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

ภายใต้ภาวะปกตินั้นน้ำจะประกอบด้วย 3 สถานะ คือ ไอ ของเหลว และของแข็ง แต่ถ้าหากมีการให้ความร้อนและ/หรือเพิ่มความดันจนมีอุณหภูมิสูงเกินกว่า 374 องศาเซลเซียส และความดันมากกว่า 22.05 เมกะพาสคัล ดังรูปที่ 2.9 น้ำจะอยู่ในสถานะที่เป็นของไหลซึ่งไม่ใช่ของเหลวและแก๊ส แต่อยู่ในรูปของสารเนื้อเดียวที่มีลักษณะผสมของสถานะทั้งสองเรียกว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 2.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์

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

Subcritical water: $T < T_c$; $P > P_{\text{อิ่มตัว}}$ (P อาจสูงกว่า P_c)

Steam: $T < T_c$ (T อาจสูงกว่า T_c); $P < P_{\text{อิ่มตัว}}$ (Kritzer, 2004)

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

ตารางที่ 2.3 การประยุกต์ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤต (Kritzer, 2004)

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

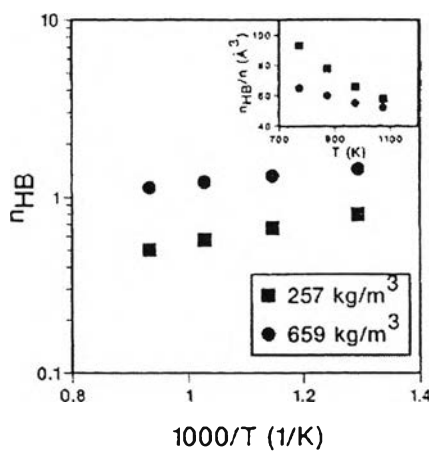
สมบัติของน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้นต่างจากน้ำที่อุณหภูมิห้อง ดังจะได้อธิบายในส่วนถัดไป น้ำภาวะเหนือวิกฤตมีค่าคงที่การนำไฟฟ้า(dielectric constant) ต่ำ มีปริมาณพันธะไฮโดรเจนน้อย และอ่อนแอ ทำให้มีสมบัติเป็นสารละลายไม่มีขั้ว สารประกอบอินทรีย์โมเลกุลเล็กสามารถละลายได้เพิ่มขึ้นในน้ำภาวะอุณหภูมิสูง (High-temperature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

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

2.5.1 สมบัติของน้ำภาวะเหนือวิกฤต

น้ำภาวะเหนือวิกฤตมีโครงสร้างต่างไปจากน้ำภาวะปกติ ความแตกต่างนี้ทำให้เกิดสมบัติเฉพาะของน้ำที่ภาวะนี้ การวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของน้ำบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิและความดันสูงกว่าปกติทำได้โดยการทดลองและเทคนิคทางคอมพิวเตอร์ ดังต่อไปนี้

พันธะไฮโดรเจนเป็นแหล่งของสมบัติต่างๆของน้ำสถานะของเหลว โดยทั่วไปแล้วพันธะไฮโดรเจนในน้ำจะอ่อนแอลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่น ดังแสดงในรูปที่ 2.10 อย่างไรก็ตามอุณหภูมิและความหนาแน่นที่แม่นยำที่มีผลต่อพันธะไฮโดรเจนยังคงเป็นที่ถกเถียงกัน การทดลองต่างๆและแบบจำลองคอมพิวเตอร์แสดงให้เห็นการลดลงของจำนวนพันธะไฮโดรเจนแต่ไม่เท่ากับศูนย์แม้ว่าจะเป็นที่อุณหภูมิเหนือวิกฤต (สูงกว่า 800 เคลวิน) และที่ความหนาแน่นใกล้เคียงแก๊ส (ต่ำกว่า 0.1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)



รูปที่ 2.10 จำนวนพันธะไฮโดรเจนต่อโมเลกุลน้ำ (Akiya, 2002)

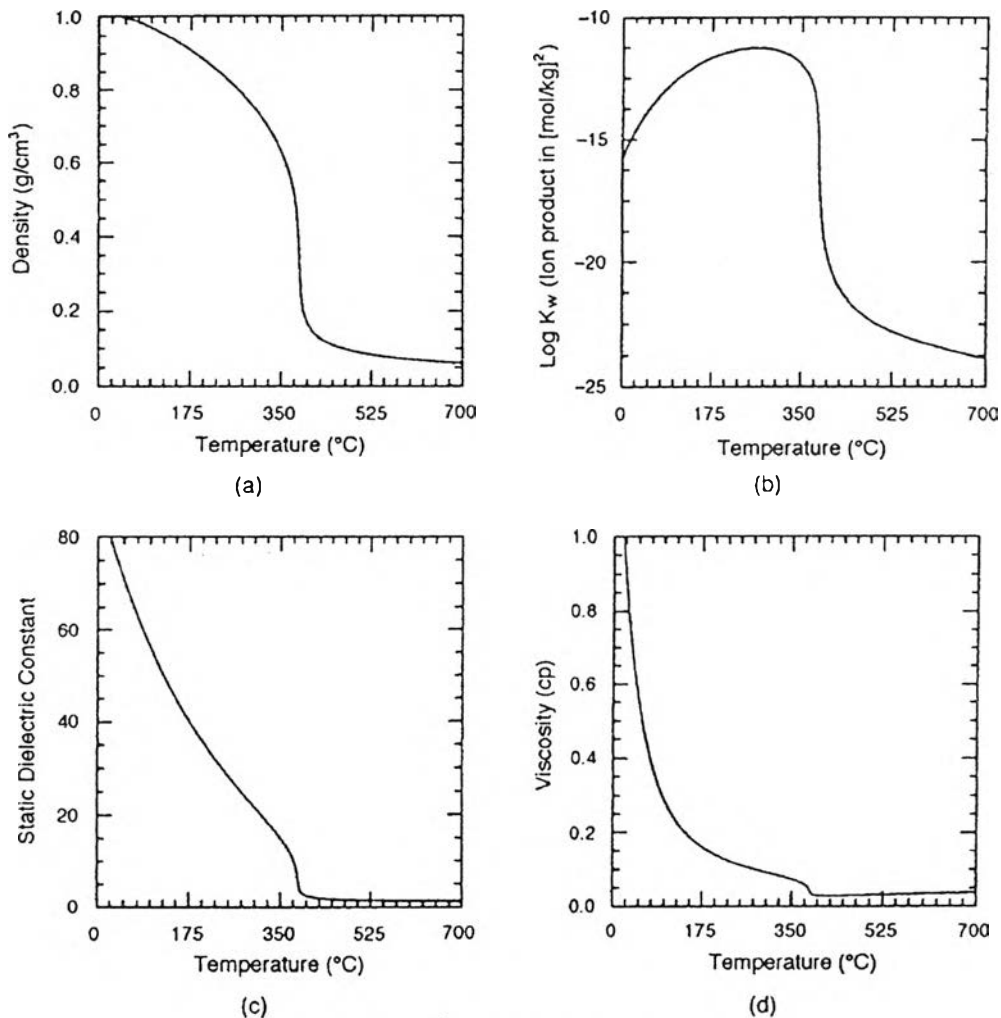
โครงร่างพันธะไฮโดรเจนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตอยู่ในรูปของกลุ่มโมเลกุลพันธะไฮโดรเจน (Cluster) ซึ่งต่างจากโครงร่างที่ไม่มีที่สิ้นสุดของพันธะไฮโดรเจนที่พบในน้ำที่อุณหภูมิห้อง การแจกแจงขนาดของกลุ่มนั้นขึ้นอยู่กับภาวะ โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่นขนาดกลุ่มเฉลี่ยมีขนาดลดลง แบบจำลองโมเลกุลแสดงให้เห็นว่า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

การเปลี่ยนแปลงจำนวนของพันธะไฮโดรเจนเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนค่าคงที่การนำไฟฟ้าของน้ำ (Dielectric constant) ดังแสดงในรูปที่ 2.11c Uematsu และ Franck (Uematsu and Franck, 1998) เสนอสมการที่สอดคล้องกับผลการทดลองที่วัดค่าคงที่การนำไฟฟ้า (ϵ) สำหรับน้ำซึ่งสัมพันธ์กับอุณหภูมิและความหนาแน่นดังนี้

$$\epsilon = 1 + \left(\frac{A_1}{T}\right)\rho + \left(\frac{A_2}{T} + A_3 + A_4 T\right)\rho^2 + \left(\frac{A_5}{T} + A_6 T + A_7 T^2\right)\rho^3 + \left(\frac{A_8}{T^2} + \frac{A_9}{T} + A_{10}\right)\rho^4 \quad (2.1)$$

เมื่อ T คืออุณหภูมิปกติ (Normalized temperature) ρ คือความหนาแน่นปกติ (Normalized density) และ A_i คือค่าคงที่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความหนาแน่น ค่าคงที่การนำไฟฟ้ามีค่าลดลง ยกตัวอย่างเช่นค่าคงที่การนำไฟฟ้าเป็น 21 ที่ 300 องศาเซลเซียสและ 0.75 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และ 21 ที่ 500 องศาเซลเซียสและ 0.30 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรเมื่อเทียบกับ 78 ที่น้ำภาวะปกติ ค่าคงที่การนำไฟฟ้าที่ต่ำทำให้น้ำภาวะเหนือวิกฤตประพฤติตัวคล้ายตัวทำละลายอินทรีย์มีขั้วมากกว่าน้ำภาวะปกติ ดังนั้นสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กสามารถละลายได้ดีในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

โครงสร้างที่เปลี่ยนไปของน้ำยังมีผลกระทบต่อสมบัติทางไดนามิกส์ของโมเลกุลของน้ำ การแตกของโครงร่างพันธะไฮโดรเจนทำให้ค่าความสามารถในการแพร่ของน้ำเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม อุณหภูมิและลดความหนาแน่น เมื่อความหนาแน่นเปลี่ยนจาก 1 ไปเป็น 0.1 กรัมต่อลูกบาศก์ เซนติเมตร ความสามารถในการแพร่จะเพิ่มขึ้น โดยที่ความสามารถในการแพร่ที่ความหนาแน่นต่ำ ($\rho > \rho_c$) มีค่าใกล้เคียงกับแก๊ส



รูปที่ 2.11 สมบัติของน้ำบริสุทธิ์ที่ 250 บาร์ (Akiya, 2002)

รูปที่ 2.11b แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่การแตกตัว (K_w) เป็นสมบัติที่สำคัญของน้ำที่เปลี่ยนไปตาม อุณหภูมิ และความหนาแน่น Marshall และ Franck (Marshall and Franck, 1981) เสนอสมการความสัมพันธ์ของค่าคงที่การแตกตัวที่วัดได้กับอุณหภูมิและความหนาแน่น ดังสมการที่ 2.2

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

เมื่อ T คืออุณหภูมิหน่วยเคลวิน ρ คือความหนาแน่นหน่วยกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และ $A-G$ คือค่าคงที่ ค่าคงที่การแตกตัวของน้ำที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิวิกฤตมีค่ามากกว่าน้ำ ภาวะปกติประมาณ 3 เท่า ดังนั้นน้ำภาวะอุณหภูมิสูงจึงมีความเข้มข้นของไอออน H^+ และ OH^- มากกว่าน้ำที่อุณหภูมิต่ำ น้ำภาวะเหนือวิกฤตจึงเป็นตัวกลางที่ติดต่อปฏิกิริยาที่ใช้กรดและเบสในการเร่งปฏิกิริยา (acid- and base-catalyzed reaction) ในอีกทางหนึ่งค่าคงที่การแตกตัวของน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ความหนาแน่นใกล้เคียงแก๊ส (<0.1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) มีค่าต่ำกว่าน้ำ ภาวะปกติถึง 10 เท่า ปฏิกิริยาอนุมูลอิสระจึงเป็นส่วนสำคัญที่ภาวะอุณหภูมิสูงและความหนาแน่นต่ำนี้ โดยมีงานวิจัยที่เสนอว่ากลไกไอออนิก (Ionic mechanism) เกิดได้ดีที่ $K_w > 10^{-14}$ และ กลไกอนุมูลอิสระ (Free-radical mechanism) เกิดได้ดีที่ $K_w << 10^{-14}$

2.5.2 บทบาทของน้ำในทางเคมี

1. น้ำเป็นสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

น้ำโมเลกุลเดี่ยวอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาโดยเป็นสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้

1.1 น้ำในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และไฮเดรชัน (Hydration)

ไฮโดรไลซิสคือปฏิกิริยาเคมีที่พันธะแตกออกเนื่องจากน้ำหรือกรดหรือเบสที่ผลิตขึ้นจากปฏิกิริยาของน้ำกับเกลือ มีการใช้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบอินทรีย์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตในหลายจุดประสงค์ ซึ่งหนึ่งในนั้นคือการกำจัดของเสียอินทรีย์ ในบางกรณีไฮโดรไลซิสเกิดเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (SCWO) ไฮโดรไลซิสของสารประกอบเชิงซ้อนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตทำเพื่อนำแหล่งสารเคมีที่มีค่ากลับมาซึ่งนำไปสู่การรีไซเคิลขยะพลาสติก ไฮโดรไลซิสของชีวมวลทำให้ได้สารตั้งต้นอีกทางเลือกหนึ่ง

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนมักทนทานต่อการเกิดไฮโดรไลซิสที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สารประกอบที่สามารถเกิดไฮโดรไลซิสได้ต้องมีส่วนประกอบของคาร์บอนอิมิตัวที่ต่อกับ Heteroatom ที่เป็นหมู่ฟังก์ชัน ตารางที่ 2.4 เป็นผลสรุปของผลิตภัณฑ์ที่คาดไว้สำหรับไฮโดรไลซิสของอีเทอร์ (Ether) เอสเทอร์ (Ester) เอไมด์ (Amides) เอมีน (Amines) ไนโตรแอลเคน (Nitroalkanes) และ แอลคิลเฮไลด์ (Alkyl halides) ไฮโดรไลซิสของไนไตรล์เป็นกระบวนการสองขั้นตอน เอไมด์เกิดขึ้นจากการเติมน้ำไปที่หมู่ cyano ในไนไตรล์ กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) เกิด decarboxylation และการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation) ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตแต่ไม่เกิดไฮโดรไลซิสแม้ว่าบางทีจะระบุว่าเป็นไฮโดรไลซิสก็ตาม ชื่อที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิกในน้ำภาวะเหนือวิกฤตคือ hydrothermolysis หรือ hydrous pyrolysis

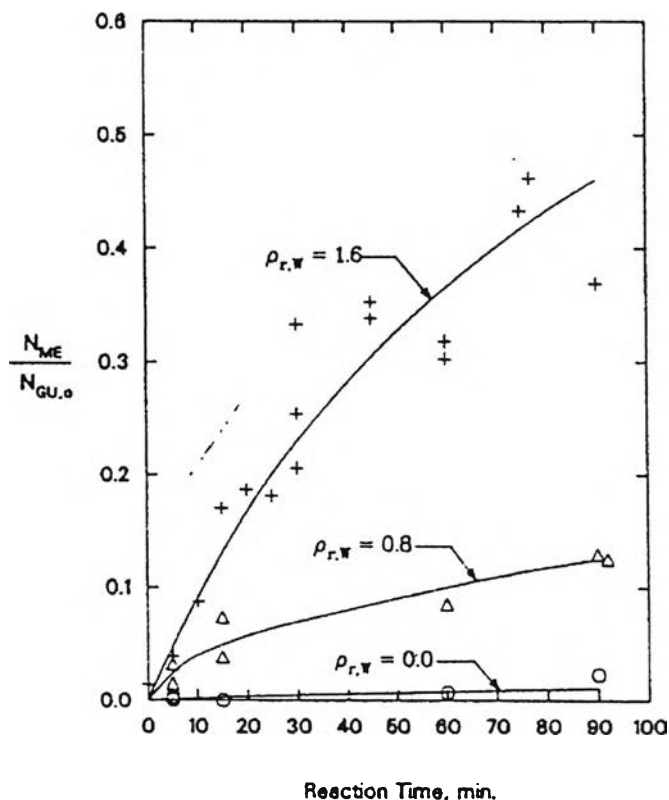
ตารางที่ 2.4 ผลิตภัณฑ์ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นจากไฮโดรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (Akiya, 2002)

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

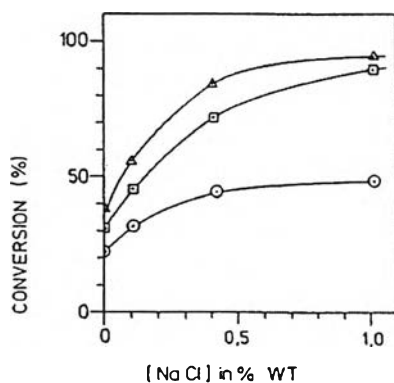
^a RCHO – aldehydes, RCR'O – ketones.

ความว่องไวของสารประกอบอินทรีย์บางชนิดในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเพิ่มขึ้นโดย autocatalysis จากผลิตภัณฑ์จากไฮโดรไลซิสที่ละลายน้ำได้ เช่น กรดคาร์บอกซิลิกเกิดขึ้นจากไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์ แอลดีไฮด์และเอมีน และ mineral acids (HX, HNO₃) ซึ่งเกิดจากไฮโดรไลซิสของสารประกอบที่มีฮาโลเจนและไนโตรเจนสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดได้ (Acid catalyst) ในกรณีคล้ายกันแอมโมเนียเกิดจากไฮโดรไลซิสของเอมีน เอไมด์และไนไตรล์สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเบสได้ (Base catalyst)

สำหรับการสลายตัวของสารตั้งต้นที่มี heteroatom ที่ไม่เสถียรต่อความร้อนซึ่งเกิดไพโรไลซิสในขณะที่มีน้ำในระบบ ทั้งไฮโดรไลซิสและไพโรไลซิสจะเกิดขึ้นในน้ำภาวะเหนือวิกฤต การแข่งขันของทั้งสองปฏิกิริยาเป็นผลให้เกิดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ต่างจากการไพโรไลส์ ค่าการเลือก (selectivity) ที่ไปทางไฮโดรไลซิสเปลี่ยนไปตามภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.12 และ 2.13 การเพิ่มความหนาแน่นของน้ำสนับสนุนให้เกิดการไฮโดรไลส์ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิสนับสนุนการเกิดการไพโรไลส์ รูปที่ 2.12 แสดงผลได้ของเมทานอลจากการไฮโดรไลส์ของ guaiacol ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ความหนาแน่นของน้ำมากทำให้ได้ผลได้ของเมทานอล (ผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลส์) มากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนั้นการเพิ่มความเข้มข้นของเกลือยังเร่งให้เกิดไฮโดรไลซิสโดยที่ของผสมยังคงเป็นเฟสเดียวกัน (Homogeneous) ดังตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 2.13 อุณหภูมิ ความหนาแน่นน้ำ และความเข้มข้นของเกลือมีผลต่อจลนพลศาสตร์ของไฮโดรไลซิสโดยการปรับปรุงความสามารถของน้ำภาวะเหนือวิกฤตในการละลายสารมีซัวและไอออนิก



รูปที่ 2.12 ผลของความหนาแน่นของน้ำต่อการเปลี่ยนแปลงของผลได้ของเมทานอลจากการไพโรไลซิสของ guaiacol ที่ 383 องศาเซลเซียส (Akiya, 2002)



รูปที่ 2.13 ค่าการเปลี่ยนของ methoxynaphthalene ใน NaCl และน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ 0.25 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (วงกลม) 0.35 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (สี่เหลี่ยม) และ 0.45 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (สามเหลี่ยม) (Akiya, 2002)

1.2 น้ำเป็นแหล่งไฮโดรเจน

ข้อมูลจากการทดลองเสนอว่าน้ำสามารถให้ไฮโดรเจนอะตอมซึ่งมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต พิจารณาจากสเปกตร้าของผลิตภัณฑ์สำหรับการไพโรไลซิสของ isoquinoline และ quinoline ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตซึ่ง Ogunsola (Ogunsola, 2000) คาดว่าน้ำ

จะเกิดจากไฮโดรเจนที่มาจากน้ำ ข้อมูลการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจน-ดีวเทอเรียมยังพิสูจน์ให้เห็นการให้ไฮโดรเจนโดยน้ำ ดีวเทอเรียมสามารถรวมเข้ากับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลส์ของไฮโดรคาร์บอนในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

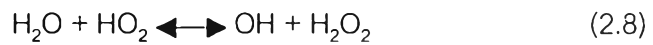
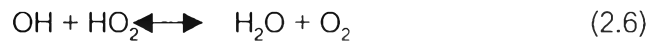
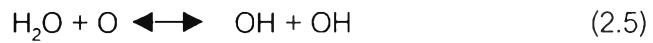
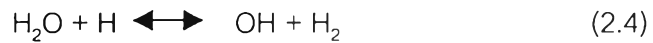
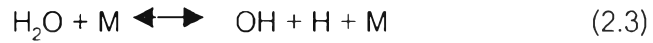
จากความสามารถในการให้ไฮโดรเจน น้ำจึงมีอิทธิพลต่อการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลส์ ไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นมีส่วนร่วมในตอนท้ายของปฏิกิริยาถูกใช้ ดังนั้นจึงสามารถเลื่อนค่าการเลือก ของไพโรไลซิสออกไปจากการรวมกันของโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ซึ่งสามารถเกิดขึ้นปริมาณมากจากการไพโรไลส์ของไฮโดรคาร์บอนและพอลิเมอร์ได้ น้ำป้องกันการทำให้เกิดซาร์และ polycondensate ในระหว่างการไพโรไลส์ของ quaiacol di-*n*-butylphthalate 1-nitrobutane และ polyethylene

Moriya และ Enomoto (1999) กล่าวว่า การสลายตัวของพอลิเอทิลีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤตทำให้ได้แอลกอฮอล์และคีโตนแต่มีปริมาณซาร์น้อยมากเมื่อเทียบกับการไพโรไลส์ จึงเสนอว่าไฮโดรเจนเกิดขึ้นในระหว่างที่แอลกอฮอล์ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรคาร์บอนและน้ำ เปลี่ยนไปเป็นคีโตน

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

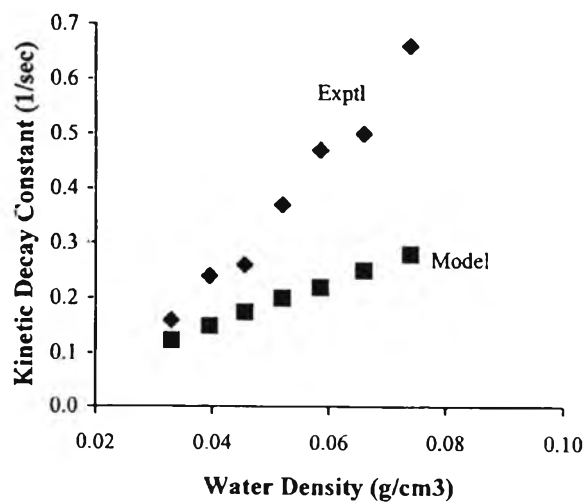
1.3 น้ำในปฏิกิริยาอนุมูลอิสระ

น้ำมีส่วนร่วมในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาขั้นต้นหลายขั้นตอนที่เกิดขึ้นระหว่าง SCWO กลไกการเกิดปฏิกิริยาใน SCWO คืออนุมูลอิสระ และคล้ายกับการออกซิไดซ์ของเฟสแก๊สที่อุณหภูมิเดียวกัน ปฏิกิริยาที่น้ำมีส่วนร่วมมักเกี่ยวกับการรวมตัวหรือการกำจัดสารมัธยันตร์ อนุมูลอิสระที่มีความว่องไวสูง ดังนั้นขั้นตอนเหล่านี้จึงมีผลสำคัญต่อจลนพลศาสตร์โดยรวม



เมื่อ M ในปฏิกิริยาเป็นตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน (collision partner) ซึ่งเป็นน้ำอีกโมเลกุลหนึ่งของปฏิกิริยาในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ปฏิกิริยาดังที่แสดงนี้มักนำไปใช้เป็นส่วนหนึ่งในการชี้แจงผลการทดลองจากการสังเกตผลของความหนาแน่นน้ำในอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ SCWO เนื่องจากอนุมูล Hydroxyl (OH) เป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีผลมากที่สุด ใน SCWO ดังนั้นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิด OH จึงมีผลมากที่สุด ในจลนพลศาสตร์โดยรวมของปฏิกิริยาออกซิเดชัน (overall oxidation kinetics) จะเห็นว่าปฏิกิริยาสุดท้ายมีความสำคัญเนื่องจากทำให้เกิด H_2O_2 ซึ่งจะแยกออก (Dissociate) เป็นอนุมูล OH สองโมเลกุล ($\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{OH}$) ซึ่งเป็นการสร้าง OH สามโมเลกุลจาก HO_2 ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีความว่องไวน้อยกว่า



รูปที่ 2.14 ผลของความดันที่มีต่อค่าคงที่จลนพลศาสตร์ของการออกซิไดซ์ CO ในน้ำที่ 570 องศาเซลเซียส (Akiya, 2002)

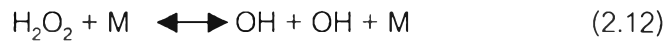
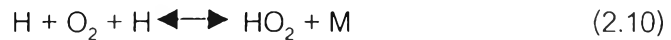
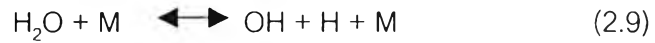
รูปที่ 2.14 แสดงค่าคงที่จลนพลศาสตร์ (Kinetic decay constant) ซึ่งคำนวณมาจากข้อมูลการทดลองและแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการออกซิโดซีในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ 570 องศาเซลเซียส ทั้งการทดลองและแบบจำลองแสดงให้เห็นว่าอัตราเร็วเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของน้ำเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นในแบบจำลองเนื่องมาจากบทบาทของน้ำในการเป็นสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์และตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน (collision partner) ในปฏิกิริยาขั้นต้น

2. บทบาทของน้ำในการเป็นสารตัวกลาง

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

2.1 ผลของการถ่ายโอนพลังงาน

ใน SCWO น้ำมีส่วนร่วมเหมือนเป็นตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน ในขั้นตอนการถ่ายโอนพลังงานระหว่างโมเลกุล (Intermolecular energy-transfer steps) ซึ่งต้องการสำหรับการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุลเดี่ยว น้ำเป็นสารที่ทำให้เกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ดีแต่บทบาทนี้ไม่นับเป็นผลทั้งหมดของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของน้ำภาวะเหนือวิกฤตใน SCWO ขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาขั้นต้นบางขั้นตอนซึ่งเกี่ยวกับ ตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน มีการสร้างหรือใช้สารมัธยันตร์ที่ว่องไว (เช่น OH HO₂ และ H₂O₂) ที่ความหนาแน่นใกล้เคียงแก๊สการเพิ่มความหนาแน่นน้ำสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาจึงมีอิทธิพลต่อจลนพลศาสตร์การออกซิโดซีโดยรวม ตัวอย่างของปฏิกิริยาพบได้ในแบบจำลองจลนพลศาสตร์เคมีของ SCWO



โดยที่ M คือตัวที่มีส่วนร่วมในการชนกัน

2.2 ผลของการแพร่และ solvent cage

ตัวทำละลายสามารถเป็นตัวขวางกั้นทางฟิสิกส์ (physical barrier) ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเคมีช้าลง ปฏิกิริยาแบบสมบรูณ์ที่เกิดในตัวทำละลายเกี่ยวข้องกับ 3 ขั้นตอนคือ

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

อัตราการแพร่ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายขึ้นกับความหนืดของตัวทำละลาย ถ้าการแพร่ของสารที่ว่องไว ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นไปช้ากว่าการเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้วน้ำภาวะเหนือวิกฤตจะทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยารวมช้าลง ถ้าปฏิกิริยาเป็นแบบควบคุมด้วยการแพร่อย่างรุนแรงผลกระทบอื่นๆ ของตัวทำละลายจะไม่มีผลต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา

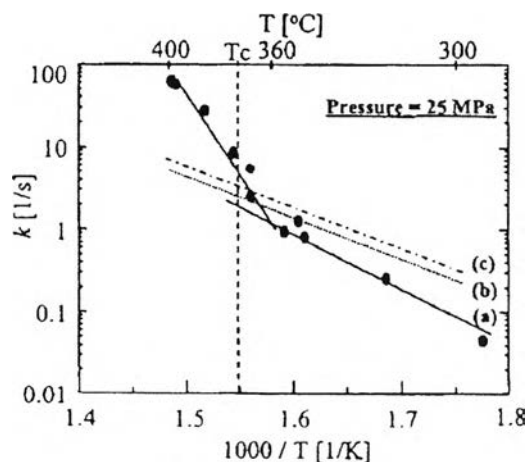
การแพร่ของตัวถูกละลายถูกขัดขวางโดยการรวมกันของ solvent cage ล้อมรอบโมเลกุลของตัวถูกละลาย มีการกล่าวถึง cage effects ในปฏิกิริยาของน้ำภาวะเหนือวิกฤตเพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงเส้นทางที่เกิดปฏิกิริยาเมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายหรือเพิ่มความหนาแน่นของน้ำ cage effects ขัดขวางปฏิกิริยาชนิดฟิชชัน (fission-type reaction)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

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

2.3 ผลของพฤติกรรมวิทยา

งานวิจัยที่ใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางในการสลายสารเชิงซ้อน (หรือของแข็ง) สำหรับการบำบัดของเสียได้เน้นความสำคัญของพฤติกรรมวิทยาในจลนพลศาสตร์ของการสลาย สำหรับระบบวิวิธพันธุ์ การละลายบางส่วนหรือสมบูรณ์ของสารหรือผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลาย ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตต่างจากการสลายตัวโดยทั่วไป สันนิษฐานได้ว่าเนื่องมาจากน้ำภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางที่เหมาะสมในการทำลายของแข็งให้เป็นโมเลกุลที่เล็กลงและสามารถละลายในน้ำได้เพิ่มมากขึ้น

การละลายของพอลิเมอร์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตง่ายต่อการทำให้เป็นมอนอเมอร์โดยการไฮโดรไลซิส ตัวอย่างเช่น Arrhenius plot ของค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first-order rate constant) สำหรับการสลายตัวของเซลลูโลสแสดงในรูปที่ 2.15 ช่วงใกล้ 350 องศาเซลเซียส นอกเหนือจากอุณหภูมินี้พบว่าค่าคงที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ < 350 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าไม่มีความต่อเนื่องในค่าคงที่ของสารประกอบอนุพันธ์ของเซลลูโลส (เซลลูโบไอส กลูโคส) ซึ่งละลายได้ในน้ำ จากกราฟจะเห็นว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเปลี่ยนพฤติกรรมวิทยาโดยที่เซลลูโลสสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำเหนือ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่มีข้อจำกัดของการถ่ายโอนมวล (mass-transfer limitations) และทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวมีอัตราสูง



รูปที่ 2.15 ค่าคงที่อัตราการสลายตัวของเซลลูโลสและอนุพันธ์ของเซลลูโลสในน้ำอุณหภูมิสูงและน้ำภาวะเหนือวิกฤต a) เซลลูโลส b) เซลลูโบไอส c) กลูโคส (Akiya, 2002)

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

พฤติกรรมวิทยาของน้ำและพอลิเมอร์มีผลต่อการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์ของการไพโรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤต การไพโรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ของน้ำมันสูงและปริมาณได้ก่และสารควบแน่นลดลงต่างจากการไพโรไลซิสตามปกติของพอลิเอทิลีนและพอลิสไตรีนอย่างเห็นได้ชัด การไพโรไลซิสตามปกติของพอลิเมอร์เหล่านี้เกิดขึ้นในเฟสหลอมเหลว (Molten phase) ของพอลิเมอร์ ในขณะที่น้ำภาวะเหนือวิกฤตทำให้เกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์โดยการละลายเฟสหลอมเหลวบางส่วน ผลจากการเจือจางเฟสพอลิเอทิลีนป้องกันการเกิดได้ก่และย้ายค่าการเลือก ของไพโรไลซิสและเพิ่มการตัดให้เป็นโมเลกุลเดี่ยวที่ตำแหน่งเบตา (unimolecular β scission) ทำให้เพิ่มผลได้ของแอลฟาโอเลฟินส์ (α -olefins) และผลิตภัณฑ์น้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งทำปฏิกิริยากับน้ำกลายเป็นสารประกอบที่มีออกซิเจน แนวโน้มนี้จะเพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มความหนาแน่นน้ำ

ตารางที่ 2.5 เป็นตารางสรุปบทบาทของน้ำอุณหภูมิสูงรวมทั้งน้ำภาวะเหนือวิกฤต ภาวะที่ใช้ในการทดลองที่ทำให้เกิดบทบาทต่างๆ และปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง

ตารางที่ 2.5 รวมผลของน้ำสำหรับปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (Akiya, 2002)

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

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Su et al. (2004) ศึกษาปฏิกิริยาการทำให้เป็นของเหลวของพลาสติกพอลิเอทิลีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนน้ำ/พอลิเอทิลีน และอัตราการเติมน้ำ ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 125 มิลลิลิตร ภาวะที่ใช้ในการทดลองคือ อุณหภูมิ 450-480 องศาเซลเซียส เวลา 1-30 นาที อัตราส่วนน้ำต่อพอลิเอทิลีน 2/1-10/1 และอัตราการเติมน้ำ (water filling rate) 25-40 % ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่า ผลได้ของน้ำมันลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยา ในขณะที่ผลได้ของแก๊สสูงขึ้น อัตราส่วนของน้ำต่อพอลิเอทิลีนไม่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้แต่ทำให้องค์ประกอบของน้ำมันที่ได้เปลี่ยนแปลงไป เมื่อเพิ่มผลผลิตต่อหน่วยของเครื่องปฏิกรณ์ อัตราส่วนของน้ำต่อพอลิเอทิลีนจะอยู่ที่ประมาณ 2-4 อัตราการเติมน้ำไม่มีผลต่อน้ำมันที่ได้อย่างชัดเจน น้ำมันที่ได้จากการทำให้เป็นของเหลวของพอลิเอทิลีนมากกว่า 90% ที่อุณหภูมิ 460 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 1 นาที และอัตราส่วนน้ำต่อพอลิเอทิลีนเป็น 6

Cheng et al. (2004) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินในน้ำภาวะก่อนวิกฤตและเหนือวิกฤตโดยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่อุณหภูมิ 350-550 องศาเซลเซียส และความหนาแน่นของน้ำ 0-0.21 g/cm³ เป็นเวลา 0-60 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ผลการทดลองแสดงอย่างชัดเจนว่าปัจจัยหลักที่มีผลต่อการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์คืออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยที่ความหนาแน่นของน้ำและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่มีผลอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ เปรียบเทียบกับผลของไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยที่ไม่มีน้ำ พบว่าการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มขึ้นเมื่อมีน้ำในระบบ

Takeshita et al. (2004) ศึกษาการบำบัดพลาสติกเหลือทิ้งจำพวกพีวีซี ด้วยวิธีที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมซึ่งไม่มีการปลดปล่อยสารประกอบคลอไรด์ โดยเน้นที่การใช้น้ำภาวะก่อนวิกฤตและเหนือวิกฤต พบว่าคลอไรด์ในพีวีซีจะละลายในน้ำเป็นกรดไฮโดรคลอริก และสารประกอบคลอไรด์ที่ไม่เป็นอันตรายในองค์ประกอบที่เป็นของเหลวและแก๊สหลังจากบำบัดที่ 300 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิระหว่าง 250-350 องศาเซลเซียส จะให้พอลิอินเป็นกากของแข็ง และสารประกอบประเภทแอมติกและอะลิฟาติกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเป็นองค์ประกอบของผลได้ที่เป็นของเหลวและแก๊ส การสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส ภายใต้ น้ำภาวะเหนือวิกฤตทำให้ได้ อะซิโตน เบนซีน อนุพันธ์ของเบนซีนและสารประกอบอะลิฟาติก แอลเคนและแอลคีนเป็นองค์ประกอบของของเหลวและแก๊ส เอนทัลปีของการเผาไหม้ของกากของแข็งเป็น 9270 kcal/kg ซึ่งเป็นค่าในช่วงของถ่านหินและถ่านโค้ก

Watanabe et al. (1998) ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของพอลิเอทิลีนและเฮกซะเดเคนสายโซ่ตรง (nC16) ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ปฏิบัติแบบแบตช์ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 673–723 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และความหนาแน่นของน้ำ 0–0.42 g/cm³ อัตราการไพโรไลซิสของเฮกซะเดเคนสายโซ่ตรง ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตเกือบจะเท่ากับในความดันอาร์กอน 0.1 เมกะพาสคัล การแจกแจงของผลิตภัณฑ์ของทั้งสองกรณีมีค่าใกล้เคียงกัน ไพโรไลซิสในน้ำภาวะเหนือวิกฤตของพอลิเอทิลีนให้ผลแตกต่างกับไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ของไฮโดรคาร์บอนสายสั้น อัตราส่วน 1-แอลคีนต่อแอลเคนสายโซ่ตรง และค่าการเปลี่ยนที่สูงกว่า

Hu et al. (1998) ศึกษาการสกัดน้ำมันจากลิกไนต์ด้วยน้ำภาวะก่อนและเหนือวิกฤต เพื่อวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการสกัด ผลได้ และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ความดันและอุณหภูมิสุดท้ายต่างกัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอัตราการสกัดให้ผลสูงสุดเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ โดยอุณหภูมิที่ให้อัตราการสกัดสูงสุดอยู่ในช่วง 400–450 °C ผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนไปตามภาวะที่ใช้ เมื่อความดันเพิ่ม ค่าการเปลี่ยนและผลได้จากการสกัดเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสุดท้าย ค่าการเปลี่ยนจะเพิ่มแต่ทำให้ได้แก๊สและน้ำมันเบาเพิ่มขึ้นด้วย องค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสกัดคือแอลฟิลีนและองค์ประกอบหลักของแก๊สคือ CO₂

Park and Gloyne (1997) ศึกษาการทำให้เป็นของเหลวของยางรถยนต์ใช้แล้วในน้ำภาวะเหนือวิกฤต การทดลองนี้ใช้การออกแบบการทดลองแบบ 2⁴ แฟกทอเรียลสองระดับ ตัวแปรที่ศึกษาคือ ส่วนประกอบของเฟสแก๊สเริ่มต้น (อากาศ และ ฮีเลียม) ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และ เวลาที่ใช้ในการทดลอง การเปลี่ยนที่มากที่สุดและผลได้ที่เป็นน้ำมันของสารระเหยเป็น 89% และ 68% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เมื่ออ้างอิงกับ F-test จะได้ว่าตัวแปรที่มีผลต่อผลได้ที่เป็นน้ำมันและการเปลี่ยนของยางคือ อุณหภูมิและแก๊สที่ใช้

นิรมล ปัญญาวงศ์ (2547) ศึกษาการแปรรูปถ่านหินลิกไนต์ร่วมกับพลาสติกผสมประกอบด้วย พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ร้อยละ 27 พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ ร้อยละ 25 พอลิพรอพิลีน ร้อยละ 35 พอลิสไตรีน ร้อยละ 13 และขยะพลาสติกให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายเตตระลินผสมโทลูอีนที่ภาวะเหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์ท่อนอุณหภูมิและความดันสูงแบบแบตช์ ขนาดความจุ 250 มิลลิลิตร โดยทดลองเปลี่ยนแปลงค่าตัวแปรต่อไปนี้คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 430-460 องศาเซลเซียส ร้อยละโดยน้ำหนักของพลาสติกผสม 40 - 70 อัตราส่วนถ่านหินและพลาสติกผสมต่อตัวทำละลาย 3:2–1:1 (wt./wt.) และร้อยละโดยปริมาตรของเตตระลินในตัวทำละลายผสม 80-100 จากการทดลอง ได้ภาวะที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส อัตราส่วนถ่านหินและพลาสติกผสมต่อตัวทำละลาย 1:1 ร้อยละพลาสติกผสม 70 และทำการทดลองในตัวทำละลายเตตระลินร้อยละ 100 ให้ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินและพลาสติก 89.43 และร้อยละ

ผลได้ของเหลว 63.42 จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นและเพิ่มถ่านหินในสารตั้งต้นช่วยปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ของเหลว แต่ร้อยละการเปลี่ยนและผลได้ของเหลวลดลง เมื่อนำขยะพลาสติกมาทำการทดลองพบว่าร้อยละการเปลี่ยนผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลง แต่ร้อยละผลได้ของเหลวมีค่าใกล้เคียงกับเม็ดพลาสติก และเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ ไอร์ออน(III)ซัลไฟด์ เหล็กร้อยละ 2.5 บนถ่านหิน ไอร์ออน(III)ออกไซด์ เหล็กร้อยละ 2.5 บนถ่านหิน และ เหล็กร้อยละ 5 บนถ่านกัมมันต์ ปริมาณ 0.75 กรัม ช่วยเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนเล็กน้อย แต่ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น อย่างมีนัยสำคัญ