



## ทฤษฎีและผลงานวิจัยในอดีต

## 2.1 ถ่านหิน (Coal)

## 2.1.1 การแบ่งแยกชนิดของถ่านหิน

ถ่านหินมีกำเนิดมาจากการสะสมตัวและสลายตัวของต้นไม้ ซึ่งมีอายุการทับถม นานกว่า 300 ล้านปีมาแล้ว พวกซากพืชเหล่านี้จะเน่าเปื่อย และถูกทับถมด้วยดินและหินจน กระทั่งมีการแข็งตัวมากขึ้น เพราะมีแรงบีบหรือแรงกดจากดินและหินทำให้เกิดความร้อนขึ้น เมื่อเวลาผ่านไปนานมากก็ทำให้พรรณไม้ต่าง ๆ นั้นมีสภาพกลายเป็นถ่านหินดังที่ขุดพบในปัจจุบัน นี้ ระยะเวลาที่พรรณไม้ถูกทับถมนาน ๆ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ ปริมาณธาตุ คาร์บอนของถ่านหินเพิ่มขึ้น ส่วนปริมาณธาตุไฮโดรเจนและออกซิเจนลดน้อยลง ปริมาณสาร ระเหยง่ายและความชื้นลดลงแต่ความร้อนเพิ่มขึ้น การแบ่งแยกชนิดของถ่านหินมีระบบที่ใช้กัน มี 2 ระบบด้วยกันคือ

## ก. การแบ่งชนิดของถ่านหินโดยเปรียบเทียบ Marcerals ของถ่านหิน

การแบ่งชนิดถ่านหินแบบนี้อาศัยหลักการการสะท้อนแสง และการผ่านทะลุ ของแสงผ่านถ่านหิน ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ระบบตามชื่อคนค้นพบคือ

- ระบบ Stopes (1919) แบ่งชนิดของถ่านหินโดยอาศัยการสะท้อนแสง
- ระบบ Thiessen (1920, 1938) การแบ่งชนิดของถ่านหิน โดยอาศัยการผ่านทะลุของแสง

ตารางที่ 2.1 การแบ่งชนิดถ่านหิน ระบบ Thiessen และระบบ Stopes-Heerlen (1)

<u>Thiessen system</u>		<u>Stopes-Heerlen system</u>
		colinite
anthraxylon and humic matter	vitronite	telinite
spores and pollen		sporinite
cuticles	exinite	cutinite
algal remains	or	alginite
resinous and waxy substances	liptinite	resinite
opaque matter, brown matter		micrinite
fusain		fusinite
fusain and brown matter	inertinite	semi fusinite
fusain and brown matter		sclerotinite

ข. การแบ่งชนิดของถ่านหินตาม ASTM D 388

การแบ่งถ่านหินในแบบนี้อาศัยอายุหรือระยะเวลาของการเปลี่ยนแปลง กลายเป็นถ่านหิน ซึ่งถ่านหินจะมีสภาพการที่เปลี่ยนจากอ่อนมาเป็นแก่ขึ้น แบ่งออกได้เป็น ประเภทใหญ่ ๆ ได้ 4 ประเภท คือ

1. ลิกไนท์ (Lignite) เป็นถ่านหินคุณภาพต่ำที่เปลี่ยนแปลงมาจากพืช อันเป็นผลเนื่องจากความดันและอุณหภูมิ ยังมีร่องรอยของเนื้อไม้ปรากฏให้เห็นอยู่บ้าง มักจะมีสีน้ำตาล (brown coal) เมื่อลิกไนท์เผาไหม้จะให้ความร้อนสูงกว่าถ่านไม้ธรรมดา

2. ซับบิทูมินัส (Sub-bituminous) เป็นถ่านหินคุณภาพดีอยู่ระหว่าง ถ่านลิกไนท์และถ่านบิทูมินัส ให้ความร้อนสูงกว่าลิกไนท์แต่ต่ำกว่าบิทูมินัส สามารถนำไป ใช้เป็นเชื้อเพลิงในอุตสาหกรรม มีองค์ประกอบคาร์บอนไม่เกินร้อยละ 78 ไฮโดรเจน ไม่เกินร้อยละ 5.1 ที่เหลือเป็นของออกซิเจน

3. บิทูมินัส (Bituminous coal) เป็นถ่านหินมีคุณภาพสูงกว่าลิกไนท์ เนื่องจากใช้เวลา ความดันและความร้อนในการเกิดมากกว่า บิทูมินัสมีลักษณะละเอียดและเป็น มันเงา ไม่มีร่องรอยของเนื้อไม้ให้เห็น มีความชื้นเหลือเพียง 15 % เมื่อเผาไหม้จะให้ควัน น้อยและให้ความร้อนสูงมาก เป็นถ่านหินที่ใช่เป็นเชื้อเพลิง

4. แอนทราไซท์ (Anthracite) เป็นถ่านหินที่มีคุณภาพสูงที่สุด เกิดจาก การบีบอัดภายใต้ความร้อนและความดันสูงมาก มีองค์ประกอบไฮโดรเจนและออกซิเจนน้อย มีความแข็งมาก สีดำสนิทเป็นมัน ติดไฟยาก แต่ถ้าติดไฟแล้วจะเผาไหม้อยู่นาน และให้ความ ร้อนสูงมาก

#### 2.1.2 การเปลี่ยนแปลงจากพืชกลายเป็นถ่านหิน

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงที่มีอยู่ในธรรมชาติเกิดจากการสะสมตัวของพืชเป็น เวลา หลายล้าน ๆ ปี แล้วก็ค่อยเปลี่ยนแปลงอย่างสมบูรณ์กลายเป็นถ่านหินโดยอาศัยกระบวนการทาง พืชลิคัล ภายใต้ความร้อน ความดัน และทางเคมี

##### ก. การเปลี่ยนแปลงทางเคมี (Chemical reaction)

ถ่านหินเกิดจากการที่พืชตาย และสัมผัสกับออกซิเจนในบรรยากาศ ทำให้ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นผลให้เกิดการผุพังของพืชพร้อมกับมีการทับถมที่พื้นที่นั้น การผุพัง นี้เกิดเป็นชั้นเล็กมาก มีลักษณะเป็นวันและอาจมีดินตะกอนขนาดเล็กมาทับถมด้วย ทำให้ การแทรกซึมของออกซิเจนในบรรยากาศลงไปสู่เบื้องล่างเป็นไปอย่างลำบาก เกิดสภาวะขาด ออกซิเจนขึ้นอยู่กับวัตถุที่ทับถมนั้นทำให้การสลายตัวยุติลง ในระยะนี้จะมีการใช้ออกซิเจนที่ เป็นส่วนประกอบของทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ เป็นผลให้สารอินทรีย์วัตถุซึ่งประกอบด้วย ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ซัลเฟอร์และไนโตรเจน กลายเป็นน้ำ แอมโมเนียและ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ส่วนพวกอนินทรีย์ วัตถุพวกซัลเฟต ( $SO_4^{2-}$ ) จะกลายเป็นซัลไฟต์ ( $SO_3^{2-}$ )

ผลจากการใช้ออกซิเจนในการดำรงชีวิตของแบคทีเรียพวก anaerobic จะส่งผลให้ปริมาณของคาร์บอนเพิ่มขึ้น

## ข. การเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ (Physical reaction)

เมื่อแหล่งสะสมของพืชหรือพืชนั้นถูกทับถมด้วยดิน ตะกอนมากเข้าจะเกิดการอัดตัว อันเนื่องมาจากน้ำหนักที่ทับถมอยู่ เป็นผลให้ปริมาณน้อยลงกว่าเดิมมาก และอุณหภูมิที่แวดล้อมจะสูงขึ้น อุณหภูมิที่สูงขึ้นนี้เป็นเพราะว่าถูกฝังอยู่ลึก และความร้อนภายในโลกที่เข้ามาสัมผัสต่อซากพืชที่ถูกทับถมเป็นผลให้ก๊าซพวกมีเทน แอมโมเนีย ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และไอน้ำ แยกตัวออกมาจากเนื้อของถ่านหิน ทำให้เนื้อของถ่านหินมีคุณภาพดียิ่งขึ้น

### 2.1.3 องค์ประกอบทางเคมีที่พบในถ่านหิน

ก่อนที่จะกล่าวถึงทฤษฎีที่ใช้ในการอธิบายปฏิกิริยาการเกิดแตกหักของพันธะ (bond dissociation) หรือการสร้างพันธะ (bond formation) ในที่นี้จะอธิบายปฏิกิริยาเคมีเบื้องต้นและองค์ประกอบทางเคมีในถ่านหินก่อนเพื่อเป็นพื้นฐานในการศึกษาพลังงานที่ได้จากถ่านหิน

## ก. องค์ประกอบคาร์บอนและไฮโดรเจน

สารประกอบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ (Carbonaceous compound) เป็นสารตั้งต้นในการผลิตประเภทผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิง สารประกอบคาร์บอนนี้เป็นอินทรีย์เคมีที่ถูกสร้างขึ้นจากสิ่งมีชีวิตเล็กๆกับสารอนินทรีย์ทับถมกันเป็นเวลาหลายล้านปี สารอินทรีย์เคมี เช่น มีเทน ( $\text{CH}_4$ ), เบนซีน ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) อีเทน ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) และสารอนินทรีย์เคมีเช่น โซดาไฟ โลหะ คาร์บอเนต (Metal carbonate) และคาร์บอนไดซัลไฟด์ สารอินทรีย์นี้สามารถเกาะเป็นโครงสร้างเคมีเข้ากับสารอนินทรีย์ด้วยพันธะ เช่น ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ ) และ ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$ ) เป็นต้น ถ้าให้ความร้อนแก่สารประกอบพวกนี้เพียงพอจะเกิดการแตกหักของพันธะกลายเป็นก๊าซพวก ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และก๊าซอื่น ๆ ถ้าให้ออกซิเจนเข้าไปด้วยจะเกิดการเผาไหม้ขึ้น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่พบในถ่านหินแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่คือ สารประกอบอะลิฟาติก และสารประกอบอะโรมาติก

สารประกอบอะลิฟาติก (Aliphatic compound) เป็นสารประกอบที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นลูกโซ่ยาว บางทีมีโครงสร้างเป็นลูกโซ่วงกลม แบ่งออกเป็น

พาราฟิน (Paraffin) เป็นสารประกอบอิ่มตัว อะลิฟาติก เช่น มีเทน ( $\text{CH}_4$ ) อีเทน ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) ออกเทน ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) เป็นต้น

โอเลฟิน (Olefin) เป็นสารประกอบไม่อิ่มตัว อะลิฟาติก เช่น อะเซทิลีน ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) เอทิลีน ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) เป็นต้น

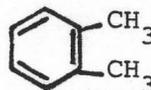
อะลิไซคลิก (Alicyclic) เป็นสารประกอบอิ่มตัว อะลิฟาติกมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบไซคลิกสามเหลี่ยม สี่เหลี่ยม และหกเหลี่ยม เป็นต้น พบมากในปิโตรเลียม น้ำมันหิน น้ำมันทาร์ เช่น ไซโคลเฮกเซน ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) ไตรเมทิลีน ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )

สารประกอบอะโรมาติก (Aromatic compound) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว มีลักษณะโครงสร้างเป็นไซคลิก เช่น

เบนซีน



ไซลีน



เนฟทาลีน



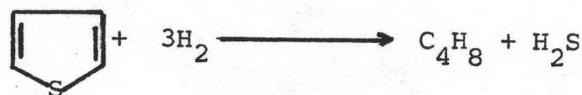
นอกจากที่กล่าวมาแล้วนี้ ยังมีพวกอะตอมของออกซิเจน กำมะถัน ไนโตรเจน ที่สามารถเกาะเข้ากับพวกคาร์บอนอะตอมเรียกว่า Functional group ซึ่งมีความสำคัญมากทางเคมีเชื้อเพลิง พวก Functional group นี้เมื่อได้รับความร้อนสูงหรือเกิดการคาร์บอนไฮเซชันของถ่านหินเป็นผลทำให้เกิดการแตกสลายออกกลายเป็นก๊าซขึ้น ตารางที่ 2.2 แสดง Functional group ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ข. องค์ประกอบกำมะถัน

กำมะถันที่อยู่ในถ่านหินจะก่อให้เกิดเป็นปัญหาการใช้ถ่านหิน เป็นเชื้อเพลิงของอุตสาหกรรมต่าง ๆ เนื่องจากก่อให้เกิดปัญหาทางด้านมลภาวะและการกัดกร่อนต่ออุปกรณ์

เผาไหม้ นักวิทยาศาสตร์ได้ทำการทดลองและพบว่าขณะที่มีการทำคาร์บอนในเข็มนั้นประมาณ 3/4 ของกำมะถันในถ่านหินออกมาในรูปของ  $H_2S$ ,  $CS_2$ , thiophene, thioether และ mercaptan ซึ่งพบในก๊าซ ( 2 ) ส่วนที่เหลือของกำมะถันยังคงเหลืออยู่ในโค้กหรือชาร์ กำมะถันที่พบในถ่านหินนั้นมีอยู่ 3 รูปแบบคือ กำมะถันอินทรีย์ (Organic sulfur) กำมะถันไพไรต์ (Pyrite sulfur) และกำมะถันซัลเฟต (Sulfate sulfur)

กำมะถันอินทรีย์ กำมะถันที่พบในรูปแบบนี้ส่วนมากเกาะอยู่กับพวกสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในรูปของ mercaptan และ thiols เช่น  $C_6H_5-SH$ ,  $CH_3SC_6H_5$ ,  $C_6H_5SSC_6H_5$ ,  $CS_2$  เป็นต้น กำมะถันในรูปแบบนี้สามารถเกิดไฮโดรลิซิสขึ้นในขณะที่มีการแตกสลายถ่านหินด้วยความร้อนทำให้ได้ก๊าซ  $H_2S$  ดังนี้



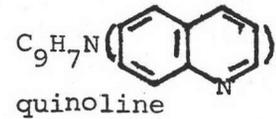
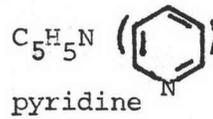
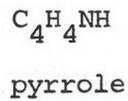
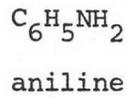
กำมะถันไพไรต์ กำมะถันที่พบในรูปแบบนี้มีลักษณะรูปผลึกของเหล็กไพไรต์และมาร์คาไซต์ (iron pyrite, marcasite) เช่น  $FeS_2$  ถ้ามีออกซิเจนอยู่มากจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น



Mccallum ( 3 ) ได้สรุปผลการทดลองว่าไพไรต์ และมาร์คาไซต์จะถูกทำให้แตกสลายกลายเป็นเฟอร์รัสซัลไฟด์ ( $FeS$ ) เริ่มที่อุณหภูมิ  $300^\circ C$  และสลายตัวดีที่ลุดที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง  $400 - 500^\circ C$  ปฏิกิริยาเกิดลุ่มบुरुณที่  $600^\circ C$

กำมะถันซัลเฟต กำมะถันที่พบในรูปแบบนี้เกิดขึ้นจากการถูกออกซิเดชันของกำมะถันไพไรต์ให้อยู่ในรูปของซัลเฟต ส่วนมากจะพบในรูป  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (gypsum)

ค. องค์ประกอบไนโตรเจน ไนโตรเจนที่พบในถ่านหินอยู่ในรูปของสารประกอบอินทรีย์ซึ่งสามารถแตกสลายออกได้ในระหว่างการเกิดคาร์บอนเฮกซ์ ไนโตรเจนที่พบในถ่านหินปิโตรเลียม, tar sand, oil shale อยู่ในรูปต่าง ๆ เช่น



ง. องค์ประกอบออกซิเจน ออกซิเจนที่พบในถ่านหินส่วนมากอยู่ในลักษณะของพวกสารประกอบ เช่น น้ำ, เซลลูโลส ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ )<sub>n</sub> ฟีนอล ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ), ไดไฮดรอกซีลเบนซีน ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ), ไตรไฮดรอกซีลเบนซีน ( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ ) และ เนฟทอล ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ ) เมื่อให้ความร้อนแก่สารประกอบพวกนี้จะเกิดการแตกสลายได้

จากที่กล่าวมานี้มักพบธาตุทั้ง 3 ตัว (S, O, N) ในรูปสารประกอบอินทรีย์ อย่างไรก็ตามยังมีสารประกอบอื่น ๆ ที่พบในรูปของสารอินทรีย์เคมีดังตารางที่ 2.3 จากองค์ประกอบ C, H, O, N และ S ที่กล่าวข้างต้นนั้น เมื่อมารวมเป็นโครงสร้างของถ่านหินจะมีลักษณะดังรูป 2.1 รูป 2.4 และรูป 2.5

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของ C,H,O,N,S ที่พบในถ่านหิน ( 3 )

Type of Compound	Functional Group			Example	General Structural Formula
	Formula	Name			
Hydrocarbons (Table 2.2)					
Paraffins	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -C-C- \\   \quad   \end{array}$	(-ane)	Propane	$C_3H_8$	$R-H$
Olefins	$C=C$	(-ene)	Propylene or Propene	$C_3H_6$	$R-C=C-R'$
Acetylenes	$C\equiv C$	(-yne)	Methylacetylene or Propyne	$C_3H_4$	$R-C\equiv C-R'$
Oxygen-containing (Table 2.11)					
Alcohols	$-OH$	Hydroxyl	Methanol	$CH_3OH$	$R-O-H$
Phenols	$-OH$	Hydroxyl	Phenol	$C_6H_5OH$	$Ar-O-H$
Acids	$-COOH$	Carboxyl	Acetic acid	$CH_3COOH$	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-O-H \end{array}$
Aldehydes	$-CHO$		Acetaldehyde	$CH_3CHO$	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-H \end{array}$
Ethers	$-O-$	(oxy)	Ethyl ether	$(C_2H_5)_2O$	$R-O-R'$
Ketones	$C=O$	Carbonyl	Acetone	$(CH_3)_2CO$	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-C-R' \end{array}$
Nitrogen-containing (Table 2.10)					
Primary amines	$-NH_2$	Amino	Methylamine	$CH_3NH_2$	$\begin{array}{c} H \\   \\ R-N \\   \\ H \end{array}$
Secondary amines	$=NH$	—	Dimethylamine	$(CH_3)_2NH$	$\begin{array}{c} H \\   \\ R-N \\   \\ R' \end{array}$
Tertiary amines	$\equiv N$	—	Trimethylamine	$(CH_3)_3N$	$\begin{array}{c} R' \\   \\ R-N \\   \\ R'' \end{array}$
Sulfur-containing (Table 2.9)					
Thiols	$-SH$	Mercapto	Methylmercaptan	$CH_3SH$	$R-S-H$
Sulfides	$=S$	—	Methyl sulfide	$(CH_3)_2S$	$R-S-R'$

ตารางที่ 2.3 สารประกอบพวกอนินทรีย์ที่พบในถ่านหิน ( 4 )

<u>ชนิดของธาตุ</u>	<u>สารประกอบที่พบในถ่านหิน</u>
<u>อนินทรีย์เคมี</u>	
Silicon	Silicates, sand
Aluminum	Alumina in combination with silica
Iron	Pyrite and marcasite (sulfides)
	Ferrous oxide
	Ferrous carbonate
	Ferrous sulfate
	Ferric oxide
	Ferric sulfate
	Organic iron
	Iron silicates
	} in small quantities
Calcium	Lime, carbonates, sulfates, silicates
Magnesium	Carbonate, silicates
Sodium and potassium	Silicates, carbonates, chlorides (in small quantities)
Manganese	Carbonate, silicates
Sulfur (inorganic)	Pyrites and marcasite
	Ferrous sulfate
	Ferrie sulfate
	Calcium sulfate
	} in small quantities
Phosphorus	Phosphates

## 2.2 คาร์บอนไนเซชัน (Carbonization or Pyrolysis)

คาร์บอนไนเซชันเป็นการก่สลายของสารอินทรีย์ (Organic matter) โดยไ้ความร้อนและไม่มีอากาศอยู่ ความหมายของคาร์บอนไนเซชันเหมือนกับ pyrolysis นอกจากคำล่งคำนี้ยังมีคำอื่น ๆ ที่มีความหมายเหมือนกันคือ thermal decomposition, devolatilization, destructive distillation เป็นต้น คาร์บอนไนเซชันมีจุดมุ่งหมายไปยังผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็ง คือ ชาร์ และโค้ก และผลิตภัณฑ์พลอยได้ คือ น้ำมันทาร์ และก๊าซไฮโดรคาร์บอน ทฤษฎีที่ใช้อธิบายกลไกของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นของคาร์บอนไนเซชันมีดังนี้

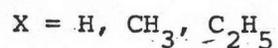
### 2.2.1 กลไกการแตกสลายโดยไ้ความร้อน (Mechanism of pyrolysis)

ทฤษฎีที่ใช้อธิบายที่เกิดขึ้นนั้น เสนอโดยนักวิทยาศาสตร์ Jenes Newth (1952) และ Kaniya (1979) ( 5 ) ได้ศึกษาค้นคว้าทดลองสรุปปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแบ่งออกเป็น 2 แบบคือ

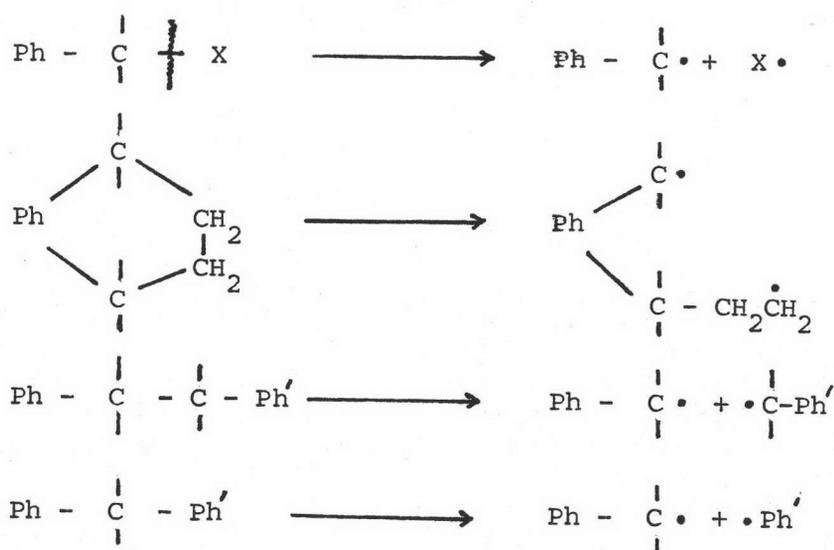
ก. ปฏิกิริยาการเติมอนุมูลอิสระ (addition of free radical) เช่น  $\cdot H$ ,  $\cdot CH_3$ ,  $C_2H_5\cdot$  ในสารประกอบอะลิฟาติก และอาจจะเพิ่มเข้าไปในสารประกอบอะลิฟาติกที่มีล่งพันธะ (Aliphatic double bond) (ตามปกติแล้วสารพวกล่งพันธะนี้ไม่ได้เกิดขึ้นในถ่านหินแต่่าเกิดขึ้นขณะที่เกิดการแตกสลาย)

ดังนี้

1. การแตกหักของพันธะให้อนุมูลอิสระล่งตัว (Bond dissociation producing two free radical)



Ph = Benzene ring

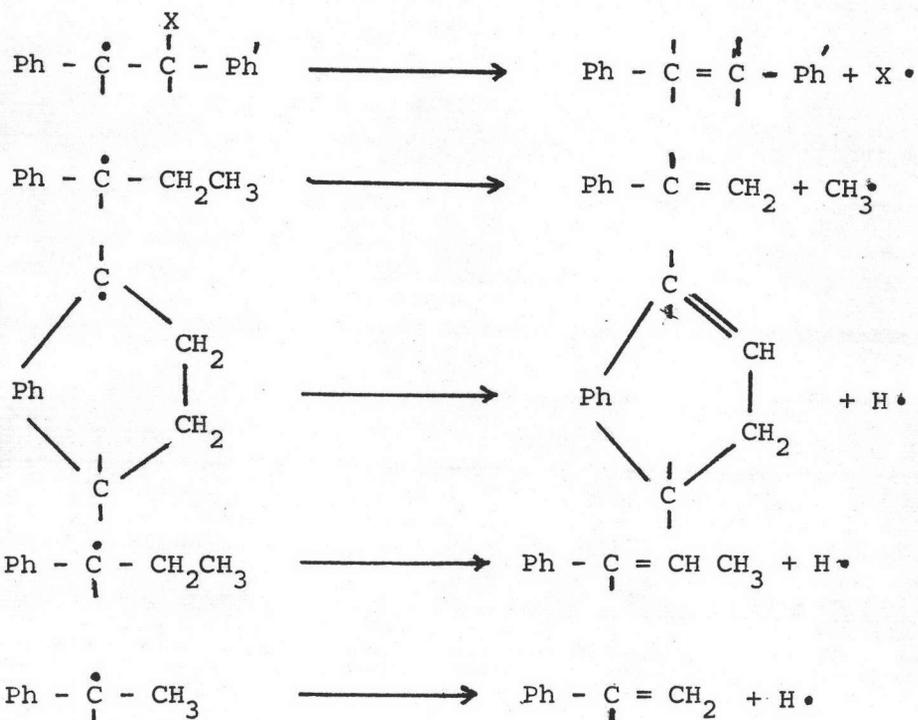


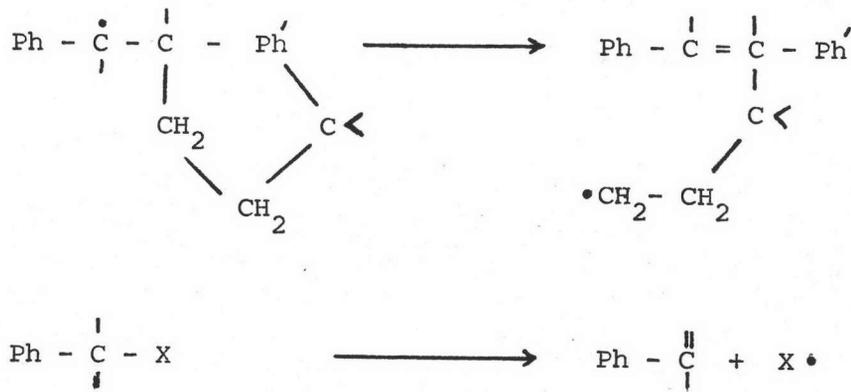
2. การแตกหักของพันธะแล้วจะให้อนุมูลอิสระหนึ่งตัวและสารประกอบที่มีล่อง

พันธะ (Bond dissociation producing one free radical and one double bond)

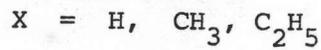
X = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Ph = Benzene ring





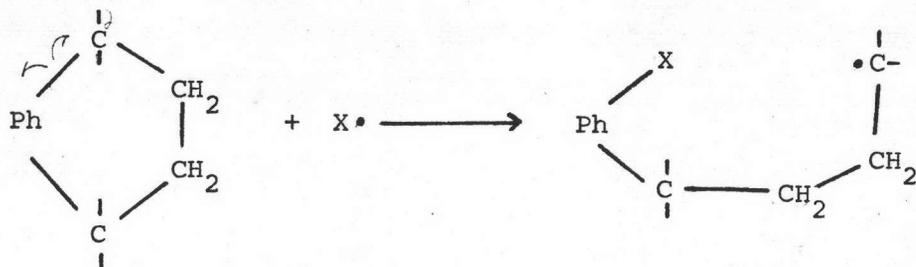
3. ไฮโดรเจนอะตอมที่ตำแหน่งอัลฟา (  $\alpha$  ), เบตา (  $\beta$  ) เมื่อถูกแทนที่ด้วยอนุมูลอิสระ (X) จะให้อนุมูลอิสระของอัลฟาและเบตา เรียกปฏิกิริยาว่า Hydrogen abstraction

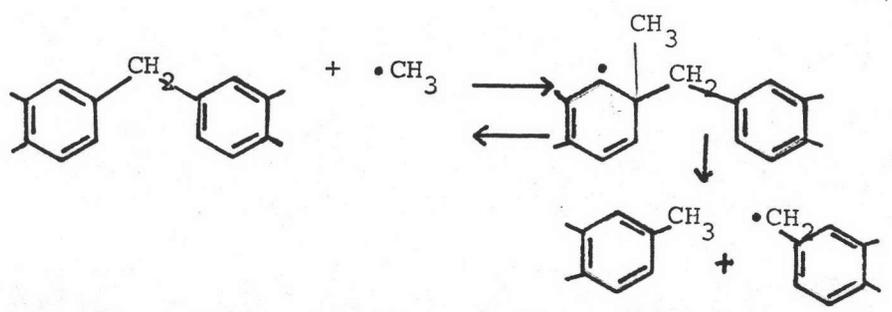
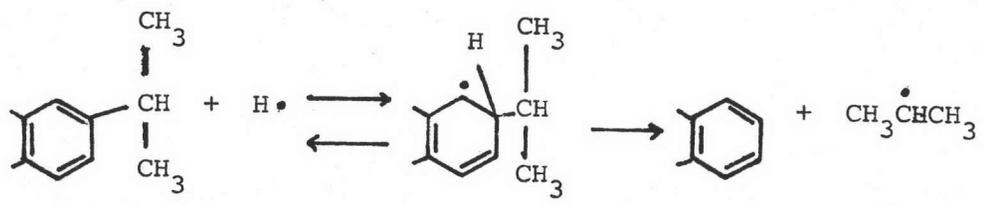


4. ตำแหน่งอัลฟาคาร์บอนถูกแทนที่ด้วยอนุมูลอิสระ (H; CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) ทำให้เกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่กับเกิดสารประกอบขึ้น เรียกปฏิกิริยานี้ว่า Addition Displacement

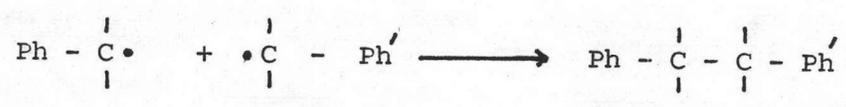


Ph = Benzene ring





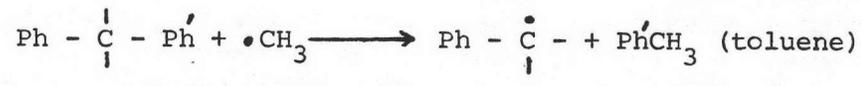
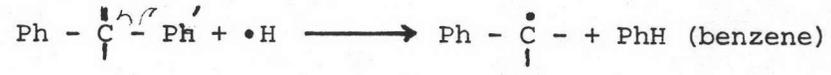
5. อนุมูลอิสระบางตัวเกิดการรวมตัวกลายเป็นสารประกอบใหม่ (Recombination free radical)

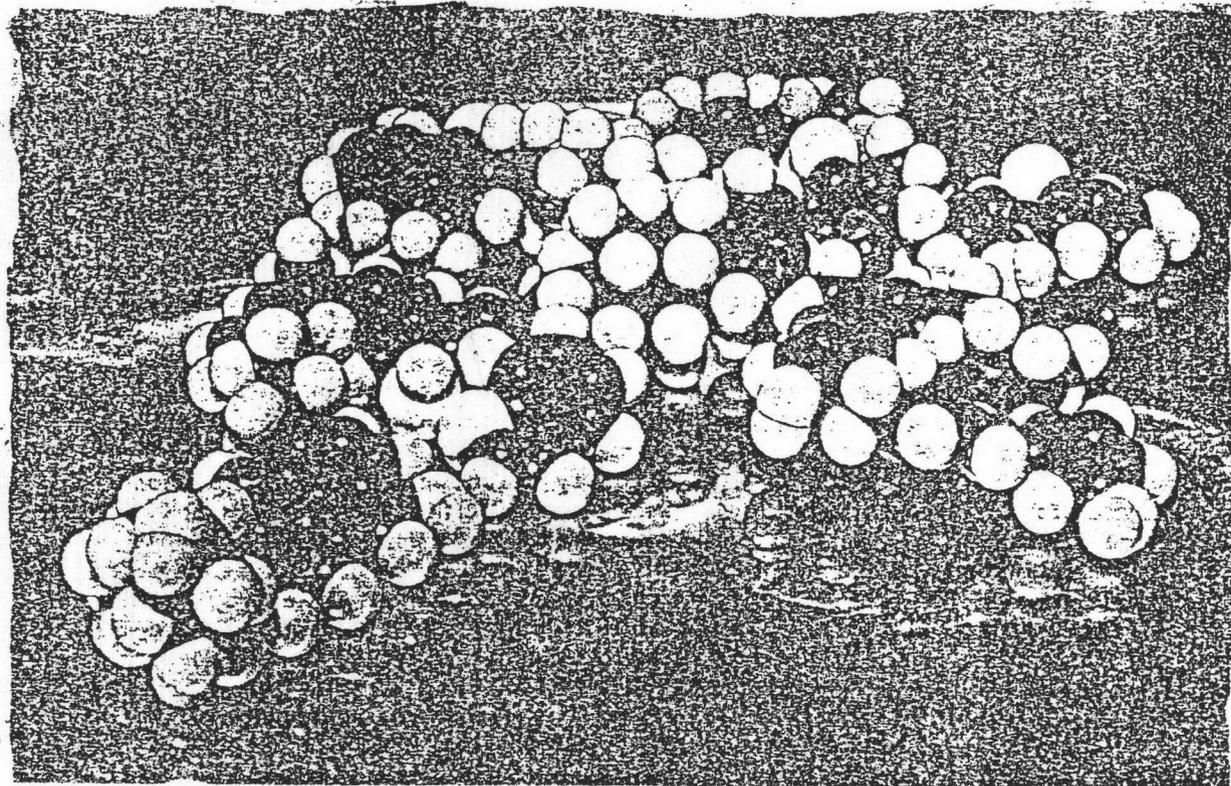


จากการเกิดอนุมูลอิสระเหล่านี้ขึ้น เมื่อเกิดรวมตัวของอนุมูลอิสระ (condense phase) จะเป็นผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ขึ้น เช่น  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  และ โมเลกุลเล็ก ๆ ของพาราฟิน ดังเช่น

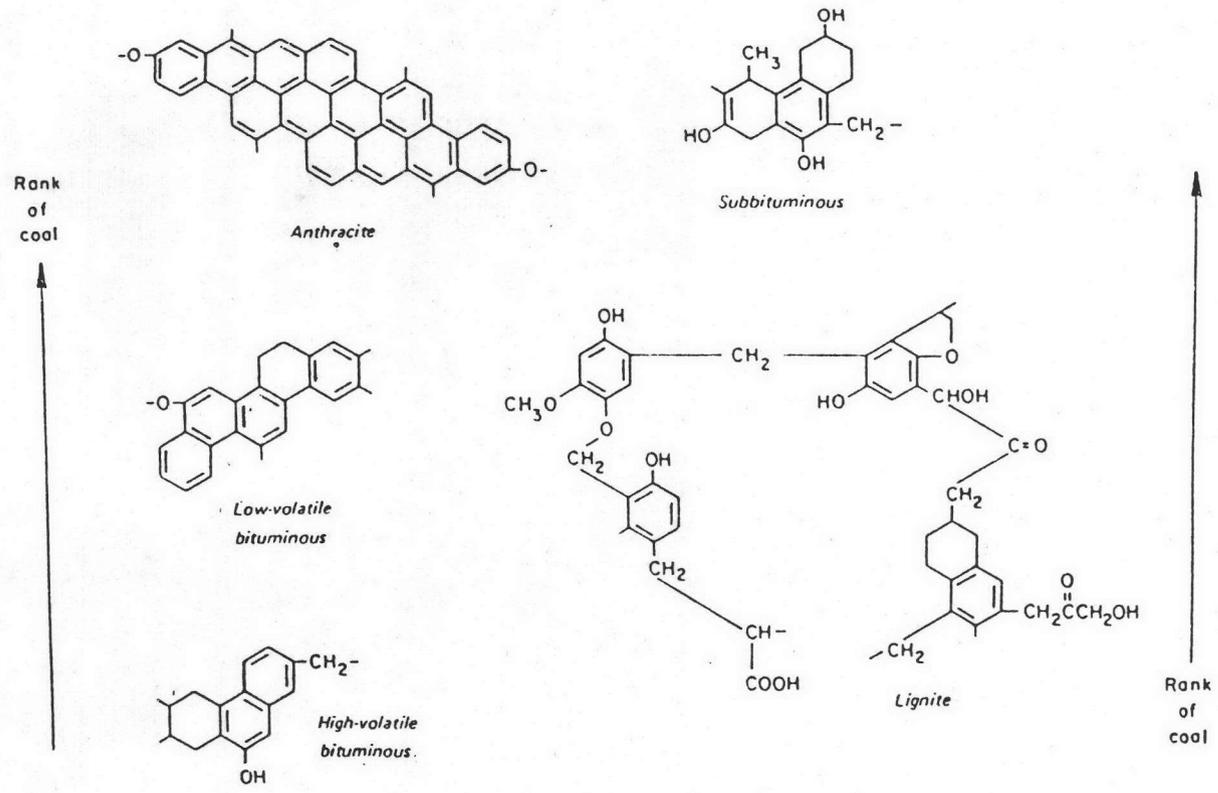


นอกจากนี้ยังสามารถอธิบายการเกิดผลิตภัณฑ์น้ำมันทานาร์อีกด้วย ดังนี้ (และจากรูปที่ 2.3 แสดงการเกิดน้ำมันทานาร์ จากการ Pyrolysis ของอีเทน)

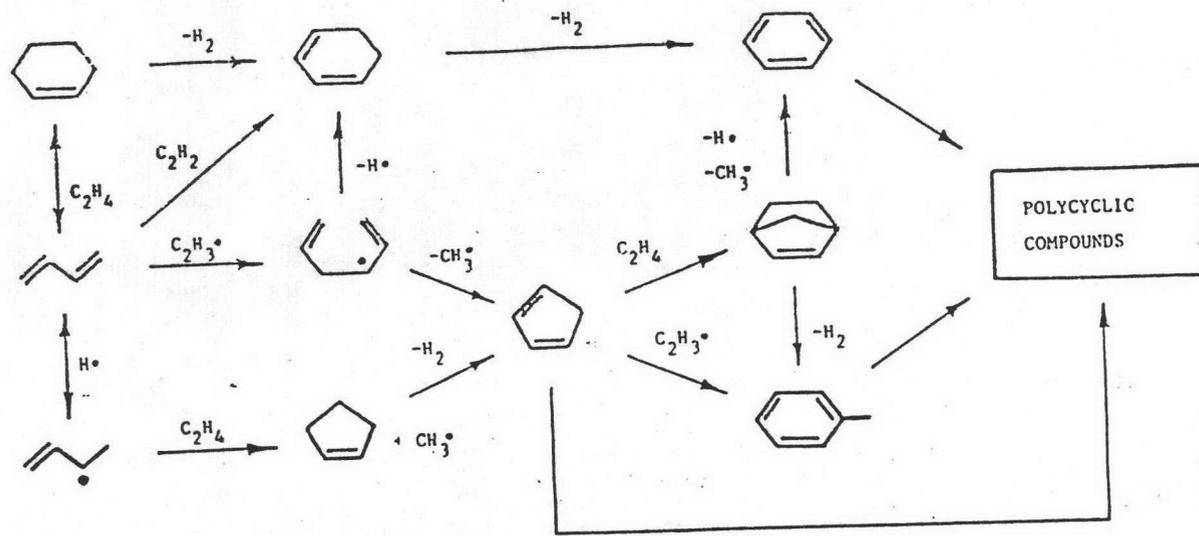




รูปที่ 2.1 ลักษณะโครงสร้าง 3 มิติของถ่านหินชนิดบิทูมินัส ( 6 )



รูปที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของถ่านหินชนิดต่าง ๆ ( 7 )



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการแตกสลายตัวของอีเทนแล้วให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวต่าง ๆ (8)

ข. ปฏิกริยาการแตกสลายของพันธะอีเทอร์ (Dissociation of ether bond) เช่น  $\text{Ph-O-Ph}'$ ,  $\text{Ph-O-CH}_2$ ,  $\text{Ph-O-Ph}$ ,  $\text{PhOCH}_3$  ดังนี้



ปฏิกริยาเหล่านี้จะให้อนุมูลฟีนอลที่มีโครงสร้างทนต่อความร้อนพอสมควร ปฏิกริยานี้สามารถใช้อธิบายการเกิดสารประกอบฟีนอล ดังนั้นเมื่อไรที่เกิดอนุมูลอิสระขึ้น ก็จะเกิดปฏิกริยากันทันทีก่อนที่อนุมูลอิสระเหล่านี้จะแยกตัวออกจากกัน (diffusing apart) รูปที่ 2.4 และ รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างโมเลกุลถ่านหินและการแตกสลายโมเลกุลถ่านหินด้วยความร้อนทำให้เกิดการแตกหักของพันธะและการรวมตัวอนุมูลอิสระดังกล่าวแล้วข้างต้น

### 2.3 อิทธิพลต่อการกลั่นสลายของถ่านหิน (Factors of pyrolysis)

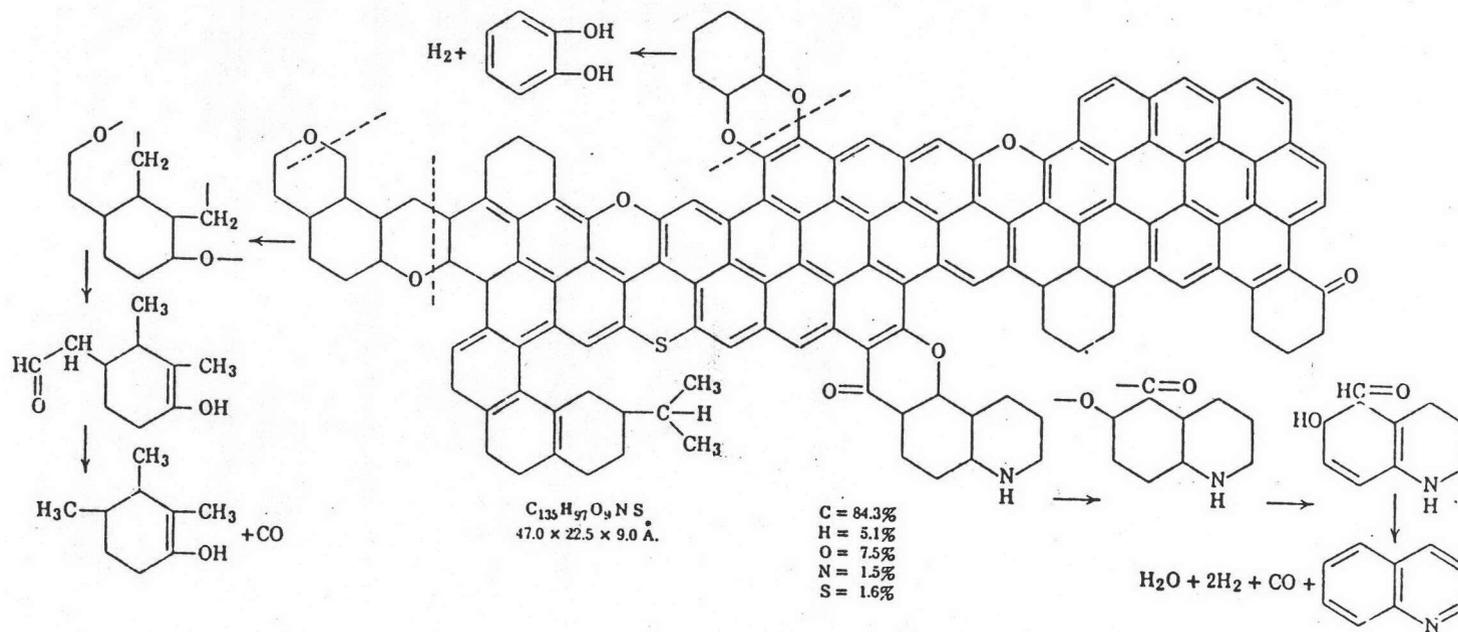
ในอุตสาหกรรมคาร์บอนเข็ชชอนของถ่านหินสิ่งที่มองข้ามไปไม่ได้เลยคือ อิทธิพลที่มีผลต่อคาร์บอนเข็ชชอนของถ่านหิน เพราะว่าอิทธิพลเหล่านี้จะส่งผลทำให้ปริมาณและสมบัติของผลิตภัณฑ์ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซเปลี่ยนแปลงได้ นอกจากนี้แล้วการศึกษาถึงอิทธิพลเหล่านี้มีผลให้เป็นแนวความคิดในการออกแบบสร้างเครื่องมือที่ใช้ในคาร์บอนเข็ชชอนด้วย

#### 2.3.1 อิทธิพลของอัตราการให้ความร้อน

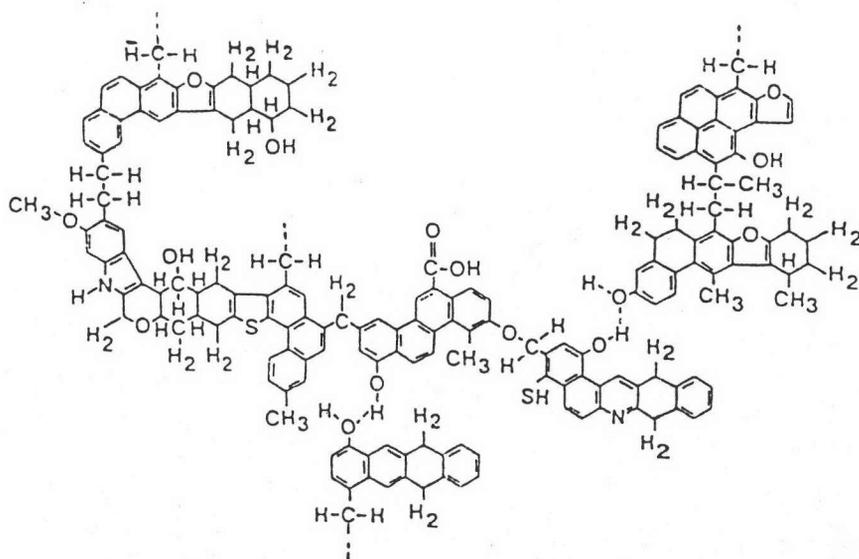
ในช่วงเวลาที่เพิ่มอุณหภูมิของคาร์บอนเข็ชชอน ถ้าอัตราการให้ความร้อนเร็ว (high heating rate) จะทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซและของเหลวก่อนข้างมาก สำหรับการให้ความร้อนด้วยอัตราช้า (low heating rate) ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จะน้อยกว่า C.Y. Wen และ E.S. Lee (11) เสนอสมการตีฟเฟอเรนเชียลที่แสดงความสัมพันธ์ปริมาณสารระเหยกับเวลาดังนี้

$$\frac{dv}{dt} = k (V_{\infty} - v)$$

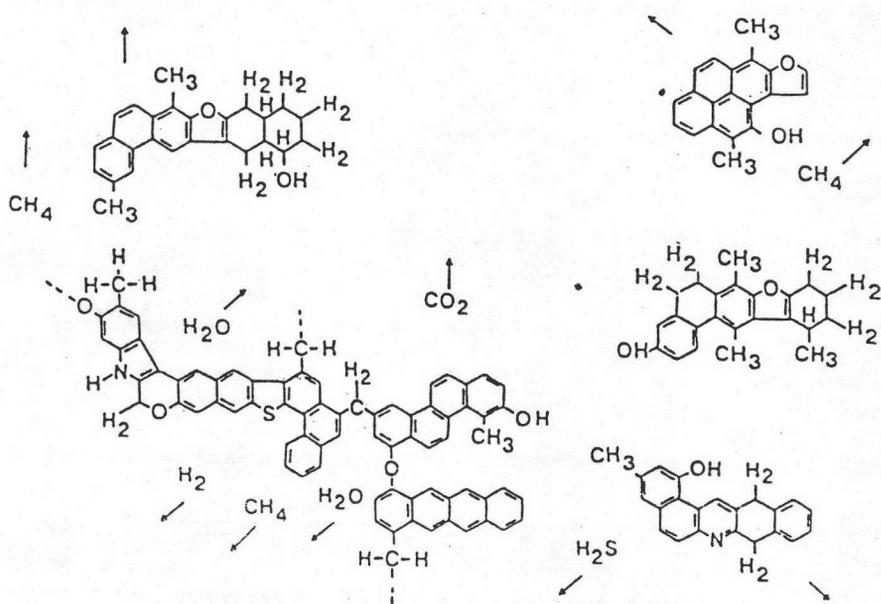
$$k = A e^{-E/RT}$$



รูปที่ 2.4 ตัวอย่างการแตกสลายของถ่านหิน (9)



Summary of coal structure information in a hypothetical coal molecule



Cracking of hypothetical coal molecule during thermal decomposition

รูปที่ 2.5 ลักษณะโครงสร้างเคมีของโมเลกุลถ่านหิน และการแตกสลายของ  
โมเลกุลถ่านหินด้วยความร้อน ( 10 )

$V$  = ปริมาณสารระเหยที่เวลาใด ๆ (Volatile matter)

$V_{\infty}$  = ปริมาณสารระเหยเริ่มต้นทั้งหมด (Total volatile matter)

$A$  = Frequency factor

$E$  = พลังงานกระตุ้น (Activation energy)

$t$  = เวลา

รูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลิตภัณฑ์ก๊าซ น้ำมันนํารักับอุณหภูมิและเวลา อิทธิพลของอัตราการให้ความร้อนต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซและของเหลว จากรูปที่ 2.6 จะเห็นได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในอัตราที่เร็ว จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซและของเหลวมากกว่าการเพิ่มอุณหภูมิในอัตราปานกลางและการเพิ่มอุณหภูมิในอัตราช้า ตามลำดับ รูปที่ 2.7 เป็นผลของการเพิ่มอัตราการให้ความร้อนของถ่านหิน จะเห็นได้ว่าการเพิ่มอัตราการให้ความร้อนเร็วขึ้นจะส่งผลให้เกิดการกลั่นสลายได้มากขึ้น เมื่ออัตราการให้ความร้อนเป็น  $10^0$  ช ต่อนาที จะเกิดการกลั่นสลายได้มากกว่าที่  $6^0$  ช ต่อนาที,  $3^0$  ช ต่อนาที และ  $1.5^0$  ช ต่อนาที

### 2.3.2 อิทธิพลของขนาดอนุภาค

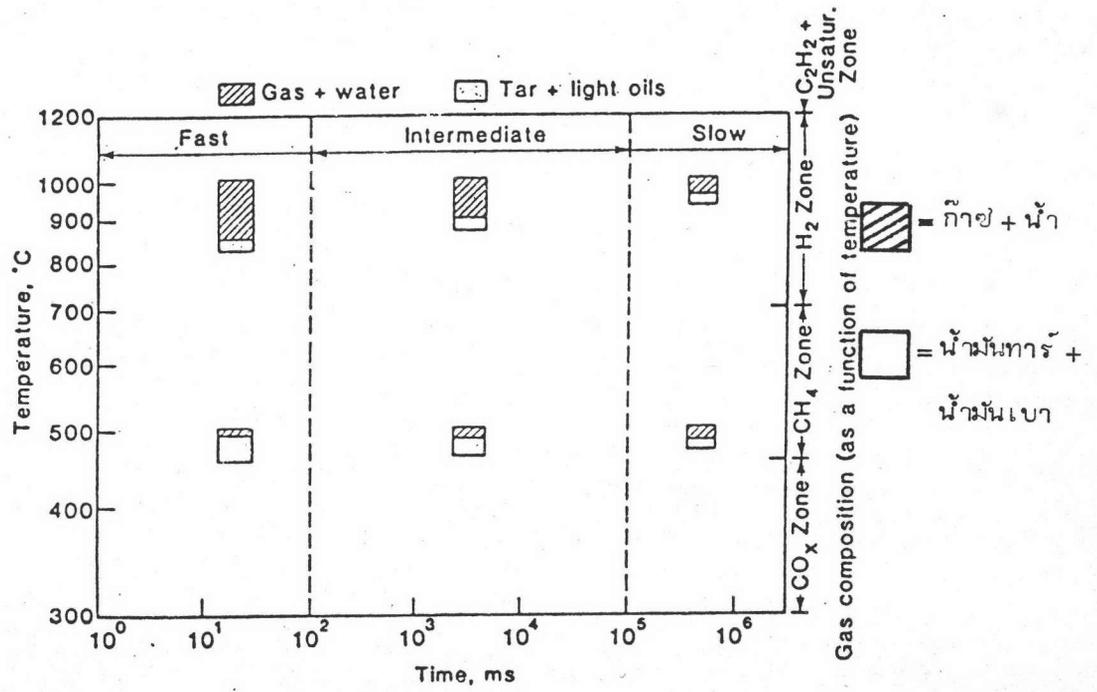
ขนาดของถ่านหินที่ใช้ในคาร์บอนเฮชันมีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ ถ่านหินขนาดใหญ่มีผลทำให้อัตราการเพิ่มความร้อน (heat up) เป็นไปช้ามาก เป็นผลให้สารระเหยออกจากถ่านหินได้น้อยลง ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะว่าถ่านหินขนาดใหญ่ตัวอนุภาคมีรูพรุนมาก (porous) การนำความร้อนไม่ดี สำหรับถ่านหินขนาดเล็กส่งผลให้อัตราการเพิ่มความร้อนเร็วมากเป็นผลให้ได้สารระเหยออกมาเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากว่าตัวอนุภาคมีรูพรุนน้อยเกิดการนำความร้อนได้ดี

### 2.3.3 อิทธิพลของความดัน

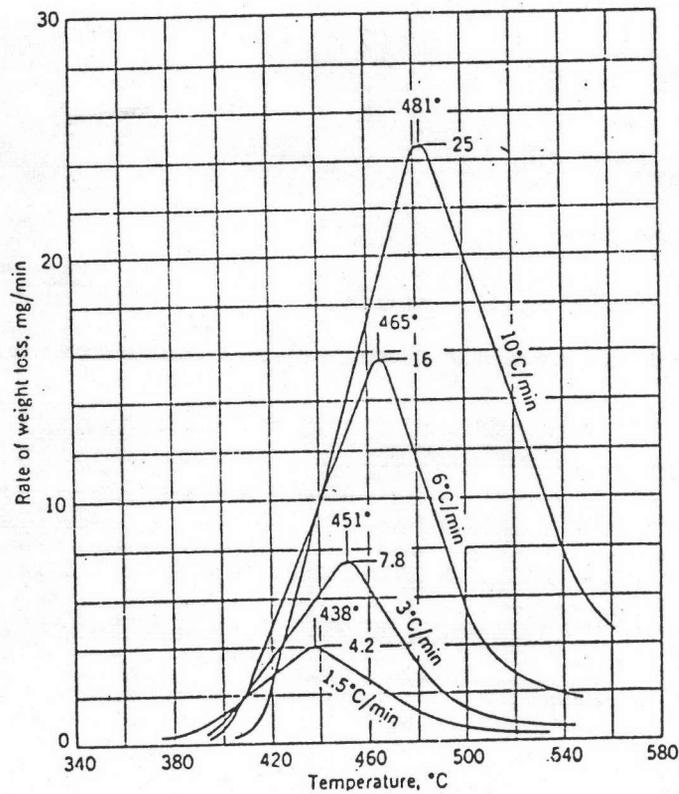
ความดันมีผลต่อปริมาณและสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ตั้งนั้น ในงานคาร์บอนเฮชันสามารถใช้ความดันช่วย การลดความดันจะส่งผลให้ปฏิกิริยาแตกตัวลดลง และการเพิ่มความดันจะส่งผลทำให้ปฏิกิริยาแตกตัว (cracking) ในถ่านหินเกิดได้ดีขึ้น และส่งผลให้ได้ปริมาณก๊าซพวกไฮโดรคาร์บอนเบา (light hydrocarbon) มีปริมาณมาก ดังตารางที่ 2.4 แต่การ

↑  
↑ P U = R T<sub>1</sub>

P & T



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลิตภัณฑ์, เวลา, อุณหภูมิของคาร์บอนเข้ชั้น (11)

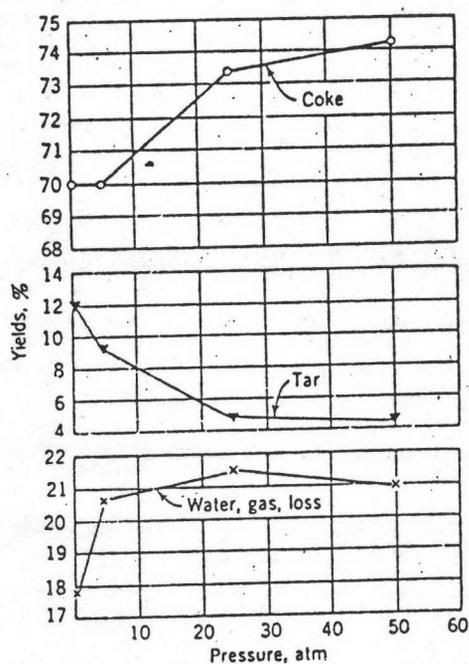


รูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ อัตราการเพิ่มความร้อนกับอัตราการแตกสลายของ ถ่านหินจาก Victoria Tunnel Seam (9)

ตารางที่ 2.4 อิทธิพลของความดันต่อองค์ประกอบของก๊าซที่ได้จากการบอโนเซชัน  
ของถ่านหิน ( 4 )

EFFECT OF PRESSURE ON COMPOSITION OF  
CARBONIZATION GASES FROM A SAAR COAL,  
IN LITERS AT N. T. P. /100 G<sup>65</sup>

Gas	Pressure, Atmospheres			
	1	5	25	100
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	0.63	0.81	0.95	1.55
Unsaturation	0.36	0.33	0.23	0.15
O <sub>2</sub>	0.05	0.02	0.06	0.03
CO	0.81	0.60	0.44	0.39
H <sub>2</sub>	2.22	1.53	1.21	1.27
Saturated Hydrocarbons	5.68	6.74	8.25	11.47
N <sub>2</sub>	0.75	0.57	0.56	0.64

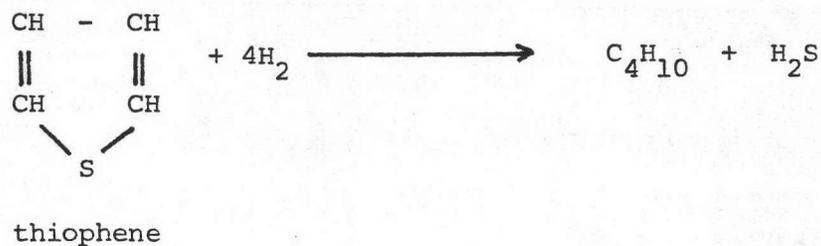
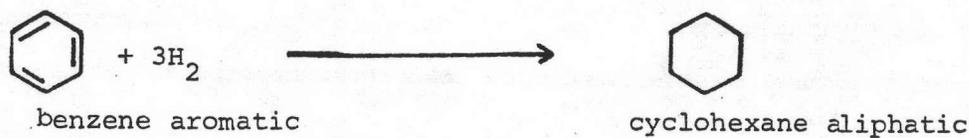
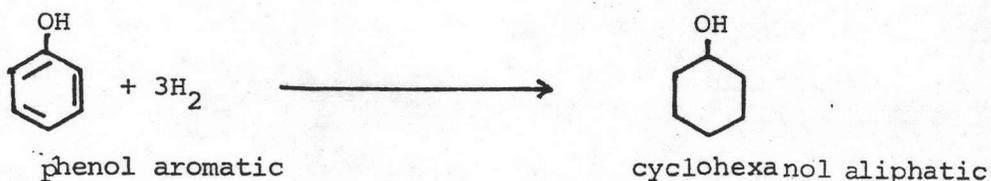
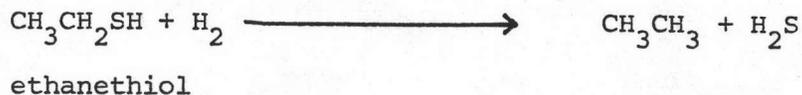


รูปที่ 2.8 อิทธิพลของความดันต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการบอโนเซชันของ  
Ruhr Gasflamkchle ( 4 )

เพิ่มความดันจะส่งผลให้ปริมาณไฮโดรคาร์บอนน้อยลง ดังรูปที่ 2.8

#### 2.3.4 อิทธิพลของปฏิกิริยาไฮโดรโพรซิซิส

ก๊าซไฮโดรเจนเป็นผลิตภัณฑ์หนึ่งที่ได้จากการบอโนเซชันของถ่านหิน ก๊าซไฮโดรเจนสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกับสารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ ได้ เช่น อีเทน, เอทิลีน, โพรเพน เป็นต้น โดยเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) เป็นผลให้ได้ปริมาณก๊าซสารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น ( 12) ดังสมการ



### 2.3.5 อิทธิพลของปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ถ่านหินที่นำมาจากเหมืองถ่านหินเมื่อปล่อยให้สัมผัสกับอากาศนาน ๆ จะเป็นผลให้ออกซิเจนที่ถูกเก็บสะสมภายในถ่านหิน โดยอยู่ตามรูพรุนของถ่านหินนั้นเกิดออกซิเดชัน (mild oxidation) ของถ่านหิน ดังนั้นเมื่อนำถ่านหินไปผ่านคาร์บอนเฮกเซนปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้นมีอิทธิพลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ ของแฉียง ของเหลว และก๊าซที่ได้ การทดลองของ Donnelly ( 4 ) แสดงไว้ว่าเมื่อนำถ่านหินให้ถูกหรือสัมผัสกับออกซิเจน 47 % (โดย น.น. ของออกซิเจน) จะส่งผลถึงการเปลี่ยนแปลงปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากคาร์บอนเฮกเซนที่อุณหภูมิ 600<sup>0</sup>ซี เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านหินที่ไม่ได้สัมผัสกับออกซิเจน โดยนำถ่านหินเริ่มต้น 100 กรัมมาคาร์บอนเฮกเซน ดังตารางที่ 2.5 และตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.5 อิทธิพลของปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ ของแฉียง ของเหลว และก๊าซที่ได้จากคาร์บอนเฮกเซน ( 3 )

	ผลิตภัณฑ์หลังคาร์บอนเฮกเซน ของถ่านหินที่เพิ่งขุดจากหลุม	ผลิตภัณฑ์หลังคาร์บอนเฮกเซน ของถ่านหินที่ปล่อยให้สัมผัส กับออกซิเจน 47%
ปริมาณผลิตภัณฑ์ (%) โดยน้ำหนัก		
น้ำหนักราร์	17.0	3.2
ก๊าซ	2.7	17.5
โค้ก	77.2	79.5

ตารางที่ 2.6 อิทธิพลของออกซิเจนที่มีต่อ ผลิตรถยนต์ของคาร์บอนเฮกซ์ (9 ตัวอย่าง) (4)

Material	ถ่านหินชนิดต่าง ๆ ที่เพิ่งขุดจากหลุม			ค่าความแตกต่างที่เกิดเนื่อง จากเกิดออกซิเดชันของถ่าน หินชนิดต่าง ๆ		
	High- Vola- tile to tile percent	Low- Vola- tile to tile percent	Ave.	High- Vola- tile to tile percent	Low- Vola- tile to tile percent	Ave.
Coke	65.1	84.7	75.8	+ 3.5	- 0.22	+ 1.15
Tar t	9.7	2.0	5.5	-39.0	-15	-33.4
Gas	17.9	10.9	13.5	+ 9.1	- 0.5	+ 4.1
Thermal yield in gas, calo- ries per gram of pure coal	1,860	1,480	1,672	Irregular		- 2.6
Ammonia	Constant		0.289	Irregular		+ 9.0
Liquor	4.9	1.3	3.0	Irregular		+27.1
Light oil	1.2	0.5	0.8	Irregular		+ 5.3

หมายเหตุ

1. ตัวอย่างของถ่านหินที่ถูกออกซิไดซ์นั้นจะส่งผลทำให้ค่ามาตรฐานความแข็งของโค๊กลดลงไป 15 %
2. + ปริมาณของผลิตรถยนต์ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับผลิตรถยนต์ที่ได้จากการคาร์บอนเฮกซ์ของถ่านหินที่ไม่สัมผัสกับอากาศ
3. - ปริมาณของผลิตรถยนต์ที่ลดลงเมื่อเทียบกับ ผลิตรถยนต์ที่ได้จากการคาร์บอนเฮกซ์ของถ่านหินที่ไม่สัมผัสกับอากาศ

ตารางที่ 2.5 แสดงอิทธิพลของออกซิเจนที่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากคาร์บอนเฮกซ์ (ก.ก.ต่อ 100 ก.ก. ของถ่านหินที่ไม่รวมความชื้นและเถ้า) จากตารางที่ 2.5 สุ่มคอสมันแรก แสดงปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากคาร์บอนเฮกซ์ของถ่านหินที่ไม่ได้สัมผัสกับอากาศ สำหรับถ่านหิน ล่าระเหยสูงและถ่านหินล่าระเหยต่ำ และสามคอสมันหลัง แสดงปริมาณผลิตภัณฑ์จากคาร์บอนเฮกซ์ของถ่านหินที่สัมผัสกับอากาศ เมื่อเปรียบเทียบปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากถ่านหินทั้งสองแบบนี้จะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์โค้ก และก๊าซของคาร์บอนเฮกซ์ถ่านหินที่สัมผัสกับอากาศมีปริมาณเพิ่มขึ้นเฉลี่ยคิดเป็น 1.15% และ 4.1% เมื่อเทียบกับคาร์บอนเฮกซ์ถ่านหินที่ไม่สัมผัสกับอากาศ

### 2.3.6 อิทธิพลของอุณหภูมิ

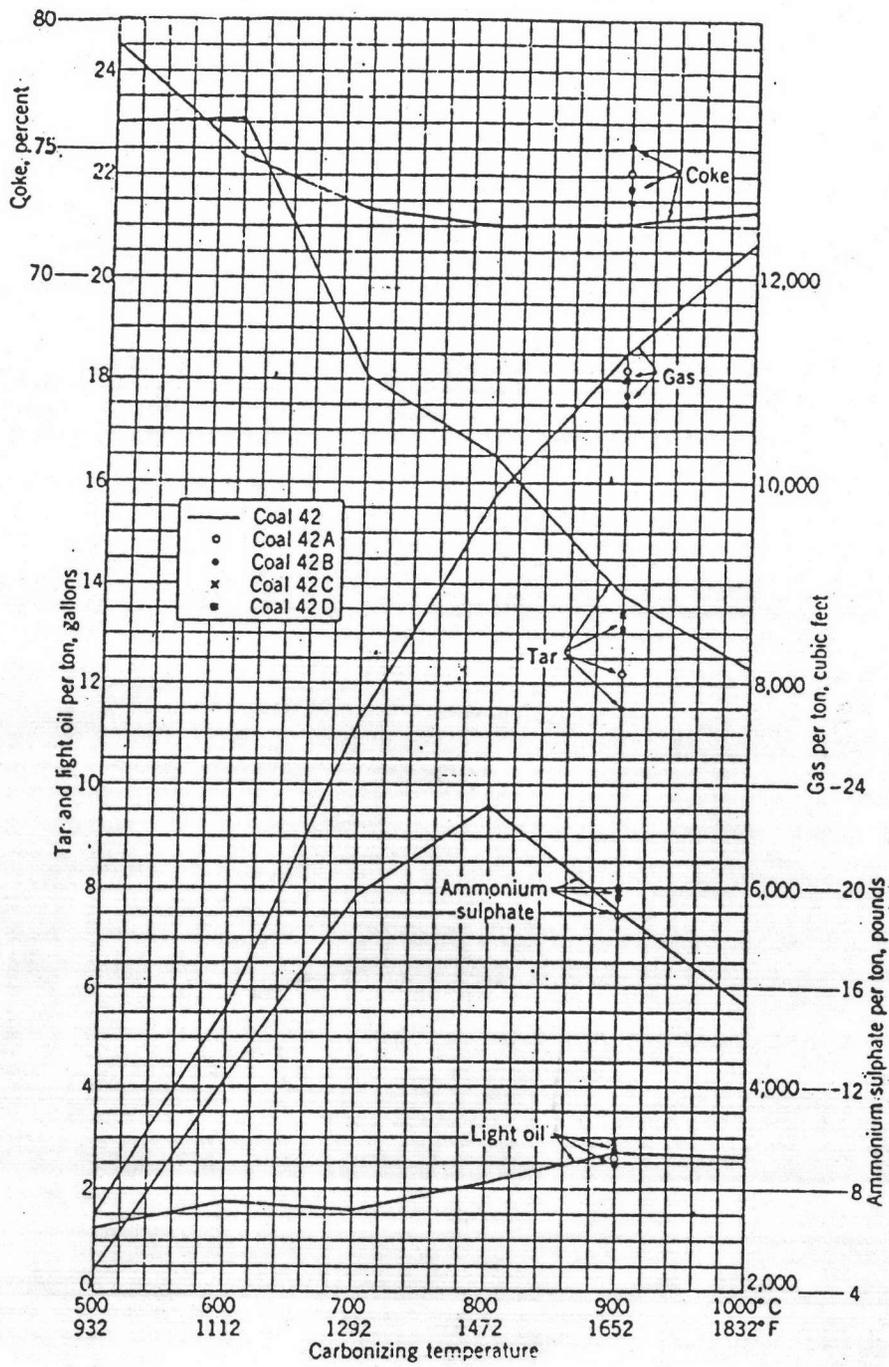
การเพิ่มอุณหภูมิของการทำคาร์บอนเฮกซ์ให้สูงขึ้นนั้นเปรียบเสมือนการเพิ่มพลังงานในการแตกสลายของถ่านหิน เป็นผลให้ปริมาณของก๊าซที่ได้จะมากขึ้น ปริมาณน้ำมันที่ได้นั้นจะน้อยลงไปเป็นแบบผกผันกับอุณหภูมิ ส่วนปริมาณโค้กที่ได้จะลดลงจนมีค่าคงที่ จากรูปที่ 2.9 แสดงผลของอุณหภูมิต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ของคาร์บอนเฮกซ์ คือ คาร์บอนเฮกซ์ของถ่านหินที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, 800 และ 900 และ 1000<sup>0</sup> พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิผลที่ได้คือ ปริมาณน้ำมันที่ลดลงก๊าซจะมีปริมาณเพิ่มขึ้น และปริมาณโค้กจะมีค่าลดลงจนคงที่

นอกจากนี้อุณหภูมียังมีผลต่อองค์ประกอบของก๊าซจากคาร์บอนเฮกซ์ โดยในช่วง 400 - 600<sup>0</sup> นั้นองค์ประกอบของอินทรีย์เคมีของถ่านหินมีการแตกสลายมาก คือทำให้มีก๊าซไฮโดรคาร์บอนเกิดมากที่สุด รวมทั้งยังเกิดก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์, คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจนซัลไฟด์ การทดลองของ Fitzgerald และ Vankrevelen (9) ได้นำถ่านหิน 3 ชนิดคือ vitrinite, exinite และ micrinite ที่มีปริมาณคาร์บอนอยู่ 80 - 90 % (dry-ash-free-basis) มาทำคาร์บอนเฮกซ์ในช่วงอุณหภูมิ 100 - 700<sup>0</sup> โดยมีอัตราการเพิ่มความร้อน 1.8<sup>0</sup> ต่อ นาที รูปที่ 2.10, 2.11 แสดงว่ามีเทนมีปริมาณมากในช่วงอุณหภูมิ 400 - 500<sup>0</sup> และค่อย ๆ ลดลง คาร์บอนมอนอกไซด์ ก็จะค่อย ๆ มีปริมาณมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และปริมาณก๊าซทั้งหมดก็จะมีปริมาณเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ จากรูปที่ 2.11 จะเห็นได้ว่าถ่านหินชนิด exinite จะมีอัตราการสูญเสียน้ำหนักเร็วกว่า (rate of weight loss) เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านหินชนิด vitrinite (แสดงโดยเส้นประ)

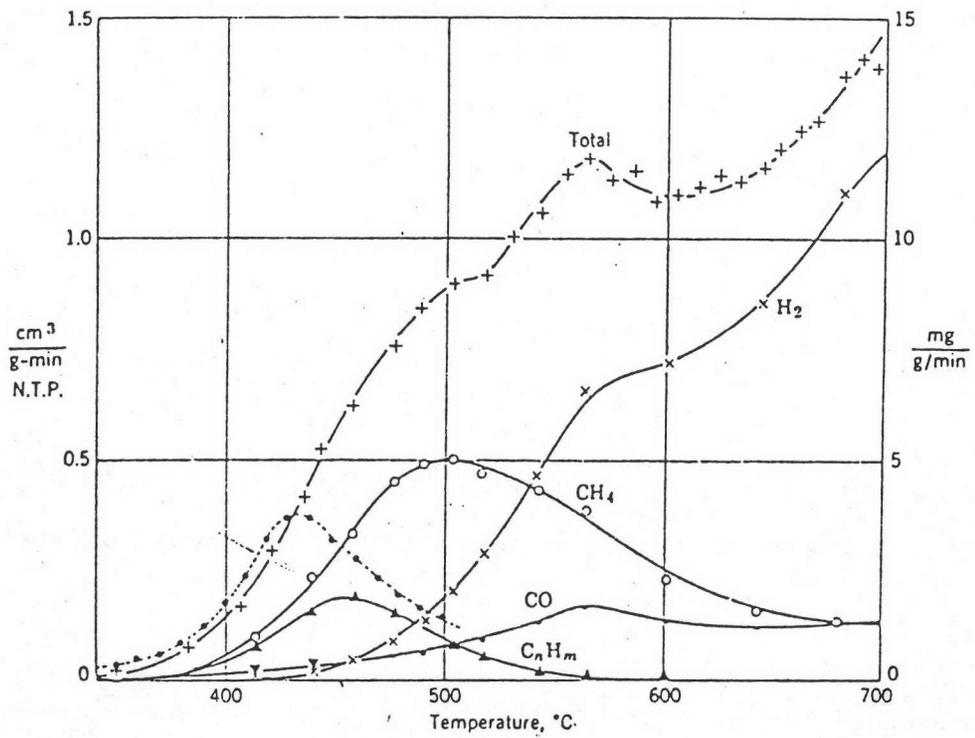
การทดลองของ Goodman, Gomy และ Parry ( 13 ) เป็นการศึกษาคาร์บอน-ไนเซชันในช่วงอุณหภูมิ 300 - 1000<sup>0</sup>ซ โดยนำถ่านหินชนิด Subbituminous B จากแหล่ง Wyoming พบว่าก๊าซที่ได้จากคาร์บอนไนเซชันมีปริมาณของมีเทนและไฮโดรคาร์บอนมากในช่วงอุณหภูมิ 500 - 600<sup>0</sup>ซ และ คาร์บอนมอนอกไซด์, คาร์บอนไดออกไซด์ มีปริมาณมากในช่วงอุณหภูมิ 300 - 500<sup>0</sup>ซ และจะมีปริมาณน้อย ๆ ลดลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.12

การทดลองของ Ralph J. Tyler เป็นการศึกษาคาร์บอนไนเซชันที่ 600<sup>0</sup>ซ ของถ่านหินจากแหล่งต่าง ๆ ตารางที่ 2.7 แสดงว่าคาร์บอนไนเซชันของถ่านหินแหล่งต่างกันให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ก๊าซ น้ำหนัก และก๊าซแตกต่างกัน เช่น ถ่านหินแหล่ง Liddell B, Millmerran และ Pittsburgh ให้ปริมาณน้ำหนักมากเป็น 30%, 32% และ 31% ตามลำดับ (% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบถ่านหินไม่รวมความชื้นและเถ้า) และก๊าซที่ได้จากคาร์บอนไนเซชันจากถ่านหินแหล่งต่างกัน ก็มีองค์ประกอบ C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> และ C<sub>3</sub> แตกต่างกัน เช่น คาร์บอนไนเซชันของถ่านหินแหล่ง Millmerran และ Pittsburgh มีปริมาณ C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ประมาณ 5.60% โดยประกอบด้วย CH<sub>4</sub> สูงสุดคือ 3.0 % และ 2.2 % ตามลำดับ ( 14 )

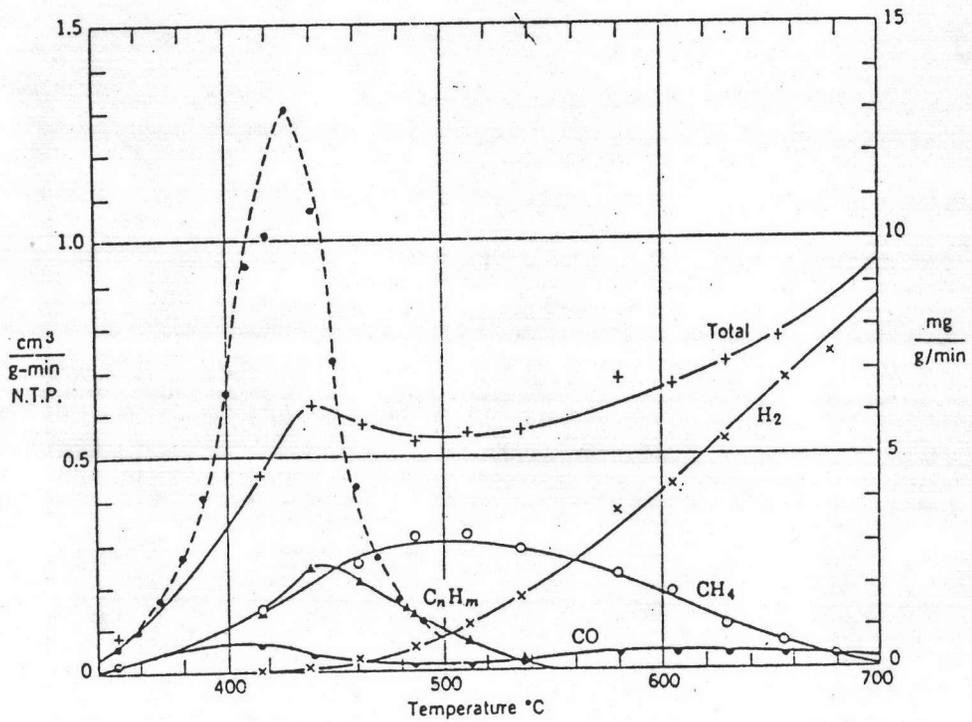




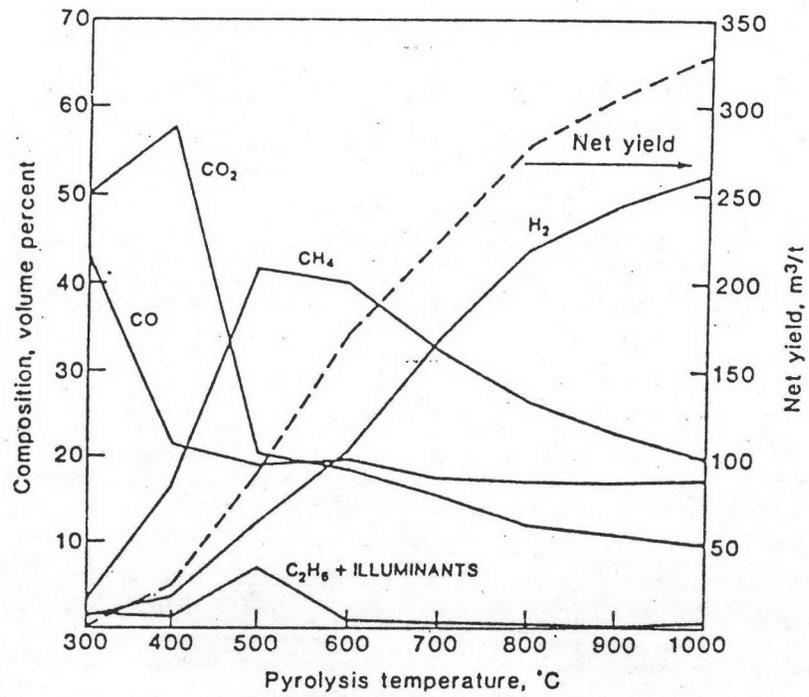
รูปที่ 2.9 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ ของถ่านหิน (9)



รูปที่ 2.10 องค์ประกอบของก๊าซที่ได้จากคาร์บอนไดออกไซด์บนถ่านหินชนิด Vitrinite (9)



รูปที่ 2.11 องค์ประกอบของก๊าซที่ได้จากคาร์บอนไดออกไซด์บนถ่านหินชนิด exinite (9)



รูปที่ 2.12 องค์ประกอบเคมีต่าง ๆ ของก๊าซที่ได้จากคาร์บอนเฮกเซน  
ถ่านหินชนิด subbituminous จากแหล่ง  
Wyoming. (13)

ตารางที่ 2.7 เปรียบเทียบองค์ประกอบของก๊าซที่ได้จากถ่านหินแหล่งต่าง ๆ กัน (14)

Coal	Bays-water	Black-water	Blair Athol	Galilee	Great Northern	Liddell A	Liddell B	Millmerran	Pittsburgh No. 8	South African
<i>Yield at 600° C</i>										
<i>% w/w daf coal</i>										
Tar	14.8	12.4	15.6	24.0	26.6	25.4	30.0	32.0	31.0	22.8
Total volatile matter	38	30	36	45	50	61	52	54	60	41
Total C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	3.4	3.4	2.5	3.4	3.5	4.3	4.2	5.6	5.6	3.2
CH <sub>4</sub>	1.9	1.9	1.3	2.1	1.8	2.0	2.3	2.2	3.0	1.6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.4	0.3	0.3	0.5	0.4	0.6	0.5	1.2	0.6	0.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.5	0.5	0.4	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8	1.0	0.5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.3	0.3	0.3	<0.1	0.4	0.5	0.4	0.8	0.4	0.2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.2
Char retained in bed (%)	52	75	60	75	87	80	92	80	92	90
Increase in tar yield over Gray-King assay (%)	42	27	86	88	90	45		38		

### 2.3.7 อิทธิพลของ Additives หรือ Catalyst

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในคาร์บอนเซชันของถ่านหินมีหลายชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ก๊าซ น้ำมันทาร์ และของแข็งที่ได้จากคาร์บอนเซชันมีปริมาณแตกต่างกัน ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ได้แก่ zinc chloride, aluminum chloride, sodium hydroxide, phosphoric acid, active clay, ferric oxide, active carbon,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  และ lithium aluminum

R. cypres และ C. Soudan-Moinet (15) ได้ทดลองทำคาร์บอนเซชันในช่วงอุณหภูมิ 200 - 1000<sup>0</sup>ซ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ผลในถ่านหิน โดยแบ่งตัวอย่างถ่านหินที่ทำคาร์บอนเซชันออกเป็น 3 ชนิดคือ (1) ถ่านหินล้วน (2) ถ่านหินและ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ในอัตราส่วน 70:30 โดยน้ำหนัก (3) ถ่านหินและ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ในอัตราส่วน 70:30 โดยน้ำหนักจากตารางที่ 2.8 แสดงถึงตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ส่งผลถึงผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ จากตารางเป็นคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 500<sup>0</sup>ซ และ 1000<sup>0</sup>ซ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ผลมอยู่ สังเกตได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ของโค้ก น้ำมันทาร์มีปริมาณลดน้อยลง ส่วนปริมาณก๊าซที่ได้จะมีปริมาณมากขึ้น เมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากคาร์บอนเซชันถ่านหินล้วน ดังเช่นคาร์บอนเซชันที่อุณหภูมิ 1000<sup>0</sup>ซ น้ำหนักรวมของปริมาณก๊าซที่ได้จาก (1) ถ่านหินและ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  กับ (2) ถ่านหินและ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  เป็น 22.81 กรัม และ 24.57 กรัม ตามลำดับ ซึ่งมีปริมาณมากกว่าปริมาณก๊าซที่ได้จากคาร์บอนเซชันถ่านหินล้วนคือได้ 9.04 กรัม และตารางที่ 2.9 แสดงถึงอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ต่อองค์ประกอบของก๊าซต่าง ๆ จากตารางสังเกตได้ว่าปริมาณก๊าซ คาร์บอนมอนอกไซด์, คาร์บอนไดออกไซด์ ที่ได้จากการเติม  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  มีปริมาณมากกว่า ปริมาณก๊าซที่ได้จากคาร์บอนเซชันถ่านหินล้วน ที่เป็นเช่นนี้ก็อาจเป็นเพราะว่าออกซิเจนใน  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  จะเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนในถ่านหินส่วนก๊าซมีเทน และไฮโดรคาร์บอนจากถ่านหินที่ไม่ได้เติม  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  จะมีปริมาณก๊าซมากกว่าถ่านหินที่เติม  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Billington (9) ได้ทดลองผ่านก๊าซชนิดต่าง ๆ เช่น  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_4$  ในถ่านหินด้วยอัตรา 6.1 ลิตรต่อชั่วโมง โดยผ่านเบดที่มีถ่านหินอยู่ 80 กรัม ปรากฏว่าจากการใช้ก๊าซผ่านไปในถ่านหินของแหล่ง Nethumberland ส่งผลให้การวิเคราะห์แบบ ultimate

เปลี่ยนแปลงดังตารางข้างล่าง

	Untreated %	Treat with NO. at 320°C
C	82.0	79.2
H	5.0	3.8
N	1.8	4.3
O (difference)	11.2	12.7
Volatile matter	36.0	27.7

Ravich, M.B., Lanin, V.A., Korshuneu, V.I. Zhur. Priklad ( 9 )  
ได้ศึกษาอิทธิพลของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$  ในการทำคาร์บอนเฮซินปรากฏผลว่า จะ  
ได้ปริมาณน้ำมันทาน้อย ก๊าซไฮโดรคาร์บอนที่มีค่าความร้อนต่ำมีปริมาณมาก ไฮโดรคาร์บอนที่มีค่า  
ความร้อนสูงมีปริมาณน้อย แต่จะได้สารประกอบไม้อิ่มตัวมีมาก และก๊าซนั้นมีปริมาณไฮโดรเจน  
มาก ส่วนมีเทนจะน้อย

Storch ( 9 ) ทำการศึกษาผลของการเติม lithium aluminum เป็นตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาของคาร์บอน เพื่อให้เกิดการไฮโดรลิเนชันที่ลภาวะ 400<sup>0</sup>ซ และ 500 ปอนด์ต่อ  
ตารางนิ้ว เป็นผลให้ถ่านโค้กมีคุณสมบัติดีขึ้น ปริมาณของน้ำมันทานเพิ่มขึ้นเป็น 2-3 เท่าของ  
การทำคาร์บอนเฮซินธรรมดา และปริมาณของ Phenol ก็เพิ่มขึ้นด้วย

ตารางที่ 2.8 อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลิตภัณฑ์ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ (15)

Pyrolysis in conventional apparatus. By-products yields (g/100 g of coal)

Components	Pyrolysis up to 550° C			Pyrolysis up to 1000° C		
	Coal	Coal + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Coal + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Coal	Coal + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Coal + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>Solid Phase</i>						
Coke or ferrocoke	80.9	125.4	128.0	77.9	104.6	104.4
Coke (after deduction of iron weight)				77.9	73.6	74.4
<i>Liquid Phase</i>						
Total weight	10.7	10.8	10.8	12.9	15.2	16.3
Aqueous phase (liquor)	1.8	2.5	4.0	3.3	6.5	8.5
Organic phase	8.9	8.3	6.8	9.6	8.8	7.8
Total weight of water	2.2	2.7	4.6	3.4	7.3	8.9
Dry tar	7.8	7.6	6.1	8.9	7.7	7.2
<i>Gaseous Phase</i>						
H <sub>2</sub>	0.31	0.25	0.15	1.91	1.44	1.48
CH <sub>4</sub>	3.42	3.40	2.33	4.65	5.02	4.83
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.69	0.70	0.55	0.67	0.52	0.53
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.08	0.10	0.11	0.09	0.08	0.10
CO	0.39	0.31	0.21	1.54	10.79	11.58
CO <sub>2</sub>	0.36	0.50	0.59	0.42	4.76	5.90
H <sub>2</sub> S	0.21	0.04	0.06	0.36	0.20	0.15
Total weight of detected gases	5.46	5.30	4.00	9.64	22.81	24.57

ตารางที่ 2.9 อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา  $Fe_2O_3$  ,  $Fe_3O_4$  ที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซ (15)

1. COAL (100 g)										
Temperature ranges (°C)	Weight loss (g/100 g)	Gases (g/100 g of coal)								Total
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Alkanes C <sub>3</sub> and C <sub>4</sub>	Alkenes C <sub>3</sub> and C <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
20- 400	1.44	-	traces	-	-	-	-	-	0.05	0.05
400- 500	9.34	0.02	0.66	0.32	0.04	0.22	0.12	0.04	0.10	1.52
500- 600	5.46	0.13	1.85	0.34	0.06	0.14	0.08	0.17	0.14	2.94
600- 700	2.75	0.29	1.16	0.08	0.09	0.02	0.11	0.43	0.12	2.30
700- 800	1.97	0.49	0.63	0.02	0.04	traces	0.03	0.50	0.05	1.77
800- 900	0.86	0.35	0.14	traces	traces	traces	traces	0.25	0.03	0.76
900-1000	0.54	0.23	0.05	-	-	-	-	0.20	0.01	0.49
20-1000	22.36	1.51	4.49	0.76	0.23	0.38	0.34	1.59	0.50	9.80

2. COAL + 30% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (142.9 g)										
Temperature ranges (°C)	Weight loss (g/100 g)	Gases (g/100 g of coal)								Total
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Alkanes C <sub>3</sub> and C <sub>4</sub>	Alkenes C <sub>3</sub> and C <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
20- 400	1.53	-	traces	-	-	-	-	-	0.05	0.05
400- 500	9.00	0.04	0.65	0.30	0.05	0.18	0.13	0.04	0.10	1.49
500- 600	4.86	0.15	1.82	0.34	0.07	0.10	0.09	0.17	0.15	2.59
600- 700	3.41	0.27	1.23	0.09	0.08	0.02	0.10	0.48	0.32	2.59
700- 800	5.10	0.33	0.60	0.01	0.01	traces	0.02	0.88	0.59	2.44
800- 900	6.46	0.25	0.19	traces	traces	traces	traces	1.97	1.06	3.47
900-1000	6.19	0.18	0.04	-	-	-	-	5.10	1.70	7.02
20-1000	36.55	1.22	4.53	0.74	0.21	0.30	0.34	8.64	3.97	19.95

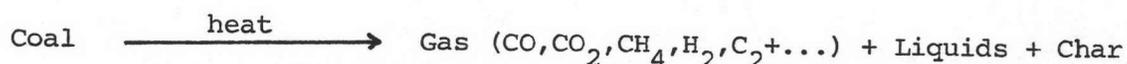
  

3. COAL + 30% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (142.9 g)										
Temperature ranges (°C)	Weight loss (g/100 g)	Gases (g/100 g of coal)								Total
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Alkanes C <sub>3</sub> and C <sub>4</sub>	Alkenes C <sub>3</sub> and C <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
20- 400	1.40	-	traces	-	-	-	-	-	0.03	0.03
400- 500	8.77	0.01	0.38	0.20	0.05	0.13	0.10	0.04	0.12	1.03
500- 600	5.32	0.12	1.77	0.32	0.07	0.11	0.09	0.17	0.30	2.95
600- 700	3.75	0.22	1.27	0.07	0.05	0.02	0.07	0.44	0.48	2.62
700- 800	5.26	0.27	0.62	0.01	0.02	traces	0.01	0.94	0.81	2.63
800- 900	8.64	0.23	0.22	traces	traces	traces	traces	3.33	2.09	5.87
900-1000	7.74	0.17	0.05	-	-	-	-	3.42	1.17	4.81
20-1000	37.88	1.02	4.31	0.60	0.19	0.26	0.27	8.34	5.00	19.99

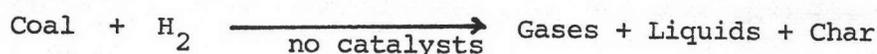
## 2.4 ผลงานทดลองและงานวิจัยต่าง ๆ ในต่างประเทศ

กระบวนการแปรรูปถ่านหินให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันที่พบโดยทั่วไปพอจำแนกออกเป็น 4 ประเภท (ดังแสดงในรูปที่ 2.13)

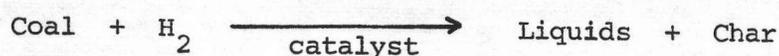
1. Pyrolysis หรือคาร์บอนเฮชัน เป็นการใช้ความร้อนเพื่อเกิดการกลั่นละลายของถ่านหินดังสมการต่อไปนี้



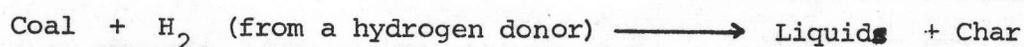
2. Solvent extraction เป็นการใช้น้ำละลายในการสกัดโดยไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินดังสมการต่อไปนี้



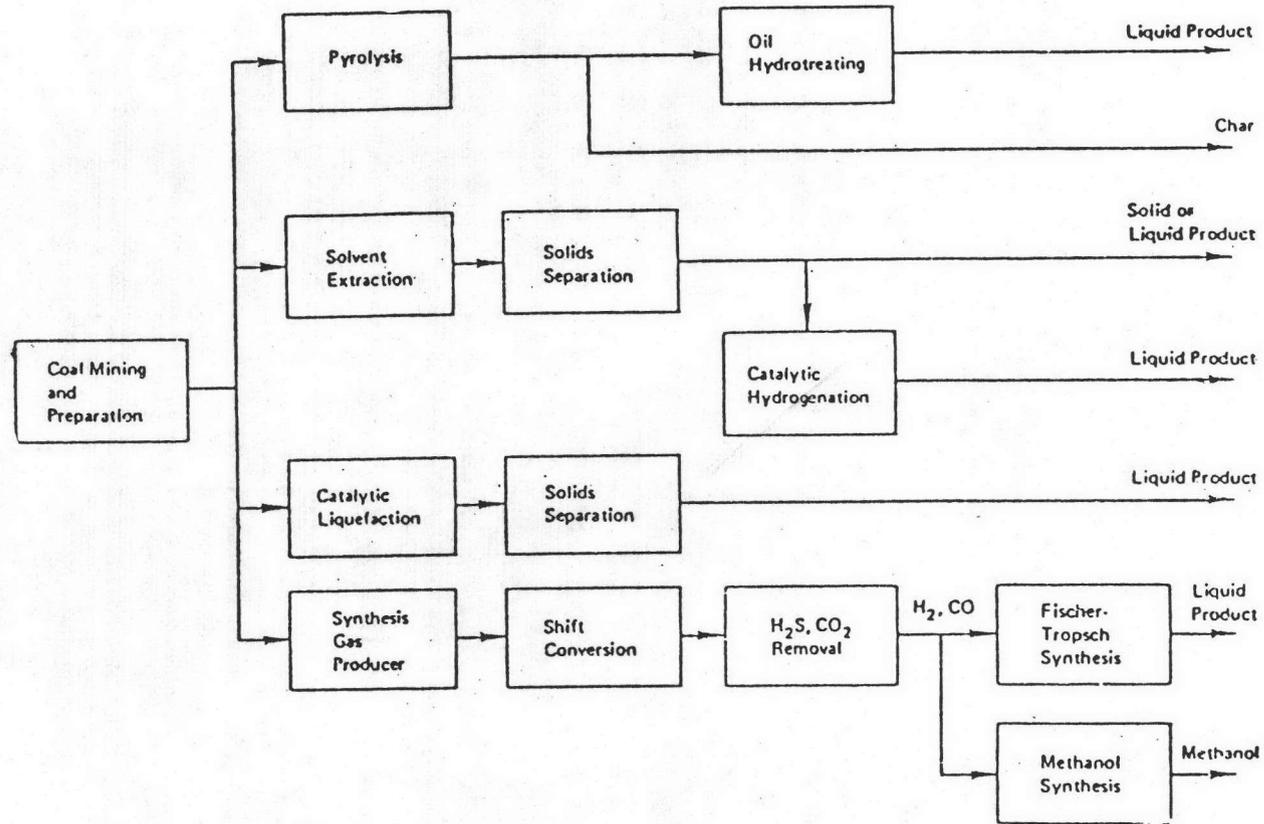
3. Catalytic liquefaction เป็นการใช้น้ำละลายเติมตัวเร่งปฏิกิริยาและเติมไฮโดรเจนเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินดังสมการต่อไปนี้



4. Indirect liquefaction เป็นการผ่านถ่านหินให้เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนและไอน้ำก่อน เพื่อให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงเป็นดังสมการต่อไปนี้



แต่ละกระบวนการนี้มีทั้งข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน ในที่นี้จะขอยกตัวอย่างกระบวนการแตกสลายของถ่านหินด้วยความร้อนหรือคาร์บอนเฮชันที่ทำกันในต่างประเทศ



รูปที่ 2.13 กระบวนการแปรรูปถ่านหินแบบต่าง ๆ (National Academy of Sciences, Washington, D.C., December 1977) (16)

#### 2.4.1 กระบวนการ Tescoal (17 )

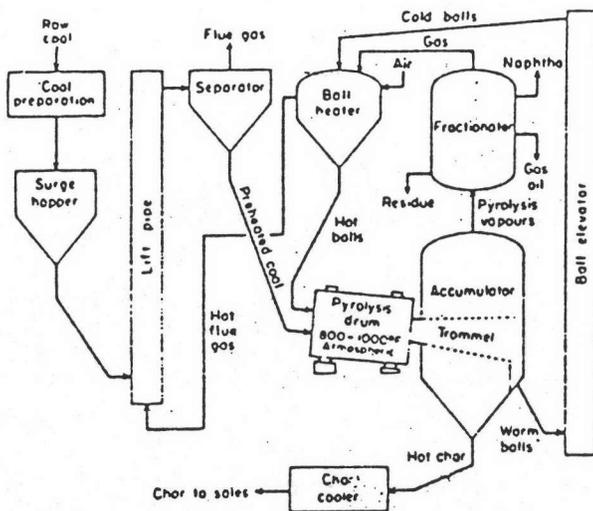
กระบวนการนี้เป็นการกลั่นสลายของถ่านหินโดยการนำเทคนิคการกลั่นสลายหินน้ำมันมาปรับปรุงกระบวนการนี้ให้ผลิตภัณฑ์พวกก๊าซ ชาร์ และน้ำมันทาร์ โดยนำถ่านหินมาบดและทำให้แห้ง จากนั้นนำถ่านหินผสมกับลูกกลมที่ทำด้วยเซรามิกส์ช่วยในการนำความร้อนใน pyrolysis drum การกลั่นสลายถ่านหินเกิดที่อุณหภูมิ 800 - 1000<sup>0</sup> ฟ และความดันบรรยากาศ จากการทดลองพบว่าก๊าซที่ได้เป็น uncondensed gas มีค่าความร้อนประมาณ 500 - 1000 บีทียูต่อปอนด์ น้ำมันทาร์ที่ได้นำไปใช้ในอุตสาหกรรมเชื้อเพลิง กระบวนการ Tescoal นี้กำลังพัฒนาให้มีกำลังผลิต 25 ตันต่อวัน ที่รัฐโคโรราโดโดยบริษัท Rocky Flat Research Center

#### 2.4.2 กระบวนการไฮโดรคาร์บอนเฮชัน Oak Ridge (16 )

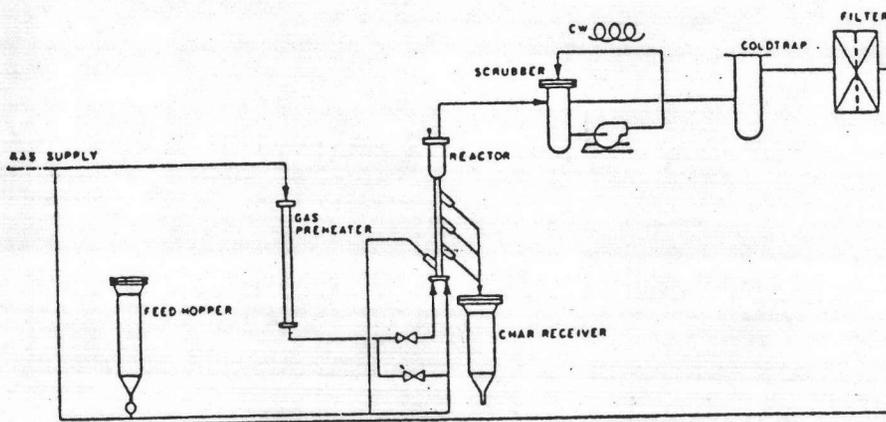
Oak Ridge National Laboratory (ORNC) ได้ทำการค้นคว้าการแปรรูปถ่านหินให้ได้ผลิตภัณฑ์ซึ่งสามารถนำมาใช้ประโยชน์ทางด้านพลังงานมากที่สุด ได้พยายามนำเทคนิคฟลูอิดเฮชันและไฮโดรเจนช่วยในฟลูอิดเฮชัน โดยใช้อุณหภูมิและความดันสูง จะได้ผลิตภัณฑ์พวกชาร์ น้ำมันเชื้อเพลิง และก๊าซเชื้อเพลิง ชาร์ที่ได้เหมาะสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมคือการผลิตไอน้ำ ส่วนน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้ประกอบด้วยเนฟทา (naphtha) น้ำมันเบาและน้ำมันหนัก

จากการทดลองกับถ่านหินแหล่ง Wyodak ใช้สภาวะคาร์บอนเฮชันที่ 1025<sup>0</sup> ฟ ความดัน 300 บรรยากาศของไฮโดรเจน พบว่า น้ำมันทาร์ประมาณร้อยละ 90 จะออกมาที่อุณหภูมิ 900<sup>0</sup> ฟ องค์ประกอบของก๊าซที่ได้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของคาร์บอนเฮชันจาก 790<sup>0</sup> ฟ เป็น 1040<sup>0</sup> ฟ มีปริมาณมีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้น เช่น มีเทนเพิ่มขึ้นจาก 33% เป็น 50 % คาร์บอนมอนอกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 12 % เป็น 23 % ส่วนคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จะมีปริมาณลดลงจาก 37% เป็น 3% และก๊าซพวก C<sub>2</sub> , C<sub>3</sub> จะมีค่าคงที่ประมาณ 14 %

TOSCOAL: Process Flowsheet



รูปที่ 2.14 กระบวนการ Toscoal



รูปที่ 2.15 กระบวนการ Hydrocarbonization

### 2.4.3 กระบวนการไฮโดรไพโรไลซิสด้วยความรวดเร็ว (Flash Hydro-pyrolysis) ( 18 )

ห้องปฏิบัติการ Brookhaven ได้ปรับปรุงคาร์บอนเขชันโดยใช้วิธีของ Flash hydro-pyrolysis ซึ่งเป็นกระบวนการแปรรูปลิแกไนท์ให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์พวกน้ำมัน และก๊าซไฮโดรคาร์บอน โดยการเพิ่มอัตราความร้อนให้สูงขึ้นรวดเร็ว มีการเพิ่มไฮโดรเจนลงไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ  $1300^{\circ}\text{C}$  ความดัน 1500 บรรยากาศ จากนั้นทำให้เกิดการกลั่นตัวด้วยความรวดเร็ว ผลการทดลองพบว่า ได้ก๊าซไฮโดรคาร์บอน 35% (มีเทนและอีเทน) ของเหลว 25% (15% เบนซีน, 10% น้ำมัน) และขาร์ 40% โดยใช้ถ่านหินลิแกไนท์จากแหล่ง North Dakota กระบวนการนี้เหมาะสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์พวกอะโรมาติก โอลีฟิน และแก๊ซลีนจากถ่านหิน ขาร์ที่ได้จะส่งไปยังกระบวนการแก๊สไฟเคชัน (BCR gasifier) ก๊าซไฮโดรคาร์บอนที่ได้จะถูกส่งต่อไปในหอ (quench tower) เพื่อให้เกิดการกลั่นตัวแยกเอาส่วนของน้ำมันเบาออกมาเช่น เบนซีน, โทลูอิน, ไซลีน และก๊าซไฮโดรคาร์บอนที่เหลือจะไปยัง MEA copper wash ซึ่งโมโนเอทานอลเอมีนนี้จะดูดซับก๊าซที่มีซัลเฟอร์ เป็นองค์ประกอบ คาร์บอนมอนอกไซด์, คาร์บอนไดออกไซด์ออกไปให้เหลือก๊าซ มีเทน และอีเทน ตารางที่ 2.10 แสดงคุณสมบัติและพลังงานของกระบวนการ Flash Hydro-pyrolysis



ตารางที่ 2.10 คุณสมบัติและพลังงานของกระบวนการ Flash hydrolysis ซึ่งได้

ผลิตภัณฑ์ก๊าซ น้ำมัน และผลิตภัณฑ์เคมีต่าง ๆ ( 18 )

	Tons/Day	MM Btu/Day
<b>Feed</b>		
Lignite to Flash Hydrolyzer	25,000	568,400
Lignite to BCR gasifier	1,990	45,244
H <sub>2</sub> O for plant (net)	11,244	
O <sub>2</sub> for H <sub>2</sub> generation	6,536	
<b>Total</b>	<b>44,770</b>	<b>613,644</b>
<b>Products</b>		
Benzene	3,375	121,587
Light oil	2,600	103,740
Hydrogen	1,562	
Ethylene	2,080	85,246
C <sub>3</sub>	64	2,588
C <sub>4</sub>	52	2,145
Aromatics	39	1,436
Pipeline gas	4,828	216,089*
CO	1,292	
CO <sub>2</sub>	20,015	
NH <sub>3</sub>	332	
Sulfur	344	
Ash	4,158	
Water	3,953	
Cresol, xylenols	76	
<b>Total</b>	<b>44,770</b>	<b>532,801</b>

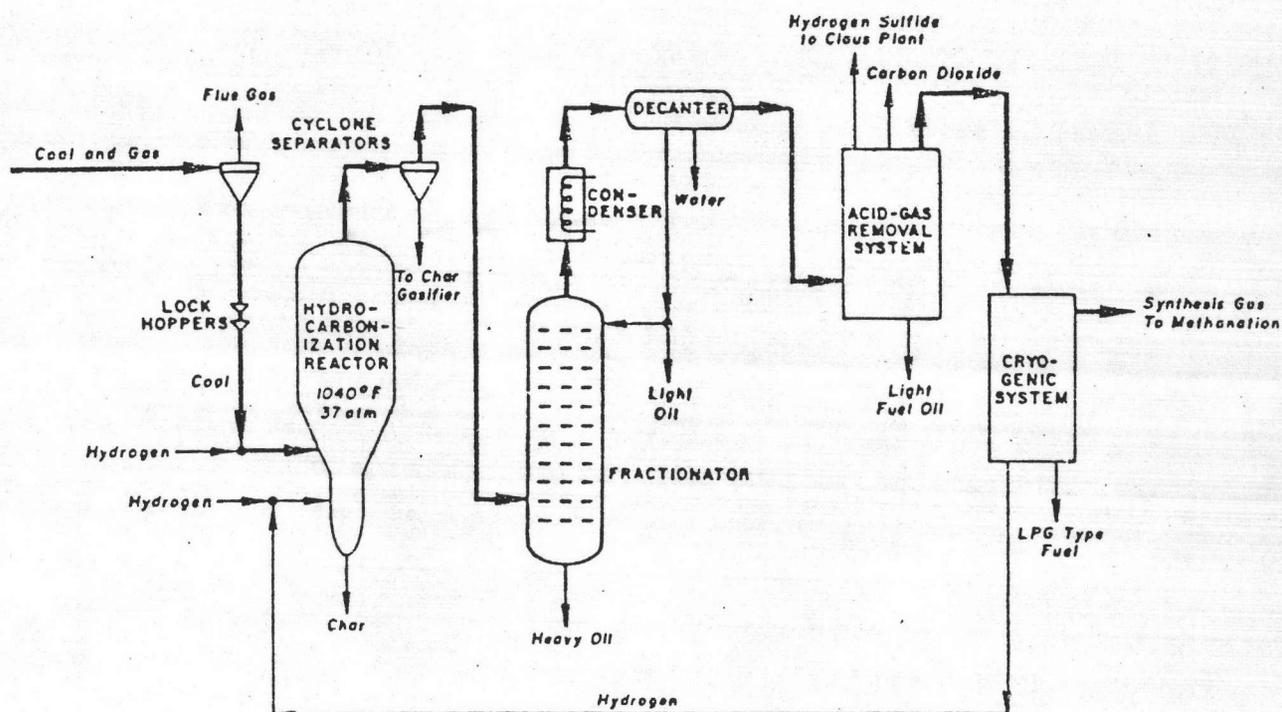
Note: Overall thermal efficiency is 86.8%; net thermal efficiency is 71%, both based on net production of total products.

\*120,024 net product

#### 2.4.4 กระบวนการ Coalcon Hydrocarbonization ( 16 )

กระบวนการนี้เป็นคาร์บอนไฮเซชันของถ่านหินโดยใช้ไฮโดรเจนและใช้เทคนิคฟลูอิดไอเซชัน อุณหภูมิและความดันที่ใช้ไม่สูง ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์พวกน้ำมันที่มากกว่าคาร์บอนไฮเซชันที่ความดันบรรยากาศ ถ่านซาร์ที่ได้เหมาะสำหรับใช้ในการผลิตไฮโดรเจนของอุตสาหกรรม ในกระบวนการนี้ถ่านหินมาบดและคัดขนาดก่อนแล้วให้ความร้อนขึ้นต้นที่อุณหภูมิ  $617^{\circ}\text{F}$  ต่อกันนั้นก็ผ่านถ่านหินนั้นให้เกิดฟลูอิดไอเซชันและคาร์บอนไฮซีที่อุณหภูมิ  $1040^{\circ}\text{F}$  และ 37 ความดันบรรยากาศ และใช้ไฮโดรเจนอยู่ด้วย ผลิตภัณฑ์ซาร์ที่ได้จะนำไปผลิตไฮโดรเจนโดยใช้กระบวนการแกสลิฟเคชัน ก๊าซที่ได้จากคาร์บอนไฮเซชัน นี้จะไปแยกเอาน้ำมันหนัก น้ำมันเบา ก่อนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ กับไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกขจัดออกเหลือเป็นก๊าซสังเคราะห์ (synthesis gas) และก๊าซแอลพีจี

จากการทดลองโดยบ่อนถ่านหิน 3901 ต้นต่อวัน จะได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันหนัก 2990 บาร์เรลต่อวัน น้ำมันแกโซลีน 1192 บาร์เรลต่อวัน ก๊าซปิโตรเลียม 1088 ล้านลูกบาศก์ฟุตต่อวัน และก๊าซสังเคราะห์ประมาณ 28.39 ล้านลูกบาศก์ฟุตต่อวัน

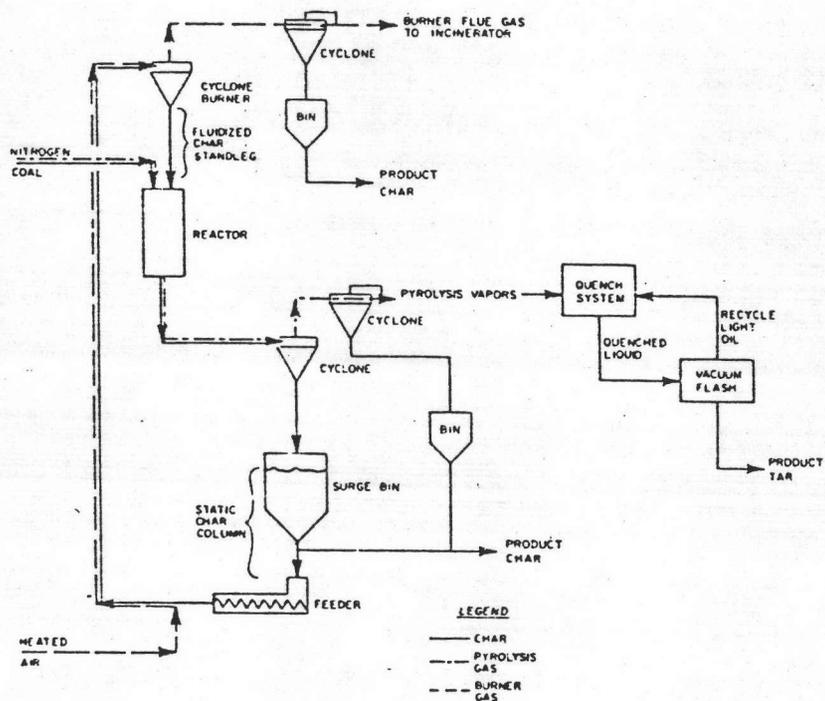


รูปที่ 2.16 กระบวนการ Coalcon Hydrocarbonization

### 2.4.5 กระบวนการ Occidental Flash Pyrolysis (16)

Occidental Research Corporation (ORC) ได้ปรับปรุงกระบวนการ Flash pyrolysis เพื่อผลิตพวกก๊าซ ชาร์ และของเหลวให้มากขึ้น โดยการบดถ่านหินและผ่านไพบาการแตกสลายถ่านหินที่อุณหภูมิในช่วง  $950^{\circ}$  ถึง  $1350^{\circ}$  ฟ ใช้ก๊าซไนโตรเจนร้อน 300 ปอนด์ ต่อชั่วโมง ผ่านเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ ผลิตผลิตภัณฑ์ชาร์ได้จากไซโคลนแบ่งเป็นสองส่วน คือส่วนหนึ่งทำให้เย็นเก็บไว้ใช้เป็นเชื้อเพลิงและอีกส่วนนำกลับไปเผาไหม้ เพื่อให้ อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์สูงขึ้นในช่วง  $1200 - 1700^{\circ}$  ฟ ก๊าซที่เกิดขึ้นจะทำให้เกิดการควบแน่นที่อุณหภูมิ  $80^{\circ}$  ฟ ทำให้ได้น้ำมันชาร์ และก๊าซไฮโดรคาร์บอน

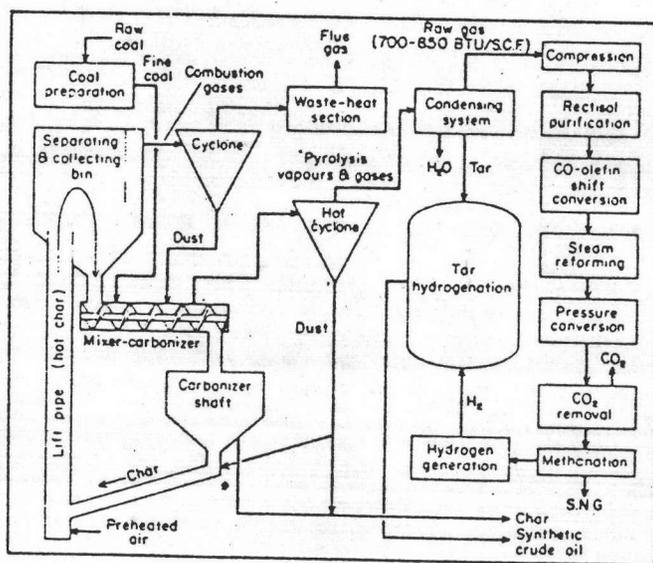
ผลจากการทดลองโดยบดถ่านหิน 3.6 ตันต่อวัน ปรากฏว่าได้น้ำมันชาร์ 35% ที่อุณหภูมิ  $1075^{\circ}$  ฟ (ซึ่งมีปริมาณมากกว่ากระบวนการของ Fischer assay และฟลูอิดไอเซชัน) และได้ชาร์ 56.7% ก๊าซ 6.5 % และน้ำ 1.8 % นอกจากนี้ได้ขยายโรงงานให้เพิ่มกำลังผลิตเพิ่มขึ้นเป็น 350 ตันต่อวันในปี 1976



รูปที่ 2.17 กระบวนการ Occidental Flash Pyrolysis

## 2.4.6 กระบวนการ Lurgi-Ruhrigas Flash Carbonization ( 19)

Lurgi CmbH และ Ruhrigas AG ได้ปรับปรุงคาร์บอนไอเซชันโดยใช้เทคนิคของ Flash Carbonization เพื่อผลิตก๊าซของเหลว และของแข็งให้มีปริมาณมากขึ้น ซึ่งทดลองในห้องปฏิบัติการว่าได้น้ำมันทาร์คิดเป็น 129 - 212% ของน้ำมันทาร์ที่ได้จากวิธีการของ Fischer assay โดยการบ้อนถ่านหินกับชาร์ที่ร้อนเข้าไปในเครื่องผสมและเตาคาร์บอนไอซ์ (Mixer Carbonizer) ก๊าซและไอจากคาร์บอนไอเซชันจะผ่านเข้าไปเครื่องควบแน่นได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันทาร์และก๊าซ น้ำมันทาร์ที่ได้ออกมาที่ช่วงอุณหภูมิ 450 - 600<sup>0</sup>ซ ซึ่งเมื่อเทียบกับปริมาณน้ำมันทาร์ที่ได้มากกว่าปริมาณที่ได้จากกระบวนการคาร์บอนไอเซชันแบบช้า (Slow carbonization) แต่ก๊าซที่ได้มีปริมาณน้อย ก๊าซหลังจากผ่านชั้นตอนแยกสารเคมีบางตัวออกแล้ว มีค่าความร้อนประมาณ 700 - 800 บีทียูต่อลูกบาศก์ฟุต ชาร์ที่ได้น่ากลับเข้าไปเผาไหม้ใช้เป็นเชื้อเพลิงของคาร์บอนไอเซชัน ถ้าเหตุที่ผสมชาร์กับถ่านหินนั้นเป็นการป้องกันการรวมตัวเป็นก้อน (agglomerate)



รูปที่ 2.18 กระบวนการ Lurgi-Ruhrigas Flash Carbonization

## 2.5 งานวิจัยในประเทศไทย

งานวิจัยต่าง ๆ เกี่ยวกับถ่านหินในประเทศไทย ส่วนมากจะมุ่งศึกษาถึงผลิตภัณฑ์ทางด้านของแข็ง เพื่อต้องการที่จะปรับปรุงถ่านหินให้มีคุณภาพดีขึ้นเหมาะแก่การใช้เป็นเชื้อเพลิง

วีระชัย เปรมโยธิน และประสม ลัทธิปิตานนท์ ( 20 ) ศึกษาการกลั่นสลายของถ่านลิกไนท์ อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปางและถ่านลิกไนท์อำเภอสี จังหวัดลำพูน ที่อุณหภูมิต่ำ คือ  $600^{\circ}\text{C}$  ด้วยวิธี Modified Fischer assay เพื่อต้องการที่จะปรับปรุงคุณภาพของแหล่งถ่านหินทั้ง 2 แหล่ง ถ่านหินทั้งสองแหล่งมีปริมาณความร้อนใกล้เคียงกัน ถ่านลิกไนท์แม่เมาะมีปริมาณกำมะถันสูงกว่าถ่านลิกไนท์สี คาร์บอนไฮดรเจนของถ่านลิกไนท์แม่เมาะให้น้ำมันถ่านหินต่ำเพียงร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก คาร์บอนไฮดรเจนของถ่านลิกไนท์สีให้ปริมาณน้ำมันถ่านหินสูงถึงร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก ปริมาณน้ำมัน ถ่านหินคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า  $500^{\circ}\text{C}$  แต่ปริมาณก๊าซเพิ่มมากขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เมื่อคาร์บอนไฮดรเจน  $600^{\circ}\text{C}$  ปริมาณถ่านสังเคราะห์ที่ได้ใกล้เคียงกัน ถ่านสังเคราะห์ที่  $500^{\circ}\text{C}$  มีค่าความร้อน 8,367 ถึง 9,536 แคลอรีต่อกรัม กำมะถันของถ่านสังเคราะห์แม่เมาะสูงกว่าถ่านหินสี ส่วนน้ำมันถ่านหินมีกำมะถันน้อยเพียงร้อยละ 0.45 ถึง 0.48 โดยน้ำหนัก เมื่อน้ำมันถ่านหินมากลั่นที่อุณหภูมิ  $96^{\circ}$  ถึง  $98^{\circ}\text{C}$  ได้น้ำมันเบาเพียงเล็กน้อย ส่วนใหญ่เป็นน้ำมันหนัก และเมื่อกลั่นถึง  $350^{\circ}\text{C}$  มีกากเหลือ 17.4 - 18.3 โดยน้ำหนัก

ผกา มาศ ภูวดลนาสุรัตน์ ( 21 ) ทำการทดลองกลั่นสลายถ่านลิกไนท์จากแหล่งสี จังหวัดลำพูน แม่เมาะ จังหวัดลำปาง และ บางปุดา จังหวัดกระบี่ โดยนำมาทำการกลั่นสลายที่อุณหภูมิ  $400^{\circ}\text{C}$  -  $900^{\circ}\text{C}$  ทำการศึกษาทุกระดับ  $100^{\circ}\text{C}$  และมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 7 -  $8^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที ถ่านลิกไนท์ที่บดขนาด -4 mesh ปริมาณ 200 กรัม (ผึ่งแห้ง) แล้วถูกนำมาใช้ในการทดลองแต่ละครั้ง หลังจากการกลั่นสลายแล้วผลิตภัณฑ์ที่เป็นถ่านคาร์บอนไฮดรเจนนำมาทำการศึกษาคูณภาพ และวิเคราะห์เปรียบเทียบเพื่อเป็นแนวทางในการนำไปใช้ประโยชน์เป็นเชื้อเพลิงและประโยชน์อื่น ๆ ต่อไป

จากผลการทดลองพบว่า การกลั่นสลายถ่านลิกไนท์แหล่งสีให้ถ่านคาร์บอนไฮดรเจนที่มีสมบัติที่ดีที่สุด คือมีค่าถ่านคงตัวสูงถึง 94.5 % ที่  $900^{\circ}\text{C}$  (ไม่รวมความชื้นและกำมะถัน) และให้ปริมาณน้ำมันถ่านสูงที่สุดคือ 7.1 % ที่  $700^{\circ}\text{C}$  คาร์บอนไฮดรเจนของถ่านลิกไนท์จากแหล่งบางปุดา

ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงสุดที่เป็นถ่านคาร์บอน 63.9 % ที่  $400^{\circ}\text{C}$  และปริมาณก๊าซผสมสูงสุดคือ 29.7 % ที่  $800^{\circ}\text{C}$  จากการศึกษาการกลั่นสลายถ่านลิกไนท์ทั้ง 3 แห่งพบว่าถ่านลิกไนท์จากแหล่งลี้และบางปุด่าให้ผลิตภัณฑ์คุณภาพดีกว่าแหล่งแม่เมาะ

งานวิจัยที่สำนักงานพลังงานแห่งชาติ (22) เป็นการศึกษาและพัฒนาการใช้ประโยชน์ถ่านลิกไนท์แหล่งลี้ โดยเฉพาะถ่านขนาดเล็กกว่า 1 นิ้ว ซึ่งจัดเป็นของเหลือทิ้งในการทำเหมืองจากการทดลองคาร์บอนที่อุณหภูมิ  $500^{\circ}\text{C}$  และนำถ่านอบมาอัดก้อนโดยใช้แป้งเปียก และกากน้ำตาลเป็นตัวประสานพบว่าได้ผลดี แต่ถ่านอบอัดก้อนที่ใช้แป้งเปียกเป็นตัวประสานมีปริมาณต่ำสูง

นาราทิกข์อรรถพร และคณะ (23) ได้ทดลองผลิตเชื้อเพลิงแข็งจากถ่านลิกไนท์แหล่งแม่เมาะ และแหล่งบางปุด่า โดยใช้ถ่านลิกไนท์ขนาดเล็กลงกว่า 4.75 มิลลิเมตร มาคาร์บอนที่อุณหภูมิ  $500^{\circ}\text{C}$  และคาร์บอนที่อุณหภูมิ  $900^{\circ}\text{C}$  นำถ่านอบมาผลิตเป็นถ่านโค้กเทียม (formed coke) โดยใช้แอสฟัลท์เป็นตัวประสานในการอัดก้อนได้ถ่านสังเคราะห์คุณภาพเท่าเทียมจากต่างประเทศ งานวิจัยนี้ศึกษาเฉพาะผลิตถ่านอบเพื่อผลิตเป็นถ่านสังเคราะห์

กัญจนา บุญเกียรติ และสมชาย โอลู่วรรณ (24) ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินด้วยวิธีการคาร์บอนเฮชัน โดยศึกษาคุณภาพถ่านหินแหล่งแม่เมาะ จังหวัดลำปาง แหล่งแม่ตึบ จังหวัดลำปาง แหล่งแม่ระมาต จังหวัดกระบี่ แหล่งนากลาง จังหวัดอุดรธานี - เลย แหล่งนาต้ว จังหวัดเลย และแหล่งบางปุด่า จังหวัดกระบี่ แล้วเลือกถ่านหินแหล่งแม่เมาะ จังหวัดลำปาง เป็นตัวแทนถ่านหินซบิพูมินัล กับถ่านหินแหล่งนากลาง จังหวัดอุดรธานี-เลย เป็นตัวแทนเฮมิแอนทราไซท์ เมื่อนำมาทดลองคาร์บอนที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  และ  $900^{\circ}\text{C}$  จะได้ว่าถ่านหินแหล่งแม่เมาะให้ผลผลิตที่เป็นก๊าซและน้ำหนักรวมที่มีมูลค่าทางเชื้อเพลิงเป็นจำนวนมากและถ่านอบ ส่วนถ่านหินแหล่งนากลางให้ถ่านอบมีคุณภาพดีเป็นส่วนใหญ่ นำถ่านอบที่ได้มาผลิตถ่านอัดก้อนโดยใช้แอสฟัลท์และน้ำหนักรวมจากคาร์บอนเฮชันนั้นเองเป็นตัวประสาน ได้ถ่านอบอัดก้อนที่มีความแข็งแรงพอประมาณและมีคุณสมบัติขึ้นอยู่กับตัวประสาน โดยพบว่าถ่านอบผสมแอสฟัลท์มีลักษณะดีกว่าถ่านผสมน้ำหนักรวม ผลการทดลองสรุปได้ว่าถ่านชนิดซบิพูมินัลควรคาร์บอนที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}\text{C}$  เพื่อผลิตถ่านไร้ควัน (smokeless fuel) และนำผลผลิตก๊าซและน้ำหนักรวมมาใช้ประโยชน์ร่วมด้วย สำหรับถ่านชนิดดีพบว่าถ่านอบอัดก้อนมีคุณสมบัติดีกว่าถ่านโค้กเทียม (formed coke) เพราะมีปริมาณต่ำสูง ซึ่งควรได้รับการขจัดตั้งแต่ขั้นตอนการผลิตจากแหล่ง