

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต



นายสฤณี แสงอ่อน

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

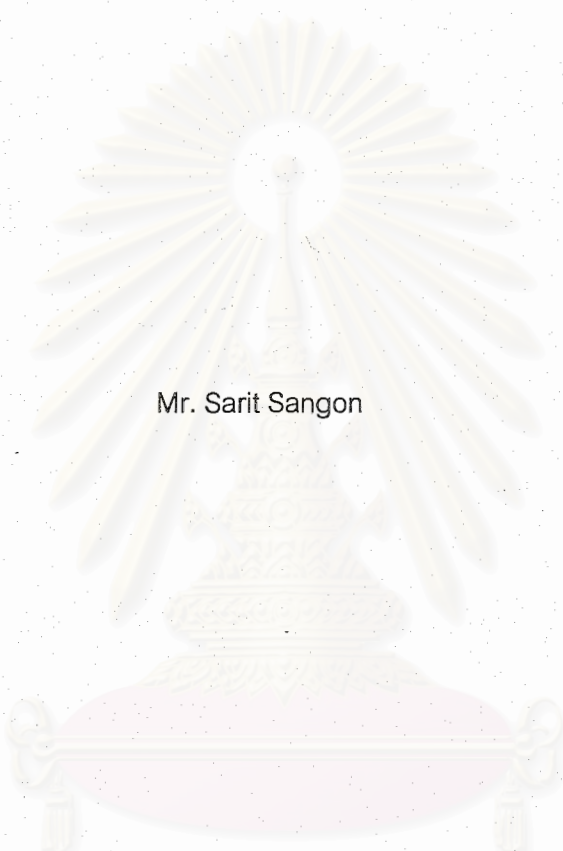
ISBN 974-17-1116-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 20648005

18 พ.ค. 2548

COAL LIQUEFACTION BY SUPERCRITICAL SOLVENT



Mr. Sarit Sangon

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2002

ISBN 974-17-1116-6

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

โดย

นายสถิตย์ แสงอ่อน

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษา

ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร.วันชัย ไพธิพิจิตร)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

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

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

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร. เลอสรวง เมฆสุต)

.....  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พฤชาพร)

สฤษดี แสงอ่อน : การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต.  
 (Coal Liquefaction by Supercritical Solvent) อ.ที่ปรึกษา : ศ. ดร. ภัทรพรรณ  
 ประศาสน์สารกิจ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ. ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ 92 หน้า. ISBN  
 974-17-1116-6.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการแปรรูปถ่านหินบ้านปูด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตโทลู  
 อีน/เตตราลีนและโทลูอิน/เอทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 370-490°ซ ความดัน  
 5-12.2 เมกะปาสคาล และเวลา 60-90 นาที โดยทำการทดลองแบบแฟคทอเรียลสองระดับ ที่มีผล  
 ต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลว ซึ่งตัวแปรกระบวนการที่ศึกษาคือ  
 อุณหภูมิ ความดัน และเวลา พบว่าอุณหภูมิและความดันส่งผลกระทบอย่างเป็นนัยสำคัญต่อร้อย  
 ละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ของเหลวมากที่สุดตามลำดับ นอกจากนี้ยังศึกษาผล  
 ของตัวแปรกระบวนการต่อการกระจายของหมู่ไฮโดรคาร์บอน และสมบัติถ่านหินส่วนเหลือ พบว่า  
 การแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ของเหลวสูงสุด  
 ร้อยละ 33 ที่อุณหภูมิ 490°ซ ความดัน 10 เมกะปาสคาล และเวลา 90 นาที ซึ่งผลิตภัณฑ์ของ  
 เหลวที่ได้ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวร้อยละ 7 อะโรมาติกร้อยละ 13 เรซินร้อยละ 13 และ  
 แอสฟัลทีนร้อยละ 64 ส่วนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เอทานอล  
 ภาวะเหนือวิกฤตให้ผลได้ของเหลวสูงสุดร้อยละ 26 ที่อุณหภูมิ 450°ซ ความดัน 12.2 เมกะปาส  
 คาล และเวลา 90 นาที ซึ่งผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวร้อยละ 8  
 อะโรมาติกร้อยละ 1 เรซินร้อยละ 24 และแอสฟัลทีนร้อยละ 67

สถาบันวิทยบริการ  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา...เคมีเทคนิค.....	ลายมือชื่อ.....
สาขาวิชา...เคมีเทคนิค.....	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา...2545.....	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

# # 4372437923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: COAL LIQUEFACTION / COAL / SUPERCRITICAL SOLVENT

SARIT SANGON : COAL LIQUEFACTION BY SUPERCRITICAL SOLVENT.  
THESIS ADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D., THESIS  
CO-ADVISOR : SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Dr. de l' INPT ., 92 pp. ISBN  
974-17-1116-6.

Supercritical extraction of Banpoo coal was carried out with toluene and its co-solvent (tetralin and ethanol) at 370-490°C, 5-12.2 MPa and 60-90 min. in semi-continuous apparatus. A two-level factorial experimental design was applied to study the main effect on coal conversion and liquid yield. The variables investigated in this work were temperature, pressure and time. The measured response for the experimental design was coal conversion and liquid yield. The analyse of the result from the design showed that two variables temperature and pressure were considered to have a significant effect on the coal conversion and liquid yield. The results indicated that extraction conditions affected the conversion, liquid yields, hydrocarbon group of coal liquid and their residues. The yield of coal liquid at 490°C, 10 MPa and 90 min with toluene/tetralin reach a maximum 33 wt% (in daf coal) which included saturated hydrocarbon 7 wt%, aromatic 13 wt%, resin 13 wt%, asphaltene 64 wt% and for toluene/ethanol at 450°C, 12.2 MPa and 90 min reach a maximum 26 wt% (in daf coal) which included saturated hydrocarbon 8 wt%, aromatic 1 wt%, resin 24 wt%, asphaltene 67 wt%. Analysis of GC/MS spectroscopy was employed to characterise the saturated hydrocarbon and aromatic fractions of coal liquid.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department...Chemical Technology.....  
Field of study...Chemical Technology.....  
Academic year....2002.....

Student's signature.....  
Advisor's signature.....  
Co-advisor's signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณศ.ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ และผศ.ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำ และช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

ขอขอบคุณธนาคารเพื่อการพัฒนาเอเชีย ทบวงมหาวิทยาลัยและบัณฑิตวิทยาลัย ที่อนุเคราะห์ค่าเล่าเรียนและค่าใช้จ่ายรวมถึงทุนอุดหนุนงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ บริษัท บ้านปู จำกัด (มหาชน) ที่กรุณาอนุเคราะห์ตัวอย่างถ่านหิน เพื่อใช้ในการทำวิทยานิพนธ์ และขอขอบคุณเจ้าหน้าที่บริษัท บ้านปู จำกัด (มหาชน) ทุกท่านที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการติดต่อประสานงานการรับตัวอย่างทุกขั้นตอน

ขอขอบคุณ คณาจารย์และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง GC/MS

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ช่วยเหลือและเป็นกำลังใจให้การทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณบิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ .....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญตาราง .....	ณ
สารบัญภาพ .....	ญ
บทที่	
1    บทนำ .....	1
2    วารสารปริทัศน์ .....	3
2.1    ถ่านหิน .....	3
2.2    ส่วนประกอบของถ่านหิน .....	8
2.3    การใช้ประโยชน์จากถ่านหิน .....	10
2.4    กระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว .....	11
2.5    ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในการแปรรูปของเหลวจากถ่านหิน .....	11
2.6    แนวทางของการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว .....	12
2.7    ของไหลภาวะเหนือวิกฤต .....	16
2.8    สมบัติพื้นฐานในขอบเขตของของไหลภาวะเหนือวิกฤต .....	19
2.9    คุณสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต .....	23
2.10    การเลือกชนิดของของไหลภาวะเหนือวิกฤต .....	26
2.11    สารช่วยปรับปรุง .....	27
2.12    ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต .....	27
2.13    งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	27
3    อุปกรณ์และวิธีการทดลอง .....	31
3.1    อุปกรณ์การทดลอง .....	31
3.2    ตัวอย่างถ่านหินและสารเคมี .....	34
3.3    การดำเนินการวิจัย .....	34
3.4    ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย .....	37

4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	41
4.1	การวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้น .....	41
4.2	ผลของตัวแปรต่างๆต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว .....	42
4.2.1	ผลของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน .....	42
4.2.2	ผลของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละผลได้ของเหลว .....	46
4.2.3	ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน และผลได้ของเหลว .....	49
4.2.4	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน และผลได้ของเหลว .....	51
4.3	การกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	53
4.3.1	การแยกหมู่ไฮโดรคาร์บอนออกเป็นหมู่ไฮโดรคาร์บอนอิมตัว อะโรมาติก เรซิน และแอสฟัลทีน .....	53
4.3.2	การวิเคราะห์ GC/MS ของหมู่ไฮโดรคาร์บอนอิมตัวและ อะโรมาติกในผลิตภัณฑ์ของเหลว .....	54
4.4	สมบัติถ่านหินส่วนเหลือหลังจากการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว.....	62
4.4.1	ผลของความดันต่อสมบัติถ่านหินส่วนเหลือแบบไม่รวมความชื้น.....	62
4.4.2	ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติถ่านหินส่วนเหลือแบบไม่รวมความชื้น .....	65
5	สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ .....	68
	รายการอ้างอิง .....	70
	ภาคผนวก.....	72
	ภาคผนวก ก.....	73
	ภาคผนวก ข.....	80
	ภาคผนวก ค.....	86
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	92



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐาน ASTM D388.....	5
2.2 การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย.....	14
2.3 ลักษณะสำคัญของของไหลเหนือวิกฤต.....	18
2.4 ข้อมูลสมบัติวิกฤตของสารชนิดต่าง ๆ.....	19
3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา.....	35
3.2 จำนวนการทดลองแบบแฟคทอเรียลสำหรับตัวทำละลายโทลูอีนเตตราลีน.....	35
3.3 จำนวนการทดลองแบบแฟคทอเรียลสำหรับตัวทำละลายโทลูอีนเอทานอล.....	36
4.1 การวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้นแบบประมาณและแบบแยกธาตุ .....	41
4.2 ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน ร้อยละผลได้ของเหลว และร้อยละตัวทำละลายนำกลับ	
ก. สำหรับการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต .....	43
ข. สำหรับการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต .....	43
4.3 แสดงการเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน ร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยอื่นๆ กับงานวิจัยนี้.....	53
4.4ก ผลของความดันต่อสมบัติถ่านหินส่วนเหลือหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต.....	63
4.4ข ผลของความดันต่อร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนและร้อยละการขจัดกำมะถันรวมหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต .....	63
4.5ก ผลของความดันต่อสมบัติถ่านหินส่วนเหลือหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต .....	64
4.5ข ผลของความดันต่อร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนและร้อยละการขจัดกำมะถันรวมหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต .....	64
4.6ก ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติถ่านหินส่วนเหลือหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต.....	66
4.6ข ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนและร้อยละการขจัดกำมะถันรวมหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต .....	66
4.7ก ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติถ่านหินส่วนเหลือหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต .....	67

ตารางที่	หน้า
4.7ข	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนและร้อยละการขจัดกำมะถันรวม หลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต..... 67
ข1.	ค่าสัมประสิทธิ์ของอิทธิพลต่างๆที่ใช้ในการคำนวณการวิเคราะห์ความแปรปรวน.....82
ข2.	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของ 2 ตัวแปร.....82
ข3.	ข้อมูลการทดลองร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วย ตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต.....83
ข4.	การคำนวณหา contrast ของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลาย โทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต.....84
ข5.	การวิเคราะห์ factor effect estimate และ SS ของร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินของการ แปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต.....84
ข6.	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัว ทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต.....85
ข7.	การตรวจสอบการวินิจฉัยของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลาย โทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต.....85
ค1.	การวิเคราะห์ factor effect estimate และ SS ของร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินของการ แปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต.....86
ค2.	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัว ทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต.....86
ค3.	การตรวจสอบการวินิจฉัยของร้อยละการเปลี่ยนของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลาย โทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต.....87
ค4.	การวิเคราะห์ factor effect estimate และ SS ของร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูป ถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต.....87
ค5.	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำ ละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต.....88
ค6.	การตรวจสอบการวินิจฉัยของร้อยละผลได้ของเหลวการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลาย โทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต.....88
ค7.	การวิเคราะห์ factor effect estimate และ SS ของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินของ การแปรร ูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต.....89

## สารบัญตาราง (ต่อ)

๘

ตารางที่	หน้า
ค8. การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤติ.....	89
ค9. การตรวจสอบการวินิจฉัยของร้อยละการเปลี่ยนของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤติ.....	90
ค10. การวิเคราะห์ factor effect estimate และ SS ของร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤติ.....	90
ค11. การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤติ.....	91
ค12. การตรวจสอบการวินิจฉัยของร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤติ.....	91



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญญภาพ

รูปที่	หน้า
2.1	โครงสร้างถ่านหิน.....4
2.2	โครงสร้างบางส่วนของลิกไนต์.....6
2.3	โครงสร้างบางส่วนของซับบิทูมินัส.....6
2.4	โครงสร้างบางส่วนของบิทูมินัส.....7
2.5	โครงสร้างบางส่วนของแอนทราไซต์.....7
2.6	แผนผังแสดงแนวทางของกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว.....12
2.7	แผนภูมิวิภูภาคของสารบริสุทธิ์.....17
2.8	เส้นทางที่ทำให้สารเปลี่ยนเป็นของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....18
2.9	แผนภูมิ 2 มิติของความดันและความหนาแน่นที่อุณหภูมิคงที่ต่าง ๆ.....21
2.10	การเปลี่ยนค่าการแพร่ในคาร์บอนไดออกไซด์กับอุณหภูมิที่ความดันต่าง ๆ.....22
2.11	การเปลี่ยนความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์กับความดันที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....22
2.12	ผลของความดันต่อค่าคงที่สภาพชั่วและความหนาแน่น ของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิคงที่.....23
2.13	ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติพื้นฐานกับคุณลักษณะของของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....25
2.14	ความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤตและตัวทำละลาย ทั่วไปในรูปของพารามิเตอร์การละลาย.....26
3.1	แผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง.....31
3.2	ชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง.....33
3.3	เครื่องปฏิกรณ์.....33
4.1ก	Normal probability plot ของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน สำหรับการแปรรูปด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต..... 44
4.1ข	ผลตอบสนองต่อระดับตัวแปรของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน สำหรับการแปรรูปด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต..... 44
4.2ก	Normal probability plot ของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน สำหรับการแปรรูปด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต..... 45
4.2ง	ผลตอบสนองต่อระดับตัวแปรของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน สำหรับการแปรรูปด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต..... 45

รูปที่	หน้า
4.3ก	Normal probability plot ของร้อยละผลได้ของเหลว สำหรับการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต..... 47
4.3ข	ผลตอบสนองต่อระดับตัวแปรของร้อยละผลได้ของเหลว สำหรับการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต..... 47
4.4ก	Normal probability plot ของร้อยละผลได้ของเหลว สำหรับการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต..... 48
4.4ข	ผลตอบสนองต่อระดับตัวแปรของร้อยละผลได้ของเหลว สำหรับการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต..... 48
4.5ก	ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลว ของการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต..... 50
4.5ข	ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลว ของการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต..... 50
4.6ก	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลว ของการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต..... 52
4.6ข	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลว ของการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต..... 52
4.7ก	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ของเหลว ของการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต..... 56
4.7ข	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ของเหลว ของการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต..... 56
4.8	GC/MS โครมาโตแกรมของหมู่ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและอะโรมาติก ของการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต..... 57
4.9	GC/MS โครมาโตแกรมของหมู่ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและอะโรมาติก ของการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต..... 59
4.10	ผลของความดันต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวมและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนเหลือ ของการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต..... 63
4.11	ผลของความดันต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวมและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนเหลือ ของการแปรรูปด้วยตัวทำละลายหลายโกลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต..... 63

รูปที่	หน้า
4.12	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการขจัดกัมมะถันรวมและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนเหลือของการแปรรูปด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต..... 66
4.13	ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการขจัดกัมมะถันรวมและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนเหลือของการแปรรูปด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต..... 67



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

เนื่องจากแหล่งปิโตรเลียมที่มีอยู่อย่างจำกัด และนับวันจะมีราคาแพงขึ้น จึงไม่สามารถหลีกเลี่ยงการใช้เชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์เพื่อทดแทนผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมไปได้ เทคโนโลยีเพื่อผลิตระดับอุตสาหกรรมที่จะนำมาใช้ได้ทันที ได้แก่การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากถ่านหิน เพราะถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงราคาถูก และมีปริมาณสำรองภายในประเทศเป็นจำนวนมาก ประเทศไทยมีการสำรวจพบถ่านหินทุกคุณภาพตั้งแต่คุณภาพต่ำสุดคือ ลิกไนต์จนถึงแอนทราไซต์ แต่ที่พบส่วนใหญ่คือถ่านหินลิกไนต์ การใช้ถ่านหินในประเทศไทยส่วนใหญ่ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า รองลงมาได้แก่การใช้ในอุตสาหกรรมซีเมนต์ ดังนั้นเพื่อหาแหล่งของสารตั้งต้นในอุตสาหกรรม ปิโตรเลียมและพลังงานสำรองใหม่ การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวเป็นอีกทางเลือกหนึ่งซึ่งนอกจากได้เชื้อเพลิงเหลวสังเคราะห์แล้วยังสามารถนำถ่านหินส่วนที่เหลือที่มีค่าความร้อนสูงไปใช้ประโยชน์ได้

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวโดยการเติมไฮโดรเจนแก๊โมเลกุลใหญ่คือถ่านหิน เพื่อให้แตกออกแล้วกลายเป็นโมเลกุลของเหลวและแก๊สนั้น มีผู้เสนองานวิจัยที่ทำการศึกษไว้หลายวิธี สำหรับการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตเสนอในงานวิจัยนี้ เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เพราะกระบวนการนี้มีการถ่ายโอนมวลสูงและสามารถแยกส่วนสกัดได้(Extract) ออกจากส่วนที่เป็นตัวทำละลายกับส่วนเหลือ(Residue)ได้ง่าย อีกทั้งถ่านหินที่เหลือยังมีค่าความร้อนสูงอยู่ ถึงแม้ว่าค่าการเปลี่ยน(Conversion)ของวิธีการสกัดด้วยของไหลภาวะเหนือวิกฤตนี้จะมีค่าต่ำกว่าการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวแบบเดิม ถ้ามีการเติมตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจนหรือแอลกอฮอล์จะทำให้ค่าการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นได้เช่นกัน

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษากระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต
2. ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน เวลา และชนิดของตัวทำละลาย ที่มีต่อการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเชื้อเพลิงและสารตั้งต้นของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี
2. ได้กระบวนการแปรรูปถ่านหินที่มีราคาถูกให้เป็นเชื้อเพลิงเหลวที่มีราคาสูงขึ้น



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

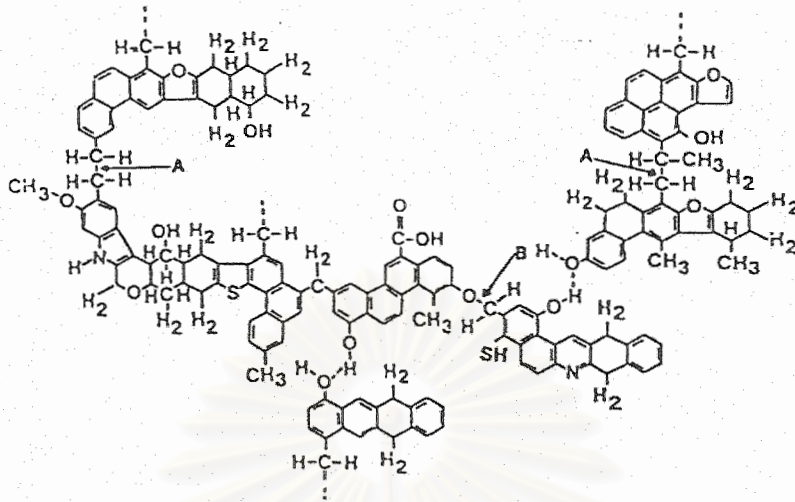
#### 2.1 ถ่านหิน

ถ่านหินเกิดจากการรวมตัวของซากที่มีการเสื่อมจำพวก ต้นไม้ เฟิร์น มอส เถาไม้ และซากพืชที่มีชีวิตอื่นๆ ที่ทับถมนับเวลาหลายล้านปี ภายใต้ภาวะที่มีความชื้น ภูมิอากาศ และ ฝนที่ตกอย่างอุดมสมบูรณ์ เกิดเป็นถ่านพีท (peat) ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งที่ได้มาจากการกระทำของแบคทีเรีย และปฏิกิริยาเคมีที่มีต่อซากพืชเหล่านั้น ถือเป็นสิ่งแรกที่เกิดขึ้นก่อนกำเนิดถ่านหิน หลังจากนั้นถ่านพีทจะได้รับผลของความร้อน ความดัน และปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์อื่นๆ จนกระทั่งแปรสภาพกลายเป็นถ่านหินที่มีศักดิ์ต่างๆ กันดังที่ทราบกันในทุกวันนี้ และด้วยลักษณะการแปรสภาพที่เกิดขึ้นนี้ทำให้ถ่านหินมีลักษณะเป็นสารที่ไม่เหมือนกัน

##### 2.1.1 โครงสร้างถ่านหิน

ถ่านหินประกอบด้วยโครงสร้างพื้นฐานของอะโรมาติก(aromatic) และไฮโดรอะโรมาติก (hydroaromatic) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ทั้งนี้ยังมีการเสนอว่าถ่านหินมีลักษณะโครงสร้างคล้ายกับเพชร และโครงสร้างกรด-เบส เหมือนกับที่พบในแอสฟัลต์ (asphaltene)

โครงสร้างของถ่านหินบิทูมินัส (bituminous) ใช้ในการอธิบายโครงสร้างของถ่านหินได้ดีกว่าถ่านหินชนิดอื่นๆ ซึ่งประกอบด้วย กลุ่มวงแหวนอะโรมาติก กับ ไฮโดรอะโรมาติก คิดเฉลี่ยเป็น 60 ถึง 75 เปอร์เซ็นต์ของคาร์บอนคืออะโรมาติก 15 ถึง 25 เปอร์เซ็นต์เป็นไฮโดรอะโรมาติก และ 5 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์เป็นอะลิฟาติก (aliphatic) โดยที่แต่ละกลุ่มดังกล่าวยึดติดกันเป็นชั้นๆ ด้วยพันธะเคมี เช่น สะพานของอะลิฟาติกแบบสั้น (short aliphatic bridges) เมทธีลีน (methylene) การเชื่อมต่อของอีเทอร์ การเชื่อมต่อของซัลไฟด์หรือไดซัลไฟด์ และการเชื่อมต่อของไบฟีนิล(biphenyl) ซึ่งถ้าพิจารณา ระหว่างชั้นของโครงสร้างยึดติดกันด้วยปฏิสัมพันธ์ทางฟิสิกส์เช่น พันธะไฮโดรเจน หรือ แรงวานเดอวาลส์ (van der Waals forces) ในลักษณะคล้ายกับแกรไฟต์



รูปที่ 2.1 โครงสร้างถ่านหิน (Nowacki, 1979)

สารประกอบแร่ธาตุที่พบบ่อยที่สุดในถ่านหินคือ ซิลิเกต นอกจากนี้ยังประกอบด้วย อลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียม และโพแทสเซียม รวมตัวกันเป็นสารประกอบ หรือ รวมตัวกับอะตอมของธาตุอื่นๆ เกิดเป็นสารประกอบต่างๆ ซึ่งสามารถแบ่งกลุ่มของสารประกอบได้คือ

1. กลุ่มคาร์บอเนต (carbonate) เช่น แคลไซต์ (calcite) โดโลไมต์ (dolomite) และ แองเกอร์ไรต์ (ankerite) เป็นต้น
2. กลุ่มซัลไฟด์ (sulfide) ที่พบบ่อยคือ มาร์คาไซต์ (marcasite) และไพไรต์ (pyrite)
3. กลุ่มซัลเฟต (sulphate) เป็นแร่ธาตุที่พบหลังจากการเกิดการออกซิไดซ์ของไพไรต์ (pyrite) ได้แก่ ยิปซัม (gypsum) และแอนไฮไดรต์ (anhydrite) เป็นต้น
4. กลุ่มซิลิเกต (silicate) หรือ กลุ่มอลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate) หรือ ดินเหนียว (clay) ซึ่งเป็นหมู่แร่ธาตุที่มีมากที่สุดในถ่านหิน เช่น อิลไลต์ (illite) และเคโอลินไนต์ (kaolinite) เป็นต้น แร่ธาตุอื่นๆ เช่น ควอร์ตซ์ (quartz) และเฟลด์สปาร์ (feldspar) เป็นต้น

### 2.1.2 การจำแนกชนิดถ่านหิน

ถ่านหินถูกแบ่งออกเป็นชนิดต่างๆ ตามศักดิ์ของถ่านหินที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น คือ ลิกไนต์ (lignite) ซับบิทูมินัส (subbituminous) บิทูมินัส (bituminous) และแอนทราไซต์ (anthracite) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.1 ตาม ASTM, D388-92A (American Society for Testing and Materials)

ตารางที่ 2.1 การจำแนกถ่านหินตามมาตรฐาน ASTM D 388-92A (ASTM Standards,1994)

Class	Group	Fixed Carbon Limits, % (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Volatile Matter Limits, % (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Gross Calorific Value Limits, Cal/g Moist <sup>b</sup> , Mineral-Matter-Free Basis				Agglomerating Character
		Equal or Greater than	Less Than	Greater Than	Equal or Less Than	Btu/lb	Mj/Kg <sup>c</sup>	Btu/lb	Mj/Kg <sup>c</sup>	
						Equal or Greater than	Less Than	Equal or Greater than	Less Than	
1. Anthracitic	1.Meta-anthracite	98	...	...	2	...	...	...	...	NonAgglomerating
	2.Anthracite	92	98	2	8	...	...	...	...	
	3.Semianthracite <sup>d</sup>	86	92	8	14	...	...	...	...	
2. Bituminous	1.Low volatile bituminous Coal	78	86	14	22	...	...	...	...	Commonly Agglomerating <sup>f</sup>
	2.Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	14000 <sup>e</sup>	...	32.6	...	
	3.High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	13000	14000	30.2	32.6	
	4.High volatile B bituminous coal	...	...	...	...	11500	13000	26.7	30.2	
	5.High volatile C bituminous coal	...	...	...	...	10500	11500	24.4	26.7	
3. Subbituminous	1.Subbituminous A Coal	...	...	...	...	10500	11500	24.4	26.7	Agglomerating
	2.Subbituminous B coal	...	...	...	...	9500	10500	22.1	24.4	
	3.Subbituminous C Coal	...	...	...	...	8300	9500	19.3	22.1	
4. Lignite	1.Lignite A	...	...	...	...	6300	8300	14.7	19.3	NonAgglomerating
	2.Lignite B	...	...	...	...	...	6300	...	14.7	

<sup>a</sup> This Classification does not apply to certain coals, as discussed in Note 1.

<sup>b</sup> Moist refer to coal containing its natural inherent moisture but not including visible water on the surface of the coal.

<sup>c</sup> Megajoules per Kilogram. To convert British thermal units per pound to mega joules per kilogram, multiply by 0.002326

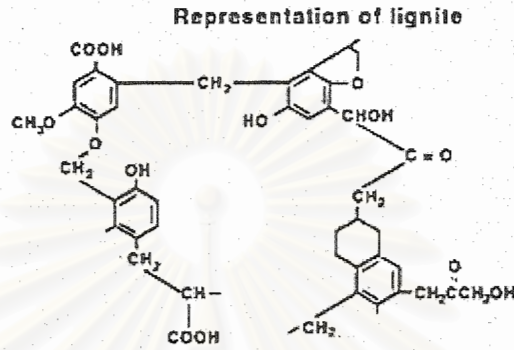
<sup>d</sup> If agglomerating, Classify in low-volatile group of the bituminous class.

<sup>e</sup> Coals having 69 % or more fixed carbon on the dry, mineral-matter-free basis shall be classified according to fixed carbon, regardless of gross calorific value.

<sup>f</sup> It is recognized that there may be nonagglomerating varieties in these groups of the bituminous class, and that there are notable exceptions in high volatile C bituminous group.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

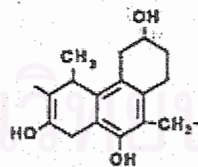
ก. ลิกไนต์ เป็นถ่านหินคุณภาพต่ำสุด มีสีน้ำตาล กำเนิดจากถ่านพีทโดยยังคงปรากฏร่องรอยของเนื้อไม้อยู่บ้าง โครงสร้างเป็นแผ่น มีความแข็งพอประมาณ มีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูง มีสารระเหยและความชื้นสูง ให้ค่าความร้อนต่ำ ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างบางส่วนของลิกไนต์ (Nowacki, 1979)

ข. ซับบิทูมินัส เป็นถ่านหินลักษณะผิวหน้าเรียบ ไม่เห็นเป็นชั้น สีน้ำตาลคล้ำยซีผึ้ง มีความชื้นประมาณ 15 - 30 % ให้ค่าความร้อนสูงกว่าลิกไนต์ โดยทั่วไปให้ค่าความร้อนประมาณ 8,300 - 11,500 บีทียู/ปอนด์ สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงเหลวหรือแก๊ส ดังแสดงในรูปที่ 2.3

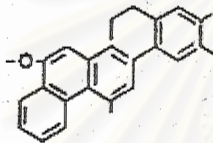
Representation of sub-bituminous



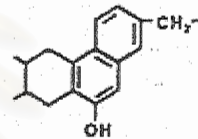
รูปที่ 2.3 โครงสร้างบางส่วนของซับบิทูมินัส (Nowacki, 1979)

ค. บิทูมินัส เป็นถ่านหินคุณภาพสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.4 มีเนื้อแน่นไม่ปรากฏเป็นชั้นของเนื้อไม้ แข็งและมีสีดำเป็นมันวาว จัดว่าเป็นถ่านหินคุณภาพสูง ใช้เวลาในการแปรสภาพค่อนข้างยาวนาน มีสารระเหยมาก จะเยิ้มและเกาะตัวเป็นก้อนเมื่อถูกความร้อน ให้ความร้อนสูง ติดไฟง่าย ให้ความร้อนและมีเถ้าต่ำ เหมาะสำหรับนำไปผลิตเป็นถ่านโค้กและใช้ในอุตสาหกรรมถลุงโลหะ

Representation of low-volatile bituminous



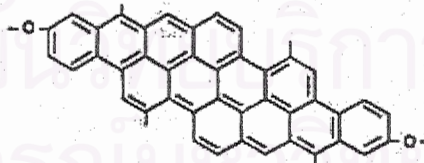
Representation of high-volatile bituminous



รูปที่ 2.4 โครงสร้างบางส่วนของบิทูมินัส(Nowacki, 1979)

ง. แอนทราไซต์ เป็นถ่านหินที่จัดว่ามีคุณภาพดีเลิศที่สุด มีลักษณะแข็งเปราะ มีสีดำเป็นมันวาว และเป็นเนื้อเดียวกัน ปริมาณคาร์บอนคงตัวสูงมากมีความชื้นและสารระเหยต่ำ ทำให้ติดไฟได้ยาก แต่เมื่อติดไฟแล้วให้ค่าความร้อนสูงมากและให้เวลาในการเผาไหม้ที่ยาวนาน ดังแสดงในรูปที่ 2.5

Representation of anthracite



รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างบางส่วนของแอนทราไซต์(Nowacki, 1979)

จากโครงสร้างของถ่านหินพบว่าเมื่อถ่านหินมีศักดิ์สูงขึ้น จะมีปริมาณคาร์บอนที่สูงขึ้น สัดส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนลดลง ปริมาณออกซิเจนลดลง คุณลักษณะความเป็นอะโรมาติกเพิ่มขึ้น และมีส่วนระเหย (volatile fraction) ลดลง

## 2.2 ส่วนประกอบของถ่านหิน

ส่วนประกอบของถ่านหินสามารถเสนอได้ใน 2 รูปแบบคือ ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) และผลการวิเคราะห์แบบเพื่อหาลงค์ประกอบธาตุ (Ultimate analysis) ในหน่วยเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยที่การวิเคราะห์แบบประมาณคือการหาความชื้น (moisture) สารระเหย (volatile matter) คาร์บอนคงตัว (fixed carbon) และเถ้า (ash)

การวิเคราะห์แบบเพื่อหาลงค์ประกอบธาตุเป็นการบอกค่าของ เถ้า คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ และ ออกซิเจน

### 2.2.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ

เป็นการวิเคราะห์ที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังจากให้ความร้อนถ่านหินภายใต้ภาวะที่กำหนด องค์ประกอบส่วนใหญ่ของถ่านหินที่วิเคราะห์ได้คือ

#### ก. ความชื้น

พบว่าถ่านหินที่มีอายุน้อยที่สุดจะมีความชื้นอยู่มาก เมื่ออายุมากขึ้น แรงดันต่างๆ บนผิวโลกที่กดทับลงบนแนวถ่านหินและความร้อนทำให้ความชื้นลดลง ความชื้นในถ่านหินมี 2 รูปคือ

- 1.) ความชื้นที่ติดแน่นอยู่ในเนื้อถ่านหิน (inherent moisture) เกิดจากสมบัติของถ่านหิน การดูดความชื้นเข้าไปในเนื้อถ่านหินเป็นปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอายุของถ่านหิน อุณหภูมิและความชื้น ณ แหล่งกำเนิด
- 2.) ความชื้นอิสระ (free or accidental moisture) เป็นความชื้นที่ถ่านหินดูดไว้ที่ผิว ซึ่งจะสูญเสียไปเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ

ความชื้นมีผลต่อถ่านหินในแง่ต่างๆ คือ ทำให้ถ่านหินมีน้ำหนักมากขึ้น สิ้นเปลืองค่าขนส่ง เมื่อนำถ่านหินมาเผาไหม้ความชื้นจะระเหยกลายเป็นไอโดยดึงความร้อนให้สูญเสียไปกับแก๊สผลผลิตจากการเผาไหม้ (flue gas) ในรูปของความร้อนที่ทำให้อุณหภูมิเพิ่ม (sensible heat) และความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (latent heat) แต่มีข้อดีคือเมื่อความชื้นระเหยไป เนื้อถ่านหินจะมีความพรุน ทำให้อากาศแทรกผ่านเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ดี

## ข. เถ้า (ash)

คือส่วนที่เหลือของสารอนินทรีย์ภายหลังจากการเผาไหม้ สารอนินทรีย์ในถ่านหินแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

- 1.) ธาตุที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโตของพืชถูกทับถมพร้อมกับซากอินทรีย์ และปรากฏเป็นองค์ประกอบในถ่านหินด้วย เช่น ออกไซด์ของโปแตสเซียม โซเดียม แมกนีเซียม แคลเซียม และซิลิคอน เป็นต้น
- 2.) สารอนินทรีย์ที่ทับถมลงบนแนวของถ่านหินขณะที่กำลังเกิดการสะสมตัว ได้แก่ ยิปซัม กำมะถันไพไรต์ หินดินดาน และดิน เป็นต้น

โดยทั่วไปพบว่าสารอนินทรีย์มากกว่าร้อยละ 95 ประกอบด้วยแร่ 3 ชนิด คือ คาโอลิไนต์ (kaolinite) แคลไซต์ (calcite) และกำมะถันไพไรต์ (pyrite) ในถ่านหินมากกว่าร้อยละ 95 ประกอบด้วย ซิลิคอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เฟอริกออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) และแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่เหลืออีกร้อยละ 5 เป็นแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โซเดียมออกไซด์ ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) โพแทสเซียมออกไซด์ ( $\text{K}_2\text{O}$ ) และไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ )

ถ่านหินเมื่อถูกเผาไหม้จะปล่อยสารระเหยออกมาทำให้เกิดรูพรุนขึ้นรอบๆ อนุภาคถ่านหิน แก๊สที่เหลืออยู่ในอนุภาคซึ่งเป็นอนินทรีย์สารพวก เหล็ก แมกนีเซียม โซเดียม และซัลเฟอร์ออกไซด์ของซิลิคอนไดออกไซด์ ไม่สามารถดันออกมาได้ง่าย ภายในอนุภาคถ่านหินจึงเกิดรูพรุนขึ้นภายใน โขของสารอนินทรีย์ดังกล่าวจะทำให้อนุภาคถ่านหินแตกออกเป็นส่วนเล็กๆ ปล่อยไอของสารต่างๆออกมา อนุภาคที่แตกออกมีขนาดต่างๆกันตั้งแต่ 0.1-50 ไมโครเมตร เรียกอนุภาคเหล่านี้ว่า เถ้า ซึ่งบางส่วนจะเกาะบนผิวหน้าของส่วนถ่านหินด้วยความร้อน และบางส่วนออกสู่อากาศ

## ค. สารระเหย (volatile matter)

คือส่วนที่สลายตัวจากถ่านหินเมื่อได้รับความร้อนในที่ที่ไม่มีอากาศอยู่ในช่วงเวลาและอุณหภูมิที่กำหนด องค์ประกอบของถ่านหินที่สลายตัวง่ายจะระเหยออกมาแล้วสลายตัวเป็น 3 องค์ประกอบที่สำคัญ คือ แก๊ส น้ำมันทาร์ และของเหลวใสมีแอมโมเนีย (ammonia liquor) ละลายอยู่ในน้ำจากการแตกตัวของโมเลกุลที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบซึ่งไม่ใช่ความชื้นอิสระ

สารระเหยมีความสำคัญมากในการวิเคราะห์ถ่านหิน เพราะส่วนประกอบของสารระเหยแตกต่างกันไปตามศักดิ์ของถ่านหิน โดยปริมาณลดลงเมื่อถ่านหินมีศักดิ์สูงขึ้น

### ง. คาร์บอนคงตัว (fixed carbon)

เป็นของแข็งที่เป็นคาร์บอนส่วนใหญ่ที่เหลืออยู่ในถ่านหิน ได้จากร้อยละที่เหลือจากการวิเคราะห์แบบประมาณ เมื่อหักค่าความชื้น สารระเหย และเถ้า ดังสมการ

$$\text{คาร์บอนคงตัว} = 100 - (\text{ความชื้น} + \text{สารระเหย} + \text{เถ้า}) \quad (2.1)$$

ดังนั้นถ่านหินที่มีค่าคาร์บอนคงตัวสูงจะมีปริมาณคาร์บอนคงตัวสูงด้วย

### 2.2.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ

เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุแต่ละตัวที่รวมกันอยู่ในโครงสร้างถ่านหิน ธาตุเหล่านี้ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน กำมะถัน ไนโตรเจน และออกซิเจนรวมทั้งการวิเคราะห์หาปริมาณเถ้าที่มีอยู่ในถ่านหินด้วย

### 2.3 การใช้ประโยชน์จากถ่านหิน

ก. การเผาไหม้ถ่านหินเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงในการสันดาปโดยตรง (Direct Combustion) หรือใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตและให้ความร้อน

ข. กระบวนการคาร์บอนไนเซชัน (carbonization) เป็นกระบวนการกลั่นสลายถ่านหินในที่ที่ไม่มีอากาศ โดยให้ความร้อนแก่ถ่านหินจนได้ถ่านหินที่กลายสภาพเป็นถ่านหินอบที่มี คุณภาพดี มีความชื้นและสารระเหยลดลง ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ ถ่านโค้ก (coke) และผลผลิตพลอยได้ คือ ก๊าซถ่านหิน และของเหลวจากรีทอร์ท แต่คุณภาพและปริมาณของผลิตภัณฑ์ทั้งหมดที่ได้จากการคาร์บอนไนเซชันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน ความดัน และขนาดของถ่านหินด้วย

ค. กระบวนการทำให้เป็นก๊าซ (gasification) เป็นกระบวนการผลิตก๊าซเชื้อเพลิงจากถ่านหิน โดยทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงบางส่วนกับอากาศ และออกซิเจนและ/หรือไอน้ำ

ง. กระบวนการทำให้เป็นของเหลว (liquefaction) เป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ซับซ้อนเพื่อเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนแก่ถ่านหิน เนื่องจากถ่านหินซึ่งมีปริมาณไฮโดรเจนค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมอื่น นอกจากนี้เป็นการลดปริมาณออกซิเจน กำมะถัน และไนโตรเจนในกระบวนการนี้จะมีการเติมไฮโดรเจนภายใต้ภาวะที่มีอุณหภูมิและความดันสูง รวมถึงอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว และเป็นการควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสภาพเป็นของเหลวสามารถนำมากลั่นเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงต่อไปได้



## 2.4 กระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว (Coal liquefaction) (Nowacki, 1979)

การแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวมีหลักการคือ การทำให้โมเลกุลของถ่านหินซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่และมีความซับซ้อนเกิดการแตกตัวของพันธะต่างๆ ออกเป็นโมเลกุลที่มีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนขนาดเล็ก มีโครงสร้างทางเคมีขนาดเล็ก และสามารถจับเข้ากับโมเลกุลของไฮโดรเจน ซึ่งทำให้สามารถได้ผลผลิตเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสภาพเป็นของเหลว ซึ่งเกิดตามขั้นตอนดังนี้

1. เมื่อถ่านหินได้รับความร้อนทำให้แรงทางฟิสิกส์ระหว่างชั้นของกลุ่มโมเลกุลลดลงและเกิดการแยกออกจากกันของชั้นดังกล่าวเกิดเป็นกลุ่มโมเลกุลอินทรีย์เล็ก ๆ
2. พันธะเคมีที่เชื่อมระหว่างกลุ่มโมเลกุลเกิดการแตกออกจากกันเป็นอิสระ เกิดเป็นอนุมูลอิสระ (free radicals)
3. ส่วนของอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะถูกทำให้เกิดเสถียรภาพ

ส่วนสำคัญในการเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวนั้นจะอยู่ที่การทำให้อนุมูลอิสระเกิดเสถียรภาพเพื่อยับยั้งการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (polymerization) ซึ่งทำให้เกิดเป็นของแข็ง และสารที่ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น

## 2.5 ปัจจัยที่เกี่ยวข้องในกระบวนการแปรรูปของเหลวจากถ่านหิน

ก. ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของถ่านหิน โดยถ่านหินศัภย์ต่างๆ กันมีความสามารถในการแปรสภาพเป็นเชื้อเพลิงเหลวได้แตกต่างกัน อาทิถ่านหินศัภย์ต่ำ เช่น ลิกไนต์ สามารถแปรสภาพภายใต้ความดันและอุณหภูมิที่เหมาะสมได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลว แต่ให้ผลผลิตต่ำ เป็นต้น

ข. อัตราการให้ความร้อนกับกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากถ่านหินเลือกใช้ที่อุณหภูมิ 400 - 550 องศาเซลเซียส และต้องเพิ่มอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว เพื่อป้องกันการรวมตัวของพอลิเมอร์ที่แตกตัวแล้วจากการให้ความร้อน

ค. เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ต้องไม่นานมากนักเนื่องจากจะทำให้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนแปลงไปหรือแตกตัวเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลเล็กๆ จนเป็นแก๊สไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้

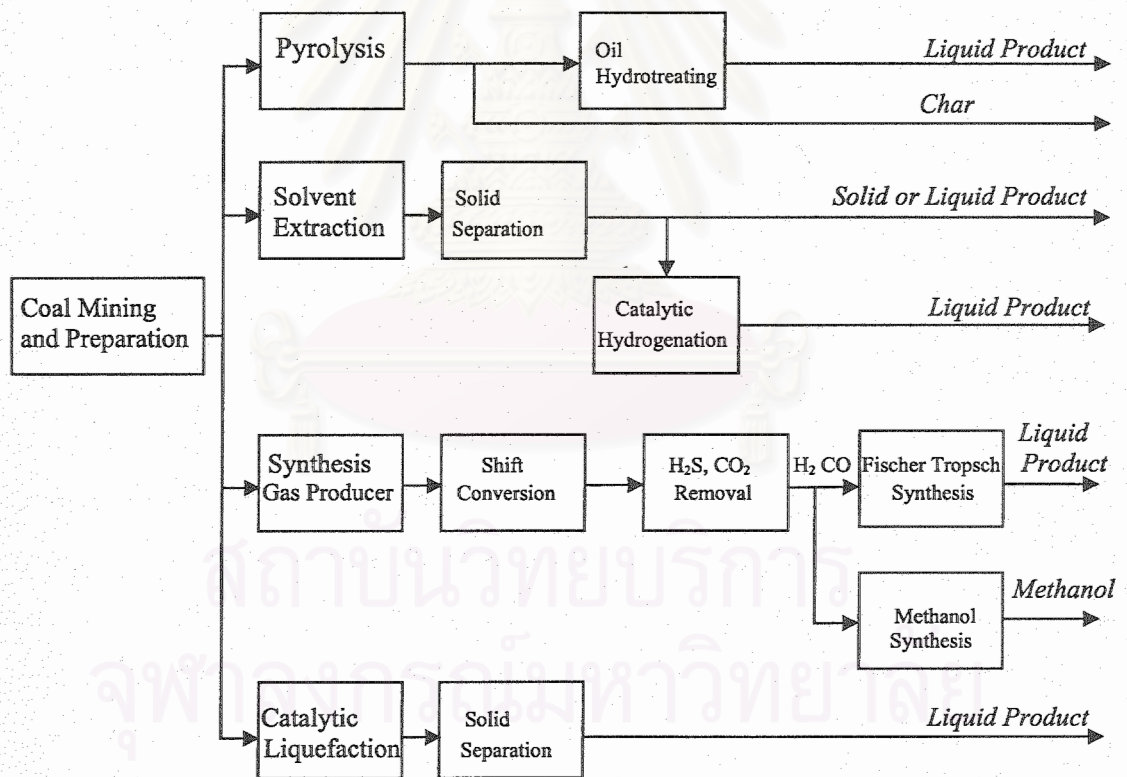
ง. ความดันที่ใช้ในปฏิกิริยา อยู่ในระหว่าง 500 - 4000 psig โดยที่ภาวะความดันต่ำๆ ถ่านหินที่มีศัภย์ต่ำ สามารถเกิดเป็นของเหลวได้ แต่ให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ของเหลวต่ำ

## 2.6 แนวทางของกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว

กระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวสามารถแบ่งได้เป็น 4 กระบวนการ คือ

- ก. กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis)
- ข. กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (hydrogen couple with solvent extraction solvent extraction)
- ค. กระบวนการผลิตของเหลวโดยทางอ้อม (indirect catalytic synthesis of liquid from gasified coal)
- ง. กระบวนการผลิตของเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (direct catalytic hydrogenation of coal: catalytic liquefaction)

ดังนั้นการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.6

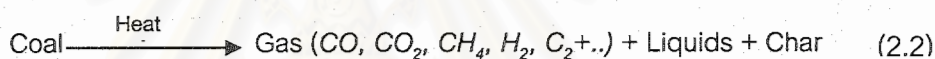


รูปที่ 2.6 แผนผังแสดงแนวทางของกระบวนการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลว (Nowacki, 1979)

### 2.6.1 กระบวนการไพโรไลซิส

เป็นกระบวนการให้ความร้อนแก่ถ่านหินในระบบสูญญากาศ หรือปราศจากออกซิเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วย น้ำมันหนัก (heavy oil) ของเหลว (light liquid) แก๊สไฮโดรคาร์บอน และถ่านโค้ก กระบวนการนี้มีข้อดีที่สามารถเกิดได้ที่ความดันไม่สูงมาก หรือที่ความดันบรรยากาศ โดยไม่จำเป็นต้องใช้แก๊สไฮโดรเจน ใช้เวลาไม่นาน และสามารถเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์อย่างง่ายได้ แต่มีข้อเสียที่ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพียงหนึ่งในสาม (โดยน้ำหนักของถ่านหิน) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นน้ำมันหนัก ไม่คุ้มค่าที่จะแยกแฉะและถ่านโค้กออกจากน้ำมันหนัก รวมถึงต้องมีการปรับปรุงคุณภาพของเหลวก่อนนำมาใช้งานเพื่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย ปัจจัยของการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์คือ การให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว ขนาดของถ่านหิน ความดันแก๊สไฮโดรเจน โดยภาวะที่ให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ของเหลวดีที่สุดในอยู่กับการเพิ่มความร้อนให้กับถ่านหินขนาดเล็กในอัตราที่รวดเร็ว และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาไม่นานมาก

สมการทั่วไปสำหรับกระบวนการไพโรไลซิส คือ

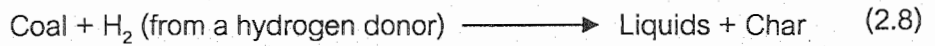


### 2.6.2 กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย

เป็นกระบวนการทำให้ถ่านหินแตกตัวในภาวะที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส เกิดเป็นอนุโมลอิสระ และถูกทำให้มีเสถียรภาพโดยไฮโดรเจนที่ได้จากตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจน (donor solvent) เป็นแก๊สและน้ำมันที่เป็นของเหลว ซึ่งการถ่ายโอนไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ด้วยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ 5 ขั้นตอนคือ การแตกตัวของพันธะคาร์บอน-คาร์บอนของโครงสร้างถ่านหินจากนั้นจะมีอนุโมลเกิดขึ้นในปฏิกิริยาเริ่มต้น ( $R_i$ ) จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลของถ่านหินอื่นหรือกับอะตอมของไฮโดรเจนจากโมเลกุลที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจน ( $DH_2$ ) เกิดเป็นอนุโมลตัวอื่นต่อไป ตามปฏิกิริยาต่อไปนี้



สมการทั่วไปสำหรับกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย คือ



ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลาย (Nowacki, 1979)

ข้อดี	ข้อเสีย
1. ภาวะอุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่ากระบวนการไพโรไลซิส	1. แยกส่วนที่เป็นเถ้าและถ่านหินที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกจากกันได้ยาก
2. สามารถปรับปรุงภาวะที่ใช้เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีคุณภาพได้ตามต้องการ	2. ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งที่ร่วนกรอบ ภายใต้อุณหภูมิห้อง ยากต่อการขนส่ง และเก็บรักษา
	3. เกิดปัญหาของระบบให้ความร้อน และการควบคุมระบบของผลผลิตถ่านหินกับน้ำมัน

กระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต(Supercritical solvent extraction)

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวโดยกระบวนการสกัดด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต คือการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ในสภาวะก๊าซ ที่มีความดันจนมีอุณหภูมิใกล้จุดวิกฤต (critical temperature) สกัดของเหลวที่มีจุดเดือดสูงซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างการให้ความร้อนกับถ่านหินที่มีอุณหภูมิโดยประมาณ 400 องศาเซลเซียส ที่ภาวะอุณหภูมิและความดันวิกฤตทำให้องค์ประกอบอินทรีย์หนักที่อยู่ในถ่านหินมีค่าการระเหย (volatility) สูงขึ้น จนสามารถละลายได้ในตัวทำละลายดังกล่าว ซึ่งความสามารถในการเพิ่มค่าการระเหยนี้ถ้าหากมีภาวะที่เหมาะสมแล้ว จะทำให้มีค่าเพิ่มสูงขึ้นถึง 10,000 เท่าจากค่าการระเหยเดิม ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่สามารถสกัดสารที่มีค่าการระเหยต่ำได้ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดเดือดปกติของสารนั้น

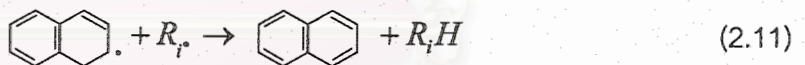
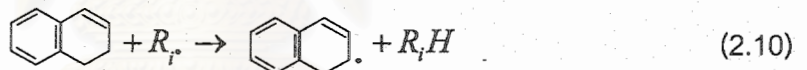
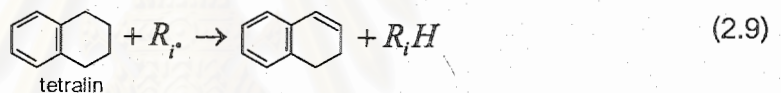
สารที่สกัดได้จะเป็นส่วนที่มีไฮโดรเจนสูงในถ่านหินซึ่งประกอบด้วย ซัลเฟอร์ และไนโตรเจนที่น้อยกว่าในถ่านหินเดิม มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 330 อีกทั้งยังเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเกิดไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) เป็นน้ำมันได้ง่าย ถ้าหากพิจารณาถึงส่วนเหลือ พบว่าจะเกิดเป็นถ่านชาร์ที่มีความพรุน และมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาว่าถ่านหินเดิม แต่ในส่วนของค่าความร้อน (calorific) จะมีค่าเหมือนกับถ่านหินเดิม นั้นหมายความว่าส่วนเหลือที่ผ่านกระบวนการสกัดจะยังมีส่วนของสารระเหยได้อยู่ในปริมาณที่สูงอยู่ด้วย

ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นของกระบวนการสกัดถ่านหินด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต คือ

1. ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตสกัดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสถ่านหิน
2. ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตสกัดสารโมเลกุลขนาดเล็กที่อยู่ในถ่านหิน
3. ตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตมีการกระทำต่อโครงสร้างถ่านหิน

จากปรากฏการณ์ข้อ 1. และ ข้อ 2. นั้น อิทธิพลหลักที่จะส่งผลกระทบต่อสารสกัดได้ (extraction yield) คือ ค่าความหนาแน่นของตัวทำละลายที่สภาวะการสกัดนั้นโดยไม่ขึ้นกับคุณลักษณะหรือโครงสร้างของตัวทำละลายที่ใช้ แต่ถ้าหากพิจารณาถึงปรากฏการณ์ในข้อที่ 3. เมื่อใช้ตัวทำละลายที่มีความหนาแน่นเท่า ๆ กัน พบว่ามีเพียงตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจนเท่านั้นที่ทำให้ความสามารถในการสกัดเพิ่มสูงขึ้นได้ เช่น เตตราลิน ของผสมโทลูอีน-เตตราลิน แอลกอฮอล์แบบปฐมภูมิ และทุติยภูมิ เป็นต้น ซึ่งไฮโดรเจนดังกล่าวจะช่วยให้อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นระหว่างที่ถ่านหินเกิดไพโรไลซิสมีเสถียรภาพ ป้องกันการเกิดพอลิเมอร์เช่นเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ

ปฏิกิริยาของเตตราลินที่กระทำต่ออนุมูลอิสระที่เกิดขึ้น



ส่วนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของ แอลกอฮอล์แบบปฐมภูมิ และทุติยภูมิ ที่มีการให้ไฮโดรเจนนั้นเกิดจากการถ่ายโอนไฮไดรด์ (hydride transfer) ของแอลฟาไฮโดรเจน ( $\alpha$ -hydrogen)

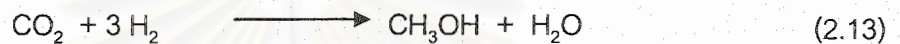
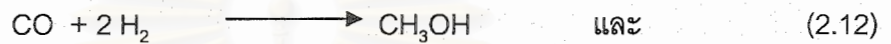
### 2.6.3 กระบวนการผลิตของเหลวโดยอ้อม

มีกระบวนการคล้ายกับการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากถ่านหิน (gasification) โดยในขั้นแรกจะได้แก๊สไฮโดรคาร์บอน เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สผสมอื่น ๆ จากนั้นจะถูกแยกแก๊สที่ปะปนออกไปเพื่อให้บริสุทธิ์ โดยปรับสัดส่วนของแก๊สไฮโดรเจนให้สูงขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีเหล็กหรือโคบอลต์เป็นองค์ประกอบ เพื่อให้เกิดการจับตัวของโมเลกุลเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (aliphatic hydrocarbons) กระบวนการนี้มักจะใช้เครื่องปฏิกรณ์

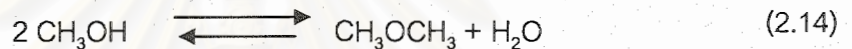
แบบเบตนิ่ง (fixed bed) หรือแบบฟลูอิไดซ์เบต (fluidized bed) โดยมีข้อดีที่สามารถใช้ประโยชน์จากถ่านหินทุกชนิดในการเปลี่ยนให้เป็นของเหลวได้ สามารถควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ได้ ซึ่งจะไม่มืองค์ประกอบของไนโตรเจน และซัลเฟอร์ในผลิตภัณฑ์ แต่มีข้อจำกัดที่จะต้องมึระบบแยกแก๊สอื่นๆ หรือมลทินที่ปะปนอยู่ในกระบวนการผลิตแก๊สจากถ่านหินเพื่อให้มีความบริสุทธิ์ และประสิทธิภาพเชิงความร้อนของกระบวนการนี้มีค่าต่ำกว่ากระบวนการเติมไฮโดรเจนให้กับถ่านหินอื่นๆ

สมการทั่วไปสำหรับกระบวนการผลิตของเหลวโดยทางอ้อม คือ

ขั้นตอนการสังเคราะห์มีเทนอล คล้ายกับกระบวนการ Fischer-Tropsch



ขั้นตอนการเปลี่ยนมีเทนอลไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน



#### 2.6.4 กระบวนการ Catalytic Liquefaction

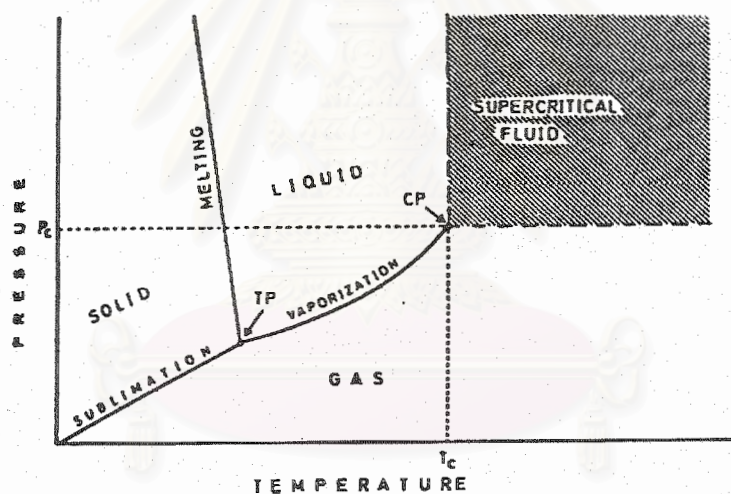
เป็นกระบวนการสังเคราะห์ของเหลวจากถ่านหิน โดยทำให้โมเลกุลของถ่านหินซึ่งมีขนาดใหญ่และมีโครงสร้างซับซ้อนแตกตัวโดยมีแก๊สไฮโดรเจนร่วมอยู่ในปฏิกิริยา และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ซึ่งจะทำให้มีการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาในถ่านหินอย่างดีโดยผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ด้วยความดันไม่สูงมาก ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาได้รวดเร็วขึ้น



#### 2.7 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical fluid)

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (supercritical fluids, SCF) หมายถึงสารใดๆ ในสภาวะซึ่งจำแนกไม่ได้ว่าเป็นก๊าซหรือของเหลว สภาวะเช่นนี้อธิบายได้จากแผนภาพวัฏภาคความดัน-อุณหภูมิ (pressure-temperature phase diagram) ของสารบริสุทธิ์ใด ๆ ดังรูปที่ 2.7 แสดงบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และก๊าซ โดยมีเส้นการระเหิด (sublimation line) อยู่ระหว่าง

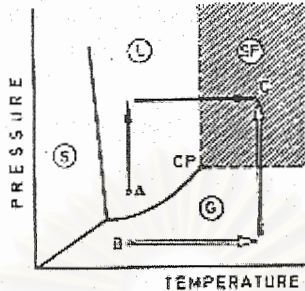
บริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็งกับก๊าซ เส้นการหลอมละลาย (fusion line) อยู่ระหว่างของแข็งกับของเหลว และ เส้นความดันไอ (vapor pressure line) อยู่ระหว่างก๊าซกับของเหลว จุดที่อยู่ระหว่างทั้ง 3 สถานะเรียก triple point (TP) เมื่อพิจารณาถึงก๊าซที่สามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้ซึ่งมี 2 วิธีโดยการเพิ่มความดัน หรือลดอุณหภูมิเพื่อลดพลังงานจลน์ ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลงเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุด ๗ หนึ่ง โมเลกุลของก๊าซมีพลังงานจลน์มากแม้จะให้ความดันเท่าใด ก็ไม่สามารถทำให้ก๊าซเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิสูงสุดที่ก๊าซยังสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature,  $T_c$ ) และความดันที่จุดนี้เรียกว่า ความดันวิกฤต (critical pressure,  $P_c$ ) จุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับ  $T_c$  และความดันเท่ากับ  $P_c$  เรียกว่า จุดวิกฤติ (critical point, CP) ที่อุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิ  $T_c$  และความดันมากกว่า  $P_c$  สารจะอยู่ในภาวะที่มีสมบัติจำแนกไม่ได้ว่าเป็นก๊าซหรือของเหลว เรียกสารที่อยู่ในภาวะนี้ว่า ของไหลภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 2.7 แผนภูมิวิภาคของสารบริสุทธิ์; TP = triple point, CP = critical point.  $P_c$  = critical pressure,  $T_c$  = critical temperature (Lugue de Castro et al., 1994)

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีทั้งสมบัติของแก๊สและของเหลว เช่น ความหนาแน่น และความหนืด เป็นต้น อีกทั้งยังสามารถเปลี่ยนแปลงได้จากการเพิ่มอุณหภูมิให้มากกว่าอุณหภูมิวิกฤตและความดันที่มากกว่าความดันวิกฤต โดยเส้นทางที่จะเปลี่ยนไปสู่ภาวะของไหลภาวะเหนือวิกฤตมี 2 เส้นทางที่ต่างกันดังแสดงในรูปที่ 2.8 คือ ถ้าเริ่มต้นพิจารณาที่จุด A ในเฟสของเหลวจากนั้นเพิ่มความดันให้เหนือกว่าความดันวิกฤต แล้วเพิ่มอุณหภูมิให้เหนือกว่า

อุณหภูมิวิกฤตจนกระทั่งอยู่ในภาวะวิกฤต คือ จุด C และอีกเส้นทางคือเริ่มจากสถานะแก๊สที่จุด B แล้วให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิเหนือวิกฤต แล้วเพิ่มความดันให้มีค่าเหนือกว่าความดันวิกฤต



รูปที่ 2.8 เส้นทางที่ทำให้สารเปลี่ยนเป็นของไหลภาวะเหนือวิกฤต(จุด C) จากสถานะของเหลว (จุด A) และสถานะแก๊ส (จุด B) (Lugue de Castro et al., 1994)

หากพิจารณาสมบัติกายภาพ (physicochemical properties) พบว่าของไหลภาวะเหนือวิกฤต อยู่ระหว่างก๊าซกับของเหลวดังตารางที่ 2.3 ซึ่งความหนาแน่นมีค่าใกล้เคียงกับของเหลวเมื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย โมเลกุลของสารที่ต้องการละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของของไหลเหนือภาวะเหนือวิกฤต เกิดปฏิสัมพันธ์(interaction)กัน ลดพลังงานเอนทาลปี เกิดการละลายได้ดี และขณะเดียวกัน ของไหลเหนือภาวะวิกฤตก็มีความหนืด และการแพร่กระจาย ใกล้เคียงกับก๊าซ ทำให้สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย (solute matrix) ได้ดี ด้วยสมบัติเหล่านี้จึงนำของไหลภาวะเหนือวิกฤต มาใช้เป็นตัวทำละลายซึ่งมีข้อดีเหนือตัวทำละลาย

ตารางที่ 2.3 สมบัติกายภาพของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เปรียบเทียบกับก๊าซและของเหลว (อุทัย ไสธนะพันธ์ และ รพีพล ภาโวาท, 2536)

State of Fluid	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Diffusivity (cm <sup>2</sup> /sec)	Viscosity (g/cm sec)
<b>Gas</b>			
P = 1 atm, T = 15 - 30°C	(0.6 - 2) × 10 <sup>-3</sup>	0.1 - 0.4	(1 - 3) × 10 <sup>-4</sup>
<b>Liquid</b>			
P = 1 atm, T = 15 - 30°C	0.6 - 1.6	(0.2 - 2) × 10 <sup>-5</sup>	(0.2 - 3) × 10 <sup>-2</sup>
<b>Supercritical</b>			
P = P <sub>c</sub> , T = T <sub>c</sub>	0.2 - 0.5	0.7 × 10 <sup>-3</sup>	(1 - 3) × 10 <sup>-4</sup>
P = 4P <sub>c</sub> , T = T <sub>c</sub>	0.4 - 0.9	0.2 × 10 <sup>-3</sup>	(3 - 9) × 10 <sup>-4</sup>



ที่เป็นของเหลวคือ มีอัตราของการถ่ายโอนมวลเร็วกว่า และมีความสามารถในการทำละลาย (solvent power) ที่ดีกว่า ค่าอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่าง ๆ แสดงใน ตารางที่ 2.4

## 2.8 สมบัติพื้นฐานในขอบเขตของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะได้รับอิทธิพลของความดันและอุณหภูมิ และจะส่งผลกระทบต่อสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เช่น ความหนาแน่น (density) ค่าการแพร่ (diffusivity) ความหนืด(viscosity) และค่าคงที่สภาพขั้ว (dielectric constant)

### 2.8.1 ความหนาแน่น

ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นที่มาจากความดันเมื่ออุณหภูมิคงที่จะไม่เป็นลักษณะเชิงเส้นดังแสดงในรูปที่ 2.9 คือความหนาแน่นในภาวะเหนือวิกฤตเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อมีการเพิ่มความดันเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิคงที่ และมีค่ามากขึ้นเมื่ออยู่ในบริเวณใกล้กับจุดวิกฤต

ตารางที่ 2.4 ข้อมูลสมบัติวิกฤตของสารชนิดต่าง ๆ (อุทัย ไสธนะพันธ์ และ รพีพล ภาโวาท, 2536)

Substance	Critical temperature (°K)	Critical pressure (MPa)	Critical Density (g/cm <sup>3</sup> )
Methane	190.6	4.60	0.162
Ethylene	282.4	5.03	0.218
Chlorotrifluoromethane	302.0	3.92	0.579
Carbon dioxide	304.2	7.38	0.468
Ethane	305.4	4.88	0.203
Propylene	365.0	4.62	0.233
Propane	369.8	4.24	0.217
Ammonia	405.6	11.30	0.235

ตารางที่ 2.4 (ต่อเนือง)

Substance	Critical temperature (°K)	Critical pressure (MPa)	Critical Density (g/cm <sup>3</sup> )
Diethyl ether	467.7	3.64	0.265
n-Pentane	469.6	3.34	0.237
Acetone	508.1	4.70	0.278
Methanol	512.6	8.09	0.272
Benzene	562.1	4.89	0.302
Toluene	591.7	4.11	0.292
Pyridine	620.0	5.63	0.312
Water	647.3	22.00	0.322
Xenon	289.7	5.84	1.113

จากกฎของก๊าซอุดมคติสามารถใช้หาความสัมพันธ์ของความดัน และความหนาแน่นตามอุณหภูมิที่ต้องการได้ดังนี้

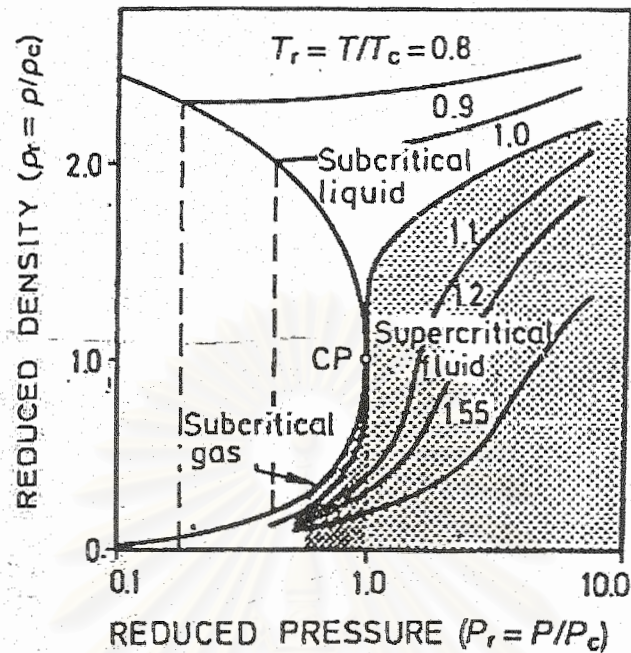
$$PV = zRT, \rho = \frac{M}{V}, \rho = \frac{MP}{zRT}, \quad (2.16)$$

เมื่อ  $V$  คือปริมาตรต่อโมล (molar volume),  $z$  คือ แฟกเตอร์สภาพอัด (Compressibility factor),  $R$  คือ ค่าคงที่แก๊ส,  $p$  คือ ความหนาแน่น และ  $M$  คือ น้ำหนักโมเลกุล

ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดสามารถคำนวณได้จาก

$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)} \quad (2.17)$$

เมื่อ  $\omega$  คือ แฟกเตอร์อเซนตริก (acentric factor) คำนวณได้จาก ( $\omega = -\log P_r - 1.0$ ) และ  $z^{(0)}$  และ  $z^{(1)}$  หาได้จากตารางของ Pitzer ที่เป็นฟังก์ชัน  $P_r$  และ  $T_r$  (Lugue de Castro et al., 1994)



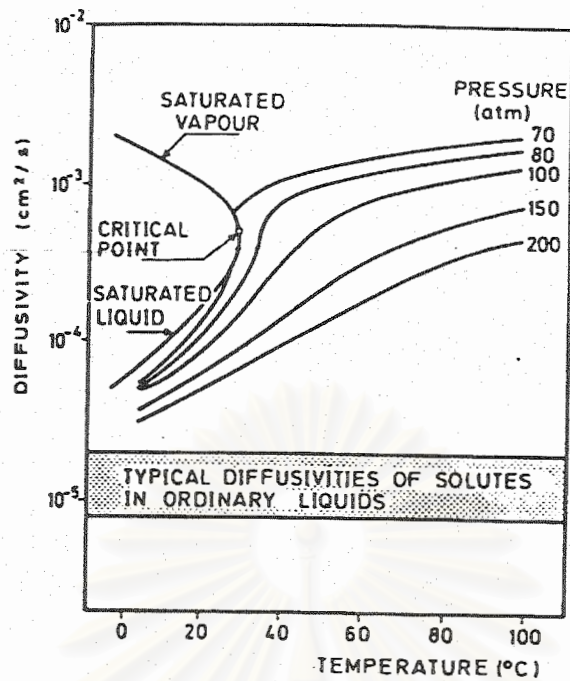
รูปที่ 2.9 แผนภูมิ 2 มิติของ ความดันและความหนาแน่น ที่อุณหภูมิคงที่ต่าง ๆ (Lugue de Castro et al., 1994)

### 2.8.2 การแพร่

รูปที่ 2.10 แสดงค่าการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต กับอุณหภูมิ ที่ความดันต่าง ๆ และแสดงค่าช่วงการแพร่ของของเหลวที่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิซึ่งพบว่า

1. ค่าการแพร่ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตมีค่ามากกว่าค่าการแพร่ของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่อยู่ในสถานะของเหลว
2. ค่าการแพร่ในภาวะเหนือวิกฤตลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น
3. ค่าการแพร่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและมีการเปลี่ยนแปลงมากขึ้นเมื่ออยู่ใกล้จุด

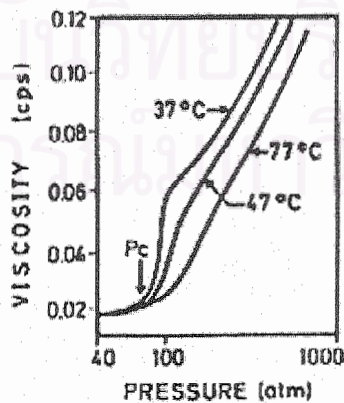
วิกฤต



รูปที่ 2.10 การเปลี่ยนค่าการแพร่ในคาร์บอนไดออกไซด์ กับอุณหภูมิที่ความดันต่าง ๆ (Lugue de Castro et al., 1994)

### 2.8.3 ความหนืด

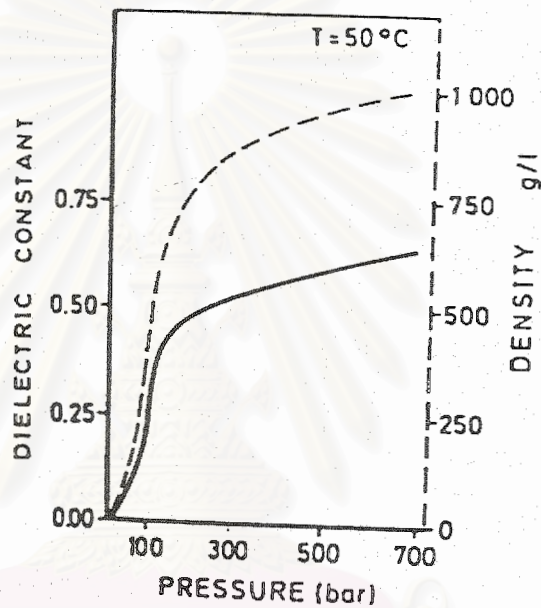
ความหนืดของก๊าซ ของเหลว และของไหลภาวะเหนือวิกฤต ขึ้นกับอุณหภูมิ แต่ความดันมีผลเพียงเล็กน้อยต่อความหนืดของของเหลว และสำหรับของไหลภาวะเหนือวิกฤตนั้น เมื่ออุณหภูมิคงที่ ความหนืดเพิ่มขึ้นตามความดันที่เพิ่มขึ้น และการเปลี่ยนความหนืดลดลงที่ความดันต่ำ



รูปที่ 2.11 การเปลี่ยนความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์กับความดันที่อุณหภูมิต่างๆ (Lugue de Castro et al., 1994)

## 2.8.4 ค่าคงที่สภาพขั้ว

ค่าคงที่สภาพขั้วสัมพันธ์กับสมบัติการละลาย (solubility) ของของไหล เช่น น้ำมีค่าสภาพขั้วลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความดัน เป็นผลให้ศักย์ไฟฟ้าสถิต (electrostatic potential) ระหว่างไอออนลดลง ทำให้ไอออนสามารถเป็นอิสระจากไอออนคู่ ดังนั้นภายใต้ภาวะดังกล่าวทำให้น้ำในภาวะเหนือวิกฤตประพฤติตัวเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วมากกว่าตัวทำละลายที่มีขั้ว



รูปที่ 2.12 ผลของความดันต่อค่าคงที่สภาพขั้ว และความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิคงที่ (Lugue de Castro et al., 1994)

## 2.9 คุณสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

### 2.9.1 สมบัติการถ่ายโอน (transport properties)

จากการที่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนืดต่ำและสัมประสิทธิ์การแพร่สูงทำให้สามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง สามารถแทรกซึม (penetrate) เข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลายได้ดี ทำให้ตัวถูกละลายสามารถละลายเข้าไปในของไหลภาวะเหนือวิกฤต และกระจายออกจากบริเวณที่เกิดการสกัดไปบริเวณอื่นได้ง่ายคือมีอัตราการถ่ายโอนมวลดี ส่งผลให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลายที่ดี อย่างไรก็ตามความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ของของ

ไหลภาวะเหนือวิกฤต มีความสัมพันธ์กับปัจจัยหลายประการเช่น อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของของไหลภาวะเหนือวิกฤต จึงต้องมีการปรับภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สกัดสารที่ต้องการได้ดีที่สุด

### 2.9.2 ความสามารถในการทำละลาย (solvent power)

เป็นสมบัติเด่นประการหนึ่งของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่เหนือกว่าตัวทำละลายที่เป็นของเหลวทั่วไปเนื่องจากสามารถปรับให้มีความเข้มข้นได้ง่ายกว่าโดยการปรับภาวะที่ให้ภาวะหรือตัวแปรประการแรกคือ อุณหภูมิ โดยทั่วไปการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวทำละลายที่เป็นของเหลวทำให้มีการละลายเพิ่มขึ้น แต่ในของไหลภาวะเหนือวิกฤต การเพิ่มอุณหภูมิก่อให้เกิดผล 2 ประการที่ขัดแย้งกัน

1. เพิ่มการละลายของตัวถูกละลาย
2. ลดความหนาแน่น ทำให้โมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤตกับตัวถูกละลายอยู่ห่างกัน การละลายของตัวถูกละลายจึงลดลง

ผลรวมของผลที่ขัดแย้งกัน 2 ประการนี้ คือความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งข้อขัดแย้งในประการที่สอง สามารถแก้ไขได้โดยการใช้ความดันกับของไหลภาวะเหนือวิกฤต เพื่อคงสภาพความหนาแน่นให้ใกล้เคียงกับภาวะเดิมก่อนที่จะมีการเพิ่มอุณหภูมิ กล่าวโดยสรุปคือ ตัวแปรที่มีผลโดยตรงต่อความสามารถในการละลาย คือ อุณหภูมิและความหนาแน่นและความดันจะมีผลทางอ้อม โดยส่งผ่านความหนาแน่น

ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการทำละลาย, อุณหภูมิ และความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤต สามารถแสดงในรูปของสมการ Mass action ของ Chrastill ดังนี้

$$C = d^k \exp\left(\frac{a}{T+b}\right) \quad (2.18)$$

ซึ่ง

C = ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในของไหลภาวะเหนือวิกฤต (g/l)

d = ความหนาแน่นของ ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (g/l)

k = association number ซึ่งได้แสดงถึง complex form ระหว่าง ตัวถูกละลาย-ตัวทำละลาย

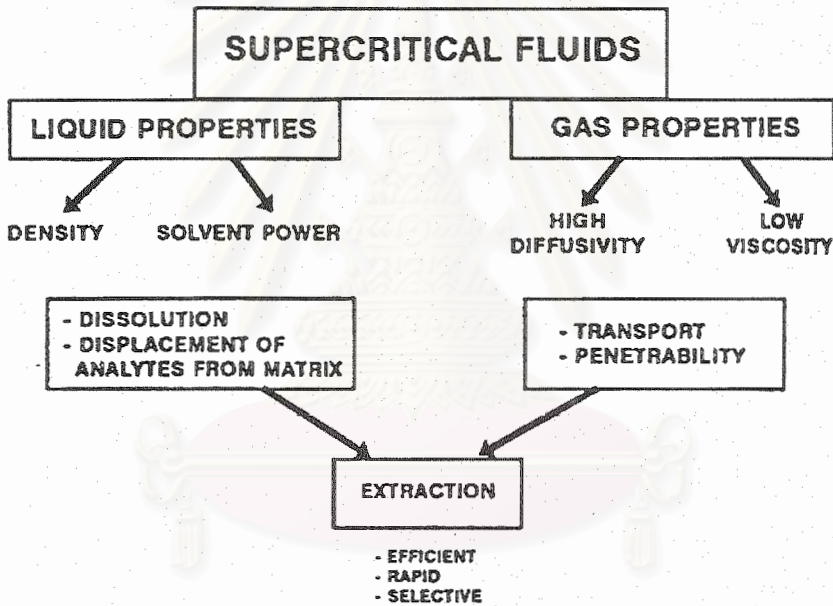
T = อุณหภูมิ (K)

a, b = ค่าคงที่

2.9.3 สมบัติการเลือก(selectivity property)

เป็นสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ที่สามารถปรับอุณหภูมิและความดัน เพื่อให้มีความสามารถในการทำละลายที่เหมาะสมเฉพาะกับสารที่ต้องการสกัดให้มีการสกัดที่มากที่สุด โดยที่มีสารที่ไม่ต้องการปนออกมาน้อยที่สุด

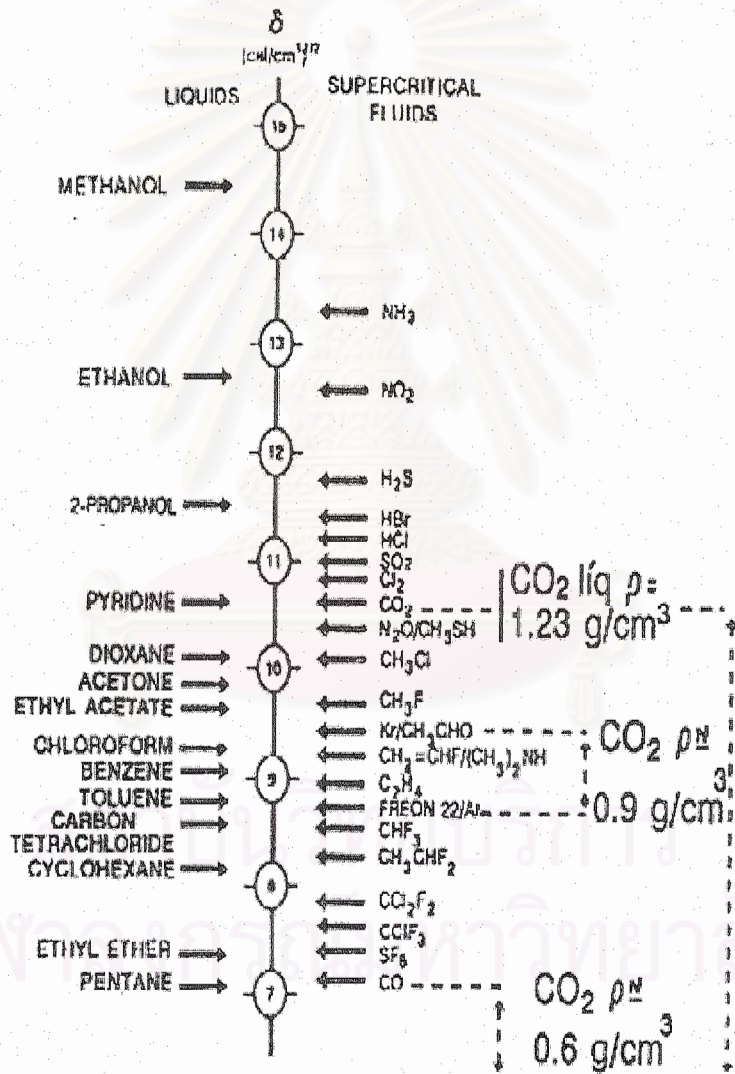
ด้วยสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีทั้งสมบัติของแก๊สและของเหลวคือมีค่าการแพร่สูง ค่าความหนืดต่ำซึ่งเป็นสมบัติของแก๊ส และมีค่าความหนาแน่น และความสามารถในการทำละลายสูงซึ่งเป็นสมบัติของของเหลวจึงทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถในการสกัดอย่างมีประสิทธิภาพ รวดเร็ว และมีความจำเพาะมากดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติพื้นฐานกับคุณลักษณะของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่มีต่อการสกัด (Lugue de Castro et al., 1994)

2.10 การเลือกชนิดของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

การเลือกชนิดของตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต เพื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลายขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ ที่สำคัญคือความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤตแต่ละชนิด ซึ่งแสดงอยู่ในรูปของ Hildebrand solubility parameter ( $\delta$ ) ตามรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤต และตัวทำละลายทั่วไป ในรูปของพารามิเตอร์การละลาย Hildebrand (Lugue de Castro et al., 1994)



## 2.11 สารช่วยปรับปรุง (modifiers or entainers)

สารช่วยปรับปรุง คือ ตัวทำละลายที่สอง (secondary solvent) ได้แก่ตัวทำละลายทั่วไปชนิดต่าง ๆ ซึ่งสามารถผสมกับของไหลปฐมภูมิ (primary fluid) ได้อย่างสมบูรณ์ มีผลให้เพิ่มความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้ แต่อย่างไรก็ตามการเติมสารช่วยปรับปรุงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของวัฏภาคการทำนายพฤติกรรมของตัวทำละลาย จึงเป็นไปได้ยาก เนื่องจากความรู้ทางด้านนี้มีจำกัด ผลของสารช่วยปรับปรุงจึงต้องใช้ในการทดลองเป็นเครื่องตัดสินใจ

## 2.12 ประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

แม้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะเป็นที่รู้จักกันมานานแล้ว แต่การนำมาใช้ประโยชน์เริ่มแพร่หลายเมื่อไม่นานมานี้เอง สามารถสรุปประโยชน์ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้ดังนี้

1. ใช้เป็นตัวทำละลายในงานสกัด (supercritical fluid extraction) ทั้งงานสกัดเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์จำนวนมาก ๆ และที่ได้รับการพัฒนาค่อนข้างมาก คือ งานสกัดในปริมาณน้อย ๆ จุดประสงค์เพื่อนำสารสกัดไปวิเคราะห์ต่อไป
2. ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ในงานวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟี

## 2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Canel, M., Hedden, K. และ Wilhelm, A. (1990) ศึกษาการเติมไฮโดรเจนเข้าไปในระหว่างการสกัดถ่านหินบิทูมินัสและลิกไนต์ โดยใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย และมีก๊าซไฮโดรเจนและ/หรือเตตราลินเป็นตัวเติมไฮโดรเจน การทดลองเป็นแบบอุณหภูมิไม่คงที่ และบรรจุถ่านหินเป็นแบบเบดคงที่ จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปที่ 550 องศาเซลเซียส และเพิ่มความดันภายใต้ของผสมของโทลูอีน/ก๊าซไฮโดรเจน/เตตราลิน ระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิมีกการวัดอัตราการสกัด ซึ่งแสดงคุณลักษณะที่แตกต่างกันของการรวมกันของตัวทำละลายและตัวเติมไฮโดรเจน ซึ่งสามารถแปรเป็นความหมายที่แตกต่างกันของพฤติกรรมเฟสทางอุณหพลศาสตร์ในระบบตัวทำละลาย-ไฮโดรเจน และทำให้เข้าใจถึงกระบวนการที่ซับซ้อนของการสกัดถ่านหินโดยการเติมไฮโดรเจน ซึ่งความเป็นจริงแล้วพบว่า การเติมก๊าซไฮโดรเจนระหว่างการสกัดจะทำให้เกิดผลในทางลบต่อค่าการเปลี่ยน (conversion) ของถ่านหินและปริมาณสารที่สกัดได้ เพราะผลเนื่องจากไฮโดรเจนที่เติมลงไปทำให้วัฏภาคมีความหนาแน่นน้อยลงทำให้มีค่าการละลายลดลง

Shishido, M., Mashiko, T. และ Arai, K. (1991) ศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมคือ เตตราลินและเอทานอลต่อการสกัดถ่านหินโดยใช้โทลูอีนภาวะเหนือวิกฤต ในการทดลองใช้ถ่านหินจาก 11 แหล่ง และสกัดด้วยตัวทำละลาย 3 ชนิดคือ โทลูอีน โทลูอีน-เตตราลิน และโทลูอีน-เอทานอล จากการทดลองพบว่าการเติมเตตราลินหรือเอทานอลในโทลูอีน ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินทั้ง 11 ชนิดเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะเกิดความเสถียรของส่วนที่เป็นอนุโมล ที่เกิดจากการถ่ายโอนไฮโดรเจนจากเตตราลิน ไปยับยั้งการรวมกันของอนุโมลกับถ่านหิน และการเสื่อมของสารสกัดได้ ดังนั้นการเติมเตตราลินจึงช่วยในการเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนและผลได้ที่เป็นของเหลวของถ่านหิน ส่วนเอทานอลนั้นถึงแม้ว่าจะมีความสามารถในการทำละลายน้อยกว่าโทลูอีน แต่เอทานอลเข้าไปปะทะ(attack)กับโครงสร้างของถ่านหิน ซึ่งผลได้ที่เป็นของเหลวที่ถูกผลิตเพิ่มขึ้นได้มาจากการปะทะนี้ และยังพบอีกว่าการเติมเอทานอลให้มากขึ้นทำให้ความสามารถในการทำละลายของของผสมโทลูอีน-เอทานอลลดลง ส่วนร้อยละการเปลี่ยนและผลสกัดได้ที่เป็นของเหลวมีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดจากนั้นจะลดลง ตามปริมาณเอทานอลที่เติมลงไป

Sakaki, T., Shibata, M., Adachi, Y. และ Hirose, H. (1994) ศึกษาการสกัดถ่านหิน Wandoan ภายใต้ภาวะไพโรไลซิสโดยใช้เฮกเซน เบนซีน โทลูอีน และของผสมโทลูอีน เตตราลิน โดยทำการวิเคราะห์ส่วนเหลือ (residue) และ ส่วนสกัด (extract) ผ่านเครื่อง Solid state  $C^{13}$  nuclear magnetic resonance (NMR) Spectroscopy, Gas chromatography (GC), Gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) และ Gel permeation chromatography เพื่ออธิบายความสัมพันธ์ระหว่างผลการสกัด (extraction yield) ความสามารถในการทำละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤต และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการสกัด จากการทดลองพบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนลดลงที่อุณหภูมิในการสกัดสูงกว่า 653 เคลวิน เนื่องจากการเกิด aromatization ของถ่านหิน แต่สามารถยับยั้งได้โดยการเติมเตตราลินลงไปในตัวทำละลาย ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนมีค่าเพิ่มสูงขึ้นได้ และสำหรับผลการสกัดเพิ่มขึ้นโดยที่ไม่มีการเพิ่มของการเกิดแก๊ส ก็ต่อเมื่อมีการเพิ่มความสามารถในการทำละลาย โดยการเพิ่มความดันในการสกัด หรือการเลือกตัวทำละลาย

Rocha, S. R. P., Oliveira, J. V., Avila, S. G., Pereirat, D. M. และ Lancas, F. M. (1997) ศึกษาผลของอุณหภูมิและความหนาแน่นต่อการสกัดโดยของไหลเหนือภาวะวิกฤตของถ่านหินบราซิลที่มีค่าสูง ซึ่งใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลายหลัก และยังสามารถศึกษาการเติม 5 % เอทานอลด้วย โดยการทดลองนี้เป็นการสกัดแบบกึ่งกะ ใช้อุณหภูมิ 593-673 เคลวิน ความดัน

4.7-11.5 เมกะปาสคาล ถ่านหินที่ใช้เป็นซับบิโทมินัสมีเถ้าสูง ขนาด 0.85-1.18 mm. สารที่สกัดได้ ถูกจำแนกออกเป็น 8 ส่วนทางเคมีโดยวิธี Preparative liquid chromatography คือ ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว โมโนอะโรมาติก ไดอะโรมาติก ไตรอะโรมาติก อะโรมาติกแบบหลายวง เรซิน แอสฟัลทีน และแอสฟัลทอล ซึ่งการแบ่งด้วยวิธีนี้เหมาะสมในการวิเคราะห์ผลของตัวแปรของ กระบวนการต่อการสกัดที่จะบ่งชี้ถึงส่วนทางเคมีที่ได้มากที่สุด จากการทดลองพบว่าองค์ประกอบ ที่เบาเพิ่มขึ้นถ้ามีการเพิ่มอุณหภูมิ และเติม 5% เอทานอลลงไป และมีผลในทางกลับกันถ้าหาก เพิ่มความหนาแน่นของตัวทำละลายที่อุณหภูมิคงที่

Dariva, C., Oliviera, J. V., Vale, M. G. R. และ Caramao, E. B. (1997) ศึกษาการสกัด ถ่านหินบราซิลที่มีปริมาณเถ้าสูงโดยใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤต โดยศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ใน การสกัด ความดัน และการเติมน้ำที่มีต่อร้อยละผลได้ของของเหลวและลักษณะของสารที่สกัดได้ และสารที่เหลือจากการสกัดวิกฤต การทดลองทำในหน่วยทดลองแบบกึ่งกะในช่วงของการเกิดการ แยกตัวด้วยความร้อนคือ อุณหภูมิ 598 – 698 เคลวิน ที่ความดันสูงถึง 12.5 เมกะปาสคาล โดยใช้ เอทานอลและไอโซโพรพานอลภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลายช่วงแรก การเพิ่มขึ้นของทั้ง อุณหภูมิและความดันมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละผลได้ของของเหลวสำหรับการใช้ แอลกอฮอล์บริสุทธิ์และแอลกอฮอล์-น้ำ ถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิและความดันเดียวกันแอลกอฮอล์-น้ำ จะให้ค่าผลได้ของของเหลวต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแอลกอฮอล์บริสุทธิ์ สารที่สกัดได้ถูกนำมา วิเคราะห์โดยใช้วิธีลิควิดโครมาโตกราฟี (Liquid chromatography method) แบ่งได้เป็น 8 ส่วน ปริมาณสารที่เบาที่สุดในสารที่สกัดได้ลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ในขณะที่แนวโน้มในทางตรงกัน ข้ามถูกสังเกตได้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ถ่านหินภายหลังการสกัดยังคงมีค่าความร้อนสูง เอทานอล และไอโซโพรพานอลถูกนำมาเปรียบเทียบกันทั้งในด้านผลได้ของของเหลวและความว่องไวในการ เกิดแก๊สของถ่านหินที่เหลือ

Guiliano, M., Boukir, A., Doumenq, P. and Mille, G. (1999) ศึกษาการสกัด แอสฟัลทีน BAL150 ด้วยตัวทำละลายคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต โดยศึกษาภาวะใน การทดลองคือ ความดัน อุณหภูมิ เวลาในการสกัด และตัวทำละลายร่วม พบว่าร้อยละผลได้การ สกัดมีค่าระหว่าง 5 ถึง 12 ของแอสฟัลทีนทั้งหมด และส่วนสกัดได้ประกอบไปด้วยอัลเคนสายตรง ตั้งแต่ C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub> ซึ่งประกอบไปด้วยอัลเคนแบบกิ่ง และแบบวงอัลเคนซับซ้อน แสดงไว้ใน GC/MS โครมาโตแกรม ซึ่งประกอบไปด้วยส่วน อะโรมาติก หมู่เมทิล และส่วนที่มีซิว ภาวะที่เหมาะสมที่ ประสิทธิภาพการสกัดสูงสุดใช้เวลา 60 นาที อุณหภูมิ 40 – 50 °C ซึ่งอุณหภูมิมีอิทธิพลน้อยต่อ การสกัดแต่ความดันและตัวทำละลายร่วมจะเป็นอิทธิพลหลัก คือความดันเพิ่มจาก 130 เป็น 300

บาร์ทำให้ได้ส่วนอัลเคน อัลเคนแบบวง อัลเคนแบบกิ่ง และอะโรมาติกมากขึ้น ส่วนการเติมตัวทำละลายร่วมโทลูอีนและไดคลอโรมีเทนที่ภาวะการทดลองเหมือนกับไม่มีตัวทำละลายร่วม ทำให้ได้ส่วนอัลเคนแบบกิ่งและแบบซับซ้อนมากขึ้น

Rafiqul, I., Lugang, B., Yan, Y. and Li, T. (2000) ศึกษากระบวนการแปรรูปถ่านหินปิทูมินัสจากประเทศจีนผสมขะซีวมวล โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงขนาด 300 มล. อุณหภูมิ 350 –450 °ซ เวลาในการทดลองปฏิกิริยา 15-45 นาที ความดันไฮโดรเจนเย็น 2.04 - 4.76 เมกะปาสคาล การเติมเตตราลินและขะซีช่วยในการแปรรูปเป็นของเหลวและ ภาวะเหมาะสมมาจากวิธีออกแบบการทดลองแบบแฟคทอเรียลให้ร้อยละผลได้น้ำมันเท่ากับ 48 ที่ 420 °ซ ความดันไฮโดรเจนเย็น 3.40 เมกะปาสคาล เวลา 40 นาที จากการทำแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบพหุนามอันดับสองเพื่ออธิบายความสัมพันธ์ของร้อยละผลได้น้ำมันกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่มีความถูกต้องในช่วงการทดลองทั้งหมดเท่ากับร้อยละ 5



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

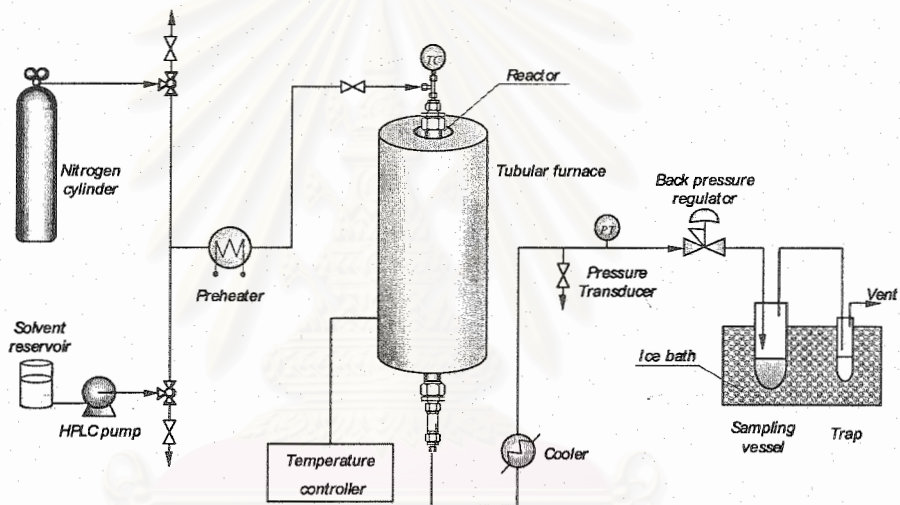


### บทที่ 3

## อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

### 3.1 อุปกรณ์การทดลอง

ก. ชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง อุปกรณ์ที่สำคัญแสดงในรูปที่ 3.1-3.3



รูปที่ 3.1 แผนผังชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง

1. แก๊สไนโตรเจน
2. ตัวทำละลาย (โทลูอีน-เตตราลิน หรือ โทลูอีน-เอทานอล)
3. ปั๊มแรงดันสูง (HPLC-pump) รุ่น PU-1580 ของ JASCO
4. เครื่องให้ความร้อน เพื่ออุ่นตัวทำละลายให้มีอุณหภูมิสูงขึ้นก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ (preheater)
5. เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1/8 นิ้ว
6. เครื่องอ่านอุณหภูมิ (Temperature indicator) รุ่น SD 10 ของ Shimaden

7. เตาเผาแบบท่อ (Tubular Furnace) รุ่น MTF 12/38/400 ของ Carbolite
8. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ทำจากท่อสแตนเลส 316 (Stainless steel tube 316) ตามมาตรฐาน ASTM A 269 เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 3/4 นิ้ว ความหนา 0.083 นิ้ว ยาว 18 นิ้ว
9. ตัวกรอง (Filter) ของ Swagelok (Inline filter; F-Series) ความละเอียดได้กรอง 0.5 ไมโครเมตร
10. อ่างหล่อเย็น (Cooling bath) โดยใช้น้ำแข็งเป็นสารหล่อเย็น
11. เครื่องวัดความดัน (Pressure transducer)
12. เครื่องอ่านความดัน (Pressure indicator) รุ่น 1000 ของ Love
13. วาล์วควบคุมความดัน (Back pressure regulator) ของ Tescom
14. ขวดเก็บผลิตภัณฑ์ของเหลว
15. ภาชนะจับตัวทำละลาย

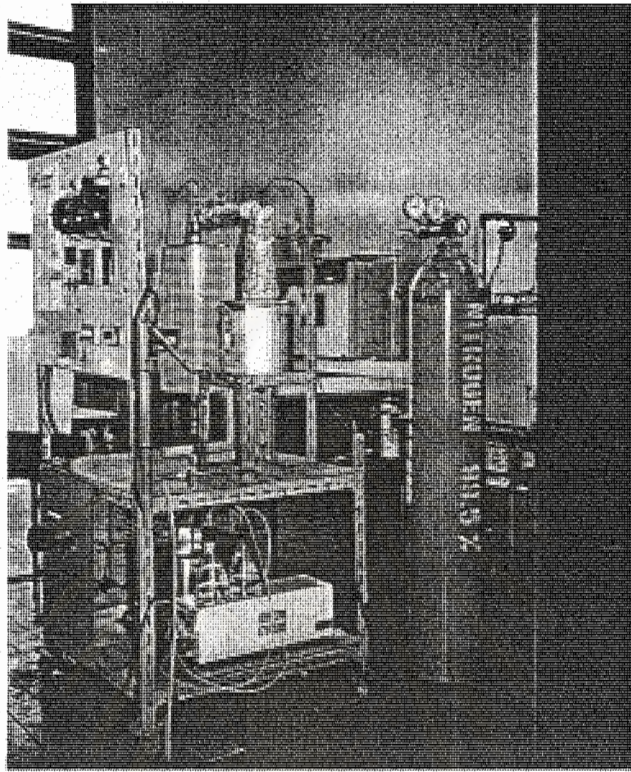
#### ข. เครื่องบดถ่านหิน

1. Hammer mill เป็นเครื่องบดชนิดหยาบ เนื่องจากตัวอย่างถ่านหินที่นำมาจากเหมืองมีขนาดค่อนข้างใหญ่ จึงต้องบดอย่างหยาบให้มีขนาดเล็กลงเพื่อนำไปเข้าเครื่องบดชนิดอื่นต่อไปได้
2. Cross beater mill ประกอบด้วยตะแกรงขนาดต่างๆ ได้แก่ 1.0, 0.75, และ 0.25 มิลลิเมตร และสามารถเปลี่ยนขนาดเพื่อบดถ่านหินให้มีขนาดเล็กตามต้องการ
3. Ball mill เป็นเครื่องบดชนิดละเอียด

#### ค. ตะแกรงร่อนถ่านหิน และเครื่องร่อนแยก ตะแกรงที่ใช้มีขนาดต่างๆ ได้แก่

1. 250 ไมโครเมตร (เบอร์ 60)
2. 1 มิลลิเมตร (เบอร์ 18)
3. 2 มิลลิเมตร (เบอร์ 10)

#### ง. เครื่องระเหยตัวทำละลายแบบหมุน (rotary evaporator) Heidolph รุ่น VV 2000



รูปที่ 3.2 ชุดเครื่องปฏิกรณ์กึ่งต่อเนื่อง



รูปที่ 3.3 เครื่องปฏิกรณ์

สถาบันวิจัยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 3.2 ตัวอย่างถ่านหินและสารเคมี

1. ถ่านหินซับบิทูมินัส จากแหล่งบ้านปู
2. เอทานอลความบริสุทธิ์ร้อยละ 95
3. โทลูอีนความบริสุทธิ์ร้อยละ 95
4. เตตราลินความบริสุทธิ์ร้อยละ 95
5. แก๊สไนโตรเจน
6. สารเคมีที่จำเป็นในการวิเคราะห์ถ่านหิน
7. สารละลายระหว่างโทลูอีนกับเตตราลินความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยปริมาตร
8. สารละลายระหว่างโทลูอีนกับเอทานอลความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร
9. สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์หมู่ไฮโดรคาร์บอน

### 3.3 การดำเนินการวิจัย

#### 3.3.1 การคำนวณสมบัติวิกฤตของตัวทำละลาย

การคำนวณสมบัติวิกฤตของตัวทำละลายโทลูอีน-เตตราลินและตัวทำละลายโทลูอีน-เอทานอล นั้นได้ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการคำนวณ คือ HYSYS ver.2.4.1 ของบริษัท Hyprotech โดยในการคำนวณใช้ สมการสถานะของ Peng–Robinson ในการหา อุณหภูมิวิกฤต และความดันวิกฤต ได้ดังนี้

ก. ตัวทำละลายโทลูอีน-เตตราลิน ความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยปริมาตร  
อุณหภูมิวิกฤตเท่ากับ  $361.1^{\circ}\text{C}$  และความดันวิกฤต เท่ากับ  $4.07$  เมกะปาสคาล

ข. ตัวทำละลายโทลูอีน-เอทานอล ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร  
อุณหภูมิวิกฤตเท่ากับ  $309.6^{\circ}\text{C}$  และความดันวิกฤต เท่ากับ  $4.52$  เมกะปาสคาล

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ศึกษาในช่วงภาวะเหนือวิกฤต จึงใช้อุณหภูมิ  $370^{\circ}\text{C}$  และความดัน  $5.00$  เมกะปาสคาล เป็นค่าต่ำสุด



### 3.3.2 การทดลองแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวแบบแฟกทอเรียล

การทดลองแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวแบบแฟกทอเรียลนั้น แต่ละตัวแปร มี 2 ระดับ และทำการทดลองครบทุกการทดลอง ตัวแปรที่ทำการศึกษามี 3 ตัวแปร ตามตารางที่ 3.1 คือ

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา

ตัวแปร	ระดับต่ำ(-)	ระดับสูง(+)
1. อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส), A	370	450
2. ความดัน (เมกะปาสคาล), B	5	10
3. เวลาในการทดลอง (นาที), C	60	90

ซึ่งการทดลองแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต 2 ชนิด คือ

- ก. การทดลองแบบแฟกทอเรียลสำหรับตัวทำละลายที่เป็นสารละลายระหว่างโพลีเอทิลีน เททราไฮโดรฟิวแรน ความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยปริมาตร ตามตารางที่ 3.2
- ข. การทดลองแบบแฟกทอเรียลสำหรับตัวทำละลายที่เป็นสารละลายระหว่างโพลีเอทิลีน เททราไฮโดรฟิวแรน ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร ตามตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 จำนวนการทดลองแบบแฟกทอเรียลสำหรับตัวทำละลายที่เป็นสารละลายระหว่างโพลีเอทิลีน เททราไฮโดรฟิวแรน ความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยปริมาตร

การทดลองที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (เมกะปาสคาล)	เวลา (นาที)
(1)	(-) 370	(-) 5	(-) 60
a	(+) 450	(-) 5	(-) 60
b	(-) 370	(+) 10	(-) 60
ab	(+) 450	(+) 10	(-) 60
c	(-) 370	(-) 5	(+) 90
ac	(+) 450	(-) 5	(+) 90
bc	(-) 370	(+) 10	(+) 90
abc	(+) 450	(+) 10	(+) 90

ตารางที่ 3.3 จำนวนการทดลองแบบแฟกทอเรียลสำหรับตัวทำละลายที่เป็นสารละลายระหว่างโพลูอินกับเอทานอลความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร

การทดลองที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (เมกะปาสคาล)	เวลา (นาทีก)
(1)	(-) 370	(-) 5	(-) 60
a	(+) 450	(-) 5	(-) 60
b	(-) 370	(+) 10	(-) 60
ab	(+) 450	(+) 10	(-) 60
c	(-) 370	(-) 5	(+) 90
ac	(+) 450	(-) 5	(+) 90
bc	(-) 370	(+) 10	(+) 90
abc	(+) 450	(+) 10	(+) 90

ข้อมูลการทดลองที่ได้จะนำมาวิเคราะห์ทางสถิติต่อไป เพื่อดูผลของตัวแปรแต่ละตัวในช่วงที่ทำการศึกษาวาดัแปรใดบ้างที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน (conversion) ร้อยละผลได้ของเหลว(liquid yield) จากการแปรรูปถ่านหิน และค่าร้อยละการนำกลับของตัวทำละลาย(solvent recovery)

### 3.3.3 การทดลองแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวแบบ Univariate

#### ก. การแปรความดัน

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิคงที่ โดยใช้อุณหภูมิที่ให้ค่าการเปลี่ยนสูงที่สุดที่เวลา 90 นาที และศึกษาผลของความดันที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน (conversion) ร้อยละผลได้ของเหลว(liquid yield) จากการแปรรูปถ่านหิน และค่าร้อยละการกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลว

#### ข. การแปรอุณหภูมิ

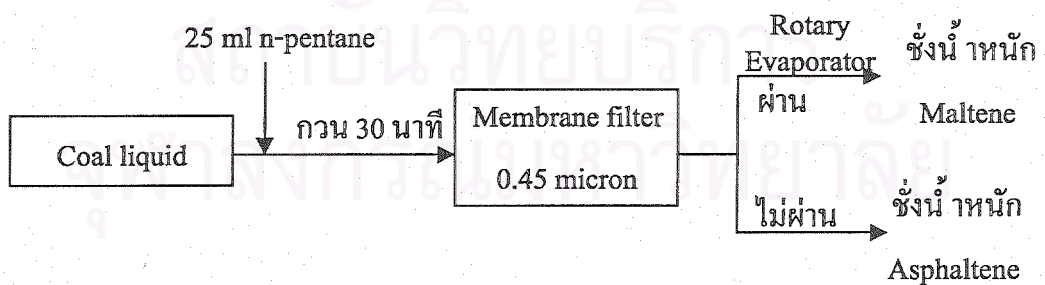
การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวที่ความดันคงที่ โดยใช้ความดันที่ให้ค่าการเปลี่ยนสูงที่สุดที่เวลา 90 นาที และศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน (conversion) ร้อยละผลได้ของเหลว(liquid yield) จากการแปรรูปถ่านหิน และค่าร้อยละการกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลว

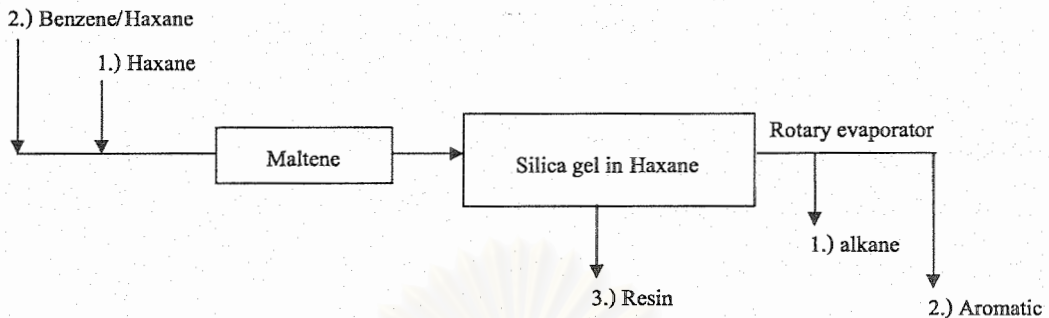
### 3.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

- ก. การเตรียมตัวอย่างถ่านหินเพื่อใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเริ่มต้นและใช้ในการทดลอง
1. ตากถ่านหินทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อไล่ความชื้นอิสระจนน้ำหนักคงที่
  2. บดถ่านหินให้มีขนาดเล็กลงด้วยเครื่องบด Hammer mill
  3. นำตัวอย่างจากข้อ 2 มาบดต่อด้วยเครื่อง Cross beater mill สามารถเปลี่ยนขนาดตะแกรงได้ตามต้องการ
  4. นำตัวอย่างที่บดแล้วไปร่อนแยกขนาดด้วยตะแกรงร่อนแยกขนาดและเครื่องร่อนแยก
  5. ตากถ่านหินจนมีความชื้นสมดุลกับอากาศประมาณ 3 วัน
  6. สำหรับถ่านหินที่จะนำไปวิเคราะห์สมบัติเริ่มต้น ต้องบดละเอียดด้วยเครื่อง Ball mill แล้วนำมาผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 60 (250 ไมโครเมตร) ให้ผ่านได้ทั้งหมดและนำตัวอย่างไปเก็บในภาชนะที่มีฝาปิดสนิท
  7. ถ่านหินที่จะนำไปทำการแปรรูปให้เป็นของเหลวจะนำไปอบที่อุณหภูมิ 105 °C จนน้ำหนักคงที่เพื่อกำจัดความชื้น
- ข. วิเคราะห์สมบัติต่างๆของถ่านหินเริ่มต้นก่อนการแปรรูปให้เป็นของเหลวได้แก่
1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis, ASTM D 3173-3175)
  2. การวิเคราะห์แยกธาตุ (Ultimate analysis)
  3. ค่าความร้อน และปริมาณกำมะถันรวม (ASTM D 2015 และ ASTM D 3177)
- ค. การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต
1. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 10 กรัม ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ ชั่งน้ำหนักรวมเครื่องปฏิกรณ์ ถ่านหินจะอยู่ในตะกร้าที่ทำจากสแตนเลสเพื่อพยุงถ่านหิน
  2. ปรับความดันรวมภายในระบบ โดยปรับความดันของแก๊สไนโตรเจนที่เข้าไปในระบบและปรับวาล์วควบคุมความดันให้ได้ความดันในระบบตามต้องการ
  3. เปิดเตาเผาและตั้งอุณหภูมิ ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน

4. เปิดปั๊มแรงดันสูง ตั้งอัตราการไหลของสารละลายที่ต้องการ(ไหลคู่กับเตราลิน หรือ ไทลูอินกับเอทานอล) 2.00 มิลลิลิตรต่อนาที ปรับวาล์ว 3 ทางให้แก๊สไนโตรเจนไหลออกจากระบบ และให้ตัวทำละลายไหลเข้าไปแทนที่แก๊สไนโตรเจนภายในระบบ
  5. เริ่มจับเวลาเมื่อมีของเหลวไหลออกจากระบบ
  6. เมื่อสิ้นสุดการทดลองแล้วจึงปิดปั๊ม ปิดเตาเผา และลดความดัน หลังจากนั้นจึงเปิดแก๊สไนโตรเจนเพื่อไล่ของเหลวที่ค้างอยู่ในระบบออกจนหมด
  7. ชั่งน้ำหนักรวมของถ่านหินและเครื่องปฏิกรณ์หลังจากเกิดปฏิกิริยา น้ำหนักของเหลวที่ออกมาจากระบบ และตัวทำละลายที่ใช้ บันทึกผล
- ง. การแยกตัวทำละลายที่ผสมกับของเหลวที่ออกมาจากระบบ ให้เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการสกัดถ่านหิน
1. ชั่งน้ำหนักของเหลวที่ออกมาจากระบบ โดยใส่ในขวดระเหย จากนั้นประกอบเข้ากับเครื่องระเหยแบบหมุน แล้วทำการระเหยเพื่อแยกตัวทำละลายลงในขวดเก็บตัวทำละลาย
  2. ชั่งน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการสกัดถ่านหินซึ่งเหลืออยู่ในขวดระเหย
  3. ชั่งน้ำหนักตัวทำละลายที่ควบแน่นลงมาสู่ขวดเก็บตัวทำละลาย จะเป็นค่าการนำกลับของตัวทำละลาย
- จ. การแยกผลิตภัณฑ์ของเหลวออกเป็นหมู่ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว, อะโรมาติก, เรซิน และแอสฟัลทีน
1. ชั่งน้ำหนักตัวอย่างผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ประมาณ 2 กรัม แล้วเติม นอร์มัลเพนเทน (n-pentane) ปริมาตร 25 มิลลิลิตร จากนั้นทำการกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที
  2. นำตัวอย่างในข้อที่ 1 มาทำการกรองด้วย แผ่นเยื่อกรองแบบสุญญากาศ ที่มีขนาดความละเอียด 0.45 ไมโครเมตร แล้วทำการชั่งน้ำหนัก ซึ่งส่วนที่ผ่านไปได้จะเป็น แอสฟัลทีน

3. ส่วนที่ละลายในนอร์มัลเพนเทนและผ่านแผ่นเยื่อกรองได้จะถูกนำมาระเหยนอร์มัลเพนเทนออก ได้เป็นส่วนที่เหลือเรียกว่า มอลทิน (maltenes)
4. ทำการบรรจุซิลิกาเจล (silica gel) ที่อิมตัวด้วยเฮกเซนลงในคอลัมน์แก้วความยาว 400 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 19 มิลลิเมตร ซึ่งมีก๊อกหยุด (stopcock) อยู่ที่ปลาย
5. ใส่โซเดียมซัลเฟตที่ส่วนบนของคอลัมน์ในข้อ 4 ให้มีความหนา 1.5 เซนติเมตร
6. นำมอลทินน้ำหนัก 0.4 ถึง 0.5 กรัม มาผสมกับซิลิกาเจล เล็กน้อย แล้วเติมนอร์มัลเพนเทนเล็กน้อย จากนั้นทำการกวนจนกระทั่งนอร์มัลเพนเทนระเหยออกไปหมดทำให้มอลทินเคลือบอยู่บนซิลิกาเจล
7. นำมอลทินที่เคลือบบนซิลิกาเจลใส่ลงในคอลัมน์ที่เตรียมไว้ในข้อ 5
8. ให้นำเฮกเซนปริมาตร 100 มิลลิลิตรไหลผ่านคอลัมน์ในข้อ 7 และเก็บส่วนที่ผ่านคอลัมน์มาแล้วไประเหยเฮกเซนออกจะได้ส่วนที่เหลือในขวดระเหยเป็น
9. ให้นำเฮกเซนต่อเบนซีน (1:1) ปริมาตร 100 มิลลิลิตรไหลผ่านคอลัมน์ในข้อ 7 และเก็บส่วนที่ผ่านคอลัมน์มาแล้วไประเหยเฮกเซนต่อเบนซีนออก จะได้ส่วนที่เหลือในขวดระเหยเป็นอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน
10. ส่วนที่เป็นค้างในคอลัมน์หลังจากแยกไฮโดรคาร์บอนอิมตัวกับอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนออกแล้วจะเป็นเรซิน
11. ชั่งน้ำหนักและคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวในมอลทิน และในผลิตภัณฑ์ของเหลว





จ. การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวในส่วนที่เป็นหมู่ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว และอะโรมาติก การวิเคราะห์หมู่ไฮโดรคาร์บอนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและอะโรมาติกที่ได้จากการแยกตามหัวข้อ จ.) นำมาละลายในเฮกเซนให้มีความเข้มข้นไม่เกิน 1000 ppm แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC/MS ยี่ห้อ Fison Instruments โดยมี GC รุ่น 8000 model 8060 และ MS รุ่น VG TRIO 2000 สภาวะที่ Electron-impact mode 70 eV, source temperature 180 °C คอลัมน์รุ่น DB-5 MS (J&W) 25 m.x 0.2 mm x 0.33  $\mu$ m และอุณหภูมิเตาที่ 120 °C เป็นเวลา 1 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิเป็น 300 °C ด้วยอัตรา 7 °C/min และคงที่ที่ 300 °C เป็นเวลา 10 นาที

ข. วิเคราะห์สมบัติต่างๆของถ่านหินหลังการแปรรูปให้เป็นของเหลวได้แก่

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis, ASTM D 3173-3175)
2. ค่าความร้อน และปริมาณกำมะถันรวม (ASTM D 2015 และ ASTM D 3177)

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีน และโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้การทดลองแบบแฟคทอเรียลเพื่อลดจำนวนการทดลอง และศึกษาผลกระทบที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน ร้อยละผลได้ของเหลว และร้อยละตัวทำละลายนำกลับ โดยแต่ละตัวแปรที่ศึกษามี 2 ระดับ ค่ำระดับสูง และระดับต่ำ (Montgomery, 1976) ซึ่งผลของตัวแปรได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน เวลา และชนิดตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต จากข้อมูลการทดลองที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ต่อด้วยกระบวนการทางสถิติ (Analysis of Variance) เพื่อดูว่าตัวแปรใดบ้างในช่วงที่ทำการศึกษามีผลต่อ ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว จากนั้นจะศึกษาถึงค่าการกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโตกราฟี และองค์ประกอบทางเคมีของหมู่ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและอะโรมาติก

#### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้น

การวิเคราะห์สมบัติของถ่านหินเริ่มต้นได้วิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM ดังแสดงไว้ในบทที่ 3 และภาคผนวก ส่วนการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (เฉพาะธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน) ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง CHNS/O Analyser (Perkin Elmer PE2400 series II) ผลการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์สมบัติถ่านหินเริ่มต้นแบบประมาณและแบบแยกธาตุ

การวิเคราะห์แบบประมาณ (% dry basis)	การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (% daf basis)		
สารระเหย	42.66	C	72.97
คาร์บอนคงตัว	51.88	H	5.72
เถ้า	5.46	N	0.93
		S	1.93
		O (ผลต่าง)	18.45
		ค่าความร้อน (MJ/kg)	24.49

## 4.2 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน ค่าร้อยละผลได้ของเหลว

### 4.2.1 ผลของตัวแปรกระบวนการ ต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน

สำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤตซึ่งได้ทดลองแบบแฟคทอเรียลพบว่าผลของปัจจัยหลักและผลของปฏิริยาสัมพันธ์ของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวแสดงในตารางที่ 4.2ก ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนอยู่ในช่วง 30 – 56 ซึ่งขึ้นอยู่กับตัวแปรอุณหภูมิ ความดัน และเวลา ดังนั้นจากรูปที่ 4.1ก พบว่าตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นตรงคือ อุณหภูมิ ความดัน และเวลา ตามลำดับ ซึ่งเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญ แสดงว่าปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินมากที่สุดคืออุณหภูมิ ความดัน และเวลา ตามลำดับ รูปที่ 4.1ข แสดงแนวโน้มของการเปลี่ยนระดับของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน การเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน และเวลา ในช่วงที่ศึกษาทำให้ถ่านหินเกิดการแตกตัวออกเป็นโมเลกุลที่เล็กลงได้มากขึ้นค่าการเปลี่ยนถ่านหินจึงมากขึ้น ดังนั้นภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการสกัดถ่านหินด้วยไฮโดรคาร์บอน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤตคือ อุณหภูมิ 450 °ซ ความดัน 10 เมกะปาสคาล และเวลา 90 นาที (การทดลอง abc) ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน 56 ร้อยละตัวทำละลายนำกลับ 91-97

สำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตได้ทดลองแบบแฟคทอเรียล พบว่าผลของปัจจัยหลักและผลของปฏิริยาสัมพันธ์ของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวแสดงในตารางที่ 4.2ข ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนอยู่ในช่วง 13 - 35 โดยขึ้นอยู่กับตัวแปรอุณหภูมิ ความดัน และเวลา จากรูปที่ 4.2ก พบว่าตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกไปคือ อุณหภูมิ ความดัน และเวลา ตามลำดับ สำหรับตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินมากที่สุดคืออุณหภูมิ ความดัน และเวลา ตามลำดับ ในรูปที่ 4.2ข แสดงแนวโน้มของการเปลี่ยนระดับของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน การเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน และเวลา ในช่วงที่ศึกษาให้ผลเหมือนกับการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต ภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการสกัดถ่านหินด้วยไฮโดรคาร์บอน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตคือ อุณหภูมิ 450 °ซ ความดัน 10 เมกะปาสคาล และเวลา 90 นาที (การทดลอง abc) ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน 35 ร้อยละผลได้ของเหลว 21 ร้อยละตัวทำละลายนำกลับ 90-95

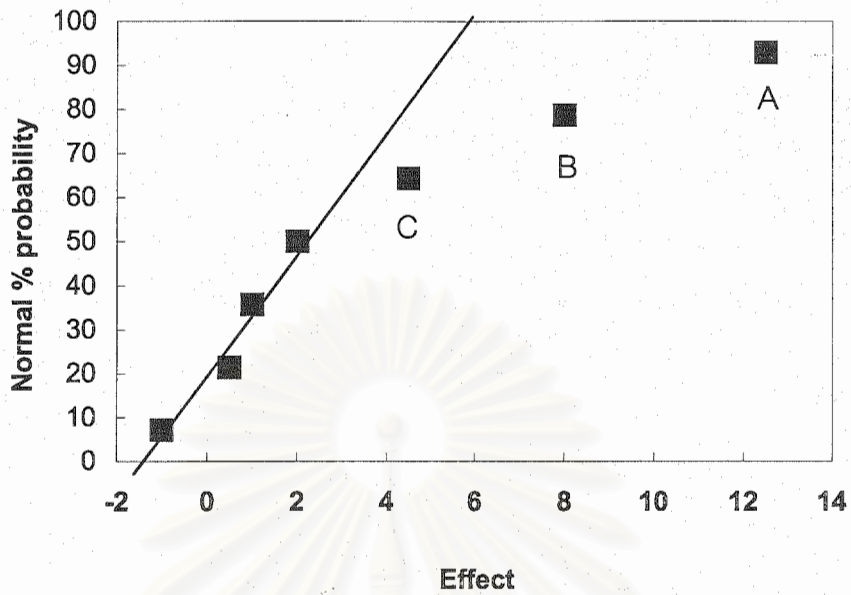


ตารางที่ 4.2ก ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน ร้อยละผลได้ของเหลว แบบไม่รวมความชื้นและเถ้า และร้อยละตัวทำละลายนำกลับ สำหรับการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เตตราลิน ภาวะเหนือวิกฤต

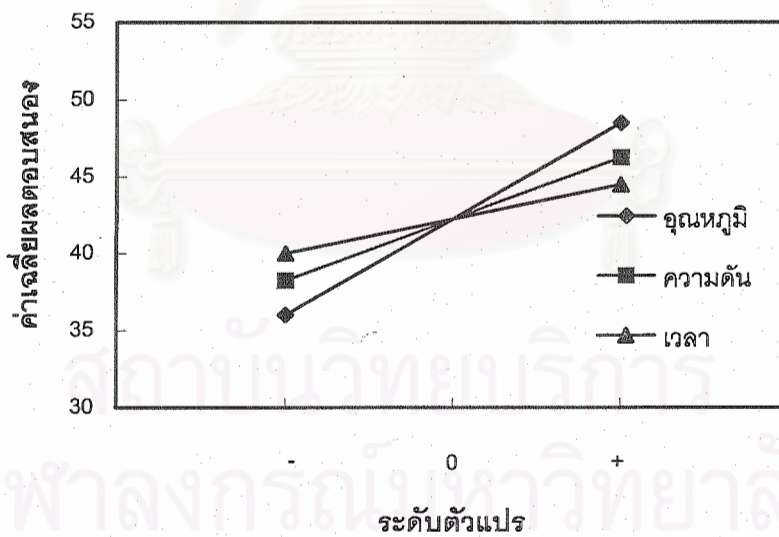
Treatment combination	ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน	ร้อยละผลได้ของเหลว	ร้อยละตัวทำละลายนำกลับ
(1)	30	12	97
a	41	14	96
b	38	18	97
ab	51	21	95
c	36	15	96
ac	46	19	96
bc	40	20	96
abc	56	28	91

ตารางที่ 4.2ข ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน ร้อยละผลได้ของเหลว แบบไม่รวมความชื้นและเถ้า และร้อยละตัวทำละลายนำกลับ สำหรับการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เอทานอล ภาวะเหนือวิกฤต

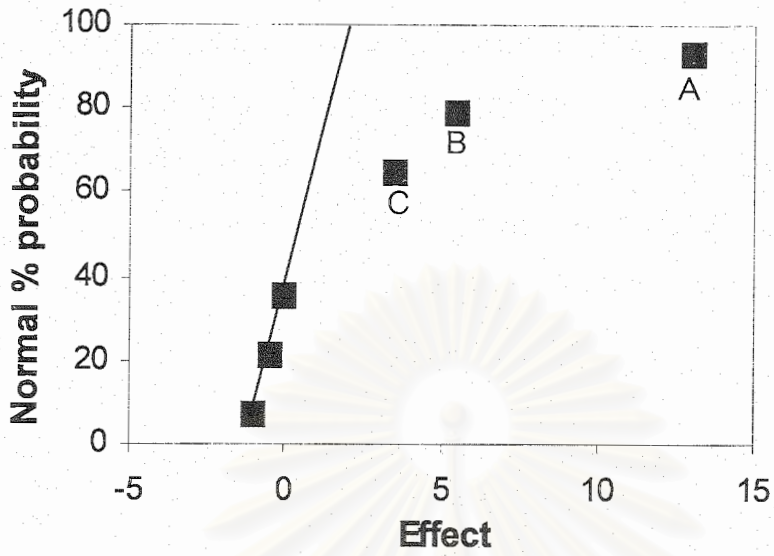
Treatment combination	ร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน	ร้อยละผลได้ของเหลว	ร้อยละตัวทำละลายนำกลับ
(1)	13	8	94
a	27	12	90
b	20	15	94
ab	33	18	90
c	18	13	94
ac	31	14	92
bc	23	17	95
abc	35	21	91



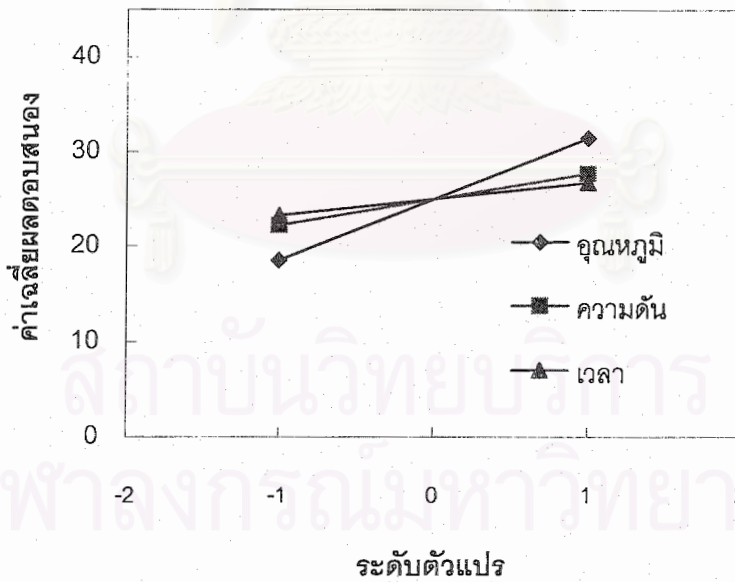
รูปที่ 4.1ก Normal probability plot ของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน สำหรับการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 4.1ข ผลตอบสนองต่อระดับตัวแปรของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน สำหรับการแปรรูปถ่านหินด้วยโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 4.2ก Normal probability plot ของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน สำหรับการแปรรูปถ่านหินด้วย โทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

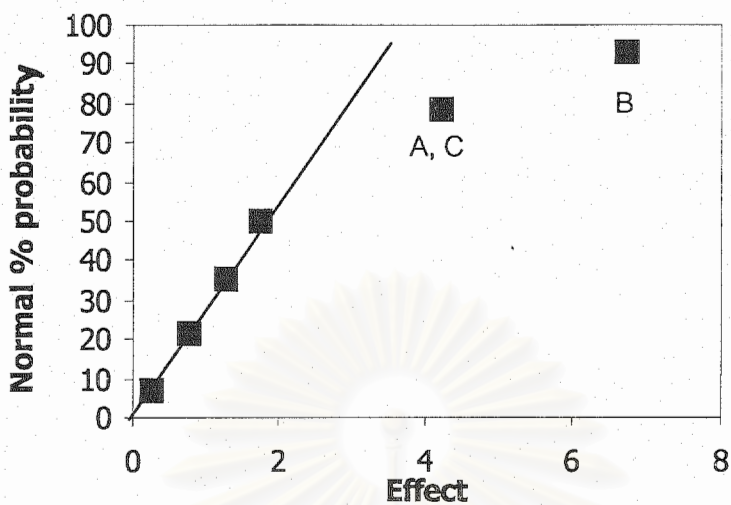


รูปที่ 4.2ข ผลตอบสนองต่อระดับตัวแปรของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน สำหรับการแปรรูปถ่านหิน ด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

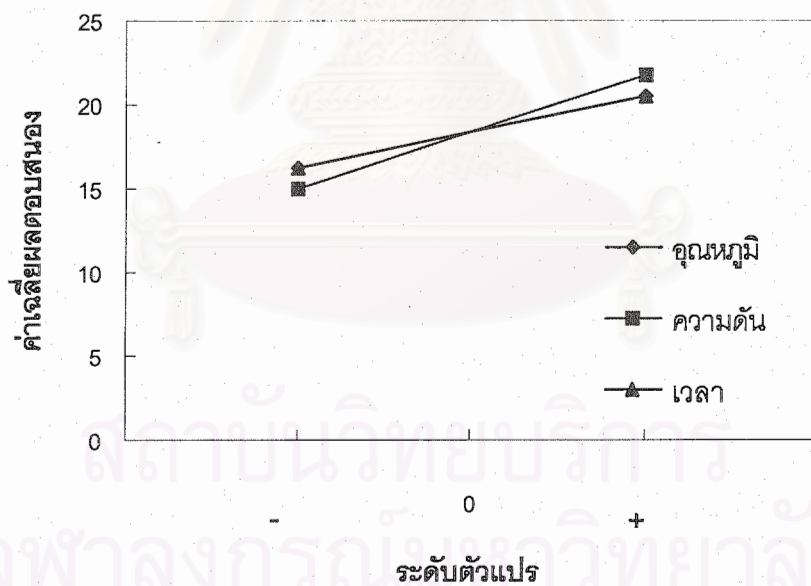
#### 4.2.2 ผลของตัวแปรกระบวนการ ต่อร้อยละผลได้ของเหลว

สำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤตซึ่งได้ทดลองแบบแฟคทอเรียลพบว่าผลของปัจจัยหลักและผลของปฏิริยาสัมพันธ์ของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละผลได้ของเหลวแสดงไว้ในรูป 4.3ก ซึ่งปัจจัยที่เบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นตรงเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญ ดังนั้นตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวมากที่สุดคือความดัน และอุณหภูมิกับเวลา ตามลำดับ รูปที่ 4.3ข แสดงแนวโน้มของการเปลี่ยนระดับของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อร้อยละผลได้ของเหลว พบว่าการเพิ่มความดันทำให้ผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นอย่างมากซึ่งเป็นผลจากความหนาแน่นของตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตมีค่าสูงขึ้น ค่าการละลายจึงมีค่าสูงขึ้น ทำให้ความสามารถในการสกัดมีมากขึ้น ปริมาณของเหลวที่ได้จึงสูงขึ้น ส่วนอุณหภูมิและเวลาจะมีผลกระทบเท่ากันแต่น้อยกว่าผลของความดัน คือทำให้ถ่านหินเกิดการแตกตัวเป็น โมเลกุลที่เล็กลงได้เป็นของเหลว และไม่พบผลของ ปฏิสัมพันธ์ของตัวแปร ที่เกี่ยวข้อง ดังนั้นภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการสกัดถ่านหินด้วยโทลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤตคือ อุณหภูมิ 450 °ซ ความดัน 10 เมกะปาสคาล และเวลา 90 นาที (การทดลอง abc) ให้ร้อยละผลได้ของเหลว 28

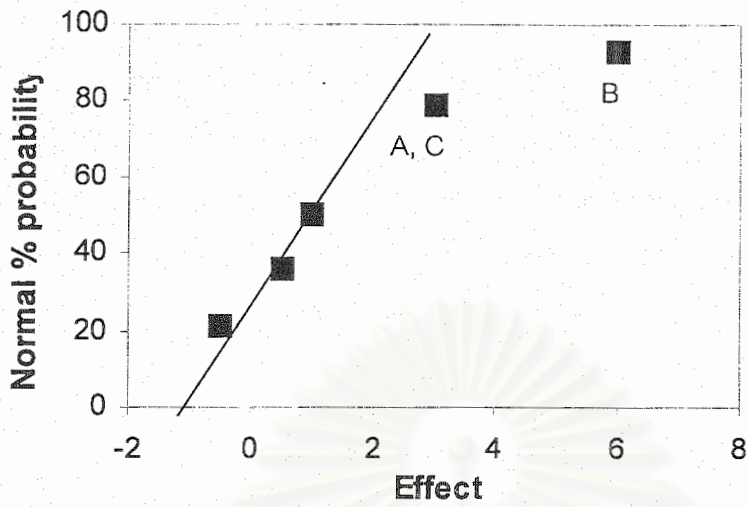
สำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตซึ่งได้ทดลองแบบแฟคทอเรียลพบว่าผลของปัจจัยหลักและผลของปฏิริยาสัมพันธ์ของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละผลได้ของเหลวแสดงไว้ในรูป 4.4ก แสดงให้เห็นว่าตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวมากที่สุดคือความดัน และอุณหภูมิกับเวลา ตามลำดับ รูปที่ 4.4ข แสดงแนวโน้มของการเปลี่ยนระดับของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อร้อยละผลได้ของเหลว ให้ผลในทำนองเดียวกันกับการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤตและไม่พบผลของปฏิสัมพันธ์ของตัวแปร ที่เกี่ยวข้อง ดังนั้นภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการสกัดถ่านหินด้วยโทลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตคือ อุณหภูมิ 450 °ซ ความดัน 10 เมกะปาสคาล และเวลา 90 นาที (การทดลอง abc) ให้ร้อยละผลได้ของเหลว 21



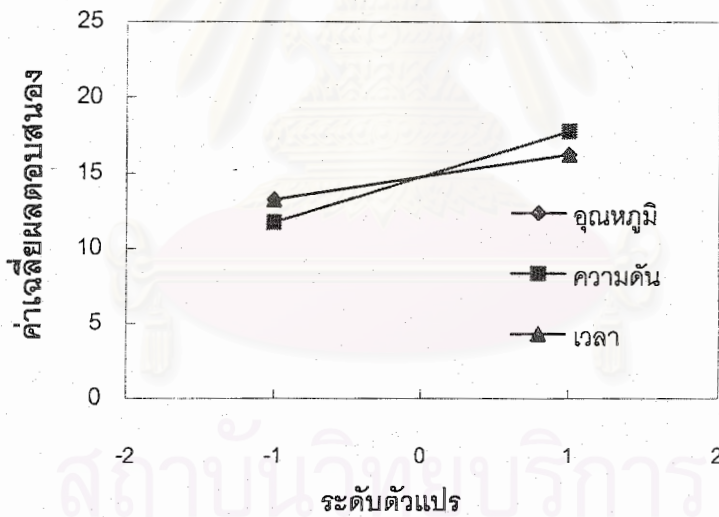
รูปที่ 4.3ก Normal probability plot ของร้อยละผลได้ของเหลว สำหรับการแปรรูปถ่านหินด้วย โทลูอิน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 4.3ข ผลตอบสนองต่อระดับตัวแปรของร้อยละผลได้ของเหลว สำหรับการแปรรูปถ่านหินด้วย โทลูอิน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 4.4ก Normal probability plot ของร้อยละผลได้ของเหลว สำหรับการแปรรูปถ่านหินด้วยโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 4.4ข ผลตอบสนองต่อระดับตัวแปรของร้อยละผลได้ของเหลว สำหรับการแปรรูปถ่านหินด้วยโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

#### 4.2.3 ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน และ ผลได้ของเหลว

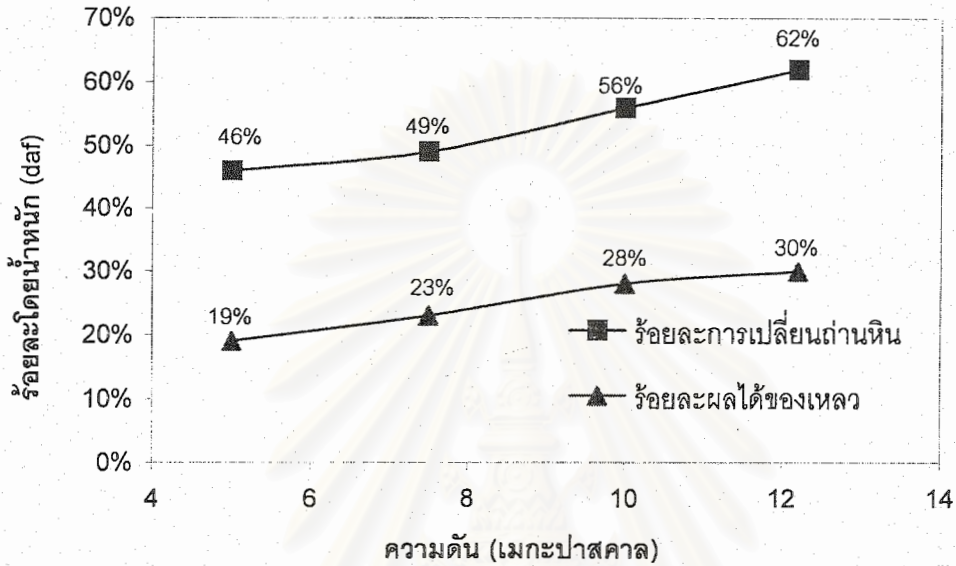
การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายเหนือวิกฤตในการทดลองแบบ แพคทอเรียลจะได้อุณหภูมิและเวลาที่ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลว มากที่สุดคือ อุณหภูมิ 450 °ซ ความดัน 10 เมกะปาสคาล และเวลา 90 นาที สำหรับตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต ให้ร้อยละการเปลี่ยน 56 ร้อยละผลได้ของเหลว 28 และสำหรับตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ให้ร้อยละการเปลี่ยน 35 ร้อยละผลได้ของเหลว 21 ดังนั้นในหัวข้อนี้ศึกษาผลของความดันต่อร้อยละผลได้ของเหลวที่อุณหภูมิ 450 °ซ และเวลา 90 นาทีคงที่ดังนี้

สำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 450 °ซ เวลา 90 นาทีคงที่ และความดันแปรในช่วง 5-12.2 เมกะปาสคาล แสดงใน รูปที่ 4.5ก เมื่อความดันมีค่าเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวจะเพิ่มขึ้น เพราะความดันจะส่งผลให้มีแรงกระทำกับถ่านหินมากขึ้นทำให้ถ่านหินเกิดการแตกตัวออกเป็นโมเลกุลที่เล็กลง และผลของความดันที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลต่อความหนาแน่นและค่าการละลายของตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตมีค่าสูงขึ้น ทำให้ตัวทำละลายแทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างของถ่านหินจึงสามารถสกัดเอาผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวออกมาได้มากขึ้น ซึ่งที่ความดัน 12.2 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 450°ซ เวลา 90 นาที ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุด คือ 62 และ 30 ตามลำดับ

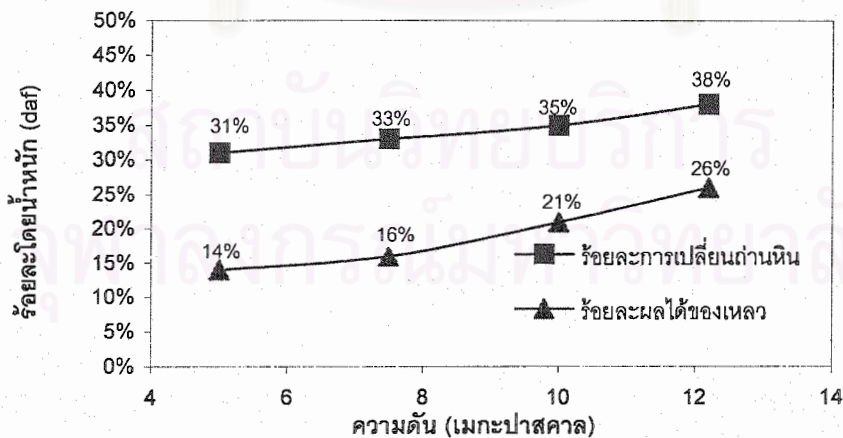
สำหรับการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแสดงที่อุณหภูมิ 450 °ซ เวลา 90 นาทีคงที่ แสดงไว้ใน รูปที่ 4.5ข เมื่อความดันมีค่าเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวจะเพิ่มขึ้นเพราะความดันจะส่งผลให้มีแรงกระทำกับถ่านหินมากขึ้นทำให้ถ่านหินเกิดการแตกตัวออกเป็นโมเลกุลที่เล็กลง และผลของความดันที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลต่อความหนาแน่นและค่าการละลายของตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต มีค่าสูงขึ้นทำให้ตัวทำละลายแทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างของถ่านหินและสกัดเอาผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวออกมาได้มากขึ้น ซึ่งที่ความดัน 12.2 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 450 °ซ เวลา 90 นาที ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุด คือ 38 และ 26 ตามลำดับ

ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Dariva, C.(1997) ที่ศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการสกัดถ่านหินให้เป็นของเหลว โดยใช้เอทานอลและ

ไอโซโพรพานอลภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลาย พบว่าการเพิ่มขึ้นของทั้งอุณหภูมิและความดัน มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละผลได้ของของเหลวสำหรับทั้งการใช้แอลกอฮอล์บริสุทธิ์และ แอลกอฮอล์-น้ำ ซึ่งเป็นผลมาจากความหนาแน่นของตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตเพิ่มขึ้นและการ แตกตัวของถ่านหินเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.5ก ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูป ถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตระลิโนภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 4.5ข ผลของความดันต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูป ถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต



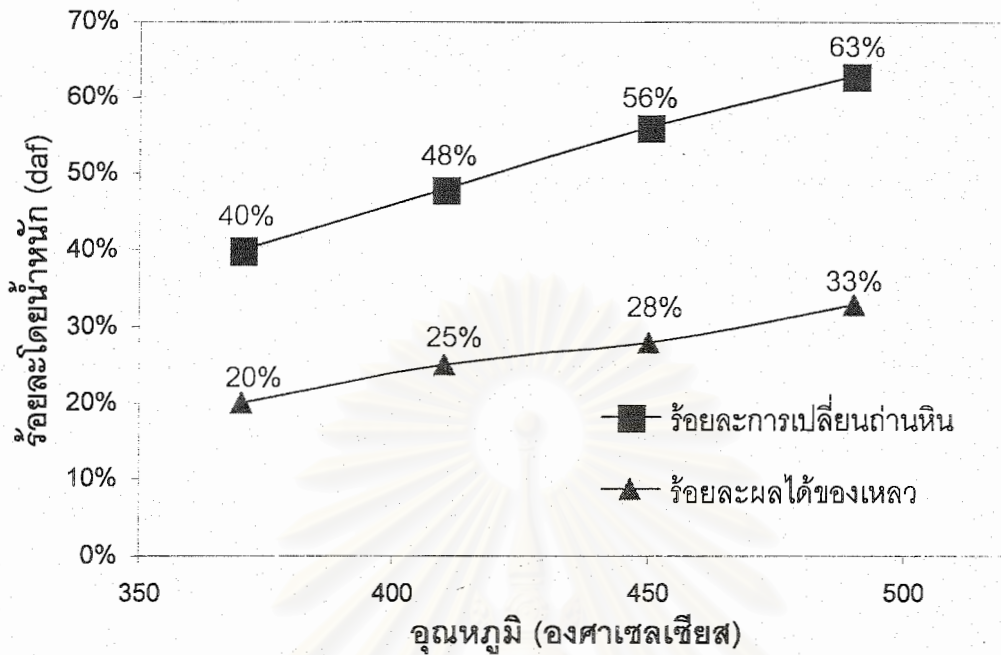
#### 4.2.4 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน และผลได้ของเหลว

การแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายเหนือวิกฤตที่ทำการทดลองแบบแพคทอเรียลที่ได้อุณหภูมิและเวลาที่ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินและผลได้ของเหลวมากที่สุดคือ อุณหภูมิ 450 °ซ ความดัน 10 เมกะปาสคาล และเวลา 90 นาที สำหรับตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต ให้ร้อยละการเปลี่ยน 56 ร้อยละผลได้ของเหลว 28 และสำหรับตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ให้ร้อยละการเปลี่ยน 35 ร้อยละผลได้ของเหลว 21 ดังนั้นในหัวข้อนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของเหลวที่ความดัน 10 เมกะปาสคาล และเวลา 90 นาทีดังต่อไปนี้

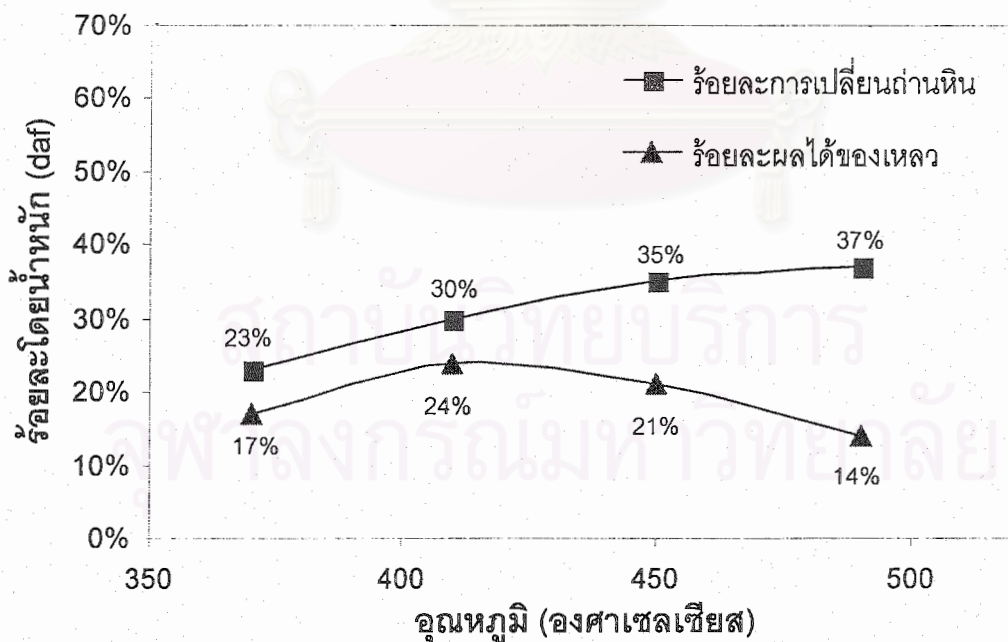
สำหรับการแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤตที่ความดัน 10 เมกะปาสคาล และเวลา 90 นาทีคงที่ และอุณหภูมิแปรในช่วง 370-490 °ซ แสดงใน รูปที่ 4.6ก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวจะเพิ่มขึ้น เพราะถ่านหินเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการแตกตัวออกเป็นอนุภาคอิสระที่เล็กลง และจะแตกตัวได้มากขึ้นเมื่อได้รับความร้อน จากนั้นอนุภาคที่เกิดขึ้นจะถูกเติมไฮโดรเจนและทำให้มีเสถียรภาพได้เป็นโมเลกุลที่อยู่ในสถานะของเหลวทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมากขึ้น ซึ่งที่อุณหภูมิ 490 °ซ ความดัน 10 เมกะปาสคาล เวลา 90 นาที ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุด คือ 63 และ 33 ตามลำดับ

การแปรรูปถ่านหินเป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอล ภาวะเหนือวิกฤตที่ความดัน 10 เมกะปาสคาล และเวลา 90 นาทีคงที่ และอุณหภูมิแปรในช่วง 370-490 °ซ แสดงใน รูปที่ 4.6ข เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนจะเพิ่มขึ้น แต่ร้อยละผลได้ของเหลวจะเพิ่มขึ้นและลดลงเมื่ออุณหภูมิมากกว่า 410 °ซ ผลที่ได้ในทำนองเดียวกับการใช้ตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลิน ซึ่งที่อุณหภูมิ 410 °ซ ความดัน 10 เมกะปาสคาล เวลา 90 นาที ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุด คือ 30 และ 24 ตามลำดับ

ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Rocha, S. R. P. (1997) ศึกษาผลของอุณหภูมิและความหนาแน่นต่อการสกัดโดยของไหลเหนือภาวะวิกฤตของถ่านหินบราซิลที่มีเถ้าสูง ซึ่งใช้ โทลูอีนเป็นตัวทำละลายหลัก พบว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิมิมีผลต่อการเพิ่มขึ้นขององค์ประกอบเบาและส่งผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวที่จะลดลงถ้าอุณหภูมิสูงมากเกินไป ทั้งนี้เป็นเพราะว่าการเติมเตตราลินทำให้อนุภาคที่เกิดจากการแตกตัวไม่แตกตัวต่อไปเป็นโมเลกุลเล็ก ๆ ซึ่งก็คือแก๊สนั่นเอง ดังนั้นในการแปรรูปถ่านหินที่มีการเติมเตตราลินนั้นจะได้ผลได้ของเหลวสูงกว่า



รูปที่ 4.6ก ผลของอุณหภูมิจีต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายไทลูอิน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 4.6ข ผลของอุณหภูมิจีต่อร้อยละการเปลี่ยนถ่านหิน และร้อยละผลได้ของเหลวของการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายไทลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

จากผลของตัวแปรกระบวนการที่มีผลต่อการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต ได้เปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนแปลง และร้อยละผลได้ของเหลวที่ได้ กับงานวิจัยอื่นที่ทำในแบบกะ แต่งานวิจัยนี้เป็นแบบกึ่งต่อเนื่อง ซึ่งได้แสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนแปลงของถ่านหิน ร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยอื่นๆกับงานวิจัยนี้

ผู้วิจัย	ตัวทำละลาย	ภาวะการทดลอง	ชนิดถ่านหิน	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของถ่านหิน	ร้อยละผลได้ของเหลว
Canel et al. (1990)	Toluene	Supercritical		28	14
	Toluene/H <sub>2</sub>	20-550 °C	บิทูมินัส	50	17
	Toluene/Tetralin	10 MPa	ลิกไนต์	59	23
Shishido et al.	Toluene/Tetralin	Supercritical		64	59
	Toluene/Ethanol	380 °C 20 MPa	ซับบิทูมินัส	58	54
Canel et al.	Water	Supercritical 300-550 °C 0.1-30 MPa	ลิกไนต์	68.1	28.5
สฤษดี แสงอ่อน และคณะ	Toluene/Tetralin	Supercritical		63	33
	Toluene/Ethanol	370-490 °C 5-12.2 MPa	ซับบิทูมินัส	38	26

#### 4.3 การกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ของเหลว

##### 4.3.1 การแยกหมู่ไฮโดรคาร์บอนออกเป็นหมู่ไฮโดรคาร์บอนอิมตัว อะโรมาติก เรซิน และ แอสฟัลทีน

ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตที่ความดัน 10 เมกะปาสคาล เวลา 90 นาทีคงที่ และอุณหภูมิแปรในช่วง 370 - 490 °ซ นำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโตกราฟีด้วยคอลัมน์แบบเปิด ดังแสดงไว้ในบทที่ 3 ออกเป็นหมู่ไฮโดรคาร์บอนอิมตัว อะโรมาติก เรซิน และ แอสฟัลทีนดังนี้

สำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน/เตตราลีน ภาวะเหนือวิกฤตที่ความดัน 10 เมกะปาสคาล และเวลา 90 นาทีคงที่ และอุณหภูมิแปรในช่วง 370-490 °ซ แสดงใน รูปที่ 4.7ก. เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นการกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ของเหลวมีมากขึ้นเพราะอุณหภูมิมิมีส่วนช่วยในการทำให้ถ่านหินเกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลที่เล็กลง และเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำไม่ทำให้หมู่ไฮโดรคาร์บอนแบบอิมิตัว แต่มีแอสฟัลทีนในปริมาณที่มาก เพราะเวลาที่อุณหภูมิต่ำยังไม่สามารถทำให้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่แตกตัวได้ ซึ่งต่างจากที่อุณหภูมิสูงจะปรากฏไฮโดรคาร์บอนแบบอิมิตัวและแบบอะโรมาติก และจะเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้ก็เนื่องมาจากผลของอุณหภูมิต่ำที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง

สำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่ความดัน 10 เมกะปาสคาล และเวลา 90 นาทีคงที่ และอุณหภูมิแปรในช่วง 370-490 °ซ แสดงใน รูปที่ 4.7ข เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นการกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ของเหลวมีมากขึ้นเพราะอุณหภูมิมิมีส่วนช่วยในการทำให้ถ่านหินเกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลที่เล็กลง กลายเป็นไฮโดรคาร์บอนทั้งแบบอิมิตัว อะโรมาติก เรซิน และแอสฟัลทีน แม้จะเป็นที่อุณหภูมิต่ำ ก็ยังได้ไฮโดรคาร์บอนครบทุกหมู่ ซึ่งต่างจากการใช้ตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนกับเตตราลีนที่มีการกระจายของหมู่ไฮโดรคาร์บอนน้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำ และถ้ามีการเพิ่มความดันตัวทำละลายก็จะมีความสามารถในการละลายดีขึ้น ทำให้สกัดไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลขนาดใหญ่ออกมาได้ทำให้มีร้อยละของแอสฟัลทีนเพิ่มสูงขึ้น

#### 4.3.2 การวิเคราะห์ GC/MS ของหมู่ไฮโดรคาร์บอนอิมิตัวและอะโรมาติกในผลิตภัณฑ์ของเหลว

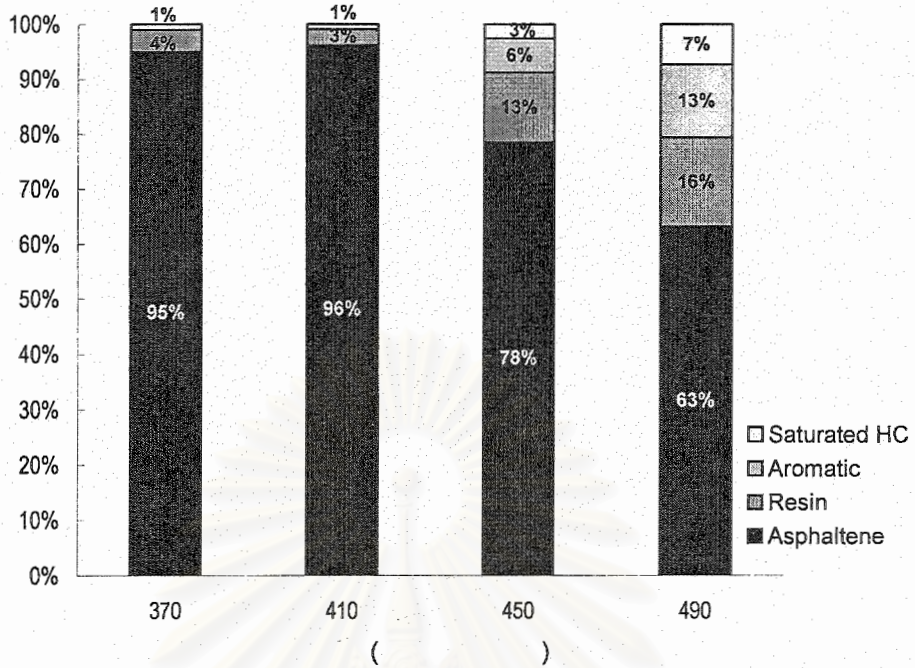
ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤตที่ความดัน 10 เมกะปาสคาล เวลา 90 นาทีคงที่ และอุณหภูมิแปรในช่วง 370 - 490 °ซ นำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโตกราฟีด้วยคอลัมน์แบบเปิดดังแสดงไว้ในบทที่ 3 และเก็บส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนอิมิตัวและอะโรมาติก ละลายเก็บไว้ในเฮกเซน แล้วนำไปวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง GC/MS ดังนี้

สำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤตที่ความดัน 10 เมกะปาสคาล เวลา 90 นาทีคงที่ และอุณหภูมิแปรในช่วง 370-490 °ซ แสดงใน รูปที่ 4.8 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น มีการกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น เมื่อนำ

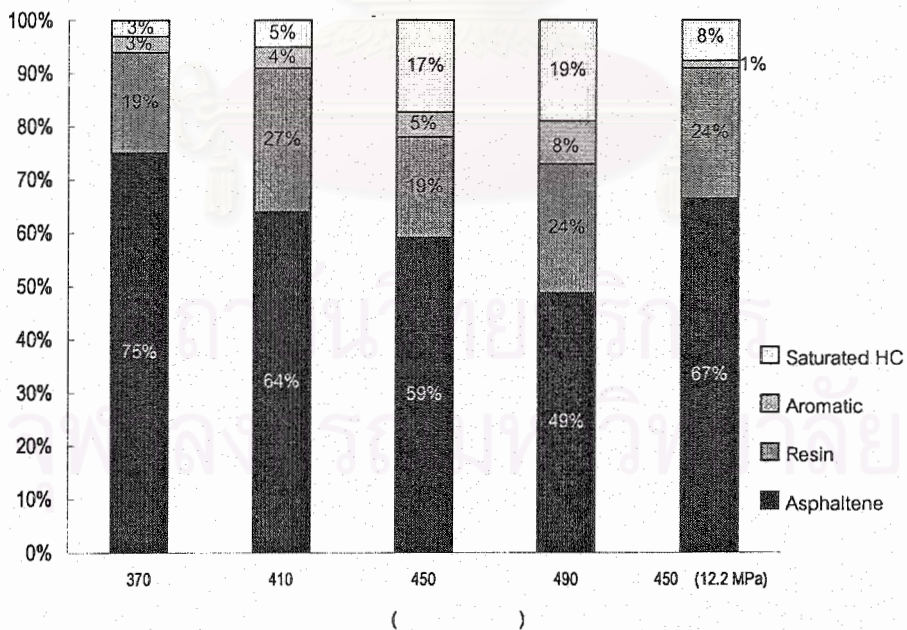
ส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและอะโรมาติกวิเคราะห์ด้วย GC/MS จะมีผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นอะโรมาติกแบบหลายวง และมีแนพทาลินซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลังจากที่เตตราลินได้ให้ไฮโดรเจนแก่ถ่านหินแล้ว และด้วยผลของอุณหภูมิทำให้ถ่านหินแตกตัวได้โมเลกุลของอะโรมาติกหลายๆ แบบมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวหรือพวกอัลเคนนั้นจะไม่สามารถระบุถึงโครงสร้างที่แน่นอนได้

สำหรับการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่ความดัน 10 เมกะปาสคาล เวลา 90 นาทีคงที่ และอุณหภูมิแปรในช่วง 370-490 °C แสดงใน รูปที่ 4.9 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น มีการกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น เมื่อนำส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและอะโรมาติกวิเคราะห์ด้วย GC/MS จะมีผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นอะโรมาติกแบบหลายวงแต่น้อยกว่าการใช้ตัวทำละลายโทลูอินเตตราลิน เพราะโครงสร้างของเอทานอลไม่ได้มีโครงสร้างเป็นวงอะโรมาติกจึงสกัดสารพวกอะโรมาติกออกได้น้อยกว่าส่วนไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวหรือพวกอัลเคนนั้นจะไม่สามารถระบุถึงโครงสร้างที่แน่นอนได้แต่อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้อะโรมาติกแตกตัวออกมามากขึ้น ส่วนอัลเคนที่เป็นส่วนไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวไม่สามารถระบุถึงโครงสร้างที่แน่นอนได้ แต่ถ้าความดันเพิ่มสูงแสดงในรูปที่ 4.9g เป็น 12.2 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 450°C เวลา 90 นาที ก็จะมีอัลเคนมากขึ้นถ้าเทียบกับที่ 10 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 450°C เวลา 90 นาที แสดงในรูปที่ 4.9 ค ทั้งนี้เพราะความดันสามารถเพิ่มค่าการละลายจนสามารถสกัดเอาไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ ๆ ออกมา

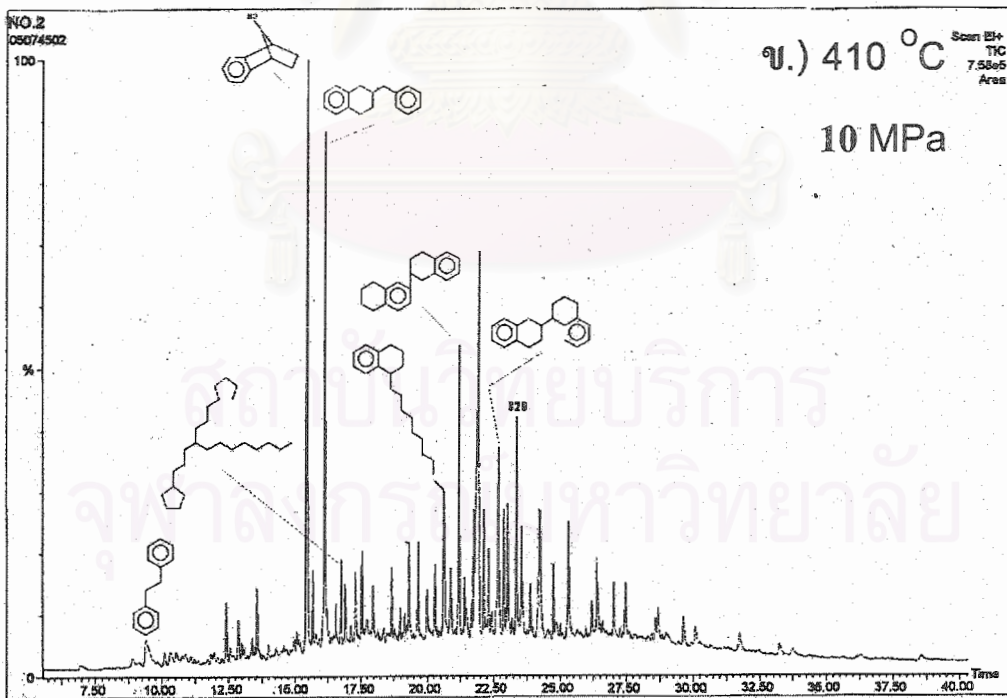
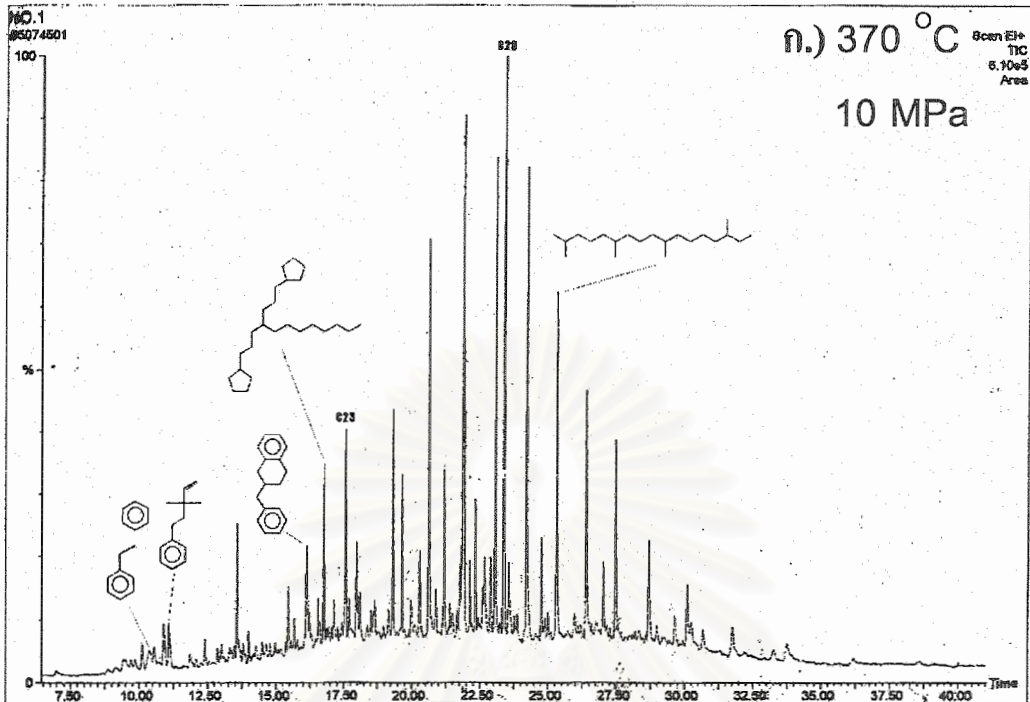
ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Guiliano, M. (1999) ที่ศึกษาผลของความดัน อุณหภูมิ เวลาในการสกัด และตัวทำละลายร่วม ต่อการสกัดสกัดแอสฟัลทีน BAL150 ด้วยตัวทำละลายคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต พบว่าความดันและตัวทำละลายร่วมจะเป็นอิทธิพลหลัก คือความดันเพิ่มจาก 130 เป็น 300 บาร์ทำให้ได้ส่วนอัลเคน อัลเคนแบบวง อัลเคนแบบกิ่ง และอะโรมาติกมากขึ้น



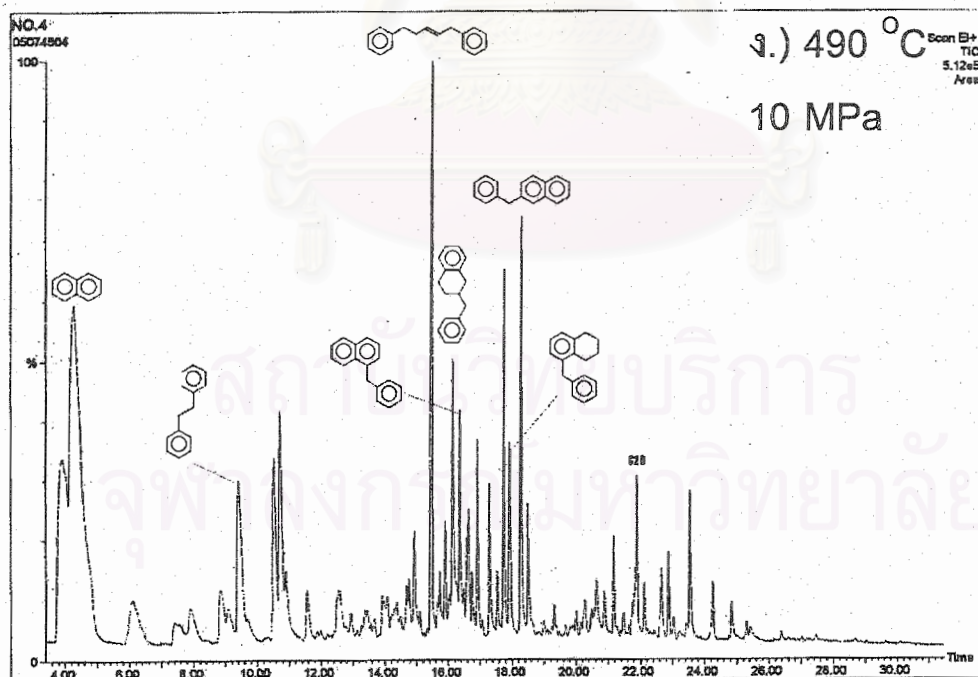
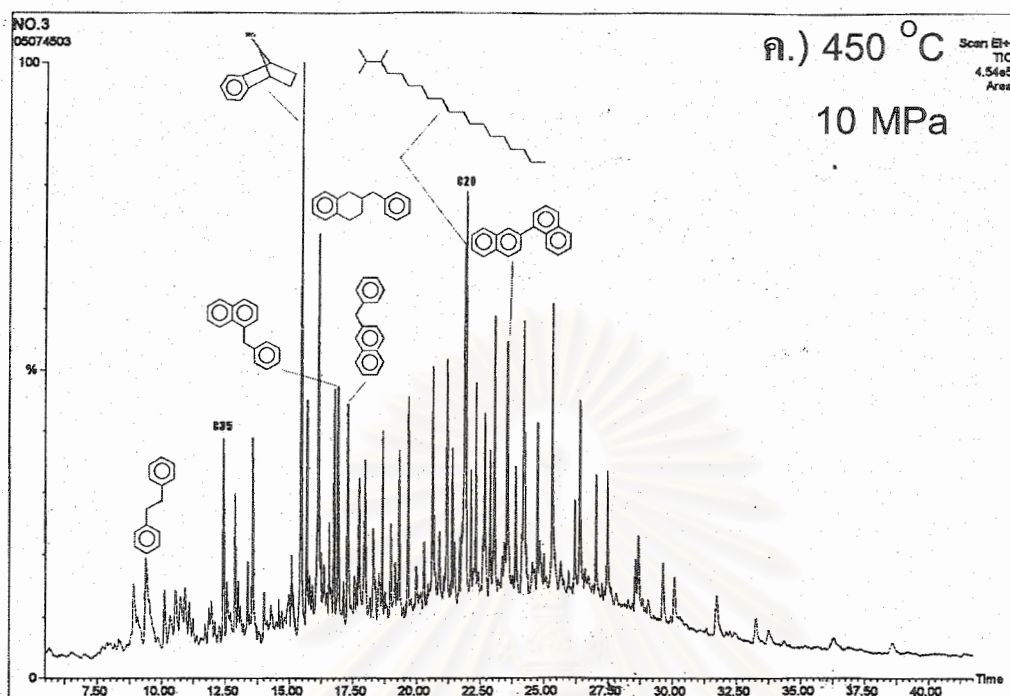
รูปที่ 4.7ก ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการกระจายของหมู่ไฮโดรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 4.7ข ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการกระจายของหมู่ไฮโดรคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

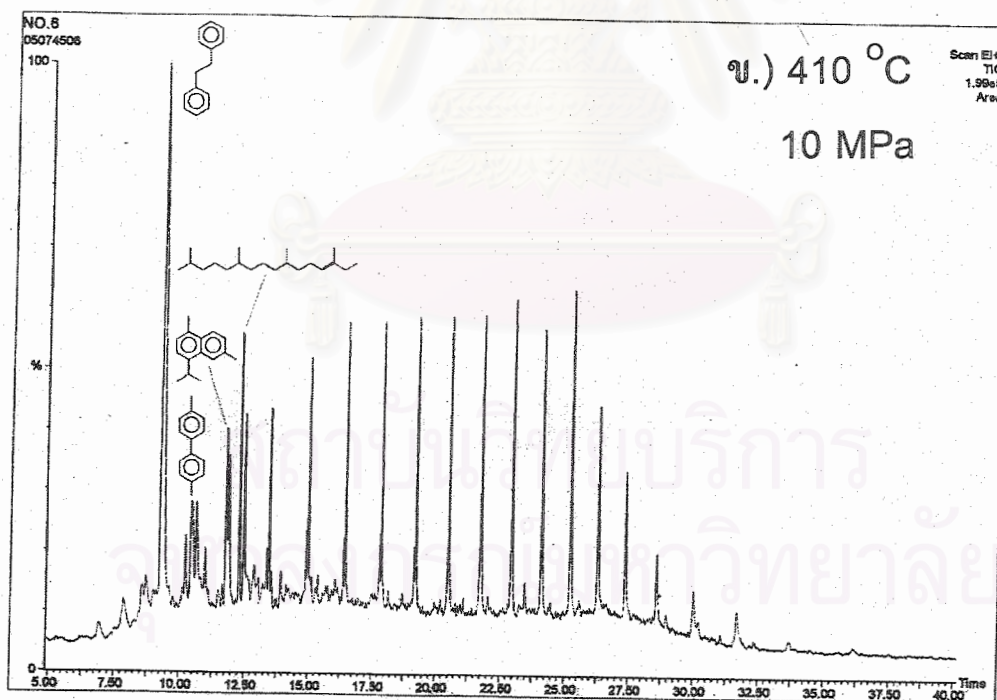
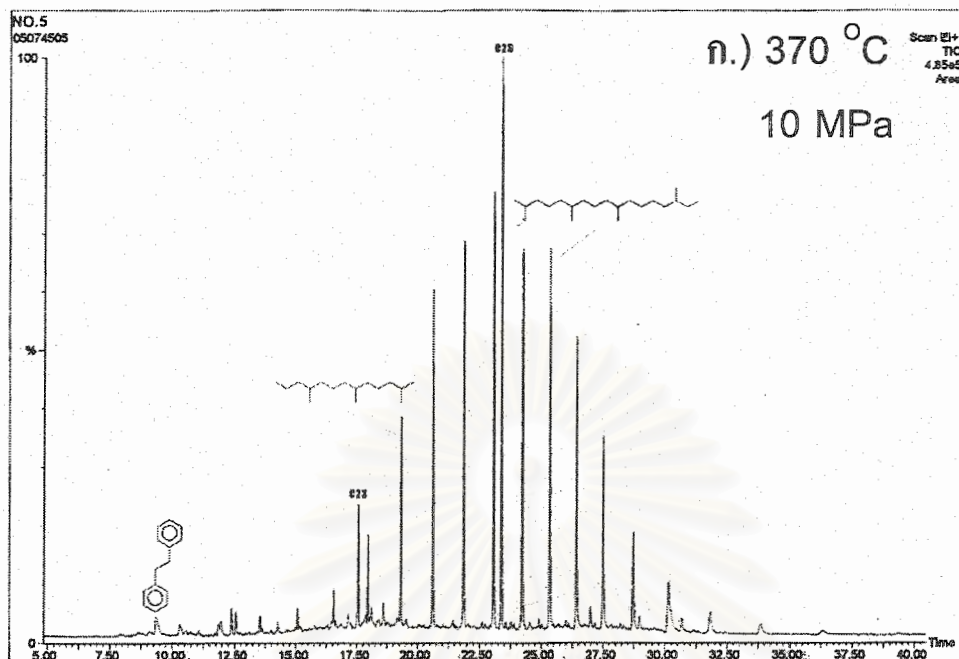


รูปที่ 4.8 GC/MS โครมาโตแกรมของหมู่ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและอะโรมาติก ของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต

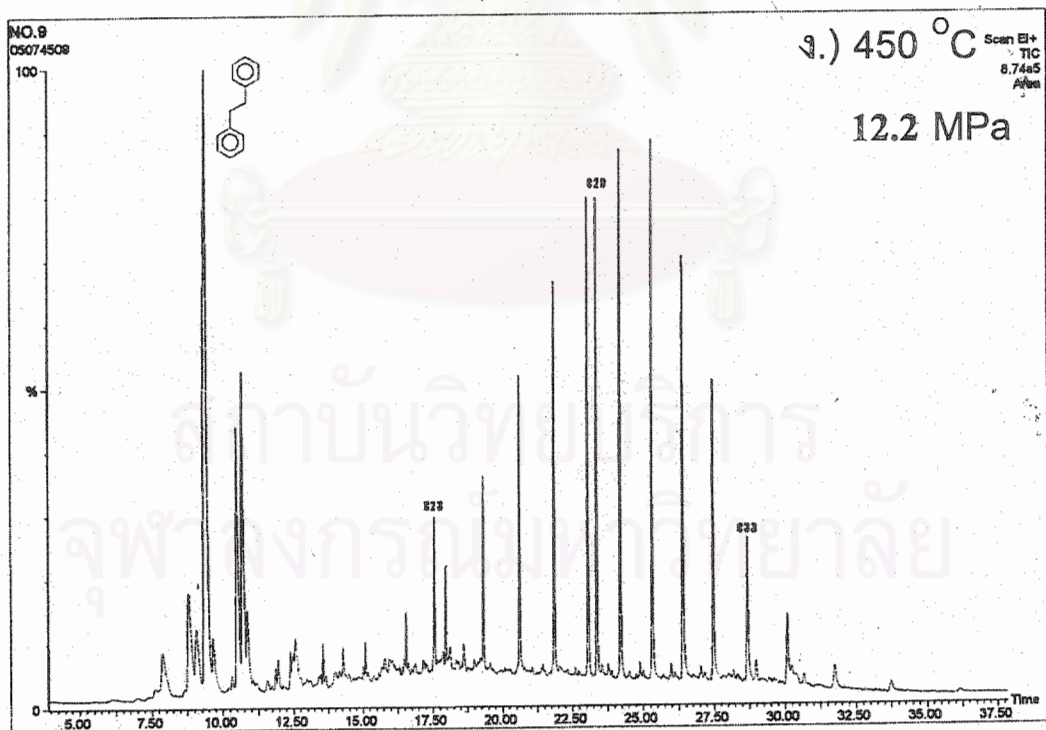
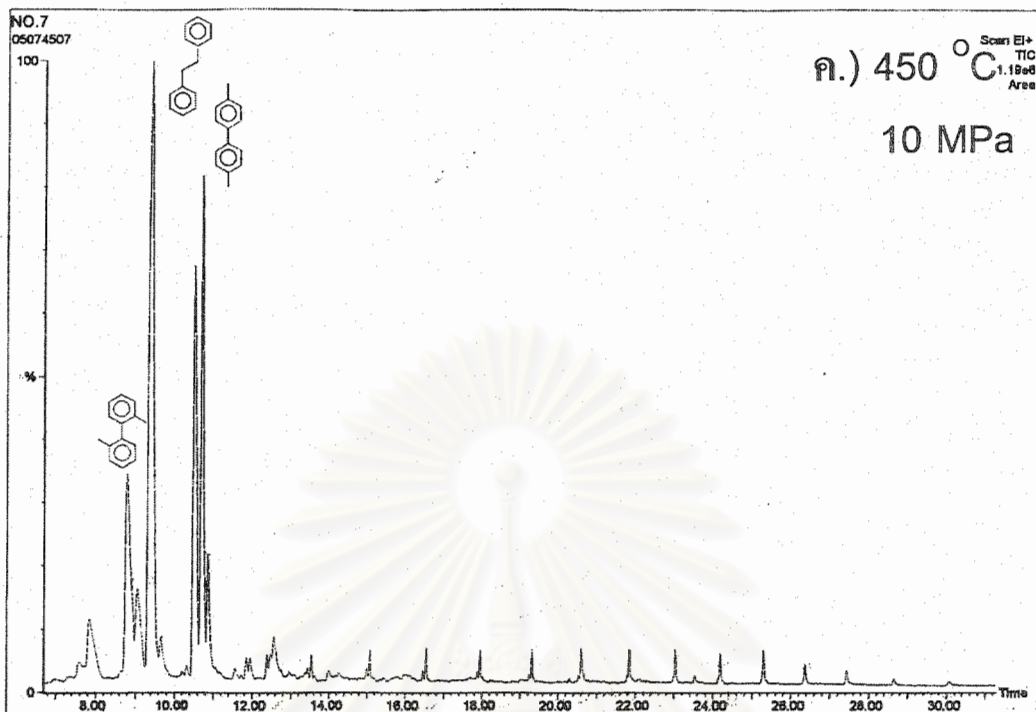


รูปที่ 4.8 (ต่อเนื่อง) ของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีน ภาวะเหนือวิกฤต

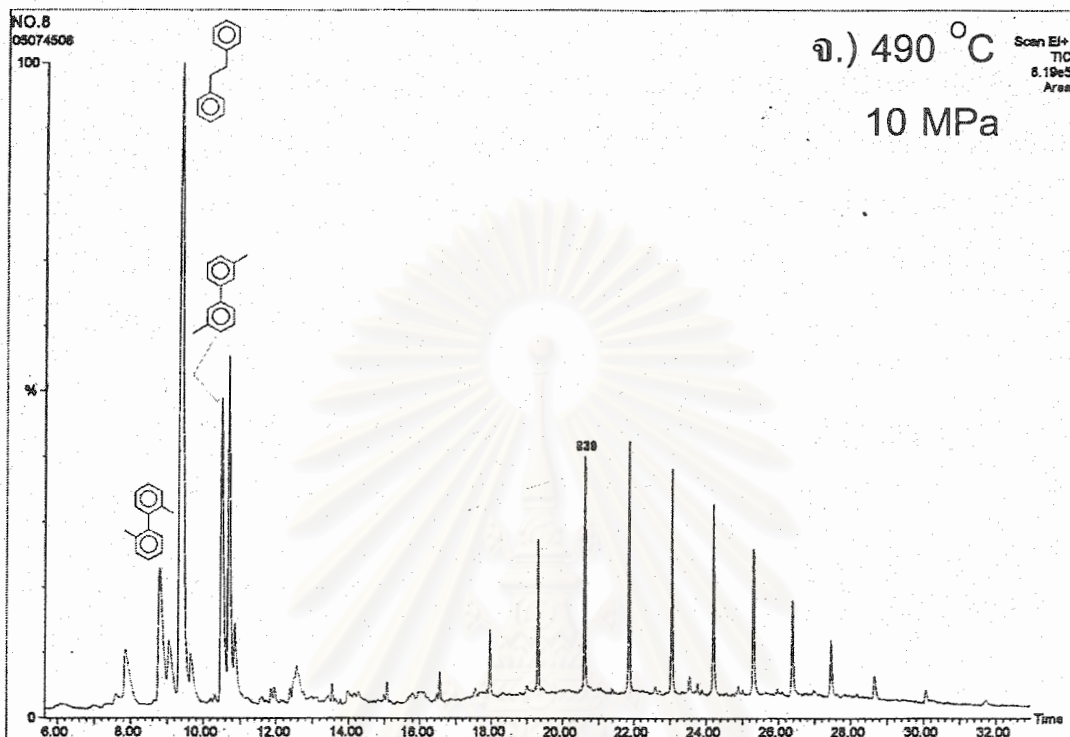




รูปที่ 4.9 GC/MS โคโรมาโตแกรม ของหมู่ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและอะโรมาติก ของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 4.9 (ต่อเนื่อง) ของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 4.9 (ต่อเนื่อง) ของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.4 สมบัติถ่านหินส่วนเหลือหลังจากการการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว

##### 4.4.1 ผลของความดันต่อสมบัติถ่านหินส่วนเหลือแบบไม่รวมความชื้น

ถ่านหินส่วนเหลือหลังจากกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนและตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 450 °ซ เวลา 90 นาทีคงที่ ความดันแปรในช่วง 5-12.2 เมกะปาสคาล ถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติคือ การวิเคราะห์แบบประมาณ หาค่าความร้อน ปริมาณกำมะถันรวม ร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อน และร้อยละการขจัดกำมะถันดังนี้

สำหรับสมบัติถ่านหินส่วนเหลือหลังจากการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 450 °ซ เวลา 90 นาทีคงที่ ความดันแปรในช่วง 5-12.2 เมกะปาสคาล แสดงไว้ในตารางที่ 4.4ก ตารางที่ 4.4ข และรูปที่ 4.10 พบว่าเมื่อความดันมีค่าเพิ่มขึ้นแล้ว คาร์บอนคงตัว ร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนและร้อยละการขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้น แต่สารระเหยลดลง เพราะความดันที่เพิ่มขึ้นทำให้สารระเหยที่อยู่ในถ่านหินถูกสกัดออกมากขึ้นเพราะการละลายจะเพิ่มขึ้นตามความดัน จึงเป็นผลให้ร้อยละแล้วและคาร์บอนคงตัวเพิ่มมากขึ้น ทำให้ถ่านหินส่วนเหลือมีค่าความร้อนเพิ่มสูงขึ้นเพราะคาร์บอนคงตัวมากขึ้นและความดันช่วยให้ถ่านหินแตกตัว ทำให้กำมะถันที่อยู่ในถ่านหินแตกตัวออกไปอยู่ในรูปของแก๊สและของเหลว ดังนั้นปริมาณกำมะถันรวมจึงลดลง

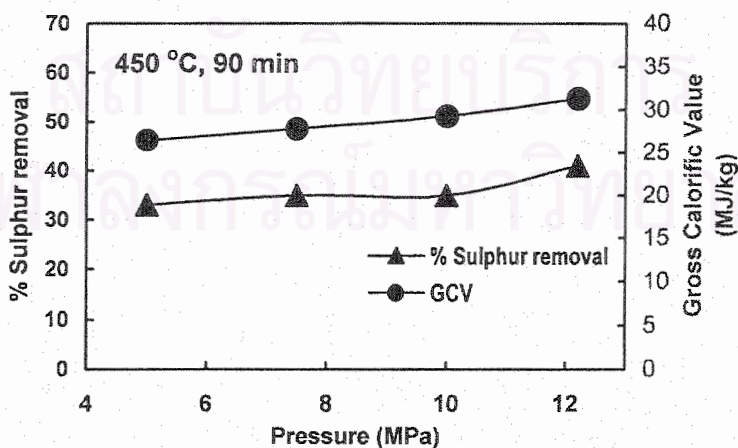
สำหรับสมบัติถ่านหินส่วนเหลือหลังจากการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 450 °ซ เวลา 90 นาทีคงที่ ความดันแปรในช่วง 5-12.2 เมกะปาสคาล แสดงไว้ในตารางที่ 4.5ก ตารางที่ 4.5ข และรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่อความดันมีค่าเพิ่มขึ้นแล้ว คาร์บอนคงตัว ร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนเพิ่มขึ้น แต่สารระเหยและร้อยละการขจัดกำมะถันรวมลดลง เพราะความดันที่เพิ่มขึ้นทำให้สารระเหยที่อยู่ในถ่านหินถูกสกัดออกมากขึ้นเพราะการละลายจะเพิ่มขึ้นตามความดันออกไปจึงเป็นผลให้ร้อยละแล้วและคาร์บอนคงตัวเพิ่มมากขึ้นทำให้ถ่านหินส่วนเหลือมีค่าความร้อนเพิ่มสูงขึ้นเพราะคาร์บอนคงตัวมากขึ้น แต่ความดันที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อกำมะถันรวมที่อยู่ในถ่านหินแต่ไม่สามารถระบุได้ว่าส่งผลต่อกำมะถันในรูปแบบใดได้แน่ชัด จึงไม่สามารถบอกได้ว่าเหตุใดร้อยละการขจัดกำมะถันรวมจึงลดลง

ตารางที่ 4.4ก ผลของความดันต่อสมบัติของถ่านหินส่วนเหลือหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต

450 °ซ 90 นาที	ร้อยละผลได้ ของเหลว	ร้อยละ กำมะถันรวม
ถ่านหินเริ่มต้น	-	1.93
5 MPa	19	1.28
7.5 MPa	23	1.25
10 MPa	28	1.24
12.2 MPa	30	1.14

ตารางที่ 4.4ข ผลของความดันต่อร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนและร้อยละการขจัดกำมะถันรวมหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต

450 °ซ 90 นาที	ร้อยละผลได้ ของเหลว	ร้อยละการเพิ่มของ ค่าความร้อน	ร้อยละการขจัดกำมะถันรวม
5 MPa	19	8	33
7.5 MPa	23	13	35
10 MPa	28	20	35
12.2 MPa	30	28	41



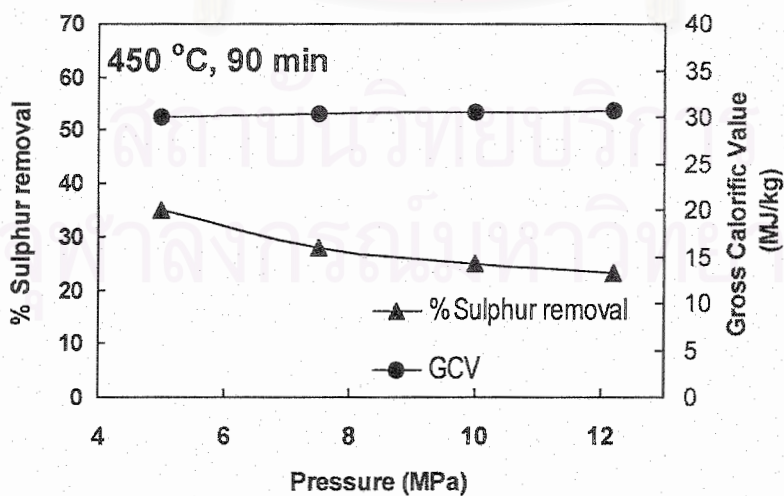
รูปที่ 4.10 ผลของความดันต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวมและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนเหลือหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต

ตารางที่ 4.5ก ผลของความดันต่อสมบัติของถ่านหินส่วนเหลือหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

450 °ซ 90 นาที	ร้อยละผลได้ ของเหลว	ร้อยละ กำมะถันรวม
ถ่านหินเริ่มต้น	-	1.93
5 MPa	14	1.25
7.5 MPa	16	1.38
10 MPa	21	1.44
12.2 MPa	26	1.49

ตารางที่ 4.5ข ผลของความดันต่อร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนและร้อยละการขจัดเถ้าหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

450 °ซ 90 นาที	ร้อยละผลได้ ของเหลว	ร้อยละการเพิ่มของ ค่าความร้อน	ร้อยละการขจัดกำมะถันรวม
5 MPa	14	23	35
7.5 MPa	16	24	28
10 MPa	21	25	25
12.2 MPa	26	26	23



รูปที่ 4.11 ผลของความดันต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวมและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนเหลือหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

#### 4.4.2 ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติถ่านหินส่วนเหลือแบบไม่รวมความชื้น

ถ่านหินส่วนเหลือหลังผ่านกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนและตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตความดัน 10 เมกะปาสคาล เวลา 90 นาทีคงที่ ที่อุณหภูมิแปรในช่วง 370-490 °ซ ถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติคือการวิเคราะห์แบบประมาณ หาค่าความร้อน ปริมาณกำมะถันรวม ร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อน และร้อยละการขจัดกำมะถันดังนี้

สำหรับสมบัติถ่านหินส่วนเหลือหลังผ่านการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต ความดัน 10 เมกะปาสคาล เวลา 90 นาทีคงที่ อุณหภูมิแปรในช่วง 370-490 °ซ แสดงไว้ในตารางที่ 4.6ก ตารางที่ 4.6ข และรูปที่ 4.12 พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น คาร์บอนคงตัว และร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนเพิ่มขึ้น แต่ถ้า สารระเหยและร้อยละการขจัดกำมะถันรวมลดลง เพราะอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้สารระเหยที่อยู่ในถ่านหินออกด้วยความร้อน และสามารถเปลี่ยนโครงสร้างของเก้าอี้ให้สามารถละลายออกมากับตัวทำละลายได้จึงเป็นผลให้ร้อยละเก้าอี้ลดลงอย่างไรก็ตามร้อยละคาร์บอนคงตัวที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้ถ่านหินส่วนเหลือมีค่าความร้อนเพิ่มสูงขึ้นเพราะคาร์บอนคงตัวมากขึ้น แต่อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อกำมะถันรวมที่อยู่ในถ่านหินแต่ไม่สามารถระบุได้ว่าส่งผลต่อกำมะถันในรูปแบบใดได้แน่ชัด จึงไม่สามารถบอกได้ว่าเหตุใดจึงร้อยละการขจัดกำมะถันรวมจึงลดลง

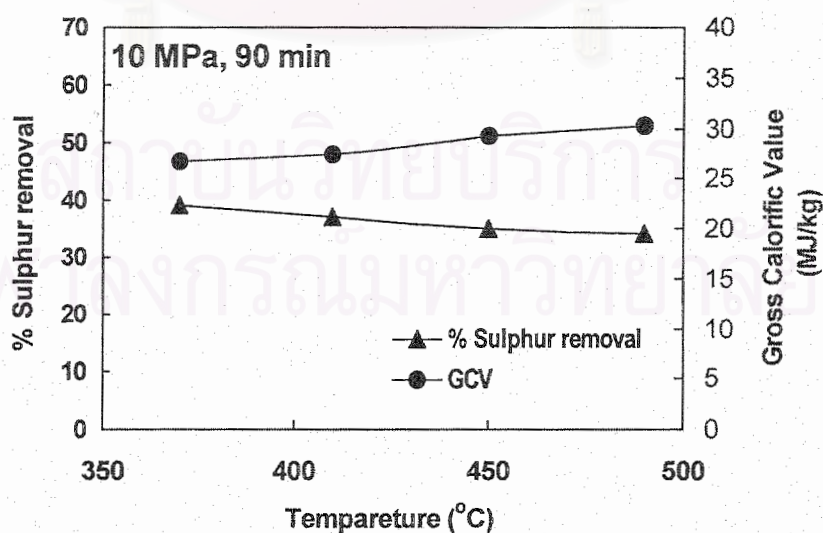
สำหรับสมบัติถ่านหินส่วนเหลือหลังผ่านการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ความดัน 10 เมกะปาสคาล เวลา 90 นาทีคงที่ อุณหภูมิแปรในช่วง 370-490 °ซ แสดงไว้ในตารางที่ 4.7ก ตารางที่ 4.7ข และรูปที่ 4.13 พบว่าพบค่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มเก้าอี้ คาร์บอนคงตัว ร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนและร้อยละการขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้น แต่สารระเหยลดลง เพราะอุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้สารระเหยที่อยู่ในถ่านหินออกมากขึ้นเนื่องจากความร้อน จึงเป็นผลให้ร้อยละเก้าอี้และคาร์บอนคงตัวเพิ่มมากขึ้น ทำให้ถ่านหินส่วนเหลือมีค่าความร้อนเพิ่มสูงขึ้นเพราะคาร์บอนคงตัวมากขึ้นและอุณหภูมิช่วยให้ถ่านหินแตกตัวทำให้กำมะถันที่อยู่ในถ่านหินแตกตัวออกไปอยู่ในรูปของแก๊สและของเหลว ดังนั้นปริมาณกำมะถันรวมจึงลดลง

ตารางที่ 4.6ก ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติของถ่านหินส่วนเหลือหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต

10 MPa 90 นาที	ร้อยละผลได้ ของเหลว	ร้อยละ กำมะถันรวม
ถ่านหินเริ่มต้น	-	1.93
370 °C	20	1.18
410 °C	25	1.21
450 °C	28	1.24
490 °C	33	1.27

ตารางที่ 4.6ข ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนและร้อยละการขจัดกำมะถันรวมหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต

10 MPa 90 นาที	ร้อยละผลได้ ของเหลว	ร้อยละการเพิ่มของค่า ความร้อน	ร้อยละการขจัดกำมะถันรวม
370 °C	20	9	39
410 °C	25	12	37
450 °C	28	20	35
490 °C	33	23	34



รูปที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวมและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนเหลือหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต

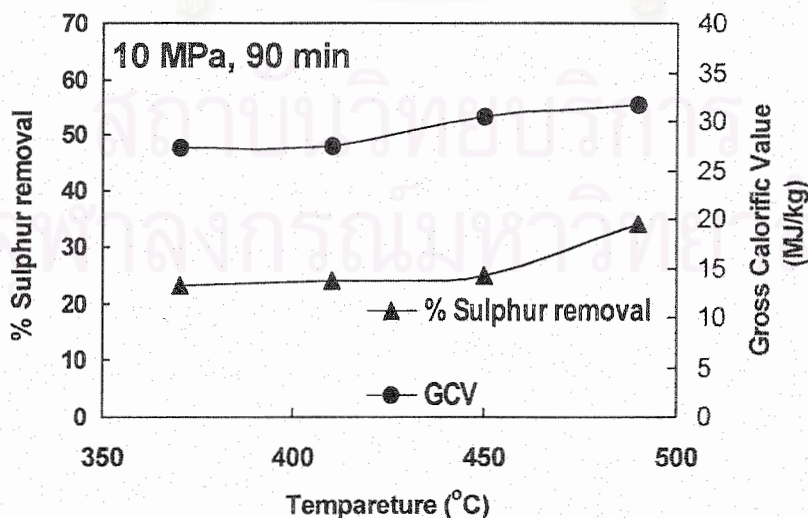


ตารางที่ 4.7ก ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติของถ่านหินส่วนที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

10 MPa 90 นาที	ร้อยละผลได้ ของเหลว	ร้อยละ กำมะถันรวม
ถ่านหินเริ่มต้น	-	1.93
370 °C	17	1.48
410 °C	24	1.46
450 °C	21	1.44
490 °C	14	1.26

ตารางที่ 4.7ข ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเพิ่มของค่าความร้อนและร้อยละการขจัดกำมะถันรวมหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

10 MPa 90 นาที	ร้อยละผลได้ ของเหลว	ร้อยละการเพิ่มของค่า ความร้อน	ร้อยละการขจัดกำมะถันรวม
370 °C	20	12	23
410 °C	25	12	24
450 °C	28	25	25
490 °C	33	29	34



รูปที่ 4.13 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการขจัดกำมะถันรวมและค่าความร้อนของถ่านหินส่วนที่เหลือหลังการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษากระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลวด้วยตัวทำละลายภาวะเหนือวิกฤต 2 ชนิด ได้แก่ โทลูอิน/เตตราลีน (70/30) และ โทลูอิน/เอทานอล (90/10) ในช่วงอุณหภูมิ 370-490 °C ความดัน 5-12.2 เมกะปาสคาล และเวลา 60-90 นาที พบว่า

1. ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินมากที่สุดได้แก่อุณหภูมิ และชนิดของตัวทำละลาย ตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจนเช่นเตตราลีนหรือเอทานอล และการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ถ่านหินเกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลเล็กๆ ได้มากขึ้น
2. ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้ของเหลวมากที่สุดได้แก่ความดัน และชนิดของตัวทำละลาย ตัวทำละลายที่มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจนไฮโดรเจนเช่นเตตราลีนหรือ เอทานอลและความดันช่วยให้การละลายและการสกัดผลิตภัณฑ์ของเหลวได้มากขึ้น
3. ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อร้อยละการกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนได้แก่ อุณหภูมิและชนิดของตัวทำละลาย การเพิ่มอุณหภูมิและตัวทำละลายโทลูอินกับเอทานอลทำให้แนวโน้มการกระจายตัวของหมู่ไฮโดรคาร์บอนดีขึ้น
4. ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อองค์ประกอบเคมีในหมู่ไฮโดรคาร์บอนได้แก่ อุณหภูมิและชนิดของตัวทำละลาย ชนิดของตัวทำละลายและการเพิ่มอุณหภูมิทำให้เกิดความหลากหลายขององค์ประกอบเคมีมากขึ้น
5. ตัวทำละลายโทลูอิน/เตตราลีน ทำให้ถ่านหินมีร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวมากกว่าตัวทำละลายโทลูอิน/เอทานอล
6. ถ่านหินส่วนเหลือมีค่าความร้อน แ่้า สูงขึ้น และมีกำมะถันรวมลดลง
7. ภาวะที่เหมาะสมในการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของเหลว

ตัวทำละลายโทลูอีนเตตราลินร้อยละ 30 โดยปริมาตร

อุณหภูมิ	=	490 องศาเซลเซียส
ความดัน	=	10 เมกะปาสคาล
เวลา	=	90 นาที
ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน	=	63 (daf)
ร้อยละผลได้ของเหลว	=	33 (daf)
ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านหิน	=	34

ตัวทำละลายโทลูอีนเอทานอลร้อยละ 10 โดยปริมาตร

อุณหภูมิ	=	450 องศาเซลเซียส
ความดัน	=	12.2 เมกะปาสคาล
เวลา	=	90 นาที
ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน	=	38 (daf)
ร้อยละผลได้ของเหลว	=	26 (daf)
ร้อยละการขจัดกำมะถันรวมของถ่านหินส่วนเหลือ	=	23

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการเตรียมถ่านหินก่อนการทดลอง เช่น การทำให้บวมและผสมตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้ค่าผลได้ของเหลวมากขึ้น
2. นำส่วนของแอสฟัลทีนที่ได้ไปผ่านกระบวนการต่อเนื่องเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมเคมี
3. วิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สที่เกิดจากปฏิกิริยาว่ามีสารประกอบใดบ้างที่มีคุณค่าและสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ต่อไป
4. วิเคราะห์สมบัติของถ่านหินส่วนเหลือ เพื่อนำไปใช้เป็นถ่านกัมมันต์ต่อไป

## รายการอ้างอิง



### ภาษาไทย

สุรพล อุบัติสสกุล. สถิติ : การวางแผนการทดลองเล่ม 1. พิมพ์ครั้งที่ 3. สหมิตรออฟเซต : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 2536.

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

### ภาษาอังกฤษ

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

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

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

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

ASTM Standard, D 3177. Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1989.

ASTM Standard, D 3286. Gross Calorific Values of Coal and Coke by the Isothermal-Jacket Bomb Calorimeter : American Society for Testing Materials. U.S.A., 1989.

Box, G.E.P. and Behnken, D.W. Technometrics 2 (1960) : 459.

Canel, M., Hedden, K. and Wilhelm, A. Hydrogenating Supercritical Coal Extraction with Toluene, Tetralin, Molecular Hydrogen and Their Mixture. Fuel 69 (1990) : 471-478.

- Dariva, C., Oliviera, J. V., Vale, M. G. R. and Caramao, E. B. Supercritical Fluid Extraction of High-ash Brazilian Coal Extraction with Pure Ethanol and Isopropanol and Their Aqueous Solutions. Fuel 76(1997) : 585-592.
- Garcia R., Moinelo, S.R. and Snape, C.E. A Spectroscopic Study of Structural Changes Occurring in Supercritical Gas Gxtraction of Spanish Lignite with Alcohols. Fuel 72 (1993) : 427-433.
- Guiliano M., Boukir A., Doumenq P. and Mille G. Supercritical Fluid Extraction of Bal 150 Crude Oil Asphaltenes. Energy & Fuels 14 (2000) : 89-94.
- Li W. and Guo S. Supercritical Desulfurization of High Rank Coal with Alcohol-Water and Alcohol-KOH. Fuel Processing Technology 46 (1996) : 143-155.
- Lugue de Castro, M.D., Valcarcel M. and Tena M.T. Analytical Supercritical Fluid Extraction. Germany : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- Masahiro S., Takahiro M. and Kunio A. Co-solvent Effect of Tetralin or Ethanol on Supercritical Toluene Extraction of Coal. Fuel 70 (1991) : 545-549.
- Merrick D. Coal Combustion and Conversion Technology. London : Macmilian Publishers LTD. 1984.
- Montgomery, D.C. Design and Analysis of Experiments. United States of America : John Wiley & Sons, Inc.,1976.
- Nowacki, P. Coal Liquefaction Process. USA : Noyes Data Corp. 1979.
- Pajares, J. A. and Tascon, J. M. D. Coal Science volume II. London : Elsevier. 1995.
- Rafiqul I., Lugang B., Yan Y. And Li T. Study on Co-liquefaction of Coal and Bagasse by Factorial Experiment Design Method. Fuel Process Technology 68 (2000) : 1-12
- Tadafumi A., Shun-ichi T., Shinji A. and Kunio A. A New Two-Stages Process for Supercritical Fluid Extraction of Coal with Tetralin Pretreatment. Fuel 75 (1996) : 1124-1128.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

### การวิเคราะห์สมบัติถ่านหิน

#### 1. การวิเคราะห์ถ่านหินแบบประมาณ (Proximate Analysis : ASTM D 3173-D 3175)

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

###### หลักการ

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในตู้อบ (drying oven) ที่อุณหภูมิประมาณ 105-110 องศาเซลเซียสเพื่อให้ไอน้ำระเหยจากถ่านหิน ค่าความชื้นคำนวณได้จากน้ำหนักของถ่านหินที่หายไป

###### เครื่องมือ

1. ตู้อบ
2. ถ้วยกระเบื้อง (porcelain crucible) พร้อมฝาปิด
3. เดสซิเคเตอร์ (desiccator)

###### วิธีการทดลอง

1. อบถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในตู้อบที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที ทิ้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์ประมาณ 15 นาที ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน
3. นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 105-110 องศาเซลเซียสนาน 1 ชั่วโมง (จนกระทั่งน้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินคงที่)
4. นำถ้วยกระเบื้อง ใส่ในเดสซิเคเตอร์ ทิ้งให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนักของถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างถ่านหินที่อบแล้วพร้อมฝาปิด บันทึกผล

###### การคำนวณ

$$M = (W_1 - W_2) \times 100 / W$$

เมื่อ

$$M = \text{ร้อยละของปริมาณความชื้น}$$

- $W_1$  = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิด รวมน้ำหนักถ่านหินเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)  
 $W_2$  = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิด รวมน้ำหนักถ่านหินหลังการอบ (กรัม)  
 $W$  = น้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

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

### หลักการ

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในเตาเผา (muffle furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ ร้อยละปริมาณเถ้าคำนวณจากน้ำหนักที่เหลืออยู่หลังการเผา

### เครื่องมือ

1. เตาเผา
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝา
3. เดสซิเคเตอร์

### วิธีการทดลอง

1. เมาถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสนาน 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในเดสซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนัก และบันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน (หรืออาจใช้ตัวอย่างถ่านหินที่ผ่านการอบหาความชื้นแล้ว)
3. นำถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างถ่านหินพร้อมฝา เข้าเตาเผาที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องปิดฝา ค่อยๆ ให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ทำให้อุณหภูมิของเตาเผาถึง 450-500 องศาเซลเซียส ภายใน 1 ชั่วโมง
4. นำถ้วยกระเบื้องและฝาดออกจากเตาเผา ปิดฝาและทิ้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล

### การคำนวณ

$$A = (W_3 - W_4) \times 100 / W$$

เมื่อ



A	=	ร้อยละของเถ้า
$W_3$	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝา และเถ้า (กรัม)
$W_4$	=	น้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝา (กรัม)
W	=	น้ำหนักตัวอย่างถ่านหิน (กรัม)

### 1.3 ปริมาณสารระเหยในตัวอย่างถ่านหิน (Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke : ASTM D 3175)

#### หลักการ

นำตัวอย่างถ่านหินที่ร้อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร ให้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อ(tubular furnace) ปริมาณสารระเหยคำนวณได้จากน้ำหนักของตัวอย่างถ่านหินที่หายไป

#### เครื่องมือ

1. เตาเผาแบบท่อ
2. ถ้วยทำจากนิกเกิล (nickel crucible) พร้อมฝา
3. เดสซิเคเตอร์

#### วิธีการทดลอง

1. เเผาครุชชีเบลพร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
2. นำออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์จนถึงอุณหภูมิห้อง ซึ่งน้ำหนักของครุชชีเบลพร้อมฝา บันทึกผล
3. ชั่งตัวอย่างถ่านหินประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยนิกเกิลที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาให้สนิท บันทึกน้ำหนักตัวอย่าง
4. นำถ้วยนิกเกิลพร้อมตัวอย่างถ่านหินเผาในเตาเผาแบบท่อ ให้ความร้อนเป็นช่วง เริ่มต้นให้ความร้อนแก่ถ่านหินที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 6 นาที และ 950 องศาเซลเซียสอีก 6 นาทีตามลำดับ
5. นำถ้วยนิกเกิลออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์ ซึ่งน้ำหนักของถ้วยนิกเกิลพร้อมฝาและถ่านหินที่เหลือ บันทึกผล

#### การคำนวณ

$$V = [(W_5 - W_6) \times 100 / W] - M$$

เมื่อ

$$V = \text{ร้อยละของสารระเหย}$$

$$M = \text{ร้อยละของความชื้น}$$

$$\begin{aligned}
 W_5 &= \text{น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝาและน้ำหนักของถ่านหินก่อนเผา} \\
 &\quad \text{(กรัม)} \\
 W_6 &= \text{น้ำหนักของครุฑิเบิลพร้อมฝาและน้ำหนักของถ่านหินหลังเผา} \\
 &\quad \text{(กรัม)} \\
 W &= \text{น้ำหนักตัวอย่างถ่านหินเริ่มต้น (กรัม)}
 \end{aligned}$$

#### 1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัวในตัวอย่างถ่านหิน

##### การคำนวณ

$$\text{ร้อยละของคาร์บอนคงตัว} = \text{ร้อยละความชื้น} - \text{ร้อยละเถ้า} - \text{ร้อยละสารระเหย}$$

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

### หลักการ

เผาตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจน ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ภายในบอมบ์จะถ่ายเทให้กับน้ำที่อยู่รอบๆ ค่าความร้อนคำนวณได้จากผลคูณของความแตกต่างของอุณหภูมิน้ำ (ก่อนและหลังการจุดระเบิด) กับค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ (calorimeter) ซึ่งหาได้จากการเผากรดเบนโซอิก (benzoic acid) ภายใต้ภาวะเดียวกัน

### เครื่องมือ

Adiabatic bomb calorimeter

### สารเคมี

1. น้ำกลั่น
2. กรดเบนโซอิก ( $C_6H_5COOH$ ) ควรได้มาตรฐานของ National Institute of Standard and Technology
3. เมทิลออเรนจ์ (methyl orange), เมทิลเรด (methyl red) หรือเมทิลเพอเพิล (methyl purple)
4. แก๊สออกซิเจน ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5
5. สารละลายมาตรฐานไฮเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.0709 N (3.76 กรัมต่อลิตร) สารละลายนี้ปริมาตร 1 มิลลิลิตรมีค่าเท่ากับ 1 แคลอรี (4.2 จูล)
6. น้ำล้างบอมบ์ ละลายสารละลายเมทิลออเรนจ์อิ่มตัว 1 มิลลิลิตรในน้ำกลั่น 1 ลิตร

## วิธีการวิเคราะห์

การหาค่าความจุความร้อนมาตรฐานของบอมบ์แคลอรีมิเตอร์

1. ชั่งกรดเบนโซอิกประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยใส่ตัวอย่างของเครื่อง
2. ตัดลวด (fuse wire) ความยาวประมาณ 10 เซนติเมตร ผูกที่ปลายทั้งสองข้างของ ส่วนจุดระเบิด ให้ลวดแตะขั้วถ่านในถ้วย
3. ล้างภายในบอมบ์ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น และเติมน้ำกลั่นลงในบอมบ์ 1 มิลลิลิตร
4. ประกอบบอมบ์ ปิดฝาให้แน่น อัดแก๊สออกซิเจนจนมีความดัน 20-30 บรรยากาศ และ ต้องเท่ากันทุกครั้ง ระวังอย่าให้ตัวอย่างกระจายจากถ้วยใส่ตัวอย่าง
5. ปรับอุณหภูมิของน้ำให้ต่ำกว่าอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้องประมาณ 1-2 องศาเซลเซียส ซึ่งให้น้ำหนัก 2000 กรัมใส่ในถังของเครื่อง
6. นำบอมบ์ที่อัดแก๊สออกซิเจนแล้ววางลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิ อย่าให้มีฟองแก๊ส ออกซิเจนรั่วจากบอมบ์ ต่อขั้วไฟฟ้าสำหรับจุดระเบิด เปิดเครื่องกวน
7. ทิ้งไว้ 5 นาทีเพื่อให้อุณหภูมิคงที่ ปรับอุณหภูมิของน้ำในเครื่องให้เท่ากัน
8. เมื่ออุณหภูมิของน้ำคงที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิเริ่มต้น ( $t_1$ ) กดปุ่มจุดระเบิด
9. คอยปรับอุณหภูมิน้ำทั้งสองที่ให้เท่ากัน เมื่ออุณหภูมิคงที่อีกครั้ง บันทึกอุณหภูมินั้นๆ เป็นอุณหภูมิสุดท้าย ( $t_2$ )
10. ปิดเครื่องและนำบอมบ์ออกจากเครื่อง ค่อยๆลดความดัน ถ้าภายในมีเขม่าหรือเผาไหม้ไม่หมดให้ทำใหม่
11. ล้างภายในบอมบ์ทุกส่วนด้วยน้ำล้างที่เตรียมไว้ จนหมดความเป็นกรด และมีปริมาตร 250 มิลลิลิตร ไตเตรตน้ำล้างด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต บันทึก ปริมาตรที่ใช้
12. วัดความยาวลวดที่เหลือ บันทึกผล

## การคำนวณ

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

เมื่อ

- E = ค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอรีมิเตอร์
- H = ความร้อนการเผาไหม้ของกรดเบนโซอิก (แคลอรีต่อกรัม)
- g = น้ำหนักกรดเบนโซอิกที่ใช้ (กรัม)
- $e_1$  = ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร), 1 มิลลิลิตรเทียบเท่ากับ 1 แคลอรี
- $e_2$  = ความยาวลวดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร)  $\times$  2.33 (แคลอรีต่อเซนติเมตร)

$$t = t_f - t_i \text{ (องศาเซลเซียส)}$$

การหาค่าความร้อนของถ่านหิน

ทำการทดลองเหมือนที่กล่าวมาทุกประการตั้งแต่ข้อ 1-12 โดยเปลี่ยนจากกรดเบนโซอิกเป็นถ่านหิน แล้วคำนวณค่าความร้อนได้จากสมการต่อไปนี้

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

เมื่อ

$$Q_v(\text{gross}) = \text{ค่าความร้อนของถ่านหิน (แคลอรีต่อกรัม)}$$

$$t = t_f - t_i \text{ (องศาเซลเซียส)}$$

$$E = \text{ค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอรีมิเตอร์ (แคลอรีต่อองศาเซลเซียส)}$$

$$e_1 = \text{ปริมาตรของสารละลายที่ใส่ไทดเรต (มิลลิลิตร), 1 มิลลิลิตรเทียบเท่ากับ 1 แคลอรี}$$

$$e_2 = \text{ความยาวหลอดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) x 2.3 (แคลอรีต่อเซนติเมตร)}$$

$$e_3 = 13.18 \text{ (แคลอรีต่อกรัม) x ร้อยละกำมะถันรวม x น้ำหนักถ่านหินที่ใช้ (กรัม)}$$

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

#### หลักการ

กำมะถันจากน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์ จะถูกทำให้อยู่ในรูปตะกอนแบเรียมซัลเฟต ( $\text{BaSO}_4$ )

#### เครื่องมือ

1. เตาเผา (muffle furnace)
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด
3. เดสซิเคเตอร์

#### สารเคมี

1. น้ำกลั่น
2. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น (conc.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ความต้งจำเพาะ 0.90
3. สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (1+10) ผสมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 10 ส่วนโดยปริมาตร

4. กรดเกลือ (1+1) ผสมกรดเกลือเข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 1 ส่วนโดยปริมาตร
5. สารละลายแบเรียมคลอไรด์ ( $\text{BaCl}_2$ ) ละลายแบเรียมคลอไรด์ 100 กรัมในน้ำกลั่นและเจือจางให้ได้ปริมาตร 1 ลิตร
6. สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ( $\text{AgNO}_3$ ) ละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.43 กรัมในน้ำกลั่น และปรับปริมาตรสารละลายให้เป็น 100 มิลลิลิตร
7. กระจกทรงเบอร์ 1 และเบอร์ 42

#### วิธีการทดลอง

1. นำน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์และไตเตรตแล้วมาปรับให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เจือจาง (จาก pH = 5.5 เป็น pH = 7.0)
2. นำไปต้มจนเดือดแล้วกรองด้วยกระจกทรงเบอร์ 1 ล้างกระจกทรงให้ทั่วด้วยน้ำร้อน 5-6 ครั้ง
3. เติมกรดเกลือ (1+1) 1 มิลลิลิตร นำไปต้มและเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตรทีละน้อยด้วยปิเปต คนให้ทั่วตลอดเวลา ต้มต่อให้เดือดอีก 15 นาที ตั้งทิ้งไว้ค้างคืนหรืออย่างน้อย 2 ชั่วโมง
4. กรองตะกอนแบเรียมซัลเฟตด้วยกระจกทรงเบอร์ 42 ล้างด้วยน้ำร้อนจนหมดแบเรียมคลอไรด์ (ทดสอบได้ด้วยการหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงในน้ำล้างตะกอน 8-10 มิลลิลิตรแล้วน้ำไม่ขุ่น)
5. นำกระจกทรงที่มีตะกอนแบเรียมซัลเฟตใส่ด้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ห่อกระดาษหุ้มๆ เพื่อป้องกันตะกอนกระเด็นออกจากถ้วย
6. เตาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ นำออกจากเตาเผา ปิดฝาและทิ้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์
7. ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล

#### การคำนวณ

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

เมื่อ

- A = น้ำหนักตะกอนแบเรียมซัลเฟต ( $\text{BaSO}_4$ ) จากตัวอย่าง (กรัม)
- B = น้ำหนักตะกอนแบเรียมซัลเฟตจากตัวอย่าง (กรัม)
- C = น้ำหนักตัวอย่างถ่านหินเริ่มต้น (กรัม)

## ภาคผนวก ข

### ตัวอย่างการคำนวณการวิเคราะห์ทางสถิติ

#### 1. การทดลองแบบแฟคทอเรียล

##### 1.1 สัญลักษณ์ของแฟคทอเรียล

- อักษรภาษาอังกฤษตัวใหญ่ (A, B, C) แทนปัจจัยที่ต้องการศึกษาเช่น อุณหภูมิ ความดัน เป็นต้น
- อักษรภาษาอังกฤษตัวใหญ่ที่เขียนรวมกัน (Combination) เช่น AB, AC, ABC หมายถึง ปฏิกริยาสัมพันธ์ (interaction)
- อักษรภาษาอังกฤษตัวเล็กที่เขียนรวมกันเช่น ab, ac, abc หมายถึงการทดลองซึ่งเกิดจากการรวมกันของอิทธิพลปัจจัยต่างๆ เรียกว่า treatment combination

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

ปัจจัย	ระดับ	
	(-1)ต่ำ	(+1)สูง
อุณหภูมิ (A), °C	370	450
ความดัน (B), MPa	5	10
เวลา (C), min	60	90

สัญลักษณ์แทนการทดลองซึ่งเกิดจากการรวมกันของอิทธิพลปัจจัยต่างๆ มีความหมายคือการทดลองที่ปรากฏสัญลักษณ์ของปัจจัยใดแสดงว่าทำการทดลองที่ระดับ +1 ของปัจจัยนั้น และปัจจัยที่ไม่ปรากฏสัญลักษณ์ทำที่ระดับ -1 เช่น

- (1) แสดงว่าทำการทดลองที่ระดับ -1 ทุกปัจจัย
  - a ทำการทดลองที่ระดับอุณหภูมิ +1 และปัจจัยอื่นๆทำที่ระดับ -1 ดังนั้นภาวะของการทดลองคือ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ความดัน 5 เมกกะปาสคาล และเวลา 60 นาที
  - abcd ทำการทดลองที่ระดับ +1 ทุกปัจจัย เป็นต้น

## 1.2 ความหมายของคำที่สำคัญ

อิทธิพลหลัก (main effect) หมายถึงอิทธิพลของปัจจัยที่ศึกษา

ปฏิริยาสัมพันธ์ (interaction) หมายถึงการแสดงผลของระดับต่างๆในปัจจัยหนึ่งไม่เท่ากันเมื่อเปรียบเทียบจากระดับหนึ่งไปอีกระดับหนึ่งของอีกปัจจัย

อิทธิพลแฟคทอเรียล (factorial effects) หมายถึงอิทธิพลต่างๆทั้งอิทธิพลหลักและปฏิริยาสัมพันธ์ทั้งหมดในการทดลองซึ่งจะมีเท่ากับ(จำนวนการรวมตัว-1)หรือเท่ากับองศาความอิสระ (degree of freedom) ของสิ่งทดลอง

## 2. ตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่างการคำนวณการวิเคราะห์ความแปรปรวน จะใช้ข้อมูลของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินรูปแบบของ treatment combinations อิทธิพลแฟคทอเรียล และค่าสัมประสิทธิ์ที่ใช้ในการคำนวณแสดงในตาราง ข.1

เครื่องหมาย + และ - คือ +1 และ -1 ซึ่งเป็นค่าสัมประสิทธิ์ของการเปรียบเทียบ หรือ อิทธิพลแฟคทอเรียลต่างๆนั่นเอง ดังนั้นอิทธิพลแฟคทอเรียล A คือการเปรียบเทียบระหว่างระดับ -1 และ +1 ของปัจจัย A

วิธีการหาค่าสัมประสิทธิ์คือ

อิทธิพลแฟคทอเรียล A : ให้ค่า + แก่ treatment combinations ที่มีสัญลักษณ์ a นอกนั้นให้ค่า -

อิทธิพลแฟคทอเรียล B : ให้ค่า + แก่ treatment combinations ที่มีสัญลักษณ์ b นอกนั้นให้ค่า -

อิทธิพลปฏิริยาสัมพันธ์ AB : ให้คูณสัมประสิทธิ์ของ A กับ B เข้าด้วยกันได้เป็นสัมประสิทธิ์ของ

AB

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ข1 ค่าสัมประสิทธิ์ของอิทธิพลต่างๆที่ใช้ในการคำนวณการวิเคราะห์ความแปรปรวน

Treatment combinations	Factorial effects						
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
(1)	-1	-1	-1	1	1	1	-1
a	1	-1	-1	-1	-1	1	1
b	-1	1	-1	-1	1	-1	1
ab	1	1	-1	1	-1	-1	-1
c	-1	-1	1	1	-1	-1	1
ac	1	-1	1	-1	1	-1	-1
bc	-1	1	1	-1	-1	1	-1
abc	1	1	1	1	1	1	1

ตัวอย่างการวิเคราะห์ความแปรปรวนของการทดลองที่มี 2 ตัวแปรคือ A และ B ซึ่งมีจำนวนระดับเป็น a และ b ตามลำดับ แสดงในตาราง ข2

ตาราง ข2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของ 2 ตัวแปร

SOV	SS	DF	MS	$F_0$
A	$SS_A$	a-1	$MS_A = SS_A/DF_A$	$MS_A/MS_E$
B	$SS_B$	b-1	$MS_B = SS_B/DF_B$	$MS_B/MS_E$
AB	$SS_{AB}$	(a-1)(b-1)	$MS_{AB} = SS_{AB}/DF_{AB}$	$MS_{AB}/MS_E$
Error	$SS_E$	ab(n-1)	$MS_E = SS_E/DF_E$	
Total	$SS_T$	Abn-1		

SOV = source of variation

SS = sums of squares

DF = degree of freedom

MS = mean of square



เมื่อ

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

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

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

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

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

การหา contrast ดังตารางที่ 4 เพื่อดูอิทธิพลของปัจจัยใดๆหาได้โดยคุณเครื่องหมายบวกหรือลบในสดมภ์ของปัจจัยนั้นๆกับผลการทดลองที่ได้ในแต่ละ treatment combinations แล้วนำมาบวกกันทั้งหมด ในการทดลองที่มีหลายตัวแปรสามารถสร้างตารางการวิเคราะห์ความแปรปรวนได้ ซึ่งเป็นตัวอย่างการคำนวณโดยใช้ข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินของตัวทำละลายโทลูอินเตตราลิน

ตาราง ข3 ข้อมูลการทดลองร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอินเตตราลินภาวะเหนือวิกฤต

Treatment Combination	ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหิน (daf)
(1)	30
a	41
b	38
ab	51
c	36
ac	46
bc	40
abc	56

ตาราง ข4 การคำนวณหา contrast ของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายหลายโพลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต

Treatment combinations	contrast						
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
(1)	-30	-30	-30	30	30	30	-30
a	41	-41	-41	-41	-41	41	41
b	-38	38	-38	-38	38	-38	38
ab	51	51	-51	51	-51	-51	-51
c	-36	-36	36	36	-36	-36	36
ac	46	-46	46	-46	46	-46	-46
bc	-40	40	40	-40	-40	40	-40
abc	56	56	56	56	56	56	56

ตาราง ข5 การวิเคราะห์ factor effect estimate และ SS ของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายหลายโพลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต

Model Term	Effect Estimate	SS	Percent Contribute
A	12.50	19.53	63.3232
B	8.00	8.00	25.9372
C	4.50	2.53	8.2067
AB	2.00	0.50	1.6211
AC	0.50	0.03	0.1013
BC	-1.00	0.13	0.4053
ABC	1.00	0.13	0.4053

ตาราง ๓6 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต

Source of variation	Degree of freedom	Sum of square	Mean of square	F <sub>0</sub>
A	1	19.53	19.53	100.00
B	1	8.00	8.00	40.96
C	1	2.53	2.53	12.96
ERROR	4	0.78	0.78	1
TOTAL	7	30.84		

ตารางที่ ๓7 การตรวจสอบการวินิจฉัยของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต

Treatment combinations	y	$\hat{y}$	e = y - $\hat{y}$
(1)	30	29.75	0.25
a	41	42.25	-1.25
b	38	37.75	0.25
ab	51	50.25	0.75
c	36	34.25	1.75
ac	46	46.75	-0.75
bc	40	42.25	-2.25
abc	56	54.75	1.25

จะได้ Regresssion Model ที่ใช้หาค่า Estimate ของการเปลี่ยนของถ่านหิน คือ

$$\hat{y} = 42.25 + \left(\frac{12.5}{2}\right)x_A + \left(\frac{8.0}{2}\right)x_B + \left(\frac{4.5}{2}\right)x_C$$

ภาคผนวก ค

ตารางผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนและการวิเคราะห์การถดถอย

ตาราง ค1 การวิเคราะห์ factor effect estimate และ SS ของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายไฮลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต

Model Term	Effect Estimate	SS	Percent Contribute
A	12.50	19.53	63.3232
B	8.00	8.00	25.9372
C	4.50	2.53	8.2067
AB	2.00	0.50	1.6211
AC	0.50	0.03	0.1013
BC	-1.00	0.13	0.4053
ABC	1.00	0.13	0.4053

ตาราง ค2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายไฮลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต

Source of variation	Degree of freedom	Sum of square	Mean of square	F <sub>0</sub>
A	1	19.53	19.53	100.00
B	1	8.00	8.00	40.96
C	1	2.53	2.53	12.96
ERROR	4	0.78	0.78	1
TOTAL	7	30.84		

ตารางที่ ค3 การตรวจสอบการวินิจฉัยการเปลี่ยนถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลาย  
โทลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต

Treatment combinations	$y$	$\hat{y}$	$e = y - \hat{y}$
(1)	30	29.75	0.25
a	41	42.25	-1.25
b	38	37.75	0.25
ab	51	50.25	0.75
c	36	34.25	1.75
ac	46	46.75	-0.75
bc	40	42.25	-2.25
abc	56	54.75	1.25

ตาราง ค4 การวิเคราะห์ factor effect estimate และ SS ของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูป  
ถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เตตราลินภาวะเหนือวิกฤต

Model Term	Effect Estimate	SS	Percent Contribute
A	4.25	2.26	20.7764
B	6.75	5.70	52.4083
C	4.25	2.26	20.7764
AB	1.25	0.20	1.7973
AC	1.75	0.38	3.5226
BC	0.25	0.01	0.0719
ABC	0.75	0.07	0.6470

ตาราง ค5 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปถ่านหินด้วย ตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต

Source of variation	Degree of freedom	Sum of square	Mean of square	F <sub>0</sub>
A	1	2.258	2.26	13.76
B	1	5.695	5.70	34.71
C	1	2.258	2.26	13.76
ERROR	4	0.656	0.16	
TOTAL	7	10.867		

ตารางที่ ค6 การตรวจสอบการวินิจฉัยของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอีน/เตตราลีนภาวะเหนือวิกฤต

Treatment combinations	$y$	$\hat{y}$	$e = y - \hat{y}$
(1)	12	10.75	1.25
a	14	15.00	-1.00
b	18	17.50	0.50
ab	21	21.75	-0.75
c	15	15.00	0.00
ac	19	19.25	-0.25
bc	20	21.75	-1.75
abc	28	26.00	2.00

ตาราง ค7 การวิเคราะห์ factor effect estimate และ SS ของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายไหลอื่น/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

Model Term	Effect Estimate	SS	Percent Contribute
A	13.00	21.13	79.3427
B	5.50	3.78	14.2019
C	3.50	1.53	5.7512
AB	-0.50	0.03	0.1174
AC	-0.50	0.03	0.1174
BC	-1.00	0.13	0.4695
ABC	0.00	0.00	0.0000

ตาราง ค8 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการเปลี่ยนถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายไหลอื่น/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

Source of variation	Degree of freedom	Sum of square	Mean of square	F <sub>0</sub>
A	1	21.125	21.13	450.67
B	1	3.781	3.78	80.67
C	1	1.531	1.53	32.67
ERROR	4	0.188	0.05	
TOTAL	7	26.625		

ตารางที่ ค9 การตรวจสอบการวินิจฉัยการเปลี่ยนถ่านหินของการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลาย  
โทลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

Treatment combinations	$y$	$\hat{y}$	$e = y - \hat{y}$
(1)	13	14	-1
a	27	27	0
b	20	19.5	0.5
ab	33	32.5	0.5
c	18	17.5	0.5
ac	31	30.5	0.5
bc	23	23	0
abc	35	36	-1

ตาราง ค10 การวิเคราะห์ factor effect estimate และ SS ของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูป  
ถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

Model Term	Effect Estimate	SS	Percent Contribute
A	3.00	1.13	16.1435
B	6.00	4.50	64.5740
C	3.00	1.13	16.1435
AB	0.50	0.03	0.4484
AC	-0.50	0.03	0.4484
BC	-0.50	0.03	0.4484
ABC	1.00	0.13	1.7937



ตาราง ค11 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

Source of variation	Degree of freedom	Sum of square	Mean of square	$F_0$
A	1	1.125	1.13	20.57
B	1	4.500	4.50	82.29
C	1	1.125	1.13	20.57
ERROR	4	0.219	0.05	
TOTAL	7	6.969		

ตารางที่ ค12 การตรวจสอบการวินิจฉัยของร้อยละผลได้ของเหลวจากการแปรรูปถ่านหินด้วยตัวทำละลายโทลูอิน/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

Treatment combinations	$y$	$\hat{y}$	$e = y - \hat{y}$
(1)	8	8.75	-0.75
a	12	11.75	0.25
b	15	14.75	0.25
ab	18	17.75	0.25
c	13	11.75	1.25
ac	14	14.75	-0.75
bc	17	17.75	-0.75
abc	21	20.75	0.25



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสฤษดี แสงอ่อน เกิดวันที่ 7 กรกฎาคม 2521 เกิดที่จังหวัดสุราษฎร์ธานี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2542 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยเมื่อ พ.ศ. 2543



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย