



สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
THE THAILAND RESEARCH FUND

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากถ่านหินลิกไนต์
โดยใช้เทคโนโลยีสะอาด

โดย ดร.เมตตา เจริญพานิช และคณะ

กรกฎาคม 2542



สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
THE THAILAND RESEARCH FUND

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากถ่านหินลิกไนต์ โดยใช้เทคโนโลยีสะอาด

โดย ดร.เมตตา เจริญพานิช และคณะ

กรกฎาคม 2542

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
สำนักงานเลขานุการ สกว. อาคาร 100 ปี
ถนนวิภาวดีรังสิต 21 ถนนพหลโยธิน แขวงสามเสนใน
เขตจตุจักร กรุงเทพฯ 10400
โทร 2554 4555 โทรสาร 2554 4746
Homepage : <http://www.trf.or.th>
E-mail : trf-english@trf.or.th



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากถ่านหินลิกไนต์
โดยใช้เทคโนโลยีสะอาด

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- | | |
|-------------------------|---|
| 1. ดร.เมตตา เจริญพานิช | ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ |
| 2. รศ.ดร.จรัส สัมตระกูล | ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ |

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

ชุดโครงการ ทุนวิจัยหลังปริญญาเอก

กิตติกรรมประกาศ

ผลงานวิจัยนี้ ได้รับการสนับสนุนเงินทุนวิจัยจาก สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ (KURDI) ในช่วงปีพศ. 2539 - 2540 เป็นเวลา 1 ปี และได้รับการสนับสนุนเงินทุนวิจัยในชุดโครงการทุนวิจัยหลังปริญญาเอก จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) เป็นเวลา 2 ปี (ปีพศ. 2540 – 2542) ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Y ที่ใช้ในการทดลองการปรับปรุงคุณภาพสารระเหยจากถ่านหินลิกไนต์ ได้รับความอนุเคราะห์จาก รศ.ดร.จำรัส ลิ้มตระกูล แห่งห้องปฏิบัติการเคมีซีโอไลต์และวิศวกรรมตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังได้รับคำแนะนำอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งกับงานวิจัยนี้ จากรศ.ดร.จำรัส ลิ้มตระกูล และศาสตราจารย์อาภิระ โทmites แห่งภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

บทคัดย่อ

- รหัสโครงการ: PDF/36/2540
- ชื่อโครงการ: การผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากถ่านหินลิกไนต์โดยใช้เทคโนโลยีสะอาด
- ผู้วิจัย: ดร.เมตตา เจริญพานิช ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย
เกษตรศาสตร์
รศ.ดร.จรัส ลิ้มตระกูล ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- E-mail Address: fengmtc@nontri.ku.ac.th
- ระยะเวลาที่ทำการวิจัย: 2 ปี
- วัตถุประสงค์: 1) เพื่อปรับปรุงคุณภาพสารระเหยจากถ่านหินลิกไนต์ ให้เป็นสารเคมีมูลค่าเพิ่ม ได้แก่ เบนซีน โทลูอีน และไซลีน (BTX)
2) เพื่อหาแนวทางที่เหมาะสมในการใช้ประโยชน์ถ่านหินลิกไนต์ โดยใช้เทคโนโลยีสะอาด
- วิธีการวิจัย: ถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะถูกให้ความร้อนภายใต้ความดัน ทำให้เกิดสารระเหยซึ่งจะถูกปรับปรุงคุณภาพในเครื่องปฏิกรณ์บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา สารผลิตผลที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกวิเคราะห์ โดยเครื่องวิเคราะห์อย่างละเอียด ถ่านหินและกากที่เหลือถูกวิเคราะห์องค์ประกอบโดยเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุ
- ผลการวิจัย: ถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะ มีสารประกอบออกซิเจน ไนโตรเจน และกำมะถัน และแร่ธาตุต่าง ๆ ปะปนอยู่ในปริมาณสูง มีปริมาณสารระเหย 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (เมื่อไม่คิดความชื้นและเถ้า) สารระเหยดังกล่าวประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติกขนาดเล็กป็นองค์ประกอบหลัก และมีออกไซด์ของคาร์บอนปะปนอยู่ด้วย พบว่ามีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติก 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจากการให้ความร้อนถ่านหินในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน การแยกส่งก๊าซอะโรมาติกเข้ากระบวนการรีฟอร์มมิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสามารถเพิ่มปริมาณ BTX ได้มากกว่า 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักโดยคิดจากสายป้อน
- สรุปเชิงอภิปราย: จากการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพถ่านหินที่ผ่านมา พบว่า กระบวนการไฮโดรไฟโรลิซิสควบคู่กับการแตกโมเลกุลสารระเหยที่ได้ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Y เหมาะกับการผลิต BTX จากถ่านหินลิกไนต์ชนิดซับบิทูมินัส แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้ถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะ ซึ่งมีปริมาณไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติกต่ำเป็นสารตั้งต้น กระบวนการรีฟอร์มมิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 โดยมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ช่วย จึงเหมาะสมกว่า
- ข้อเสนอแนะ: กระบวนการรีฟอร์มมิงสารระเหยจากถ่านหินลิกไนต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 โดยมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ช่วย เป็นทางเลือกที่เหมาะสมและน่าสนใจสำหรับการใช้ประโยชน์ถ่านหินลิกไนต์อย่างคุ้มค่าในอนาคต
- คำสำคัญ: ลิกไนต์, แม่เมาะ, สารระเหย, การปรับปรุงคุณภาพ

ABSTRACT

- Project Code:** PDF/36/2540
- Project Title:** Value-added Chemicals Production from Lignite Coal by Clean Coal Technology
- Investigators:** Dr.Metta Chareonpanich, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University
Assoc.Prof.Jumras Limtrakul, Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University
- E-mail Address:** fengmtc@nontri.ku.ac.th
- Project Period:** 2 years
- Objectives:** 1) To upgrade coal volatile matter to be value-added products such as benzene, toluene and xylene (BTX)
2) To find the appropriate option for Mae-Moh lignite utilization via cleaner technology
- Methodology:** Mae-Moh lignite pyrolysis in a high-pressure pyrolyzer and nascent volatile matter upgrading in a catalytic packed-bed reactor. Product analysis by using Gas Chromatography and mass balance technique. Coal and char characterization by using proximate and ultimate analysis.
- Results:** Mae-Moh lignite contains high impurities such as heteroatoms and mineral matter; total volatile yield from pyrolysis process is of about 60 wt% (daf, dry and ash-free basis). The volatile matter consists mainly light aliphatic hydrocarbons and permanent gases, only 15 wt% (daf) of aromatic compounds were produced. It was found that hydropyrolysis of lignite in cooperation with catalytic reforming of aliphatic hydrocarbon products in coal volatile tend to enhance the BTX yields (>15 wt% of aliphatic feed).
- Discussion Conclusion:** In the previous coal upgrading processes, the hydropyrolysis together with volatile hydrocracking over Y-zeolite were recommended for BTX production. In contrast, in this research the CO₂-aided catalytic reforming of the pyrolysis products were performed to enhance BTX yield since there were relatively low aromatic fractions produced from Mae-Moh lignite pyrolysis, however the interesting result was achieved.
- Suggestions:** CO₂-aided catalytic reforming of the pyrolysis products will be the appropriate option for effective Mae-Moh lignite utilization in near future.
- Keywords:** Lignite, Mae-Moh, Volatile, Upgrading

EXECUTIVE SUMMARY

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ทุนวิจัยหลังปริญญาเอก

1. ความสำคัญ และที่มาของปัญหา

ถ่านหินเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีปริมาณสำรองทั่วโลกมากกว่าน้ำมันดิบถึง 8 เท่า (จากข้อมูลของ New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO) จากปริมาณ 9,700 ล้านตันสะสมของน้ำมันดิบเทียบกับ 1,200 ล้านตันของปริมาณน้ำมันดิบสำรอง การใช้งานถ่านหินในปัจจุบันได้มีการมุ่งประเด็นไปที่การใช้งานทดแทนแหล่งปิโตรเลียม นอกเหนือไปจากนั้น ถ่านหินเป็นวัตถุดิบสำรองที่มีเสถียรภาพดีเนื่องจากการกระจายตัวของแหล่งถ่านหินไปตามที่ต่างๆ ทั่วโลก

สำหรับในประเทศไทย ถ่านหินที่พบส่วนใหญ่เป็นถ่านหินลิกไนต์ ซึ่งมีการปนเปื้อนของกำมะถันและความชื้นในปริมาณสูง การใช้งานในปัจจุบันจึงมุ่งไปที่การใช้เพื่อเป็นแหล่งพลังงานโดยตรงสำหรับโรงผลิตกระแสไฟฟ้า แต่อย่างไรก็ตาม การผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากถ่านหินน่าจะเป็นทางเลือกที่ดีกว่าทางหนึ่ง เนื่องจากเมื่อพิจารณาถึงองค์ประกอบหลักในโครงสร้างถ่านหินแล้ว จะเห็นได้ว่าประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอะลิฟาติก (aliphatic hydrocarbons) และไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติก (aromatic hydrocarbons) ประกอบเข้าด้วยกัน แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะยังประกอบด้วยสารประกอบ C-O และ C-S และจาวานขึ้น ทำให้การใช้ถ่านหินเป็นวัตถุดิบในกระบวนการที่มีในปัจจุบันนั้นทำได้ยาก

กระบวนการที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตสารมูลค่าเพิ่มจากถ่านหินลิกไนต์ คาดว่าน่าจะเป็นกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิส ซึ่งต่อกับเข้าหน่วยปรับปรุงคุณภาพ โดยในขั้นตอนแรกถ่านหินจะถูกทำการแตกพันธะด้วยความร้อนและทำการรวมตัวกับไฮโดรเจน (stabilization) ในขั้นตอนนี้ กลุ่มโมเลกุลที่ถูกปลดปล่อยจากถ่านหินจะอยู่ในสภาพก๊าซที่อุณหภูมิสูงอย่างน้อย 300°C ซึ่งก๊าซที่ได้นี้จะถูกนำมาผ่านเข้าส่วนที่สอง ซึ่งเป็นส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ upgrading ซึ่งก๊าซโมเลกุลใหญ่จะถูกย่อยขนาดลง โดยการทำปฏิกิริยาในสภาวะรีดักชัน บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ก๊าซผลิตผลจากขั้นตอนท้ายสุด จะได้ $\text{C}_1\text{-C}_3$ เบนซีนและโทลูอีนเป็นองค์ประกอบหลักในกระบวนการดังกล่าวนี้ ถ่านหินจะสามารถถูกแปรรูปได้โดยง่าย และที่สำคัญก๊าซที่มีผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะอย่างยิ่งก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse gases) เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกแปรสภาพไปเกือบหมด ดังนั้นกระบวนการนี้น่าจะเป็นหนึ่งในการใช้ทรัพยากรถ่านหินได้อย่างเหมาะสมที่สุด

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 เพื่อทราบปัจจัยปฏิกิริยาในโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์ และปัจจัยหัตถ์ของปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่มีผลต่อการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่ม
- 2.2 เพื่อทราบเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากถ่านหินลิกไนต์
- 2.3 เพื่อริเริ่มงานวิจัยอย่างจริงจังเกี่ยวกับการใช้ถ่านหินลิกไนต์ให้เกิดประโยชน์สูงสุดโดยคำนึงถึงผลกระทบทางสภาพแวดล้อมเป็นประเด็นสำคัญ และเผยแพร่ความรู้และประสบการณ์แก่นิสิต นักวิจัย และองค์กรที่เกี่ยวข้อง
- 2.4 เพื่อพัฒนางานวิจัยประยุกต์ของประเทศไทยให้มีมาตรฐานทัดเทียม และเป็นที่ยอมรับของนักวิจัยสากล

3. ระเบียบวิธีวิจัย

การศึกษาวิจัยนี้ มีขั้นตอนและวิธีการวิจัยดังต่อไปนี้

3.1 การออกแบบ และสร้างเครื่องแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อน (pyrolyser) และเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ

เครื่องปฏิกรณ์ได้รับการออกแบบให้มี 2 ส่วนแยกจากกันโดยชัดเจน ดังนี้คือ

3.1.1 เครื่องแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อน

เครื่องแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อนนี้ ใช้ในการทำให้โมเลกุลถ่านหินแตกตัวเป็นสารระเหย โดยในที่นี้จะใช้เครื่องปฏิกรณ์ 2 ชนิด กล่าวคือ ในการทดลองที่อุณหภูมิต่ำจะใช้ถังปฏิกรณ์ทนความดันสูง (high pressure-resistant autoclave) สำหรับการทดลองที่อุณหภูมิสูงและต้องการอัตราการให้ความร้อนสูง จะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อซึ่งประกอบเข้ากับเครื่องให้ความร้อนโดยใช้รังสีอินฟราเรด (IR furnace) เครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวทั้งสองชนิดนี้ จะถูกต่อเข้ากับถังก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน (OFN) และก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้เป็นก๊าซพา (carrier gas) และเป็นสารตั้งต้น (reactant gas)

3.1.2 เครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ

เครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพนี้ ใช้ศึกษาการปรับปรุงคุณภาพสารระเหยที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของถ่านหินในขั้นตอนแรก โดยสารระเหยที่เกิดขึ้นจากกระบวนการในขั้นต้นจะถูกนำมายังเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพโดยก๊าซพา และทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุไว้ในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งมีลักษณะเป็นเบดบรรจุ (packed bed) ทำด้วยท่อสแตนเลส-316 มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7.6 มิลลิเมตร และมี tube heater ประกอบอยู่ เครื่องปฏิกรณ์นี้ถูกต่อตรงกับสายออกของเครื่องแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อน

เครื่องแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อน และเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ จะถูกประกอบเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นสายขาออกของก๊าซจากเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ จะถูกต่อเข้ากับ trap

เพื่อเก็บกักสารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดใหญ่กว่าโพรเพน (C_4^{++}) ในที่นี่จะใช้น้ำแข็งเป็นตัวลดอุณหภูมิสำหรับก๊าซหรือสารประกอบอื่นๆ ที่มีขนาดเล็กกว่า จะยังคงผ่านออกมาได้ และสามารถทำการวิเคราะห์ได้โดยการเก็บตัวอย่าง โดยใช้ gas-tight syringe หรือเก็บกักใน Trap บรรจุด้วยไนโตรเจนเหลว

3.2 การทดสอบการใช้งานของชุดเครื่องปฏิกรณ์ที่เงื่อนไขทั่วไปในการดำเนินการ

ทำการทดสอบความพร้อมในการใช้งานของชุดเครื่องปฏิกรณ์ โดยการตรวจสอบระบบควบคุมความดัน อุณหภูมิ หาระยะอุณหภูมิคงที่ในเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ เพื่อกำหนดตำแหน่งและปริมาณการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้ระบบโดยรวมจะถูกทำการตรวจสอบความพร้อมโดยใช้ก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจนก่อน หลังจากนั้นเมื่อทำการทดลองศึกษาจริงจึงใช้ก๊าซไฮโดรเจน หรือก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน แล้วแต่เงื่อนไขการศึกษาในแต่ละกรณี

3.3 การศึกษาปัจจัยปฏิกิริยาจากโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์

ในขั้นตอนนี้ถ่านหินลิกไนต์จะถูกนำมาทำการไพโรไลซิสในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน ที่ความดัน 1 atm และอุณหภูมิ 300°C ผลที่ได้จากขั้นตอนนี้ จะสามารถบอกได้ว่า โครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์ ที่ใช้ในการทดลองนี้ มีโครงสร้างหลักประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรแมติก และอะลิฟาติก เป็นองค์ประกอบเท่าไร ซึ่งข้อมูลนี้จะใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการทดลองเปรียบเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ ต่อไป

3.4 การศึกษาผลของปัจจัยหุติภูมิของปฏิกิริยาที่มีผลต่อการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่ม

การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มในที่นี้ได้แก่ เบนซีน โทลูอิน และไซลีน (BTX) ได้จัดแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนดังนี้

3.4.1 ผลของอุณหภูมิและความดันก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจนและก๊าซไฮโดรเจนที่มีต่อผลผลิตจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสปฏิกิริยา

ในขั้นตอนนี้ถ่านหินจะถูกทำการแตกตัวด้วยความร้อน ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจนและก๊าซไฮโดรเจนที่ความดัน 1 atm ในช่วงอุณหภูมิ $300-900^{\circ}\text{C}$ ผลที่ได้จากขั้นตอนนี้จะทำให้ทราบถึงกลไกการทำงานของก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจนและก๊าซไฮโดรเจนที่มีต่อการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายโมเลกุลของถ่านหิน

3.4.2 ผลของอุณหภูมิและสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลผลิตจากปฏิกิริยาปรับปรุงคุณภาพ

สารตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Y และ ZSM-5 จะถูกบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพเพื่อทำการตรวจสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการปรับปรุงคุณภาพสารระเหยจากถ่านหิน ให้เป็นสารประกอบ BTX และก๊าซไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก ซึ่งมีคุณค่าเชิงเศรษฐกิจสูงกว่าถ่านหินลิกไนต์เอง เพื่อใช้เป็นข้อมูลสำคัญในการตัดสินใจเลือกกระบวนการที่เหมาะสมต่อไป

ในขั้นตอนนี้สารตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ โดยทำการควบคุมความหนาของเบด (bed) ที่ระยะความหนา 4 cm และปรับเปลี่ยนค่าอุณหภูมิในช่วง $400-650^{\circ}\text{C}$

หลังจากนั้นสารผลิตผลที่ได้จากการทดลองศึกษาที่สภาวะต่างๆ จะถูกนำมาเปรียบเทียบค่าเพื่อหาข้อสรุปสำหรับสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการปรับปรุงคุณภาพสารระเหยจากถ่านหินลิกไนต์

3.5 การวิเคราะห์ผลการทดลองและการประมวลผลข้อมูล

การวิเคราะห์ผลการทดลองทำโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ก๊าซชนิด Gas chromatography โดยแยกวิเคราะห์ C1-C3 และ C4⁺⁺ ในระหว่างการทำการทดลองในแต่ละตัวแปรควบคุม ทำการเก็บตัวอย่างก๊าซเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของสารผลิตผลชนิดต่างๆ อย่างน้อย 3 ครั้งและหาค่าเฉลี่ย ถ่านหินที่ผ่านกระบวนการแตกตัวด้วยความร้อนแล้ว กากที่เหลือ (char) จะถูกนำไปวิเคราะห์โดยวิธีทั้ง Proximate analysis และ Ultimate analysis เพื่อตรวจวัดความเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบภายในถ่านหิน หลังจากนั้นทำการประมวลผลข้อมูลเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดทำการเปรียบเทียบปริมาณผลผลิต BTX ที่ได้

4. การดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการและผลงานที่ได้

กิจกรรมที่ดำเนินการ	ผลที่ได้รับจากการดำเนินการ
1. การออกแบบและสร้างเครื่อง pyrolyser และเครื่องปฏิกรณ์ สำหรับการปรับปรุงคุณภาพสารผลิตผล (Upgrading reactor) และการทดสอบการใช้งานของชุดเครื่องปฏิกรณ์	ชุดเครื่องปฏิกรณ์สามารถใช้งานได้ดี ไม่มีการรั่วของก๊าซภายใต้สภาวะการใช้งานตามปกติ แต่อย่างไรก็ตาม เครื่องแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อนชนิด Autoclave มีขีดจำกัดการใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 350°C ดังนั้นหลังจากการใช้งานไประยะหนึ่ง จึงจำเป็นต้องเปลี่ยนเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ เพื่อให้ไม่มีปัญหาขีดจำกัดของอุณหภูมิ
2. การศึกษาปัจจัยปฏิกิริยาจากโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์	เราสามารถประเมินโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะ โดยพิจารณาจากผลการวิเคราะห์สารผลิตผลจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสปฏิกิริยา ในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย (ในที่นี้คือ ก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน) ได้กล่าวคือ ถ่านหินลิกไนต์ที่ใช้ในการทดลองนี้ มีโครงสร้างเกือบทั้งหมดประกอบด้วย ไฮโดรคาร์บอนชนิดอะลิฟาติก และมีไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติกปนอยู่ด้วย คิดเป็นปริมาณจากต่ำกว่า 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (เมื่อไม่คิดความชื้นและเถ้า)

กิจกรรมที่ดำเนินการ	ผลที่ได้รับจากการดำเนินการ
2. การศึกษาปัจจัยปฏิกิริยาจากโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์ (ต่อ)	ข้อมูลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่า ไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรแมติก ในสารระเหยจากถ่านหินซึ่งเป็นแหล่งของสารประกอบ BTX นั้น มีปริมาณต่ำมาก ดังนั้นจึงไม่เกิดประโยชน์ในการไฮโดรไพโรไลซิสถ่านหิน หรือแตกตัวด้วยความร้อนในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน เพราะนอกจากทำให้สิ้นเปลืองกับการใช้ก๊าซไฮโดรเจนแล้ว ยังทำให้เกิดการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติกจนเล็กลงไปอีก ซึ่งเป็นการลดมูลค่าของสารผลิตภัณฑ์อีกด้วย
3. การศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันก๊าซในโตรเจนปราศจากออกซิเจน และไฮโดรเจนที่มีต่อผลผลิตจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสปฏิกิริยา	การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสที่ความดันควบคุมของทั้งก๊าซในโตรเจนปราศจากออกซิเจน และไฮโดรเจน (200-900°C) ทำให้เกิดการเพิ่มปริมาณสารระเหยจากถ่านหิน และไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติกขนาดเล็ก โดยที่อุณหภูมิ 400°C ก๊าซทั้งสองชนิดให้ผลใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นในกรณีของก๊าซไฮโดรเจน ปริมาณสารระเหยจากถ่านหินและไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติกขนาดเล็กและอะโรแมติกยิ่งเพิ่มมากขึ้น แต่ไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรแมติกที่ได้มีแค่ 1 และ 2-ring ดังนั้น ในการทดลองชุดต่อไป จึงเปลี่ยนประเด็นการวิจัยจากไฮโดรไพโรไลซิสถ่านหินและการแตกตัวสารระเหยด้วยไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา ไปเป็นไฮโดรไพโรไลซิสและแยกทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (reforming) สารประกอบอะโรมาติกเพื่อผลิต BTX จากสารระเหยจากถ่านหินลิกไนต์แทน
4. การศึกษาผลของอุณหภูมิและสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลผลิตจากปฏิกิริยา การปรับปรุงคุณภาพ	เมื่อทำการรีฟอร์มมิงสารตัวแทนสารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหิน บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่อุณหภูมิ 500-650°C พบว่าที่อุณหภูมิรีฟอร์มมิง 625 °C ได้สารประกอบ BTX สูงสุดถึง 18 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (ไม่รวมความชื้นและเถ้า)
ผลงานที่ส่งตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ	Mae-Moh Lignite Upgrading Process at Low Pyrolysis Temperature

FINAL REPORT

การผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากถ่านหินลิกไนต์
โดยใช้เทคโนโลยีสะอาด

โดย ดร.เมตตา เจริญพานิช และคณะ
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

กรกฎาคม 2542

Mentor: รศ.ดร.จำรัส ลิ้มตระกูล

สารบัญ

	หน้า
บทที่	
1. บทนำ	1
2. วิธีการวิจัย	7
3. ผลการวิจัย และบทวิจารณ์	12
4. สรุปผลการวิจัย	26
เอกสารอ้างอิง	28
ภาคผนวก	30

บทที่ 1

บทนำ

ถ่านหินเป็นซากดึกดำบรรพ์ที่ถูกใช้เป็นแหล่งให้พลังงานมาเป็นเวลานาน มีโครงสร้างหลักประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน และมีกำมะถันและไนโตรเจนปนอยู่ด้วยเล็กน้อย ถ่านหินมีปริมาณสำรองมากกว่าน้ำมันดิบถึง 8 เท่า (จากข้อมูลของ New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO) จากปริมาณ 9,700 ล้านตันสมมูลของน้ำมันดิบ เทียบกับ 1,200 ล้านตันของปริมาณน้ำมันดิบสำรอง นอกจากนี้แล้วถ่านหินยังเป็นวัตถุดิบสำรองที่มีเสถียรภาพดีเนื่องจากการกระจายตัวไปตามที่ต่างๆ ทั่วโลก

เนื่องจากถ่านหินมีปริมาณสำรองสูงมาก เมื่อเทียบกับแหล่งพลังงานจากน้ำมันปิโตรเลียม และก๊าซธรรมชาติ จึงทำให้มีราคาถูก การใช้งานถ่านหินส่วนใหญ่ใช้ป้อนโรงผลิตกระแสไฟฟ้า โดยในปัจจุบัน โรงผลิตกระแสไฟฟ้าทั่วโลกครึ่งหนึ่งเป็นโรงงานที่ใช้ถ่านหินเป็นวัตถุดิบ การใช้ถ่านหินเป็นแหล่งพลังงานมีแนวโน้มที่จะเพิ่มปริมาณขึ้นทุก ๆ ปี สำหรับถ่านหินที่มีอยู่ในประเทศไทยส่วนใหญ่เป็นถ่านหินลิกไนต์ ซึ่งเป็นถ่านหินเกรดต่ำ (ดังแสดงในตารางที่ 1.1) และการใช้งานของถ่านหินเกือบทั้งหมด ใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับโรงผลิตกระแสไฟฟ้า ทดแทนพลังงานจากแหล่งปิโตรเลียม

อย่างไรก็ตาม แม้ว่าปริมาณสำรองถ่านหินทั่วโลกจะมีจำนวนมหาศาล แต่ถ่านหินก็ยังเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถหมดสิ้นไปได้ ดังนั้นการใช้แหล่งวัตถุดิบดังกล่าว ควรต้องมีการวางแผนการใช้พลังงานอย่างรอบคอบและรัดกุม โดยการคำนึงถึงปัญหาที่อาจเกิดขึ้นได้ในอนาคต ทั้งในแง่ของการขาดแคลนแหล่งพลังงาน และผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งในระยะใกล้และระยะไกล จึงมีหลายกลุ่มวิจัยที่ทำการศึกษาค้นคว้าเพื่อหาวิธีการการใช้งานถ่านหินให้เกิดประสิทธิผลสูงสุด

เทคโนโลยีการใช้งานถ่านหิน แบ่งออกเป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ กล่าวคือ การใช้งานในลักษณะของของเหลว ก๊าซ และของแข็ง กระบวนการใช้งานในลักษณะของเหลวทำได้ทั้งวิธี direct liquefaction และ indirect liquefaction นอกจากนี้ยังมีกระบวนการ carbonization เพื่อให้ได้ทาร์ (tar) ผลผลิตหลักที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวคือ ก๊าซโซลีน (gasoline) และแนพธา (naphtha) เป็นต้น กระบวนการใช้งานถ่านหินในลักษณะของก๊าซได้แก่ กระบวนการ Gasification และกระบวนการไพโรไลซิส ก๊าซที่ได้จากกระบวนการ gasification จะมีทั้งก๊าซที่มีค่าความร้อน (calorific value) สูงไปจนถึงก๊าซที่มีค่าความร้อนต่ำ ก๊าซที่มีค่าความร้อนสูงจะส่งไปใช้ลักษณะ town gas ส่วนก๊าซที่มีค่าความร้อนต่ำ จะถูกส่งไปโรงผลิตกระแสไฟฟ้าต่อไป สำหรับการใช้งาน

ตารางที่ 1 แหล่งถ่านหินในประเทศไทย (หน่วย: ล้านตัน)

Deposit locations	Province	Measured Reserves	Indicated Reserves	Total Reserves	Heating Value (Kcal/Kg)
Mae Moh	Lampang	821	671	1,492	1,900-4,600
Krabi	Krabi	84	37	121	1,600-4,700
Li	Lamphum	28	25	53	2,800-6,600
Mae Chaem	Chiang Mai	1	N.A.	1	4,800-5,300
Mae Teep	Lampang	11	N.A.	11	2,400-8,200
Nong Ya Plong	Petchaburi	1	N.A.	1	2,400-7,800
Mae Tun	Tak	1	N.A.	1	1,700-8,200
Mae La Mao	Tak	2	2	4	3,300-5,200
Mae Tha	Lampang	1	N.A.	1	3,600-5,800
Wang Haeng	Chiang Mai	93	34	127	1,600-5,200
Sin Pun	Krabi	91	N.A.	91	1,200-4,800
Khian Sa	Surat Thani	15	40	55	1,700-5,900
Saba Yoi	Songkhla	N.A.	139	139	N.A.
Chai Buri	Surat Thani	N.A.	14	14	2,200-4,000
Wang Nua	Lampang	9	63	72	1,600-4,900
Ngao	Lampang	48	25	73	1,000-4,000
Chae Hom	Lampang	16	15	31	1,100-4,400
Some Ngam	Lampang	6	5	11	1,800-4,900
Mae Ramat	Tak	N.A.	3	3	N.A.
Hua Sua-Pha	Lampang	N.A.	2	2	N.A.
Maeo					
Chiang Muan	Phayao	25	2	27	1,300-4,500
Mae Tha	Lampang	17	2	18	1,300-5,500
Bo Luang	Chiang Mai	N.A.	1	1	N.A.
TOTAL		1,270	1,080	2,349	

ถ่านหินในลักษณะของแข็งนั้น สามารถใช้ได้โดยตรงหรือผ่านกระบวนการเช่น fluidization และ carbonization เพื่อทำถ่านโค้กต่อไป

กระบวนการไพโรไลซิส เป็นกระบวนการแตกโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่ควบคู่ไปกับการแตกสลายหมู่ฟังก์ชันของถ่านหินเนื่องจากความร้อน [1] ผลที่ได้จากกระบวนการดังกล่าว ทำให้เกิดการสูญเสียมวลของโครงสร้างเดิม จากการปลดปล่อยก๊าซหลายชนิด เช่น มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก และส่วนของโมเลกุลขนาดใหญ่กว่าคือ ทาร์ ก๊าซที่เกิดขึ้นในกระบวนการดังกล่าวมักเกิดจากการแตกสลายหมู่ฟังก์ชันของถ่านหินเนื่องจากความร้อน ทาร์เกิดขึ้นจากการแตกพันธะเมทิลีน (methylene) ในกรณีของถ่านหินบิทูมินัส และพันธะออกซีเมทิลีน (oxymethylene) ในกรณีของถ่านหินเกรดต่ำกว่า หรืออาจเกิดได้จากการกลั่นสลายโมเลกุลขนาดเล็กที่ถูกขังอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่ของถ่านหินเอง สำหรับชาร์ (char) นั้น มีองค์ประกอบหลักเป็นคาร์บอนอสัณฐาน (amorphous carbon) ที่มีความพรุนสูงที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส ทั้งนี้ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสจะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับโครงสร้างของถ่านหินเอง

ผลผลิตที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของถ่านหินโดยทั่วไป ซึ่งมักทำในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย ที่ความดันบรรยากาศ ได้แก่ ชาร์ ก๊าซไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก และไฮโดรคาร์บอนเหลวหรือทาร์ ซึ่งทาร์นี้ ประกอบด้วยน้ำมันชนิดเบา (light oils) มีองค์ประกอบหลักเป็นเบนซีน โทลูอีน และไซลีน (BTX) ชาร์สามารถใช้ผลิตก๊าซไฮโดรเจนหรือใช้เป็นเชื้อเพลิง ก๊าซไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กเช่น มีเทนและอีเทน สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงงานอุตสาหกรรม หรือก๊าซสำหรับใช้ในครัว และ BTX สามารถใช้เป็นก๊าซโซลีนที่มีค่าเลขออกเทนสูง หรือเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตทางเคมี จากกระบวนการนี้ BTX ที่ผลิตได้ยังจัดอยู่ในปริมาณต่ำ [2-4]

กลไกในกระบวนการไพโรไลซิสของถ่านหินประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนแรก สารระเหยปฐมภูมิ (primary volatile matter) ซึ่งโดยมากคือ ทาร์ และก๊าซไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กจะถูกปลดปล่อยออกมาเนื่องจากความร้อน และในขั้นตอนถัดมา ทาร์ซึ่งประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติก (aromatic hydrocarbons) จำนวนมาก จะเกิดปฏิกิริยาทุติยภูมิ ซึ่งชนิดและปริมาณสารผลิตผล สามารถควบคุมได้โดยการควบคุมกระบวนการทั้งสองขั้นตอนนี้ [5]

ตัวแปรหลักที่มีผลต่อปฏิกิริยาการไพโรไลซิสของถ่านหินในขั้นตอนแรกได้แก่ ประเภทของถ่านหิน อุณหภูมิของการไพโรไลซิส ชนิดและความดันของก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยา และการเกิดปฏิกิริยาทุติยภูมิของสารระเหยจากถ่านหิน

ประเภทของถ่านหินเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อผลิตผลไพโรไลซิสเป็นอย่างมาก Ouchi และคณะ [6] ได้ทำการศึกษาการทำไพโรไลซิสถ่านหินหลายประเภทที่อัตราการให้ความร้อนต่ำ และ

พบว่า ปริมาณสารระเหยจากถ่านหินลดลง เมื่อเกรดของถ่านหินสูงขึ้น ในกรณีของถ่านหินลิกไนต์ สารระเหยส่วนใหญ่ได้แก่ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำมีปริมาณสูง ในขณะที่ ถ่านหินแอนทราไซต์ให้สารระเหยเหล่านี้ในปริมาณต่ำ โครงสร้างของถ่านหินประเภทต่างๆ ที่มีการเปลี่ยนแปลงไป ได้มีการศึกษาโดย Tayer [7,8] และ Xu [9,10] ในช่วงอุณหภูมิ 477-927°C โดยการไพโรไลซิสแบบแฟลช (flash pyrolysis)

อุณหภูมิของการไพโรไลซิส ก็เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อสารผลิตภัณฑ์ที่ได้อย่างมาก ซึ่ง Ouchi [6] และ Juentgen [11] พบว่าอุณหภูมิไพโรไลซิสมีได้มีผลต่อชนิดของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่านั้น แต่ยังมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทุติยภูมิของสารระเหยที่ได้จากขั้นตอนแรกอีกด้วย

สำหรับชนิดและความดันของก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยานั้น มีผลต่อชนิดและปริมาณของสารระเหยที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการไพโรไลซิส เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาการแตกตัวของสารโมเลกุลใหญ่ ดังนั้นเพื่อให้สารมัธยันต์ (reaction intermediates) ที่เกิดขึ้นมีความคงตัว จึงควรมีสารที่จะเข้ามาช่วยทำให้เกิดการคงตัวดังกล่าว Juentgen [12] ได้การทำทดสอบปฏิกิริยาไพโรไลซิส ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนที่ความดันต่าง ๆ กัน พบว่าความดันของก๊าซไฮโดรเจนยิ่งเพิ่มสูงขึ้น จะยิ่งทำให้ปริมาณสารระเหยจากถ่านหินเพิ่มขึ้น ซึ่งการทำงานของก๊าซไฮโดรเจน เปรียบเสมือนสารที่ทำหน้าที่ทำให้สารโมเลกุลเล็ก ๆ ที่เกิดจากการแตกโครงสร้างของถ่านหินมีความเสถียร [3,5]

ปฏิกิริยาทุติยภูมิของสารระเหยจากถ่านหินนั้นมีผลต่อการกระจายของสารผลิตภัณฑ์เป็นอย่างมาก เนื่องจากในระหว่างการเกิดไพโรไลซิส ได้มีการปลดปล่อยสารระเหยปฐมภูมิออกมา สารระเหยนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อได้ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนถัดไปที่เรียกว่า "ปฏิกิริยาทุติยภูมิ" นี้ สามารถควบคุมได้โดยการควบคุมตัวแปร เช่น อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา อัตราการให้ความร้อน ความดันในระบบและความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของก๊าซตัวกลางในระบบ และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในระบบ เป็นต้น ตัวแปรเหล่านี้มีกลไกการทำงานคล้ายกับตัวแปรหลักของปฏิกิริยาการไพโรไลซิสถ่านหิน ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

เพื่อให้ได้สารผลิตภัณฑ์มูลค่าเพิ่ม (value-added products) เช่น สารโมโนอะโรแมติก (โดยเฉพาะอย่างยิ่งสาร BTX) ในปริมาณสูง จึงมีการศึกษาเพื่อหาทางควบคุมตัวแปรต่างๆ ซึ่งการนำเอาสารตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้นี้ สามารถช่วยปรับปรุงคุณภาพสารผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสได้ การศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

- 1) การแตกตัวด้วยไฮโดรเจน (hydrocracking) ของสารระเหยจากถ่านหินโดยผสมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในถ่านหิน [13-15] และ

- 2) การแตกตัวด้วยไฮโดรเจนของสารระเหยจากถ่านหิน บนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแยกออกมาจากเบด (Bed) ของถ่านหิน [5, 16-18]

ในกรณีแรก หลังจากทำปฏิกิริยาไปได้สักระยะหนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพไป จำเป็นต้องทำการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ในขณะที่ในกรณีหลังตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้งานได้เป็นเวลานาน เนื่องจากทำการปรับสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยง่าย ผลจากการศึกษาดังกล่าวพบว่า เราสามารถเพิ่มปริมาณ BTX ได้โดย 2 เท่า การดำเนินการภายใต้บรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนที่ความดันสูง และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) และการแตกตัวด้วยไฮโดรเจนของไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรแมติก ชนิด 2-3 วง ได้มีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย [19-25] ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นการใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะบนอะลูมินาที่อุณหภูมิ 300-400°C ในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนที่ความดัน 50-150 atm โดย BTX ที่ผลิตได้มีปริมาณอยู่ในช่วงต่ำกว่า 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (โดยไม่รวมความชื้นและเถ้า)

สำหรับในประเทศไทยดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ถ่านหินที่พบส่วนใหญ่เป็นถ่านหินลิกไนต์ และพบการปนเปื้อนของกำมะถันและความชื้นในปริมาณสูง การใช้งานในปัจจุบันจึงมุ่งไปที่ใช้เป็นแหล่งพลังงานโดยตรงสำหรับโรงผลิตกระแสไฟฟ้า แต่จากโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์โดยทั่วไป ซึ่งประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติกเป็นส่วนใหญ่ และมีสารประกอบอะโรแมติก เช่น เบนซีน และแนพทาซีนปะปนอยู่ นอกจากนั้นสารประกอบอื่นๆ เช่น สารประกอบ C-O และ C-S ก็พอจะพบได้ ดังนั้นการใช้ถ่านหินลิกไนต์เป็นวัตถุดิบในกระบวนการใช้งานถ่านหินที่มีในปัจจุบันจึงทำได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากปัญหาหลัก คือความแตกต่างกันขององค์ประกอบทางเคมีและฟิสิกส์ของถ่านหินที่มีอยู่ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงองค์ประกอบหลักในโครงสร้างถ่านหินแล้ว กระบวนการที่น่าจะเหมาะสมที่สุดน่าจะเป็นกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิส ซึ่งต่อเข้ากับกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ (upgrading process) โดยในขั้นตอนแรกถ่านหินจะถูกทำการแตกพันธะด้วยความร้อนและทำการรวมตัวกับไฮโดรเจน (Stabilization) ในขั้นตอนนี้ กลุ่มโมเลกุลที่ถูกปลดปล่อยจากถ่านหินจะอยู่ในสภาพก๊าซที่อุณหภูมิสูงอย่างน้อย 300°C ซึ่งก๊าซที่ได้นี้จะถูกนำมาผ่านเข้าส่วนที่สอง ซึ่งเป็นส่วนของเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ ซึ่งก๊าซโมเลกุลใหญ่จะถูกย่อยขนาดลง โดยการทำปฏิกิริยาในสภาวะรีดักชัน บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ก๊าซผลิตผลจากขั้นตอนท้ายสุด จะได้ C₁-C₃ เบนซีนและโทลูอินเป็นองค์ประกอบหลักในกระบวนการดังกล่าวนี้ ถ่านหินจะสามารถถูกแปรรูปได้โดยง่าย และที่สำคัญก๊าซที่มีผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะอย่างยิ่งก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse gases) จะถูกแปรสภาพไปเกือบหมด ดังนั้นถ้าหากมีการใช้งาน

ถ่านหินโดยนำไปผ่านกระบวนการต่อเนื่องดังกล่าวแล้ว น่าจะเป็นการใช้ทรัพยากรถ่านหินได้เหมาะสมที่สุด

งานวิจัยนี้ มีวัตถุประสงค์ ดังนี้

- 1) เพื่อให้ทราบถึงปัจจัยปฐภูมิในโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์ ที่มีผลต่อการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่ม
- 2) เพื่อให้ทราบปัจจัยหัตถภูมิของปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่มีผลต่อการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่ม
- 3) เพื่อทราบเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากถ่านหินลิกไนต์
- 4) เพื่อริเริ่มงานวิจัยอย่างจริงจังเกี่ยวกับการใช้ถ่านหินลิกไนต์ให้เกิดประโยชน์สูงสุดโดยคำนึงถึงผลกระทบทางสภาพแวดล้อมเป็นประเด็นสำคัญ และเผยแพร่ความรู้และประสบการณ์แก่นิสิต นักวิจัย และองค์กรที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

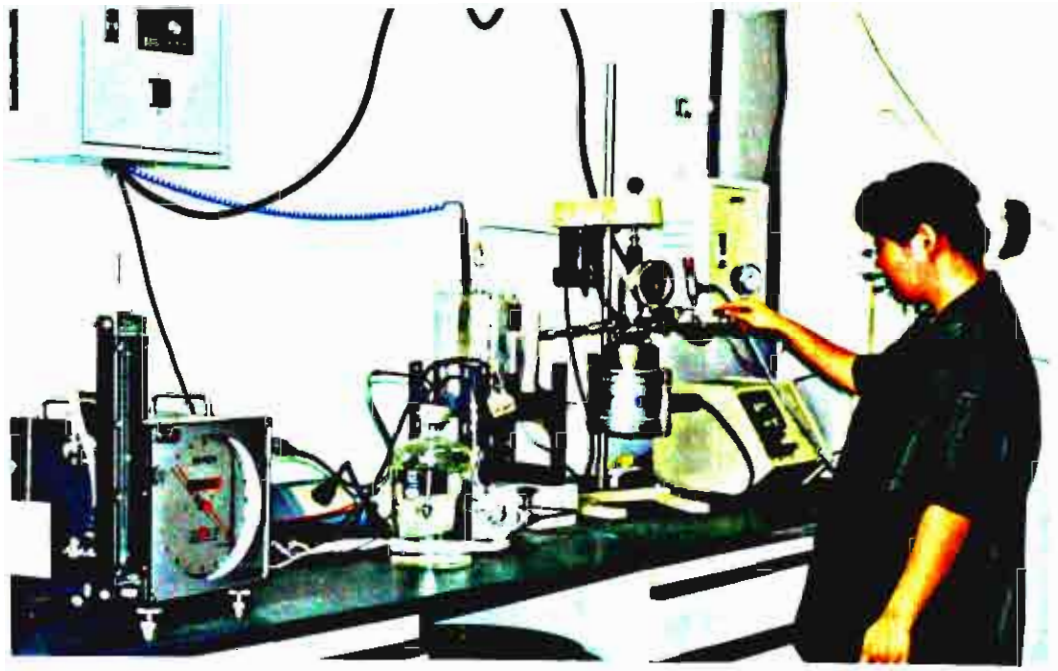
ในการศึกษาวิจัยเรื่อง การผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากถ่านหินลิกไนต์โดยใช้เทคโนโลยีสะอาดนี้ มีขั้นตอนและวิธีการวิจัยแยกออกเป็น 2 ส่วน ชัดเจน ดังต่อไปนี้ คือ การทำการแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อน หรือไพโรไลซิส และการปรับปรุงคุณภาพสารระเหยที่ได้จากการแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อน บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เพื่อเพิ่มปริมาณสารเคมีมูลค่าเพิ่ม (ในที่นี้ คือ BTX) ขั้นตอนการดำเนินการ มีดังนี้ คือ

2.1 การออกแบบ และสร้างเครื่องแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อน (pyrolyser) และเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ

เครื่องปฏิกรณ์ได้รับการออกแบบให้มี 2 ส่วนแยกจากกันโดยชัดเจน ดังนี้คือ

2.1.1 เครื่องแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อน

เครื่องแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อนนี้ ใช้ในการทำให้ไพโรไลซิสโมเลกุลถ่านหินให้แตกตัวเป็นสารระเหย เราได้ทำการออกแบบ และประกอบเครื่องมือ 2 ชนิด เพื่อทำการศึกษการไพโรไลซิสถ่านหิน โดยชนิดแรก เป็นเครื่องปฏิกรณ์ทนแรงดันสูงในลักษณะ autoclave (ดังแสดงใน



รูปที่ 2.1 เครื่องไพโรไลซิส แบบ Autoclave และเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ

รูปที่ 2.1) มีอุณหภูมิดำเนินการสูงสุดที่ 350°C ใช้ในการไพโรไลซิสแบบต่อเนื่อง ที่อัตราการให้ความร้อนประมาณ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และชนิดที่สองเป็นเครื่องปฏิกรณ์ทนแรงดันสูงในลักษณะท่อประกอบเข้ากับเครื่องให้ความร้อนชนิด IR furnace (ดังแสดงในรูปที่ 2.2) มีอุณหภูมิดำเนินการสูงสุดที่ 1100°C ใช้ในการไพโรไลซิสแบบงวด (batch) ที่อัตราการให้ความร้อนตั้งแต่ $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ไปจนถึง $100.0^{\circ}\text{C}/\text{s}$ เครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวทั้งสองชนิดนี้ จะถูกต่อเข้ากับถังก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน (OFN) และก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้เป็นก๊าซพา (carrier gas) และเป็นสารตั้งต้น (reactant gas)



รูปที่ 2.2 เครื่องไพโรไลซิสแบบท่อ และเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ

2.1.2 เครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ

เครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพนี้ ใช้ศึกษาการเพิ่มมูลค่าสารระเหยที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสของถ่านหินในขั้นตอนแรก โดยสารระเหยที่เกิดขึ้นจากกระบวนการในขั้นต้นจะถูกนำมาถึงเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพโดยก๊าซพา และทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวของสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุไว้ในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งมีลักษณะเป็นเบดบรรจุ (packed bed) ทำด้วยท่อสแตนเลส-316 มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7.6 มิลลิเมตร และมี tube heater ประกบอยู่ เครื่องปฏิกรณ์นี้ถูกต่อตรงกับสายออกของเครื่องแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อน

เครื่องแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อน และเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ จะถูกประกอบเข้าด้วยกัน หลังจากนั้นสายขาออกของก๊าซจากเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ จะถูกต่อเข้ากับ trap

เพื่อเก็บก๊าซสารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดใหญ่กว่าโพรเพน (C_4^{++}) ในที่นี้จะใช้น้ำแข็งเป็นตัวลดอุณหภูมิสำหรับก๊าซหรือสารประกอบอื่นๆ ที่มีขนาดเล็กกว่า จะยังคงผ่านออกมาได้ และสามารถทำการวิเคราะห์ได้โดยการเก็บตัวอย่าง โดยใช้ gas-tight syringe หรือเก็บกักใน Trap บรรจุด้วยไนโตรเจนเหลว

2.2 การทดสอบการใช้งานของชุดเครื่องปฏิกรณ์ที่เงื่อนไขทั่วไปในการดำเนินการ

ทำการทดสอบความพร้อมในการใช้งานของชุดเครื่องปฏิกรณ์ โดยการตรวจสอบระบบควบคุมความดัน อุณหภูมิ หาระยะอุณหภูมิคงที่ในเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพ เพื่อกำหนดตำแหน่งและปริมาณการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้ระบบโดยรวมจะถูกทำการตรวจสอบความพร้อมโดยใช้ก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจนก่อน หลังจากนั้นเมื่อทำการทดลองศึกษาจริงจึงใช้ก๊าซไฮโดรเจน หรือก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน แล้วแต่เงื่อนไขการศึกษาในแต่ละกรณี

2.3 การศึกษาผลของปัจจัยปฏิกิริยาจากโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์ และปัจจัยทุติยภูมิที่มีผลต่อการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มในขั้นตอนการไพโรไลซิส

ในขั้นตอนนี้ถ่านหินลิกไนต์จะถูกทำการไพโรไลซิสในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจนที่ 1 atm ผลที่ได้จากขั้นตอนนี้ จะใช้ทำนายโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์ ที่ใช้ในการทดลองนี้ ว่ามีโครงสร้างหลักประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติก และอะลิฟาติก เป็นองค์ประกอบเท่าไร จากนั้นทำการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจนหรือไฮโดรเจน ที่ความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อทำการศึกษาผลของปัจจัยทุติยภูมิ ได้แก่ อุณหภูมิ และความดัน ที่มีผลต่อการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่ม ผลที่ได้จากขั้นตอนนี้จะทำให้ทราบถึงกลไกการทำงานของก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจนและก๊าซไฮโดรเจนที่มีต่อการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายโมเลกุลของถ่านหิน ซึ่งข้อมูลนี้จะใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการทดลองเปรียบเทียบกับเงื่อนไขอื่นๆ ต่อไป

2.3.1 การไพโรไลซิส ถ่านหินลิกไนต์ในเครื่อง Autoclave

ในการทดลองนี้ เราทำการศึกษาการแตกโมเลกุลถ่านหินด้วยความร้อนแบบต่อเนื่อง โดยป้อนถ่านหินแห้ง (ใช้ถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะที่บดละเอียด และร่อนคัดขนาดต่ำกว่า 200 mesh จากนั้นอบแห้งที่ 107°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และทิ้งให้เย็นก่อนการใช้งานในแต่ละการทดลอง) ปริมาณ 20 กรัม ใส่ในเครื่อง Autoclave จากนั้นอัดความดันเท่ากับความดันเริ่มต้นโดยใช้ก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน หรือก๊าซไฮโดรเจนควบคุมอัตราการไหลเชิงปริมาตรที่ 200 CC/min ที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (STP) จากนั้น ทำการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราประมาณ 10°C/min จนถึงอุณหภูมิควบคุม จากนั้นทำการเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสไปทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณต่อไป สำหรับรายละเอียดของการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ในเครื่อง Autoclave ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตัวแปรควบคุมในการไพโรไลซิส ถ่านหินลิกไนต์ในเครื่อง Autoclave

การทดลองชุดที่	ก๊าซพา	ความดันก๊าซพา (atm)	อุณหภูมิ (°C)
1	OFN, H ₂	1, 10	300
2	H ₂	10	200, 225, 250, 275, 300, 325, 350
3	H ₂	1, 5, 10, 15, 20	300

2.3.2 การไพโรไลซิส ถ่านหินลิกไนต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

ในการทดลองนี้ เราทำการศึกษาการแตกโมเลกุลถ่านหินด้วยความร้อนแบบงวด โดยป้อนถ่านหินแห้ง ปริมาณ 20 มิลลิกรัม ใส่ใน boat ทำด้วยทอสแตนเลส 316 นำไปบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ จากนั้นอัดความดันเท่ากับความดันเริ่มต้น โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน หรือก๊าซไฮโดรเจน ควบคุมอัตราการไหลเชิงปริมาตรที่ 200 CC/min ที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (STP) จากนั้น ทำการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็วควบคุมจนถึงอุณหภูมิควบคุมที่กำหนด และคงที่ ที่อุณหภูมินั้น ๆ 2 นาที จากนั้นทำการเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสไปทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณต่อไป สำหรับรายละเอียดของการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตัวแปรควบคุมในการไพโรไลซิส ถ่านหินลิกไนต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

การทดลองชุดที่	ก๊าซพา	อัตราการให้ความร้อน (°C/min)	ความดันก๊าซพา (atm)	อุณหภูมิ (°C)
1	OFN, H ₂	0.1, 1.0, 5.0, 15.0, 100.0	1	400
2	OFN, H ₂	15.0	1	300, 400, 500, 600, 900

2.4 การศึกษาผลของปัจจัยทุติยภูมิที่มีต่อการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่ม

การศึกษาผลของปัจจัยทุติยภูมิ ได้แก่ อุณหภูมิและสารตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีต่อการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่ม (ในที่นี้ได้แก่ เบนซีน โทลูอีน และไซลีน หรือ BTX) ทำโดยการบรรจุสารตัวเร่ง

ปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Y และ ZSM-5 ลงในเครื่องปฏิกรณ์ปรับปรุงคุณภาพชนิดเบดบรรจุ เพื่อทำการตรวจสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา การปรับปรุงคุณภาพสารระเหยจากถ่านหิน (ในหัวข้อ 2.3) ให้เป็นสารประกอบ BTX และก๊าซไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็ก ซึ่งมีคุณค่าเชิงเศรษฐกิจสูงกว่าถ่านหินลิกไนต์เอง เพื่อใช้เป็นข้อมูลสำคัญในการตัดสินใจเลือกกระบวนการที่เหมาะสมต่อไป

ในขั้นตอนนี้สารตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ โดยทำการควบคุมความหนาของเบด (bed) ที่ระยะความหนา 4 cm และปรับเปลี่ยนค่าอุณหภูมิในช่วง 300-600°C หลังจากนั้นสารผลิตภัณฑ์ได้จากการทดลองศึกษาที่สภาวะต่างๆ จะถูกนำมาเปรียบเทียบค่าเพื่อหาข้อสรุปสำหรับสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการปรับปรุงคุณภาพสารระเหยจากถ่านหินลิกไนต์

2.5 การวิเคราะห์ผลการทดลองและการประมวลผลข้อมูล

การวิเคราะห์ผลการทดลองทำโดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ก๊าซชนิด Gas chromatography โดยแยกวิเคราะห์ C1-C3 และ C4⁺⁺ ในระหว่างการทำการทดลองในแต่ละตัวแปรควบคุม ทำการเก็บตัวอย่างก๊าซเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ อย่างน้อย 3 ครั้งและหาค่าเฉลี่ย ถ่านหินที่ผ่านกระบวนการแตกตัวด้วยความร้อนแล้ว กากที่เหลือ (char) จะถูกนำไปวิเคราะห์โดยวิธีทั้ง Proximate analysis และ Ultimate analysis เพื่อตรวจวัดความเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบภายในถ่านหิน หลังจากนั้นทำการประมวลผลข้อมูลเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดทำการเปรียบเทียบปริมาณผลผลิต BTX ที่ได้

บทที่ 3

ผลการวิจัยและบทวิจารณ์

ผลจากการศึกษาการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากถ่านหินลิกไนต์โดยใช้เทคโนโลยีสะอาดนี้ เราได้ทำการแบ่งปัจจัยที่เกี่ยวข้องออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ ได้แก่ ปัจจัยปฐมภูมิจากโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์ และปัจจัยหัตถภูมิที่มีผลต่อการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่ม ในที่นี้ ได้แก่ ชนิดของก๊าซพาหรือก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยา ความดันก๊าซ อุณหภูมิไพโรไลซิสและอัตราการให้ความร้อน และอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาปรับปรุงคุณภาพบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการเสนอผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลตามลำดับ

3.1 การศึกษาผลของปัจจัยปฐมภูมิจากโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์

จากการวิเคราะห์ถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะโดยวิธี proximate และ ultimate เทียบกับผลการวิเคราะห์ถ่านหินอื่น ๆ จากประเทศออสเตรเลีย (ดังแสดงในตารางที่ 3.1) พบว่าถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะ มีปริมาณสารระเหย และ fixed carbon ต่ำกว่าถ่านหินอื่นอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้ สามารถตรวจพบได้ในปริมาณสูงมาก และอยู่ในเกณฑ์สูงที่สุดเมื่อเทียบกับ

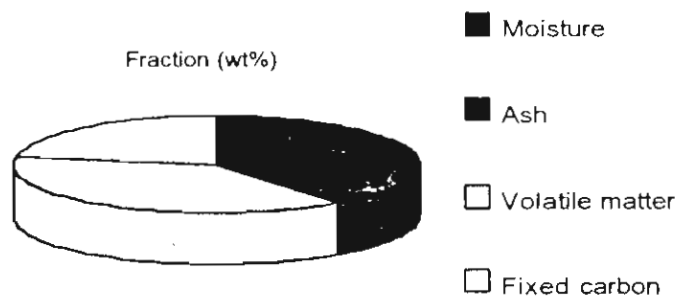
ตารางที่ 3.1 แสดงองค์ประกอบของถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะจากการวิเคราะห์โดยวิธี proximate และ ultimate analysis

Coal	Proximate analysis (wt%, dry)			Ultimate analysis (wt%, daf.)				
	Volatile matter	Fixed carbon	Ash	C	H	N	S	O (diff.)
Mae-Moh	38.2	22.3	39.5	68.3	5.1	2.8	6.2	17.6
Morwell ¹	51.5	46.5	2.0	67.4	5.0	0.5	0.3	26.8
Loy Yang ¹	51.9	47.6	0.5	66.7	4.6	0.6	0.3	27.8
Millmerran ²	45.8	37.8	16.4	76.9	6.6	0.5	0.6	15.4
Liddell ³	34.6	57.4	8.0	83.5	5.4	2.1	0.6	8.4

¹ Australian lignite

² Australian subbituminous

³ Australian bituminous

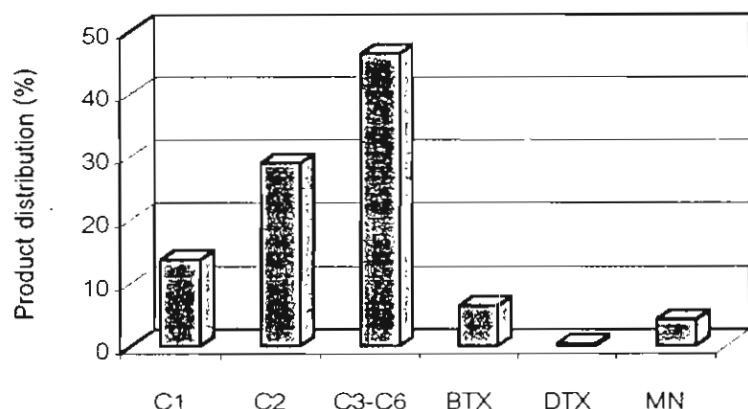


รูปที่ 3.1 องค์ประกอบโดยรวมของถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะ

องค์ประกอบอื่นๆ จากการวิเคราะห์โดยวิธี proximate นอกจากนี้ ปริมาณกำมะถันที่ปะปนอยู่ในโครงสร้างถ่านหิน ก็มีปริมาณสูงมากอย่างเห็นได้ชัด แต่อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ เราได้มุ่งเน้นไปที่การพยายามกำจัดก๊าซมลพิษจากกระบวนการไพโรไลซิส แต่จะหาแนวทางการใช้ประโยชน์สารระเหย (ในส่วนของ volatile matter จากรูปที่ 3.1) ทั้งหมดจากกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ให้เกิดประโยชน์สูงสุด ดังนั้นการทดลองจะมุ่งเน้นไปที่การวิเคราะห์หาปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ได้แก่ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนทั้งชนิดอะโรมาติกและอะโรมาติกทั้งหมดที่มีอยู่ ทั้งนี้ส่วนที่เหลือได้แก่ fixed carbon ก็คือ ชาร์ (char) ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็ง และเถ้า (ash) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเถ้าลอย (fly ash) ก็สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อีก เช่น นำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตซีโอไลต์ [26] เป็นต้น

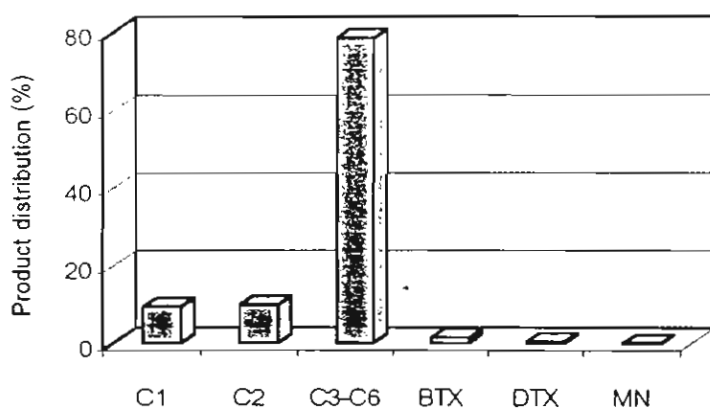
3.1.1 การไพโรไลซิส ถ่านหินลิกไนต์ในเครื่อง Autoclave

ในการทดลองนี้ เราทำการศึกษาการแตกโมเลกุลถ่านหินด้วยความร้อนแบบต่อเนื่องในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจนที่ 1 atm ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 300°C โดยป้อนถ่านหินแห้ง 20 กรัม และใช้และอัตราการไหลเชิงปริมาตรที่ 200 CC/min (STP) จากผลการทดลองพบว่า เกิดสารระเหยทั้งหมด 16.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (เมื่อไม่คิดความชื้นและเถ้า) หรือ 16.6 wt% (daf) โดยมี C3-C4 เป็นองค์ประกอบหลัก และมี C2 และ C1 เป็นองค์ประกอบรอง (รูปที่ 3.2) จากการทำสมดุลมวลทำให้ทราบว่า มีก๊าซจำพวกคาร์บอนออกไซด์ ไนโตรเจน และซัลเฟอร์เป็นส่วนประกอบที่เหลืออยู่ และมีปริมาณสูงถึงประมาณ 7 wt% (daf) จากการกระจายผลิตภัณฑ์ที่ได้ จะเห็นได้ว่า มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติกอยู่คิดเป็นประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ของสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมด หรือมีอยู่เพียง 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (เมื่อไม่คิดความชื้นและเถ้า) จากข้อมูลดังกล่าวนี้ ทำให้เห็นได้ว่า ไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติกซึ่งเป็นแหล่งของสารประกอบ BTX ที่ผลิตได้จาก



รูปที่ 3.2 การกระจายสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส ถ่านหินลิกไนต์ด้วยเครื่อง Autoclave

ทอสแดนเลส 316 นำไปบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ แล้วทำการไพโรไลซิสที่ 400°C ในบรรยากาศก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน ที่อัตราการไหลเชิงปริมาตรเท่ากับ 200 CC/min พบว่าวิธีนี้ให้ปริมาณสารระเหยโดยรวมสูงไม่แตกต่างจากวิธีการไพโรไลซิสถ่านหินในเครื่อง Autoclave มากนัก แต่อย่างไรก็ตาม การไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อนั้น การให้ความ



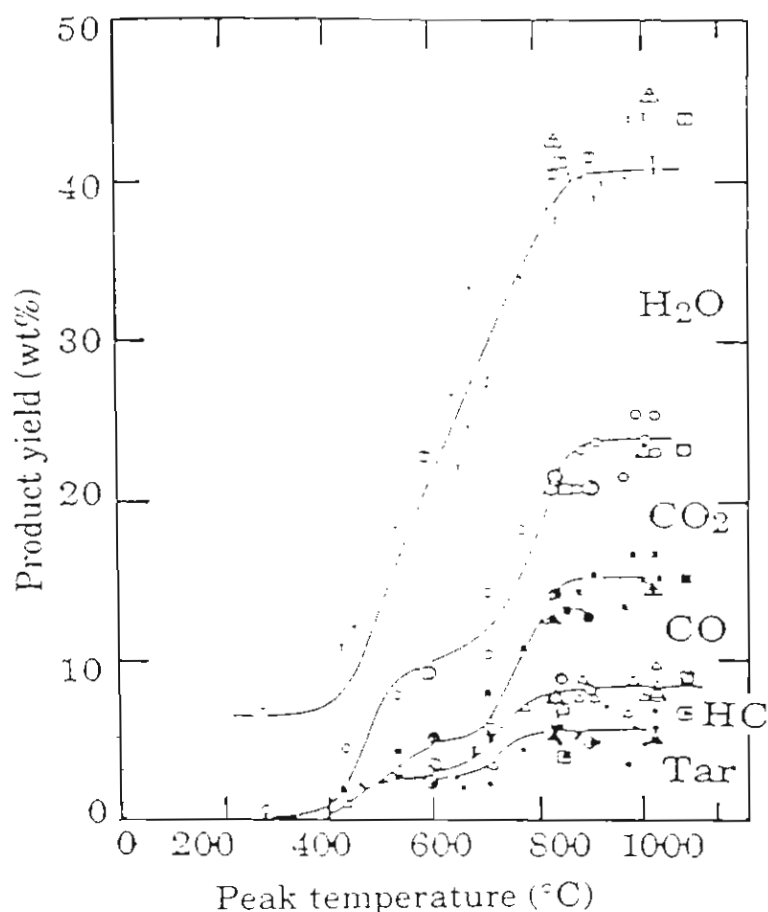
รูปที่ 3.3 การกระจายสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

ในกรณีที่ใช้เครื่อง Autoclave ซึ่งเป็นไปได้ว่าการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ $300-400^{\circ}\text{C}$ นั้นเป็นอุณหภูมิต่ำไป จากการศึกษากการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์โดย Suuberg และคณะ [27] และ Solomon และคณะ [28] พบว่า ปริมาณสารระเหยจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิส โดยมีน้ำและออกไซด์ของคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก (ดังแสดงในรูปที่ 3.4) ทั้งนี้การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสจะช่วยทำให้

สภาวะการดำเนินการนี้มีปริมาณต่ำมาก ดังนั้น เราจึงทำการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมยิ่งขึ้นในการทำให้ถ่านหินลิกไนต์แตกตัวด้วยความร้อน

3.1.2 การไพโรไลซิส ถ่านหินลิกไนต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

การศึกษาการแตกโมเลกุลถ่านหินด้วยความร้อนแบบงวด โดยป้อนถ่านหินแห้ง ใส่ใน boat ทำด้วย การศึกษาการแตกโมเลกุลถ่านหินด้วยความร้อนแบบงวด โดยป้อนถ่านหินแห้ง ใส่ใน boat ทำด้วย การศึกษาการแตกโมเลกุลถ่านหินด้วยความร้อนแบบงวด โดยป้อนถ่านหินแห้ง ใส่ใน boat ทำด้วย การศึกษาการแตกโมเลกุลถ่านหินด้วยความร้อนแบบงวด โดยป้อนถ่านหินแห้ง ใส่ใน boat ทำด้วย



รูปที่ 3.4 การกระจายสารผลิตภัณฑ์ไพโรไลซิสจากลิกไนต์
ที่อุณหภูมิต่าง ๆ [27-28]

ไฮโดรเจน และเพิ่มขึ้นตามความดันก๊าซที่เพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่ไม่สูงมาก (ดังแสดงในรูปที่ 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ) โดยการเพิ่มความดันก๊าซ 10 เท่า ส่งผลให้ปริมาณสารระเหยทั้งหมดเพิ่มขึ้นเพียง 1.1 เท่า ในกรณีของก๊าซไฮโดรเจน แต่อย่างไรก็ตาม ในกรณีของการไพโรไลซิสในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน ปริมาณสารระเหยทั้งหมดมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น จนถึงที่ความดัน 10 atm และลดลงหลังจากนั้น จากปรากฏการณ์ดังกล่าว สามารถอธิบายได้ว่า ที่อุณหภูมิ 300°C การแตกตัวของโครงสร้างถ่านหิน ไปเป็นโมเลกุลขนาดเล็กลง จนสามารถหลุดลอดออกมาจากโครงสร้างที่เป็นรูพรุนภายในถ่านหินเองนั้น เกิดขึ้นได้ดียิ่งขึ้น เมื่อมีไฮโดรเจนช่วย โดยไฮโดรเจนนั้นมีบทบาทในการช่วยทำให้ส่วนของโครงสร้างถ่านหินที่แตกออกมาเสถียร (Fragment stabilization) โดยการรวมตัวเข้ากับส่วนโครงสร้างดังกล่าว และป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยารวมตัวกลับอีกครั้งหนึ่ง (polymerization) แต่อย่างไรก็ตาม ในทางกลับกัน ที่ความดันดำเนินการสูง (ความ

การแตกตัวด้วยความร้อนของโมเลกุลถ่านหินเกิดได้ดีและทั่วถึงยิ่งขึ้น ดังนั้นในการทดลองชุดต่อไป จึงเป็นการปรับหาอัตราการใช้ความร้อน และอุณหภูมิไพโรไลซิสที่เหมาะสม รวมทั้งการศึกษาผลของก๊าซและความดัน ที่มีต่อการผลิตสารมูลค่าเพิ่มจากสารระเหยจากถ่านหินลิกไนต์

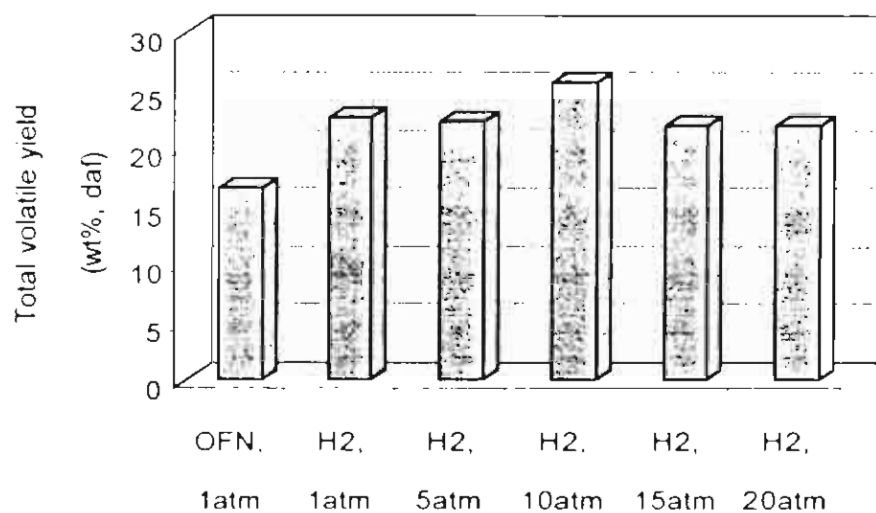
3.2 การศึกษาผลของปัจจัยทุติยภูมิ

3.2.1 การไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์

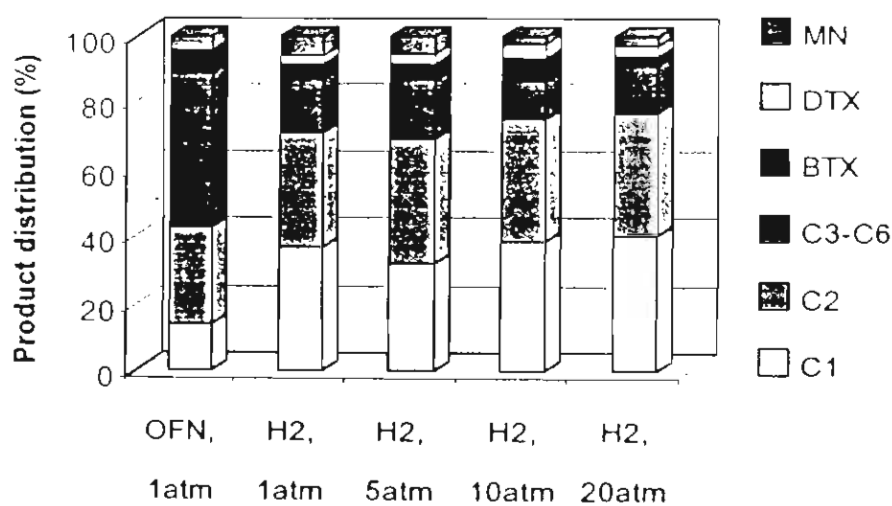
ในเครื่อง *oclave*

ผลจากความดันก๊าซพา

จากการศึกษาปริมาณสารระเหยที่ได้จากการไพโรไลซิสถ่านหิน และการกระจายสารผลิตภัณฑ์ โดยเปรียบเทียบผลระหว่างก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน และก๊าซไฮโดรเจนที่ความดัน 1 atm ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสเดียวกัน คือ 300°C พบว่าปริมาณสารระเหยทั้งหมดเพิ่มขึ้น เมื่ออยู่ในบรรยากาศก๊าซ



รูปที่ 3.5 ปริมาณสารระเหยทั้งหมด ที่ได้จากการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจนและก๊าซไฮโดรเจน ที่ความดันต่างๆ

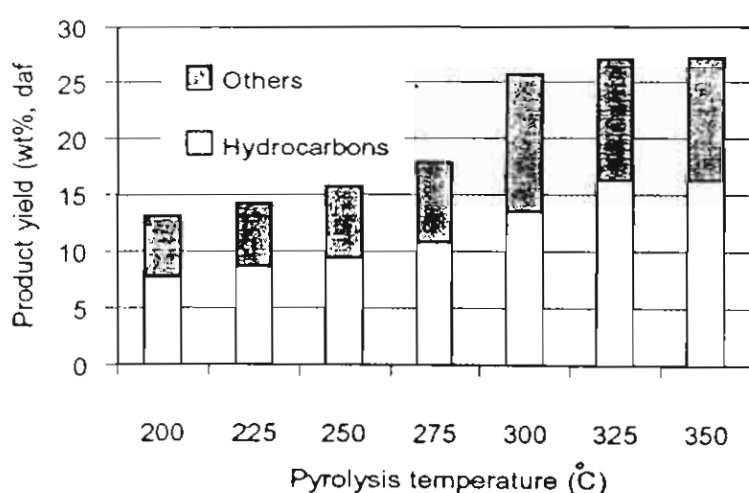


รูปที่ 3.6 การกระจายผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน และก๊าซไฮโดรเจนที่ความดันต่างๆ

ดันสูงกว่า 10 atm) สามารถส่งผลถึงการแตกโครงสร้างถ่านหินไปเป็นโมเลกุลเล็ก ๆ ได้ เนื่องจากปฏิกิริยาการแตกตัว สามารถส่งผลให้จำนวนโมลสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยามีปริมาณเพิ่มขึ้น การเพิ่มความดันในระบบ จะทำให้เกิดการรบกวนสมดุลของระบบ และช่วยกระตุ้นปฏิกิริยาย้อนกลับ ในที่นี้คือ ปฏิกิริยาการรวมตัวนั่นเอง ดังนั้นการพยายามหาค่าความดันที่เหมาะสมที่จะช่วยให้เกิดสารระเหยได้มากที่สุด จึงต้องพิจารณาผลจากปัจจัยดังกล่าว คือ การเกิด fragment stabilization และ polymerization ควบคู่กันไป

จากรูปที่ 3.6 ซึ่งแสดงการกระจายสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส จะเห็นได้ว่า ที่ความดันของก๊าซไฮโดรเจนสูงขึ้น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอะลิฟาติกขนาดใหญ่ มีแนวโน้มที่จะแตกโมเลกุลไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอะลิฟาติกขนาดเล็กลง ทำให้ปริมาณ C1-C2 เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามที่สภาวะดำเนินการภายใต้อุณหภูมิค่อนข้างต่ำนี้ แทบจะไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงปริมาณของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติกเลย และมีปริมาณที่ผลิตได้ประมาณ 1wt% (daf) เท่านั้น แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิไพโรไลซิสค่อนข้างต่ำนี้ (300°C) ก๊าซไฮโดรเจนช่วยให้เกิดการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอะลิฟาติกได้ โดยการช่วยกระตุ้นการแตกตัวด้วยความร้อนของพันธะ C-C แต่สำหรับโครงสร้างส่วนไฮโดรคาร์บอนอะโรมาติกนั้น การเพิ่มปริมาณก๊าซไฮโดรเจนไม่ช่วยให้เพิ่มการแตกโมเลกุลโครงสร้างส่วนนี้ถ้าอุณหภูมิต่ำเกินไป ผลจากอุณหภูมิไพโรไลซิส (รูปที่ 3.7 และ 3.8)

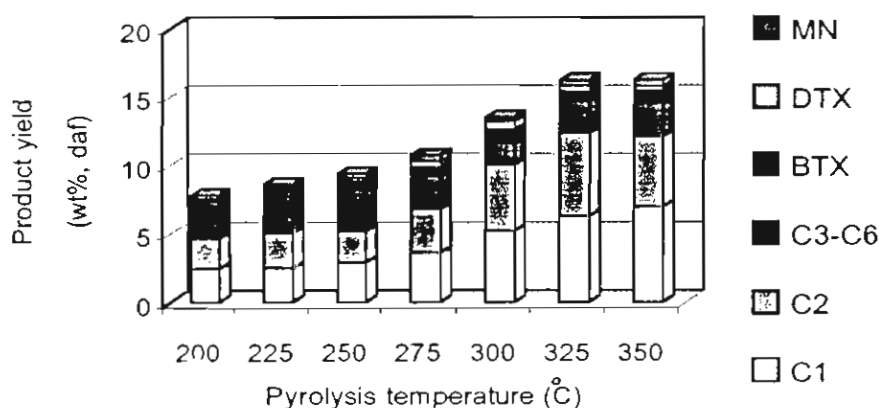
จากการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสที่มีต่อปริมาณสารผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด พบว่าปริมาณสารระเหยทั้งหมดเพิ่มขึ้นจาก 13.24 wt%(daf) ที่อุณหภูมิ 200°C โดยลำดับเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และสูงสุดที่อุณหภูมิ 350°C แสดงว่าเป็นไปได้ที่



รูปที่ 3.7 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสที่มีต่อปริมาณสารระเหยทั้งหมดและสารอื่นๆ

หากมีการเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่านี้ สารระเหยทั้งหมดจะเพิ่มปริมาณสูงขึ้น ผลจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้เกิดการแตกโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์ได้ทั่วถึงยิ่งขึ้น ดังนั้นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสารอื่นๆ ในที่นี้คือ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซของสารประกอบไนโตรเจน และซัลเฟอร์จึงเพิ่มปริมาณมากขึ้นตามอุณหภูมิ จากผลการทดลองในรูป 3.8 จะเห็นได้ว่า สารประกอบ

ไฮโดรคาร์บอนชนิดอะลิฟาติกขนาดเล็กมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้น ในขณะที่อะลิฟาติกขนาดใหญ่จะลดปริมาณลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม เช่นเดียวกับผลการไพโรไลซิส



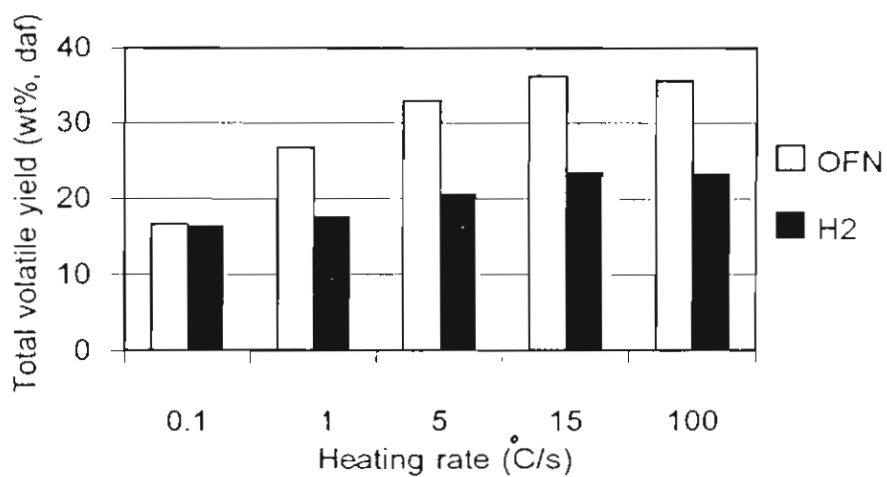
รูปที่ 3.8 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิสที่มีต่อปริมาณสารผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด (ก๊าซไฮโดรเจนความดัน 10 atm)

ที่ผ่านมา สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดอะโรมาติกยังคงมีปริมาณต่ำมาก ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 350°C ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องเปลี่ยนไปใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดท่อ ซึ่งสามารถดำเนินการที่อุณหภูมิสูงกว่าและควบคุมอัตราการให้ความร้อนได้แน่นอนกว่า แทนการใช้เครื่องแตกตัวถ่านหินด้วยความร้อนชนิด Autoclave

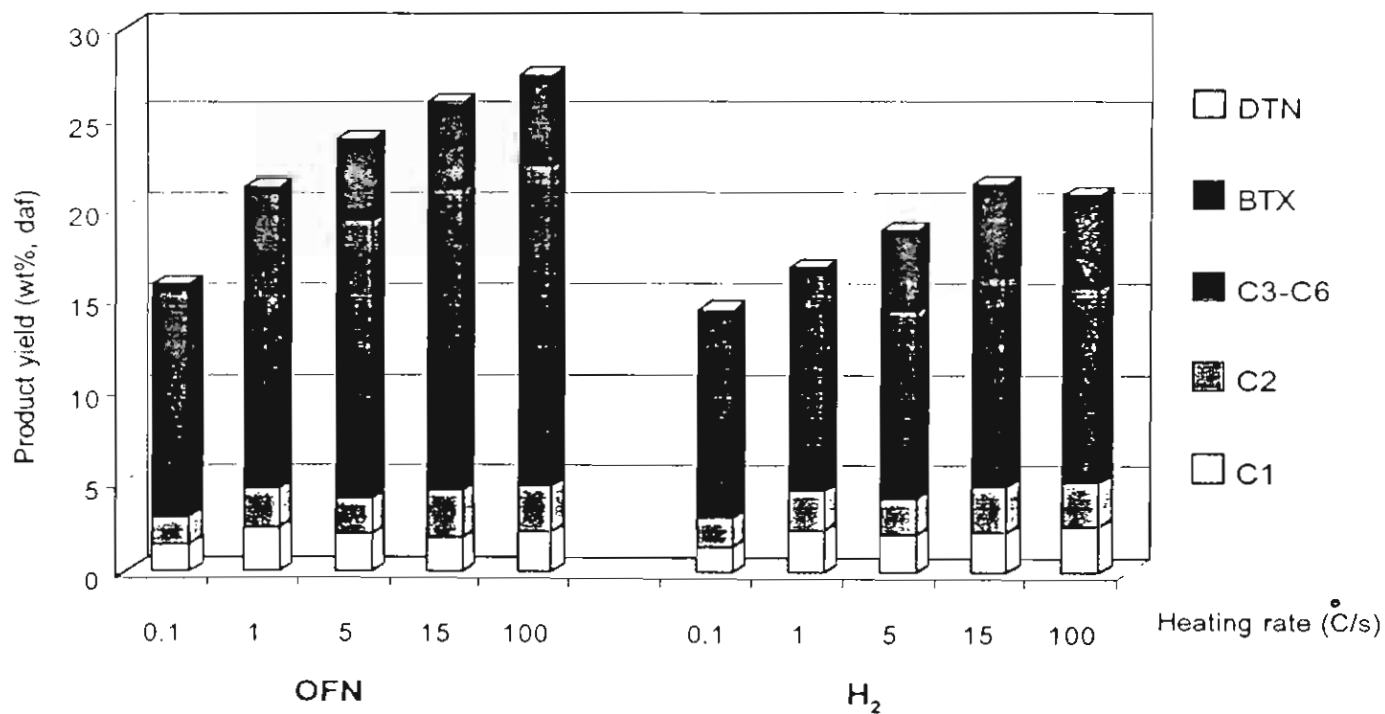
3.2.2 การไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

ผลจากอัตราการให้ความร้อน

ผลจากการเปลี่ยนแปลงอัตราการให้ความร้อนในช่วง 0.1 - 100°C/s ที่มีต่อปริมาณสารระเหยทั้งหมด และการกระจายสารผลิตภัณฑ์ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.9 และ รูปที่ 3.10 โดยลำดับ เมื่อทำการไพโรไลซิสถ่านหินที่ความดัน 1 atm ในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย (ในที่นี้คือ ก๊าซไนโตรเจนปราศจากออกซิเจน) และก๊าซไฮโดรเจน (reactant gas หรือ reactive gas) โดยพบว่า เมื่อทำการให้ความร้อนถ่านหินจากอุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิสูงสุดที่ 400°C การเพิ่มอัตราการให้ความร้อนแก่ถ่านหินส่งผลให้เกิดการเพิ่มปริมาณสารระเหยจากถ่านหิน โดยที่อัตราการให้ความร้อนตั้งแต่ 0.1 - 15°C/s ปริมาณสารระเหยเพิ่มมากขึ้น จากนั้นจะคงที่และเริ่มตกลงเล็กน้อยที่อัตราการให้ความร้อนสูงกว่า ทั้งนี้เนื่องจากการให้ความร้อนด้วยอัตราที่ต่ำเกินไป (ในที่นี้ หมายถึงที่อัตรา 0.1 - 10°C/s) นั้น โมเลกุลถ่านหิน จะได้รับความร้อนอย่างช้า ๆ และเกิดการแตกโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ เฉพาะ



รูปที่ 3.9 ผลของอัตราการให้ความร้อนที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 400°C ในบรรยากาศของก๊าซ 2 ชนิด



รูปที่ 3.10 ผลของอัตราการให้ความร้อนที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 400°C ที่มีต่อปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่ได้

ตำแหน่งที่แตกตัวด้วยความร้อนได้ที่อุณหภูมินั้นๆ แต่ในทางตรงกันข้าม เมื่อมีการเพิ่มอัตราการให้ความร้อนให้สูงขึ้น การแตกโครงสร้างของถ่านหินจะเกิดขึ้นอย่างทันทีทันใด ทั้งส่วนที่แตกตัวเป็นสารระเหยได้ง่ายอยู่แล้ว เช่น ส่วนโครงสร้างที่ประกอบด้วย $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{S}-$ และ $-\text{O}-$ และส่วนของ $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ เป็นต้น [29] ทำให้มีปริมาณสารระเหยที่ออกจากโครงสร้างของแข็งที่เหลืออยู่ของถ่านหินมากขึ้นเป็นลำดับ แต่หลังจากนั้น เมื่ออัตราการให้ความร้อนสูงมากเกินไป หรือมีค่าตั้งแต่ 15°C/s ขึ้นไปแล้ว การแตกโมเลกุลถ่านหินเกิดขึ้นได้รวดเร็วจนกระทั่งสารมัธยันต์ (intermediates) ที่เกิดขึ้นถูกทำให้เสถียรโดยการดึงไฮโดรเจนมาใช้ไม่ทัน และกลับไปรวมตัวกับสารมัธยันต์อื่นๆ ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลใหม่ที่มีขนาดใหญ่ จึงไม่สามารถหลุดออกมาจากโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของถ่านหินได้ และติดค้างอยู่ภายในนั้นเกิดเป็นส่วนหนึ่งของชาร์ในที่สุด

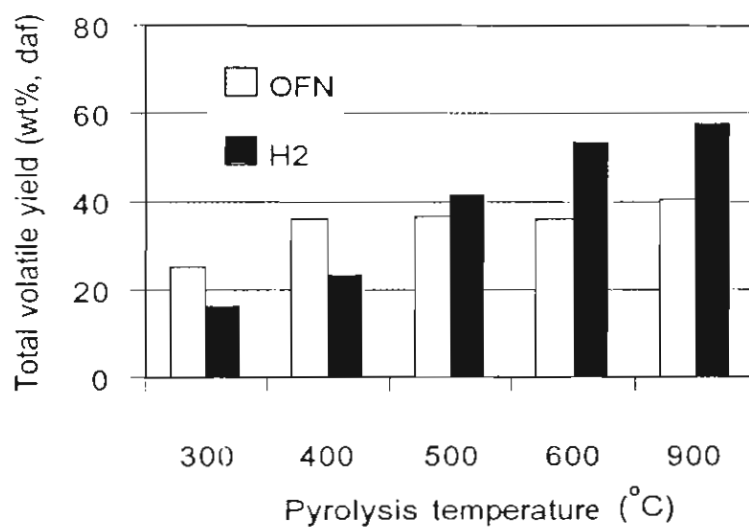
รูปที่ 3.10 แสดงผลของอัตราการให้ความร้อนถ่านหินที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 400°C พบว่าปริมาณสารผลิตภัณฑ์ประเภทสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ได้มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นตามอัตราการให้ความร้อน แต่จะเริ่มตกลงที่อัตราการให้ความร้อนสูงสุด (100°C/s) ในกรณีของการไพโรไลซิสในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งสามารถอธิบายได้ในลักษณะเดียวกับการเกิดสารระเหยออกจากโครงสร้างแข็งของถ่านหินนั่นเอง

ผลจากอุณหภูมิไพโรไลซิส

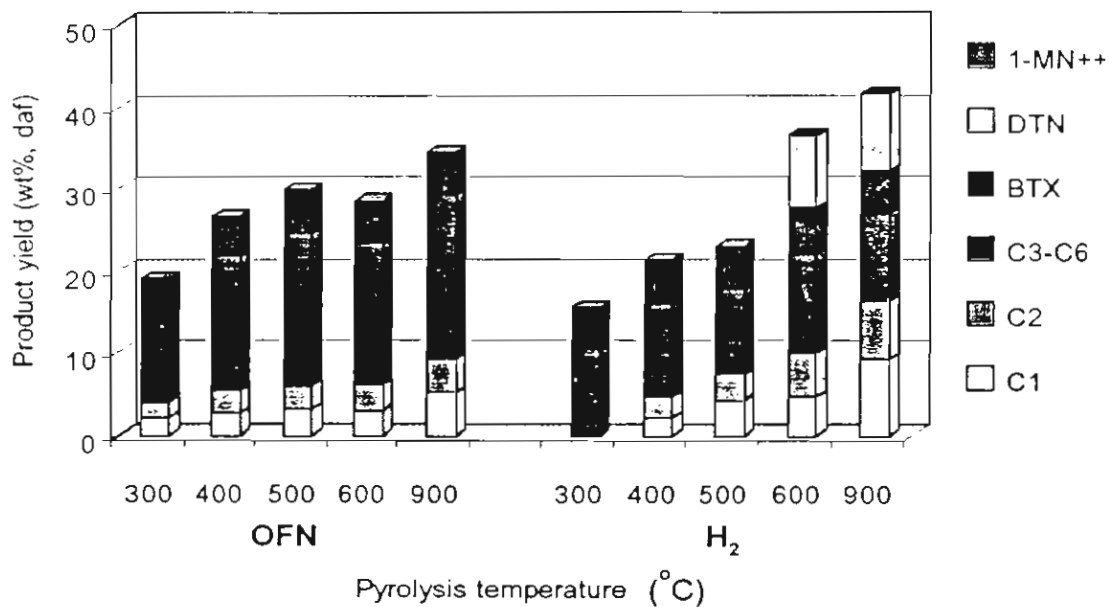
ผลจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิไพโรไลซิสในช่วง $300 - 900^\circ\text{C}$ ที่มีต่อปริมาณสารระเหยทั้งหมด และการกระจายสารผลิตภัณฑ์ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.11 และ รูปที่ 3.12 โดยลำดับ เมื่อทำการไพโรไลซิสถ่านหินที่ความดัน 1 atm ในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย และไฮโดรเจน ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 15°C/s พบว่า เมื่อทำการให้ความร้อนถ่านหินในบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ปราศจากออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงสุดเท่ากับ 300°C ไปจนถึง 900°C ในช่วงแรกของการเพิ่มอุณหภูมิ ปริมาณสารระเหยจากถ่านหินจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่หลังจากนั้นก็เริ่มคงที่หรือเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นจนถึง 900°C ทั้งนี้เนื่องจากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำ (ในที่นี้หมายถึง 300°C) นั้น โมเลกุลถ่านหินเกิดการแตกตัวไม่ทั่วถึง และจะเกิดการแตกตัวได้ดียิ่งขึ้นเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้น [27-28] แต่อย่างไรก็ตาม เห็นได้ชัดว่า อัตราการเพิ่มปริมาณสารระเหยลดลงที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงๆ

ในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย ปริมาณสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ผลิตได้ก็มีแนวโน้มเดียวกัน นั่นคือมีการเพิ่มปริมาณขึ้นตามอุณหภูมิไพโรไลซิสที่เพิ่มขึ้น และเริ่มคงตัวหรือเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงๆ

ในทำนองเดียวกัน เมื่อทำการให้ความร้อนถ่านหินในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน ปริมาณสารระเหยจากถ่านหินจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยลำดับเมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นจนถึง 900°C แต่



รูปที่ 3.11 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิส ที่มีต่อปริมาณสารระเหยทั้งหมด ที่อัตราการให้ความร้อนถ่านหิน 15°C/s



รูปที่ 3.12 ผลของอุณหภูมิไพโรไลซิส ที่มีต่อปริมาณสารผลิตภัณฑ์ ที่อัตราการให้ความร้อนถ่านหิน 15°C/s

หลังจากนั้น อัตราการเพิ่มปริมาณสารระเหยจะยังคงที่หรือลดลงที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงๆ นั้น อยู่ นอกขอบเขตของการศึกษา ที่อุณหภูมิต่ำ โมเลกุลถ่านหินเกิดการแตกตัวของโครงสร้างบางส่วนที่ แตกโครงสร้างได้ง่าย และเกิดการแตกตัวได้อย่างทั่วถึงยิ่งขึ้นเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้น แต่อย่าง ไรก็ตาม เห็นได้ชัดว่า อัตราการเพิ่มปริมาณสารระเหยในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ ไพโรไลซิสสูง ๆ นั้นเกิดได้ดีกว่าในกรณีของก๊าซเฉื่อยมาก ทั้งนี้เนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนช่วยกระตุ้น การแตกตัวด้วยความร้อนของพันธะ C-C และทำให้โมเลกุลสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นเสถียรโดยการทำให้ ปฏิกริยารวมตัวกับไฮโดรเจน และไม่กลับไปรวมกันเอง

ปริมาณสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ผลิตได้ ในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน ก็มีแนวโน้ม เดียวกันกับปริมาณสารระเหยโดยรวม นั่นคือมีการเพิ่มปริมาณขึ้นตามอุณหภูมิไพโรไลซิสที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 600 และ 900°C สารประกอบโมโนอะโรแมติก (monoaromatics) และไดอะโรแมติก (diaromatics หรือ 2-ring) ที่ผลิตได้ เพิ่มขึ้นจากเดิมที่ 500°C ซึ่งมีค่า 5.22 wt%(daf) เป็น 14.35 wt%(daf) และ 14.53 wt%(daf) ที่ 600 และ 900°C ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600°C สารประกอบอะโรแมติกสามารถแตกตัวและหลุดจากโครง สร้างของถ่านหินได้น้อยมาก

ดังนั้นในการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์เพื่อเพิ่มปริมาณสารประกอบ BTX หรือกลุ่มสาร ประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทอะโรแมติกนั้น จำเป็นต้องทำการไพโรไลซิสในบรรยากาศของก๊าซ ไฮโดรเจน ที่ 1 atm โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 15°C/s ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสตั้งแต่ 600°C ขึ้นไป ซึ่งจะก่อให้เกิดสารประกอบอะโรแมติกมากกว่า 14 wt%(daf)

3.2.3 การปรับปรุงคุณภาพสารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ใน เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

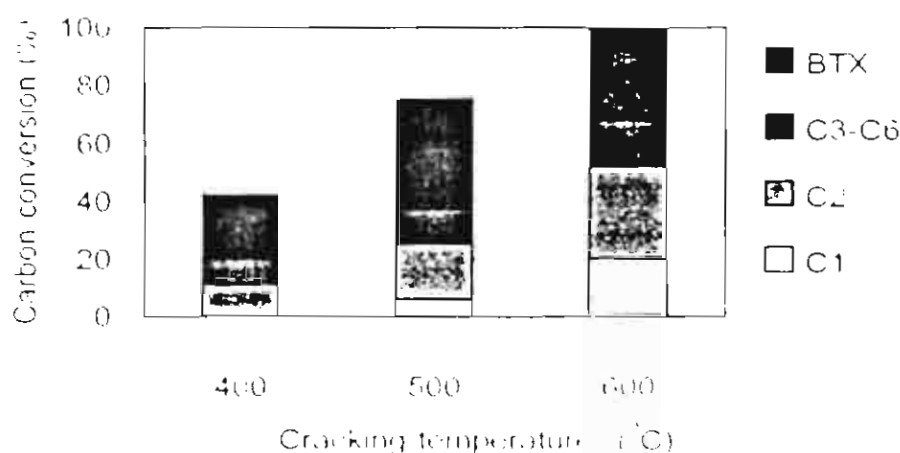
จากข้อมูลที่ได้ในขั้นตอนการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะ ทำให้ เราได้ทราบว่า เราจะได้สารประกอบอะโรแมติกมากกว่า 14 wt%(daf) (โดยในที่นี้เป็น BTX ประมาณ 5 wt%(daf) และที่เหลือเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดไดอะโรแมติก) ในการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน ที่ความดัน 1 atm โดยใช้อัตราการให้ความ ร้อน 15°C/s ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสตั้งแต่ 600°C ขึ้นไป แต่อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาของ Suuberg และ Solomon [27-28] ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสตั้งแต่ 850°C ขึ้นไป สารระเหยทั้งหมดและ สารประกอบอะโรแมติกเริ่มมีปริมาณคงที่แล้ว นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่าสารประกอบอะโรแมติกที่ได้มี ขนาดใหญ่สุด เป็นขนาด 2-ring เท่านั้น

การปรับปรุงคุณภาพสารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสดังกล่าว สามารถ ทำได้ 2 วิธีด้วยกัน คือ (1) การแตกโครงสร้างโมเลกุลสารระเหยจากถ่านหิน บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ซีโอไลต์ชนิด Y ให้เป็น BTX ในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน และ (2) การทำปฏิกิริยาฟอรัมมิงโมเลกุลสารระเหยจากถ่านหิน บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ให้เป็น BTX ในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนปรอทจากออกซิเจน

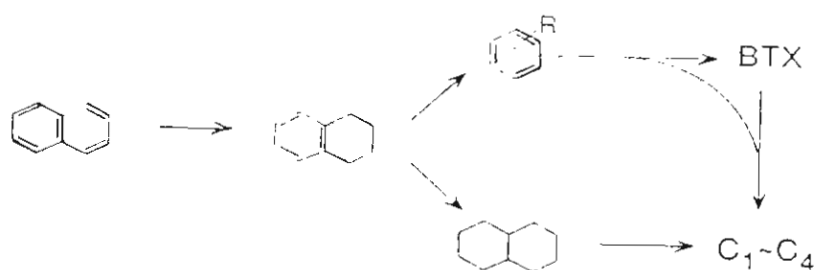
การแตกโครงสร้างโมเลกุลสารระเหยจากถ่านหิน

การศึกษาการแตกโครงสร้างโมเลกุลสารระเหยจากถ่านหินเราได้ใช้สารตัวแทน ในที่นี้คือ แนพธาซีน (naphthalene) แทนการแตกโครงสร้างโมเลกุลสารระเหยจากถ่านหินโดยตรง เพื่อลดตัวแปรจากโครงสร้างที่ซับซ้อนของถ่านหิน และเนื่องจากแนพธาซีนเป็นสารประกอบหลักที่พบในกลุ่มของไดอะโรแมติกนีนเอง เมื่อทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Y ลงในเครื่องปฏิกรณ์และทำการแยกแนพธาซีนออกมา โดยใช้เงื่อนไขดำเนินการเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ถ่านหิน เราพบว่า ที่ 600°C



รูปที่ 3.13 ปฏิกิริยาการแตกตัวของแนพธาซีนบนซีโอไลต์ชนิด Y (ความดัน 1 atm ในก๊าซ H_2)

แนพธาซีนแตกตัวหมด ได้เป็น BTX 32% ที่ 600°C จากผลการทดลองที่ได้ ทำให้เราได้ข้อมูลที่เชื่อถือได้ว่าเมื่อเราใช้ถ่านหินเป็นสารตั้งต้น สารประกอบไดอะโรแมติก (ซึ่งส่วนใหญ่ คือ แนพธาซีน) ปริมาณ 9 wt%(daf) ที่มีอยู่ในสารระเหยจากถ่านหินลิกไนต์ จะสามารถแตกตัวให้ BTX ได้ประมาณ 3 wt%(daf) เท่านั้น ซึ่งทำให้ได้ BTX สูงสุด ไม่เกิน 8 wt%(daf) แต่อย่างไรก็ตาม ถ้าหากทำการป้อนสารประกอบโมโนอะโรแมติกและไดอะโรแมติกเข้าไปพร้อมๆ กันแล้ว จากงานวิจัยที่ผ่านมา เราพบว่าสารประกอบโมโนอะโรแมติกยังสามารถแตกตัวเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอะลิฟาติกได้อีกต่อไป ดังแสดงในแผนภูมิการเกิดปฏิกิริยาของแนพธาซีนในรูปที่ 3.14 [30] จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้ทราบว่า หากทำการแตกตัวสารระเหยจากถ่านหินลิกไนต์ ในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Y จะทำให้ปริมาณสารประกอบ BTX ที่ต้องการลด

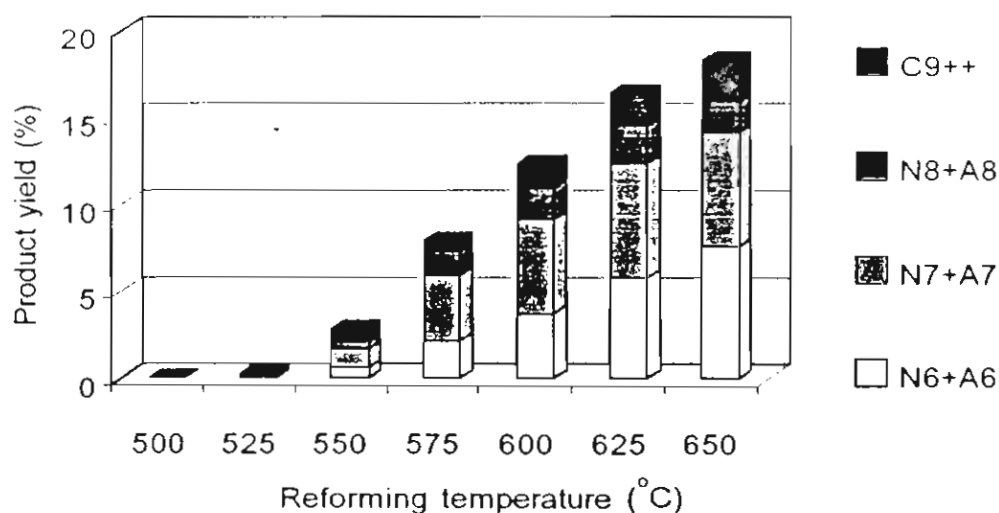


รูปที่ 3.14 แผนภูมิการเกิดปฏิกิริยาแตกตัวของแนพทาซีน

ต่ำลงเนื่องจากความรุนแรงของปฏิกิริยา Hydrocracking นั้นเอง หรืออีกนัยหนึ่งปฏิกิริยา Hydrocracking นั้นเหมาะสมกับการแตกตัวของสารประกอบจำพวกอะโรแมติกที่มี 3-ring ขึ้นไปมากกว่า 1 หรือ 2-ring ในกรณีที่ทำการศึกษาอยู่

การทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงโมเลกุลสารระเหยจากถ่านหิน (รูปที่ 3.15)

การทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสารระเหยจากถ่านหินหนักในเตาจากแหล่งแม่เมาะเพื่อให้ได้ปริมาณ BTX สูงสุดนั้น สามารถทำได้โดยการแยกเอาสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอะโรแมติก และอะลิฟาติก ขนาดใหญ่ออกไปก่อนโดยการควบแน่นสารกลุ่มดังกล่าว จากนั้นจึงนำเอาสารประกอบอะลิฟาติกที่เหลืออยู่มาทำการปรับปรุงคุณภาพบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 แต่อย่างไรก็ตาม ประเด็นที่ต้องคำนึงถึงเป็นพิเศษในการใช้ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 คือ ซีโอไลต์ชนิดนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสียความว่องไวได้ง่าย (deactivation) ซึ่งสารประกอบซัลเฟอร์เป็นสาเหตุหนึ่งที่สามารถทำให้ซีโอไลต์ชนิดนี้เสียความว่องไวได้ ดังนั้นในการใช้งานจำเป็นต้องมีการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ ออกไปจากสายป้อนก่อน ดังนั้นในการศึกษาการทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงสารระเหยจากถ่านหิน



รูปที่ 3.15 ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของก๊าซหุงต้มบนซีโอไลต์ชนิด ZSM-5
(ความดัน 1 atm, LHSV 2.07 h⁻¹)

ลิแกนด์ซึ่งมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น C3-C4 เราจึงเลือกใช้ก๊าซหุงต้มเป็นสารตัวแทน

ผลการศึกษาปฏิกิริยาฟรีฟอร์มมิงของก๊าซหุงต้มบนซีโอไลต์ชนิด HZSM-5 ที่ความดัน 1 atm และ LHSV (liquid hour space velocity) เท่ากับ 2.07 h^{-1} พบว่า สามารถผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทแนฟทีน (Naphthenes, N) และอะโรแมติก (Aromatics, A) ได้มากกว่า 18 เปอร์เซ็นต์ (ดังแสดงในรูปที่ 3.15) กระบวนการนี้ยังอยู่ระหว่างการศึกษาพัฒนาโดยกลุ่มวิจัย CREL (Chemical Reaction Engineering Laboratory) แห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ซึ่งคาดว่าจะสามารถปรับปรุงกระบวนการผลิตนี้ให้ดียิ่งขึ้นได้อีก จากผลของการศึกษาโดยใช้สารตัวแทน จะเห็นได้ว่ากระบวนการนี้จัดเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการปรับปรุงคุณภาพสารระเหยที่ได้จากถ่านหินลิแกนด์ต่อไปในอนาคต

หมายเหตุ รายละเอียดข้อมูลผลการศึกษาปฏิกิริยาฟรีฟอร์มมิงของก๊าซหุงต้มบนซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 และข้อมูลที่ใช้สร้างกราฟผลการทดลอง ได้แสดงไว้ในภาคผนวกของรายงานนี้

บทที่ 4

สรุปผลการวิจัย

ในการศึกษาการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มจากถ่านหินลิกไนต์โดยใช้เทคโนโลยีสะอาดนี้ เราทำการไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์ในเครื่อง Autoclave และเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อซึ่งประกอบเข้ากับ IR-furnace เพื่อศึกษาผลของปัจจัยปฏิกิริยาจากโครงสร้างของถ่านหินลิกไนต์เอง และปัจจัยทุกตัวที่มีผลต่อการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่ม ได้แก่ ชนิดของก๊าซพาหรือก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยา ความดันก๊าซ อุณหภูมิไพโรไลซิสและอัตราการให้ความร้อน จากนั้นทำการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพสารระเหยที่ได้โดยใช้สารตัวแทน ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาปรับปรุงคุณภาพบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เราได้ข้อสรุปโดยรวมนดังนี้

- 1) ชนิดของก๊าซพาหรือก๊าซที่เข้าทำปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณสารระเหยทั้งหมดที่ผลิตได้ โดยก๊าซไฮโดรเจนซึ่งจัดเป็น Reactive gas สามารถช่วยเพิ่มปริมาณสารระเหยทั้งหมดได้ โดยผลผลิตดังกล่าวจะเห็นได้ชัดในสภาวะการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง (ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600°C ขึ้นไป)
- 2) ที่สภาวะการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ ได้แก่ 300-400°C การเปลี่ยนแปลงค่าความดันของก๊าซพา ไม่ทำให้เกิดความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัดของปริมาณสารระเหยทั้งหมด และการกระจายสารผลิตผล
- 3) จากการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400°C พบว่าการเพิ่มอัตราการให้ความร้อนแก่ถ่านหินส่งผลให้เกิดการเพิ่มปริมาณสารระเหยจากถ่านหิน โดยที่อัตราการให้ความร้อนตั้งแต่ 0.1 - 15°C/s ทำให้ปริมาณสารระเหยเพิ่มมากขึ้น จากนั้นจะคงที่และเริ่มตกลงเล็กน้อยที่อัตราการให้ความร้อนสูงกว่า
- 4) ที่อัตราการให้ความร้อนแก่ถ่านหินเท่ากับ 15°C/s เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิสในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน อัตราการเพิ่มปริมาณสารระเหยจากถ่านหิน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ผลิตได้ จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกจนถึง 900°C และเริ่มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้น ที่อุณหภูมิไพโรไลซิสสูงกว่า 600°C สามารถผลิตสารประกอบอะโรแมติก 1- และ 2-ring ได้เพิ่มขึ้นจากเดิมที่ 500°C (5.22 wt%,daf) ถึงประมาณ 10 wt%(daf)
- 5) การไพโรไลซิสถ่านหินลิกไนต์จากแหล่งแม่เมาะ ในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน ที่ความดัน 1 atm โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 15°C/s ที่อุณหภูมิไพโรไลซิส 600-900°C ให้สารประกอบอะโรแมติกขนาด 1 ถึง 2-ring สูงสุดมากกว่า 14 wt%(daf)

- 6) การปรับปรุงคุณภาพสารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสทำได้โดย (1) การแตกโครงสร้างโมเลกุลสารระเหยจากถ่านหินบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด Y ให้เป็น BTX ในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน วิธีนี้ให้ผลไม่ดีเพราะ BTX บางส่วนแตกตัวไปเป็น C1-C3 ด้วย และ (2) การทำปฏิกิริยารีฟอร์มมิงโมเลกุลสารระเหยจากถ่านหินบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ให้เป็น BTX ในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย วิธีนี้ให้ผลดีมากแต่จำเป็นต้องแยกสารประกอบซัลเฟอร์ออกจากสายป้อนก่อน ซึ่งเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในอนาคตการใช้ประโยชน์ถ่านหินลิกไนต์

เอกสารอ้างอิง

- 1) Solomon, P. R. and Hamblen, D. G., "Chemistry of Coal Conversion", Plenum Press, New York, 1985.
- 2) Xu, W. C. and Tomita, A., Fuel Process. Technol., 21, 25 (1989).
- 3) Wu, D. M. P. and Harrison, D. P., Fuel, 35, 747 (1986).
- 4) Takarada, T., Tonishi, T., Takezawa, H. and Kato, K., Fuel, 71, 1087 (1992).
- 5) Nelson, P. F. and Tyler, R. J., Energy Fuels, 3, 488 (1989).
- 6) Ouchi, K. and Honda, H., J. Fuel Soc. Jpn., 40, 845 (1961).
- 7) Tyler, R. J., Fuel, 59, 218 (1980).
- 8) Cliff, D. I., Doolan, K. R., Mackie, J. C. and Tyler, R. J., Fuel, 63, 394 (1984).
- 9) Xu, W. C. and Tomita, A., Fuel, 66, 627 (1987).
- 10) Xu, W. C. and Tomita, A., Fuel, 66, 632 (1987).
- 11) Juengtgen, H., Fuel Process Technol., 2, 261 (1979).
- 12) Juengtgen, H., Fuel, 63, 721 (1984).
- 13) Snape, C. E., Lafferty, C. J., Stephens, H. P., Cosch, R. G. and Klavetter, E., Fuel, 70, (1991).
- 14) Bolton, C., Riemer, C., Snape, C. E., Derbyshire, F. J. and Terrer, M. T., Fuel, 67, 901(1988).
- 15) Sulimma, A., Leonhardt, P., van Heek, K. H. and Juntgen, H., Fuel, 65, 1457 (1986).
- 16) Xu, W. C., Yamashita, H. and Tomita, A., Fuel, 69, 1007 (1990).
- 17) Chareonpanich, M., Takeda, T., Yamashita, H. and Tomita, A., Fuel, 73, 666 (1994).
- 18) Chareonpanich, M., Tomita, A. and Nishijima, A., Energy Fuels, 8, 1522 (1994).
- 19) Lemberon, J. L., Touzeyidio, M. and Guisnet, M., Appl. Catal., 79, 115 (1991).
- 20) Lapinas, A. t., Klein, M. T. and Gates, B. C., Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1026 (1987).
- 21) Haynes, H. W., Parcher, J. F. and Helmer, N. E., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 401 (1983).

- 22) Nishijima, A., Shimada, H., Yoshimura, Y., Sato, T. and Matsubayashi, N.,
Studies in Surface Sci. and Cat., 34, 59 (1987).
- 23) Guerzoni, F. N. and Abbot, J., J.Catal., 139, 289 (1993).
- 24) Townsend, A. T. and Abbot, J., Appl. Catal., 90, 97 (1992).
- 25) Matsui, H., Akagi, K., Murata, S. and Nomura, M., Energy Fuels, 9, 435 (1995).
- 26) Chareonpanich, M. and Marisa, S., THAI PATENT, No. 050022 (1999).
- 27) Suuberg, E. M., Peters, W. A. and Howard, J. B., In 17th Symposium (Int.) on
Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, p.117 (1979).
- 28) Solomon, P. R., Fletcher, T. H. and Pugmire, R. J., Fuel, 72, 587 (1993).
- 29) Xu, W. C. and Tomita, A., ISIJ International, 30, 687 (1990).
- 30) Chareonpanich, M., Zhang, Z. G. and Tomita, A., Energy Fuels, 10, 927 (1996).

ภาคผนวก

RUN	Gas	Pressur	T1	T2	HR	Catalyst	C1	C2	C3-C6	BTX	DTN	1-MN++	SumProduct	olatile(%daf	Other cpds
1	OFN	1	300	-	10C/min	-	1.3	2.8	4.5	0.6	0.04	0.4	9.64	16.62	6.98
2	OFN	10	300	-	10C/min	-	3.1	3.33	3.8	0.89	0.9	0.44	12.46	20.77	8.31
3	H2	1	300	-	10C/min	-	4.9	4.6	2.23	0.61	0.33	0.8	13.47	22.77	9.3
4	H2	10	300	-	10C/min	-	5.2	4.9	1.56	1	0.98	0.28	13.92	25.81	11.89
RUN	Gas	Pressur	T1	T2	HR	Catalyst	C1	C2	C3-C6	BTX	DTN	1-MN++	SumProduct	olatile(%daf	Other cpds
5	H2	10	200	-	10C/min	-	2.42	2.2	2.79	0.1	0.008	0.26	7.778	13.24	5.462
6			225	-		-	2.46	2.57	3.07	0.21	0.02	0.24	8.57	14.26	5.69
7			250	-		-	2.92	2.26	3.25	0.42	0.22	0.28	9.35	15.72	6.37
8			275	-		-	3.6	3.16	2.53	0.61	0.4	0.41	10.71	17.92	7.21
9			300	-		-	5.16	4.93	1.56	1	0.58	0.28	13.51	25.81	12.3
10			325	-		-	6.26	6.07	2.43	0.68	0.36	0.4	16.2	27.19	10.99
11			350	-		-	6.93	5.19	2.42	0.93	0.3	0.49	16.26	27.29	11.03
RUN	Gas	Pressur	T1	T2	HR	Catalyst	C1	C2	C3-C6	BTX	DTN	1-MN++	SumProduct	olatile(%daf	Other cpds
12	H2	1	300	-	10C/min	-	4.89	4.62	2.24	0.61	0.34	0.79	13.49	22.77	9.28
13		5					4.19	4.94	2.35	0.62	0.44	0.68	13.22	22.34	9.12
14		10					5.16	4.93	1.56	1	0.58	0.28	13.51	25.81	12.3
15		15					4.93	4.52	2.21	0.47	0.48	0.42	13.03	22.1	9.07
16		20					5.38	4.96	1.97	0.34	0.45	0.38	13.48	22	8.52

RUN	Gas	Pressur	T1	T2	HR	Catalyst	C1	C2	C3-C6	BTX	DTN	1-MN++	SumProduct	olatile(%daf	Other cpds
17	OFN	1	400	-	0.1C/s	-	1.5	1.56	12.42	0.24	0.07	0	15.79	16.62	0.83
18					1		2.4	2.18	16.23	0.31	0.08	0	21.2	26.67	5.47

19					5			2.1	1.96	15.32	4.37	0.08	0	23.83	32.93	9.1
20					15			1.9	2.64	16.53	4.67	0.08	0	25.82	36.2	10.38
21					100			2.2	2.48	17.58	4.97	0.07	0	27.3	35.52	8.22
RUN	Gas	Pressur	T1	T2	HR	Catalyst	C1	C2	C3-C6	BTX	DTN	1-MN++	SumProduct	olatile(%daf	Other cpds	
22	H2	1	400	-	0.1C/s	-	1.4	1.6	11.12	0.24	0.01	0	14.37	16.3	1.93	
23					1		2.3	2.2	11.91	0.32	0.01	0	16.74	17.46	0.72	
24					5		2.1	2	10.27	4.37	0.02	0	18.76	20.49	1.73	
25					15		2.2	2.5	11.41	5.14	0.02	0	21.27	23.48	2.21	
26					100		2.6	2.4	10.6	5.14	0.02	0	20.76	23.11	2.35	
RUN	Gas	Pressur	T1	T2	HR	Catalyst	C1	C2	C3-C6	BTX	DTN	1-MN++	SumProduct	olatile(%daf	Other cpds	
27	OFN	1	300	-	15C/s	-	2.2	1.8	14.91	0.1	0.03	0	19.04	25.06	6.02	
28			400				2.7	2.64	16.53	4.67	0.03	0.03	26.6	36.2	9.6	
29			500				3.1	2.92	18.53	5.36	0.04	0.03	29.98	36.48	6.5	
30			600				3	3.1	17.33	5.06	0.04	0.03	28.56	36	7.44	
31			900				5.2	4.16	19.96	5.01	0.04	0.03	34.4	40.67	6.27	

RUN	Gas	Pressur	T1	T2	HR	Catalyst	C1	C2	C3-C6	BTX	DTN	1-MN++	SumProduct	olatile(%daf	Other cpds
32	H2	1	300	-	15C/s	-	0.1	0.08	10.26	5.08	0.03	0.03	15.58	16.17	0.59
33			400				2.2	2.5	11.41	5.16	0.02	0.01	21.3	23.48	2.18
34			500				4.3	3.19	10.3	5.12	0.1	0	23.01	41.32	18.31
35			600				4.7	5.2	12.26	5.57	8.78	0.04	36.55	53.38	16.83
36			900				9.22	7.14	10.66	5.13	9.4	0.03	41.58	57.45	15.87

LPG - REFORMING REACTION

รูปแบบการทดลอง ตอนที่ 1 Use Pure ZSM-5

N = Naphthenes A = Aromatics

LPG Flow Rate (cm ³ /min)	OFN Flow Rate (cm ³ /min)	Catalyst Weight (g)	Volume of Packed Bed (cm ³)	LHSV (hr ⁻¹)	Temp. (°C)	% Unreacted Reactant	% Yield			
							C ₆	C ₇	C ₈	C ₉ *
							N ₆ + A ₆	N ₇ + A ₇	N ₈ + A ₈	
0.53	-	4.81	10.69	2.97	500	97.53	0.34	0.37	0.22	0.79
"	-	"	"	"	525	98.77	0.27	0.37	0.19	0.34
"	-	"	"	"	550	96.77	0.58	1.01	0.50	0.56
"	-	"	"	"	600	91.74	1.72	3.39	1.49	1.16
"	-	"	"	"	625	88.21	3.85	4.86	1.50	1.16
"	-	"	"	"	650	82.96	6.17	6.76	1.83	1.98
0.37	-	4.81	10.69	2.07	500	99.61	-	-	0.01	0.02
"	-	"	"	"	525	98.47	0.04	0.03	0.02	0.24
"	-	"	"	"	550	96.18	0.64	1.08	0.42	0.75
"	-	"	"	"	575	91.15	2.12	3.81	1.48	0.56
"	-	"	"	"	600	87.22	3.77	5.39	1.85	1.33
"	-	"	"	"	625	83.30	5.81	6.57	2.15	1.91
"	-	"	"	"	650	81.46	7.63	6.53	1.81	2.37

* N = Naphthene A = Aromatic

OUTPUT

RESEARCH OUTPUT

Mae-Moh Lignite Upgrading Process at Low Pyrolysis Temperature

Metta Chareonpanich and Somsak Sae-Tia

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University

Jumras Limtrakul

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University

Journal – Fuel (submitted)

APPENDIX I

Manuscript

Mah-Moh Lignite Upgrading Process at Low Pyrolysis Temperature

Metta Chareonpanich and Sosak Sae-Tia

*Department of Chemical Engineering, Kasetsart University,
Bangkok 10900, Thailand .*

Jamrus Limtrakul

*Department of Chemistry, Kasetsart University,
Bangkok 10900, Thailand .*

Abstract

An attempt for finding the appropriate process for cleaner utilization in according with efficient use of coal was focused using Lignite from Mae-Moh basin (Thailand). We found that the hydropyrolysis of Mae-Moh lignite under atmospheric pressure of hydrogen gas is the appropriate process for value-added chemical production. For the hydropyrolysis of Mae-Moh lignite at 600°C and the heating rate of 15°C/s, 15 wt% (daf) of BTX and naphthalene were obtained. To enhance the yield of aromatic fractions from aliphatic compounds in nascent coal volatile, the feasibility study of reforming reaction was done by using the LPG as model compound. We found that 18 wt% of aromatic compounds were produced over ZSM-5 zeolite catalyst at 650°C. Thus, the hydropyrolysis of Mae-Moh lignite together with the upgrading of aliphatic fractions in coal volatile is valuable option for coal utilization in the future.

Introduction

The effective process on the basis of cleaner utilization of coal is the objective of our study. Since the coal resources found in the northern basin of Thailand are predominantly low rank lignites¹⁻³, the utilization processes are mostly conventional gasification. The light gases produced from lignite coal gasification in Thailand are used as feed gases for electric power generation. Because of the low productive utilization of coal and the high amount of air emissions of which cause strong environmental impact known as the greenhouse gases effect, an attempt for production of value-added chemicals from coal regarding less emission of these deleterious gases are focused. Conventional pyrolysis of coal were studied by many investigators³⁻⁷, it is considered as a fundamental step in various coal utilization processes. Coal pyrolyzed at atmospheric pressure in an inert atmosphere, has shown to give various products such as light hydrocarbon gases and liquids⁺⁶. The primary pyrolysis products are

related to the structure of coal. Thus the fragments released from coal macromolecules can represent the parent coal structure, therefore coal pyrolysis technique can be used as a tool for the study of coal structure by many researchers⁷⁻⁹. The effect of temperature on gas evolution rates and product yields was determined at a low heating rate by Juentgen et al.¹⁰. The effect of temperature on flash pyrolysis has also been studied extensively¹¹⁻¹⁵. Pyrolysis temperature affects not only coal devolatilization itself but also the secondary reaction of primary volatiles which has a great effect on product composition.

The alternative process for light hydrocarbon production from coal is hydrocracking process. Coal could be pyrolyzed under hydrogen gas atmosphere to encourage cracking reaction to form lighter products. The cracked products from pyrolysis process were then continued secondary reactions on the upgrading catalyst to yield lighter, value-added products such as light aliphatic and monoaromatic hydrocarbons, finally. There are numerous factors that affect the yield of monoaromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylenes (BTX). These factors can be classified into two groups; the factors affecting the yield of BTX precursors in pyrolysis process and in upgrading process. The first one consists of coal type, reactant gas and pressure, pyrolysis temperature and residence time of coal volatiles in pyrolyzer. The second one consists of reactant gas and pressure, upgrading temperature, upgrading catalyst, and upgrading time of volatiles in catalyst bed. Regarding BTX yield enhancement, Takarada et. al. pyrolyzed Taiheiyo coal, Japanese subbituminous coal, with Co-Mo/Al₂O₃ catalyst in the powder-particle fluidized bed under hydrogen atmosphere and they achieved 5.8 wt% (daf) of BTX¹⁶. Wanzl et al.¹⁷, using a two-stage entrained phase reactor, pyrolyzed Westerholt coal at 5 MPa of hydrogen and obtained 9.3 wt% (daf) of BTX. Chareonpanich et al.¹⁸ using a two-stage fixed bed reactor packed with USY-zeolite, hydrocracked volatiles from Millmerran coal at 5 MPa of hydrogen and obtained 14 wt% (daf) of BTX.

In order to enhance the yield of value-added products (especially BTX) from coal volatile matter, the effect of reactant gas atmosphere, heating rate, pyrolysis temperature, catalyst and catalytic reaction temperature on coal upgrading were clarified. In this research, Mae-Moh lignite was used as reactant; the total volatile yields and product distribution from each experiment are clarified to assess the best option for Mae-Moh coal upgrading.

Experimental

Coal sample

Mae-Moh coal, the lignite coal from the northern part of Thailand, was used as the feed sample throughout this study. It was ground and sieved to the diameter of lower than 74 μm . All the samples were dried at 110°C for 2 h and kept in the desiccator before use. The proximate and ultimate analysis are shown in Table 1.

Catalyst preparation

H-ZSM-5 zeolite was prepared by hydrothermal treatment and followed by ion-exchange process. The catalyst sizes were smaller than 78 μm . Prior to each experiment, H-ZSM-5 zeolite catalyst was calcined in oxygen for 0.5 h at the same temperature. The surface area of H-ZSM-5 is 450 m^2/g .

Reaction system

The experiments were conducted in two tube reactors made of SUS-316 (id., 7.6 mm) as shown in Figure 1. The first reactor is the pyrolyzer or evaporator equipped with an infrared furnace and the second one is the catalytic packed bed reactor equipped with an electric furnace. In a typical experiment of catalytic upgrading process, 10 mg of coal sample was used with the feed/catalyst ratio of 1:100. The feeds were put in the small SUS-316 boat and placed in the pyrolyzer. The reactor was closed and tested for leakage by using oxygen-free nitrogen (OFN) and subsequently with reactant gases (OFN itself or hydrogen) to replace air, pressurized at ambient temperature and heated to reaction temperature. Reactant gas was allowed to flow at 200 ml (NTP)/min.

The coal samples were pyrolyzed from room temperature (about 30°C) up to pyrolysis temperatures ranging 300 - 900°C at the heating rate of 0.1 - 100 °C/s. The evolved volatile matter were either subjected to analysis or isothermally reacted on catalytic bed at 300 - 600°C. The reactor was held at these temperatures for 10 minutes. The catalytic upgrading products were then subjected to gas chromatography.

The effect of pyrolysis temperature, atmospheric gas and gas pressure, catalytic reaction temperature and catalysts on product yields and distribution from lignite coal were examined. The reaction condition for each series of experiment are shown in Table 2. In all cases, the maximum yield of monoaromatic products was focused as the appropriate results.

Product analysis

The liquid products were collected in an ice trap and identified by GC (using a Hewlett Packard 5890 series II equipped with FID and a HP-1 capillary column). Gas products were trapped in liquid nitrogen bath and analyzed by a Shimadzu GC-8A gas chromatography equipped with an FID detector and a Porapack Q column. Permanent gases were analyzed by the Hewlett Packard 5890 series II equipped with TCD and

activated charcoal column). Scotty standard gas mixtures were used for GC calibration. The yields sulfur and nitrogen oxides was calculated as the result from mass balance between total conversion and total amount of products determined by gas chromatography.

Results and discussion

Effect of heating rate on total volatile yields

Figure 2 shows the effect of heating rate on total volatile yields from coal pyrolysis and hydropyrolysis at 400°C. The holding time after peak temperature was fixed at 120 s. Under atmospheric pressure of OFN, the total volatile yield after the heating rate of 15 °C/s was observed to be virtually close to that of 15 °C/s (about 35 wt%, daf). The lower heating rates tend to give lower yields of total volatiles.

In similarity, experiments performed under same conditions but in hydrogen show that total volatile yield under hydrogen pressure primarily increase with heating rate and then intimately constant beyond 15 °C/s. The total volatile yields obtained with hydropyrolysis were lower than that of pyrolysis themselves. This observation is disagreeable with result obtained in the experiments on Linby coal reported by Gibbins et al.¹⁹ and by Chareonpanich et al.¹⁸ using Australian Millmerran coal. The reason was not clear yet, however the pyrolysis temperature used in this series of experiment was relatively low as 400°C and the pressure of hydrogen was only 1 atm, hydropyrolysis rarely occurs under this condition. The data of total volatile yield alone do not support the clear perception between total volatile yield and the heating rate during the hydrogen-promoted devolatilization (hydropyrolysis and the beginning of char hydrogasification) since the two processes appear to overlap in time and the pyrolysis temperature was relatively low. Because the greater amount of hydrogen should be consumed at the higher heating rate to stabilize free radicals occur during the process, therefore optimum amount of hydrogen supplied in each experiment is also the essential factor²⁰.

Figure 3 shows the similar result between product distribution of pyrolysis and hydropyrolysis. There was almost no heavier hydrocarbon than C4 found in the experiment for pyrolysis in both inert gas atmosphere and reactive atmosphere of hydrogen. The yield of C3 and C4 are extinguishly high when compared with lighter hydrocarbons. The amounts of Co_x, SO_x, H₂O and other hydrocarbons heavier than 1-methylnaphthalene (calculated from the overall mass balance of the total volatile yield in obtained from each experiment) are shown as 1-MN⁺⁺. By the meaning of coal destructive analysis it was notified that these pyrolysis results should imply the macrostructure of raw coal itself. Therefore, it was obviously illustrated that Mac-Moh lignite consists of mainly aliphatic hydrocarbons and heteroatoms, which are connected

by various bridges such as $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{S}-$ and $-\text{O}-$ to form its macrostructure. The aromatic hydrocarbon units were rarely observed (lower than 5 wt%, daf at pyrolysis temperature of 400°C). Supaluknari et al. also reported agreeable result that a high proportion of carbonyl carbons is found by ^{13}C NMR analysis³. The hydropyrolysis product distribution was rather same as that of conventional pyrolysis since hydrogen concentration was very low. A resembling low amount of aromatic hydrocarbon from this investigation was perceived (5 wt%, daf).

Effect of pyrolysis temperature on total volatile yields

The result of pyrolysis temperature on total volatile yields and product distribution in the range 300 - 900°C are shown in Figures 4 and 5, respectively. Lignite was pyrolysed at atmospheric pressure of OFN and hydrogen using the heating rate of 15°C/s. For OFN atmosphere, it was found that total volatile yields were increased steeply from 300 - 400°C and almost constant at higher range of pyrolysis temperature. This is because most of volatile products have been emitted under temperature lower than 800-900°C.

In the case of hydrogen atmosphere, the different result from that of OFN atmosphere was observed. Total volatile yields increased gradually with pyrolysis temperature throughout the maximum pyrolysis temperature (at 900°C) we had investigated. This result is very interesting since it differs from the conclusion we have mentioned regarding the effect of heating rate that hydrogen gas at atmospheric pressure might not initiate the hydropyrolysis of lignite. Nevertheless, we found that hydrogen shows great effect on hydropyrolysis of lignite at the pyrolysis temperature above 500°C. This information implies that at higher temperature, hydrogen can play role as reactant gas for stabilization the intermediate products from pyrolysis process. It results as higher yields of volatile products are produced since the recombination or polymerization reactions of the intermediates are inhibited.

The product distribution in atmosphere of OFN and hydrogen gas were rather difference at the temperature higher than 500°C. Naphthalene was found at 600 and 900°C, it indicates that coal hydropyrolysis can occur thoroughly at the temperature at least 600°C. At 900°C, about 15 wt% (daf) of aromatic hydrocarbons (BTX and naphthalene) was produced. Since the aromatic fraction in lignite was only mono- and diaromatic hydrocarbons, therefore the further cracking reaction on the catalyst surface, especially Y-zeolite, is not necessary.

Pyrolysis or hydropyrolysis

Since our research objective is to maximize the yield of monoaromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylenes (BTX) from the utilization of Mae-

Moh lignite as the raw feed, the result as shown in Figure 5 implies us the most appropriate option regarding our purpose. At 900°C, hydropyrolysis process produced more than 25 wt% (daf) lighter hydrocarbons mainly C1 - C3 and 15 wt% (daf) aromatic hydrocarbons while conventional pyrolysis produced more than 20 wt% (daf) C1 - C3 and 5 wt% (daf) benzene. It should be noted that there were few heavier aromatic units in raw coal that might be hydropyrolyzed or even hydrocracked into BTX products. Not only the lack of aromatic resources in raw coal themselves, but also the hydrogen essentially supplied into the hydropyrolysis or hydrocracking process is considerably expensive. Therefore, difference from other coal utilization processes¹⁶⁻²⁰, the Mae-Moh lignite hydropyrolysis in only atmospheric pressure of hydrogen gas together with an upgrading process of the light aliphatic products in nascent volatile matter via catalytic reforming on ZSM-5 zeolite catalyst should be the most appropriate option for BTX production.

It should be noted that direct reforming of nascent volatile matter from Mae-Moh lignite is impracticable since sulfur compounds in raw coal may poison the active site of catalyst²¹. Therefore, desulfurization of influent feed is essential before entering the reforming process. The technical feasibility of this process was investigated in our laboratory by the simulation of real process using liquefied petroleum gas (LPG) as the model compound represented the pyrolysis products from coal. The detailed compositions of model compound are shown in Table 3. The data presented in Figure 6 indicate good potentiality of pyrolysis product utilization as feed stock for reforming process. The aromatic and naphthene products obtained from the reforming reaction of the LPG at 650°C is 18 wt%, hence it may be likely for this kind of upgrading process.

Conclusions

In order to investigate an appropriate option for the effective utilization of lignite coal from Mae-Moh basin in Northern Thailand, we pyrolyzed and hydropyrolyzed this raw coal and observed for the aromatic fractions. We found that the hydropyrolysis of Mae-Moh lignite under atmospheric pressure of hydrogen gas is the appropriate process for value-added chemical production. The atmospheric gas and heating rate show the great effect on total volatile at the pyrolysis temperature higher than 600°C. For the hydropyrolysis of Mae-Moh lignite at 600°C and the heating rate of 15°C/s in dilute hydrogen atmosphere, 15 wt% (daf) of BTX and naphthalene were generated. To enhance the yield of aromatic fractions, we examined the reforming reaction of aliphatic compounds in nascent coal volatile by using LPG as model compound and found that 18 wt% of aromatic compounds were produced when ZSM-5 zeolite catalyst was used at 650°C. Therefore, the combination between hydropyrolysis of Mae-Moh lignite and upgrading of aliphatic fractions in coal volatile generated will be valuable option for coal utilization in the future.

References

1. Ward, C. R., *Int. J. Coal. Geol.* 1991, **17**, 69
2. Ratanasthien, B., In . In '1987 International conference on Coal Science', Maastricht, p. 125
3. Supaluknari, S. and Larkins, F. P., In *Proceeding, the 5th Australian Coal Science Conference*, 1992, p. 280
4. Wu, D. M. P. and Harrison, D. P., *Fuel* 1986, **35**, 747
5. Xu, W. C. and Tomita, A., *Fuel Process. Technol.* 1989, **21**, 25
6. Takarada, T., Tonishi, T., Takezawa, H. and Kato, K., *Fuel* 1992, **71**, 1087
7. Haenel, M. W., *Fuel*, 1992, **71**, 1211
8. Solomon, P. R., Fletcher, T. H. and Pugmire, R. J., *Fuel* 1993, **72**, 587
9. Solomon, P. R., Hamblen, D. G., Serio, M. A., Yu, Z.-Z. and Charpenay, S., *Fuel* 1993, **72**, 469
10. Juentgen, H., *Fuel Process. Technol.* 1979, **2**, 261
11. Xu, W.-C. and Tomita, A., *Fuel* 1987, **66**, 632
12. Suuberg, E. M., Peters, W. A. and Howard, J. B., *Fuel* 1980, **59**, 405
13. Scott, D. S., Piskorz, J. and Fouda, S., *Fuel Process. Technol.* 1986, **13**, 157
14. Tyler, R. J., *Fuel* 1979, **58**, 680
15. Teo, K. C. and Watkinson, A. P., *Fuel* 1986, **65**, 949
16. Takarada, T., Tonishi, T., Fusegawa, Y., Morishita, K., Nakagawa, N. and Kato, K. *Fuel* 1993, **72**, 921
17. Wanzl, W., Bittner, D. and van Heek, K. H. In '1989 International conference on Coal Science', Tokyo, 1989, p.539
18. Chareonpanich. M., Zhang, Z.-G., Nishijima, A. and Tomita, A. *Fuel* 1995, **74**, 1636
19. Gibbins, J. R. and Kandiyoti, R. *Fuel* 1989, **68**, 895
20. Chareonpanich, M., Takeda, T., Yamashita, H. and Tomita, A. *Fuel* 1994, **73**, 666
21. Satterfield, C. N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill Book Company, 1980.

Figure 1 Schematic diagram of pyrolyzer-upgrading reactor.

Figure 2 Effect of heating rate on total volatile yields at 400°C.

Figure 3 Effect of heating rate on hydrocarbon products at 400°C.

Figure 4 Effect of pyrolysis temperature on total volatile yields at the heating rate of 15°C/s.

Figure 5 Effect of pyrolysis temperature on hydrocarbon products at the heating rate of 15°C/s.

Figure 6 Effect of temperature on yield of aromatic products from LPG reforming reaction.

Table 1 Proximate and ultimate analysis data of coals

Coal	Proximate analysis (wt%, dry)			Ultimate analysis (wt%, dry, ash-free)				
	Volatile matter	Fixed carbon	Ash	C	H	N	S	O (diff.)
Mae-Moh	38.2	22.3	39.5	68.3	5.1	2.8	6.2	17.6
Millinerran ^a	43.6	38.4	18.0	76.6	6.6	0.5	0.3	16.0
Linby ^b	37.9	56.8	5.3	81.5	5.2	1.8	10.6	0.9

^aAustralian subbituminous

^bBritish bituminous (Published courtesy of the American Chemical Society)

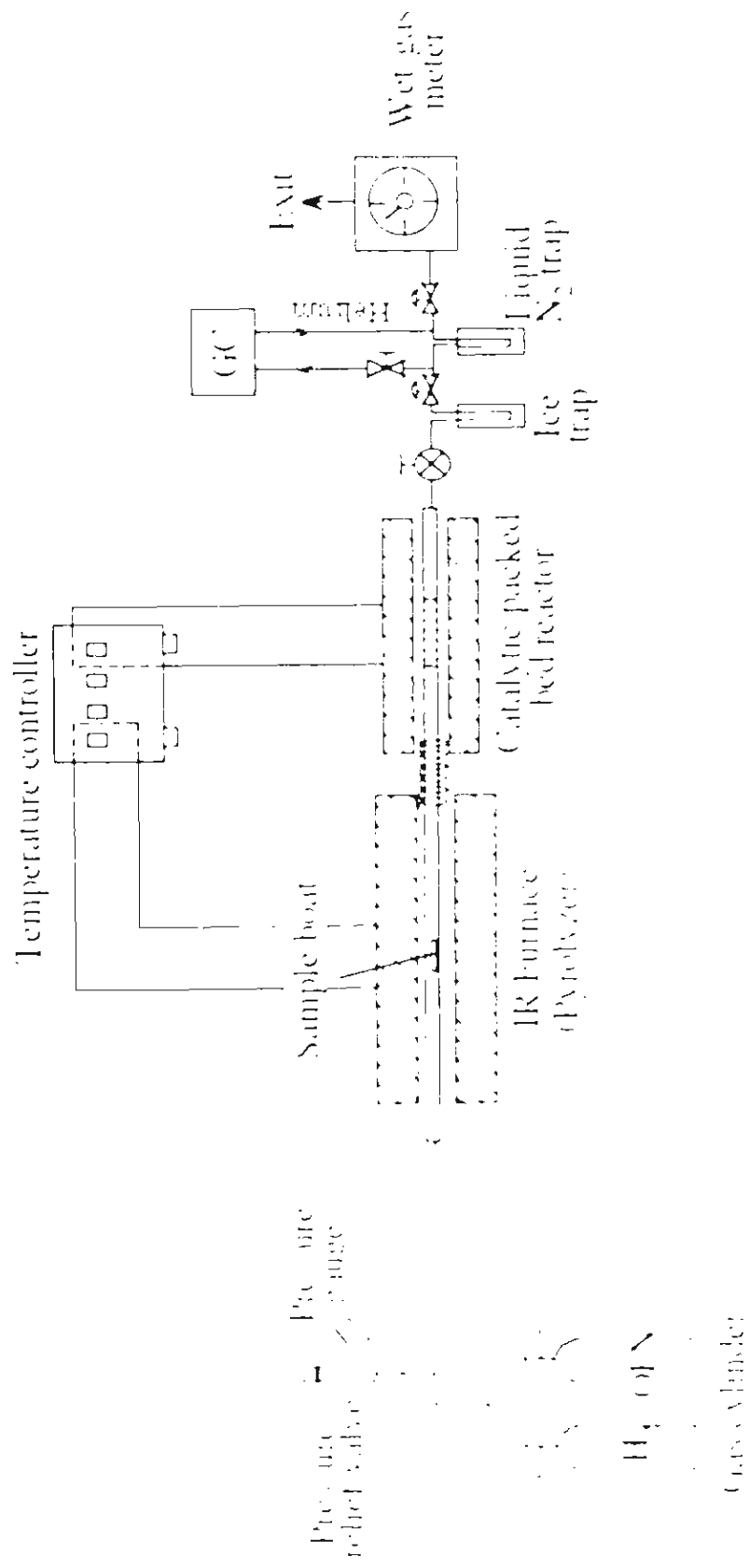


Figure 1 Schematic diagram of pyrolyzer upgrading reactor.

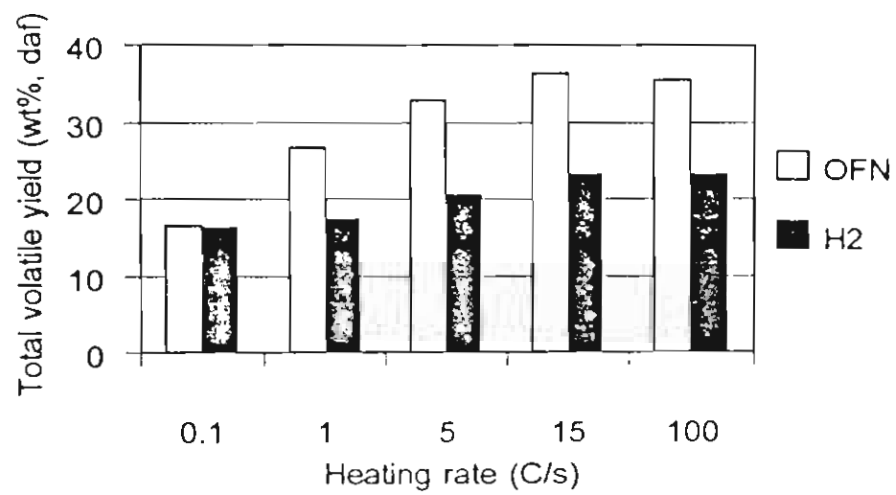


Figure 2 Effect of heating rate on total volatile yields at 400°C.

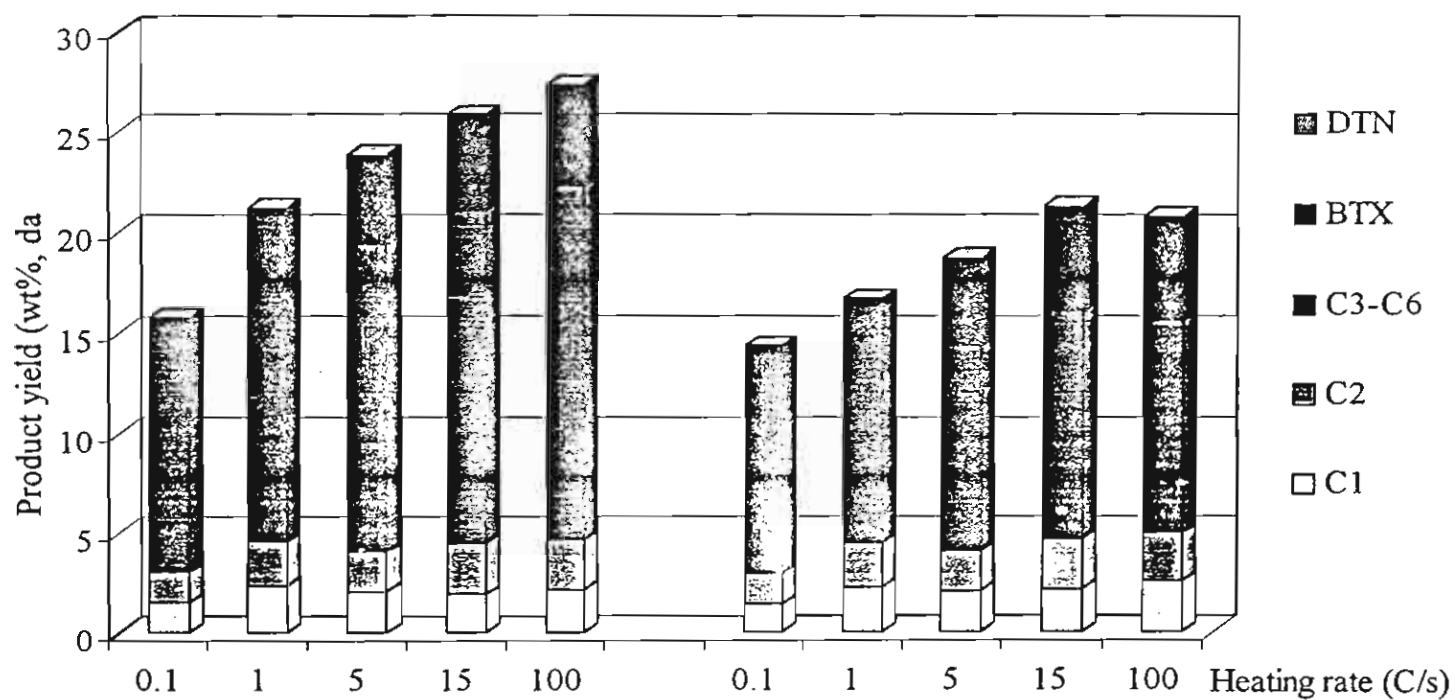


Figure 3 Effect of heating rate on hydrocarbon products at 400°C.

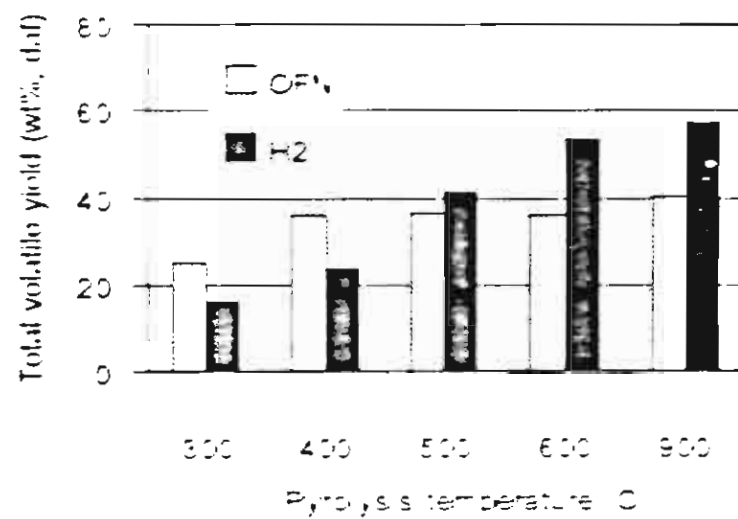


Figure 4 Effect of pyrolysis temperature on total volatile yields at the heating rate of 15°C/s

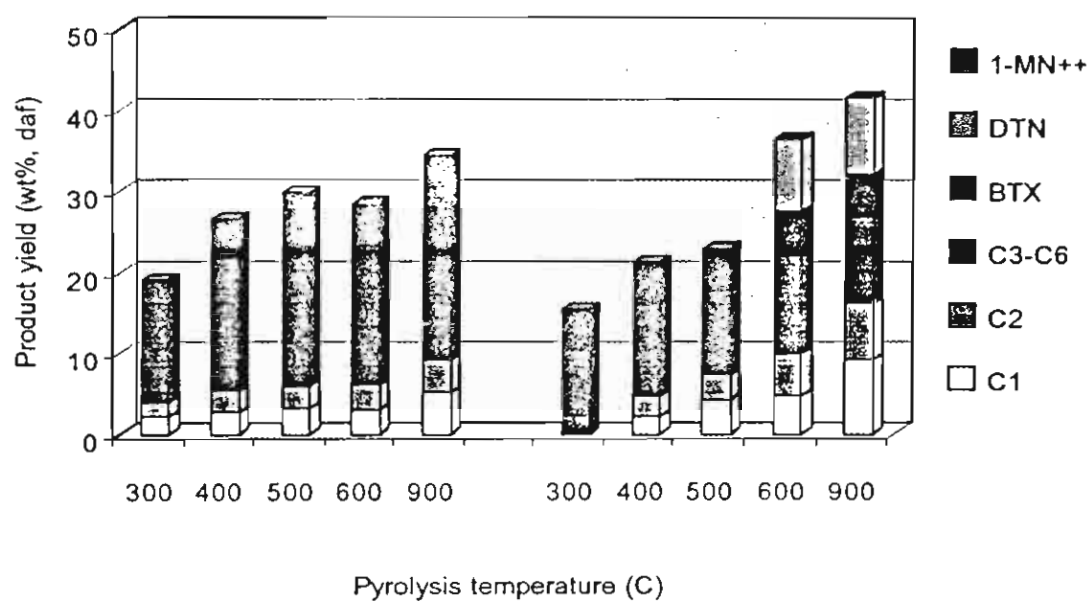


Figure 5 Effect of pyrolysis temperature on hydrocarbon products at the heating rate of 15°C/s.

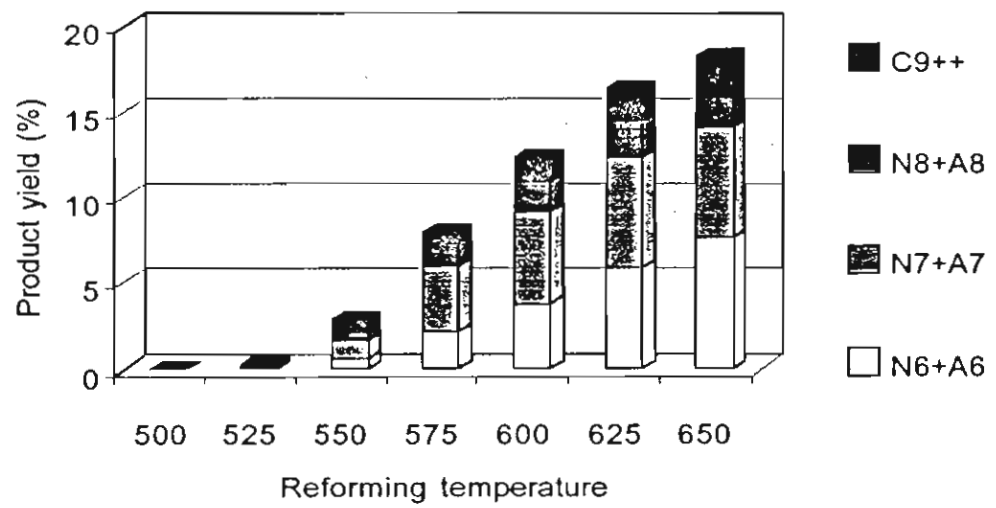


Figure 6 Effect of temperature on yields of aromatic products from LPG reforming reaction.

APPENDIX II

Technical Paper

Future of Lignite Utilization in Thailand

Metta Chareonpanich¹

Somsak Sae-Tia²

Coal is a fossil formed mainly by the action of the temperature and pressure on plant debris. It is not just another form of carbon, such as graphite or diamond. It is a chemically and physically heterogeneous mineral or rock consisting principally of carbon, hydrogen and oxygen with lesser amounts of sulfur and nitrogen. The other constituents are the ash-forming inorganic compounds distributed as discrete particles of mineral matter throughout the coal substance. Coal has been known as an obsolete fuel whose predominance as an energy source passed decades ago.

Since we must consider that oil and natural gas supplies will become increasingly scarcity and expensive, an available option for this is to increase the use of coal. As shown in *Figure 1*, the oil and gas resources are lower than coal. Continued growth in total energy demand throughout the world is the reason that coal utilization is expected to increase in the future (Schobert, 1987 : Jones, 1994). The

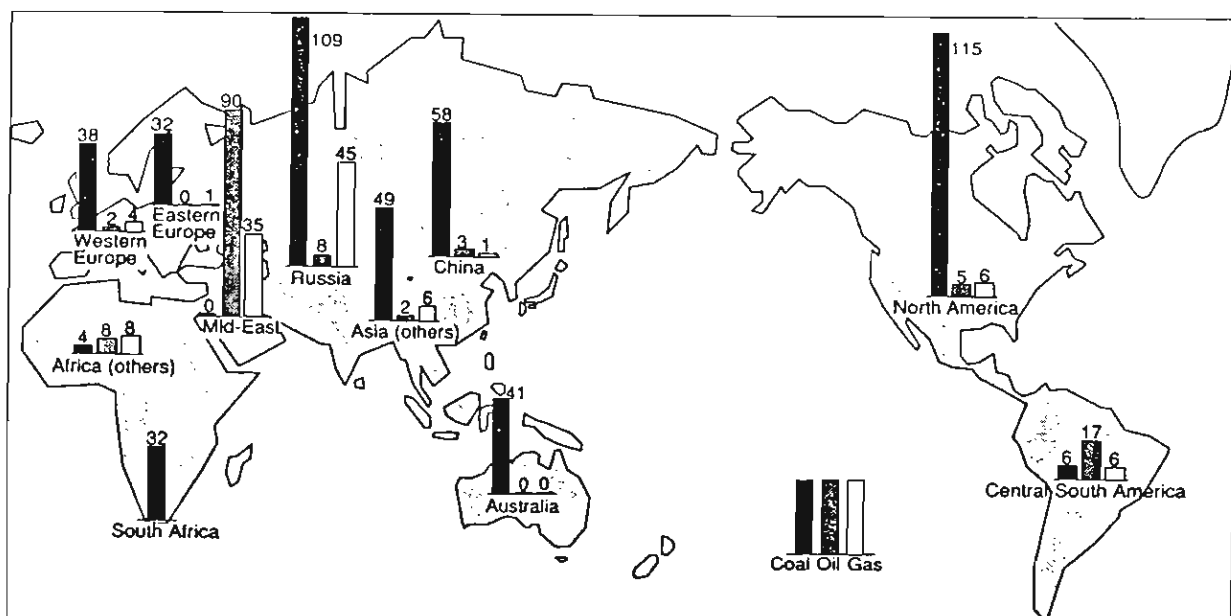


Figure 1 The proven exploitable reserves of the world fossil fuels
(Unit: billion tons oil equivalent)

¹ Metta Chareonpanich: Lecturer, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University

² Somsak Sae-Tia: Graduate student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University

main use of coal today is for electric power generation. Worldwide coal-fired plants provide about one-half of our total electricity. Well-known utilization processes of coal in a modern industrial coal civilization are coal combustion, carbonization, gasification, and pyrolysis. The examples of these processes are shown in *Figure 2* for a coal liquefaction process and *Figure 3* for a typical coking process.

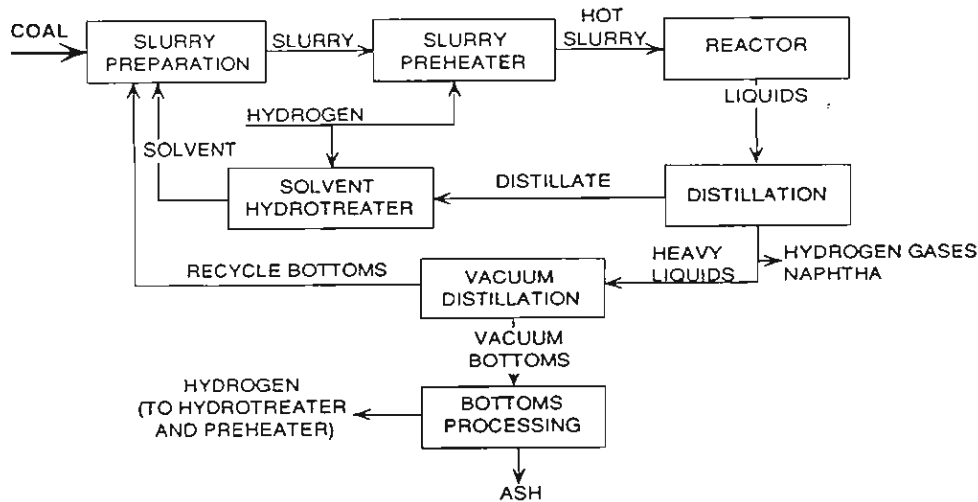


Figure 2 The Exxon Donor Solvent process (EDS) relies on transferring hydrogen atoms from molecules in the solvent to coal

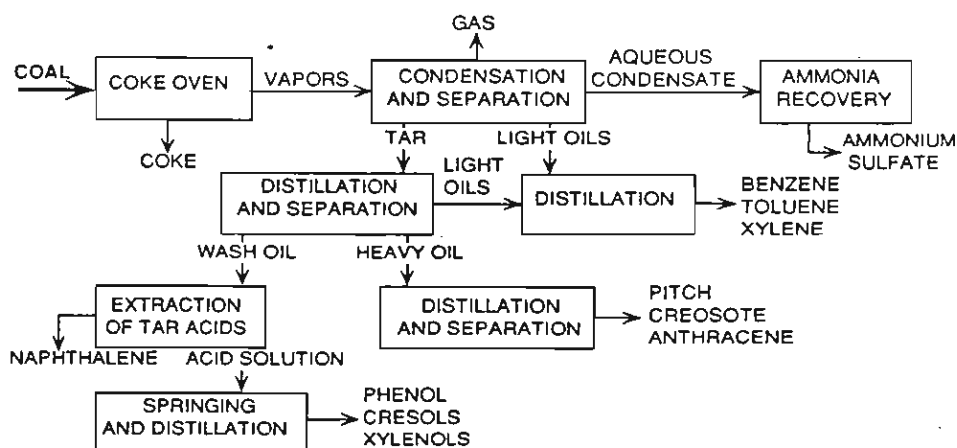


Figure 3 Volatile by-products from a coke oven can be used to make hundreds of chemicals

In the early 20th century, the by-products of coke manufacturing were the foundation of the organic chemical industry (Schobert, 1987). As the demand for organic chemicals, for example, plastics, fertilizers, and synthetic fabrics, continued to grow, the coke industry could not keep up the demand. Today, most of the organic chemical industry depends on the use of petroleum. However, when petroleum supplies decline, coal is likely to replace petroleum as a source of chemicals. Since coal liquefaction process has little economic incentives today, a survey for efficient process becomes necessary in order to serve the demand of chemicals in near future.

Pyrolysis of high-rank coal can produced various chemical feedstocks such as coke, flammable gases and coal tar. Tar is subjected to distillation and extraction and is refined into somewhat pure compounds. Light oils in coal tar, whose main components are benzene, toluene and xylene (BTX), can be used as high-octane gasoline or chemical feedstock. CH_4 and C_2H_6 can be used as town gas or industrial fuels. Char can be gasified with steam to produce hydrogen or used as fuel. The advantages of pyrolysis process are (1) the process is rather simple; (2) it can produce a variety of products; (3) the control of product selectivity is easy; and (4) low rank coals (lignite and subbituminous coals) can be used.

In general, coal pyrolysis consists of 2 steps. In the first step, primary volatile matter is generated, and in the second step, the secondary reaction of nascent products occurs in the pore, in the gas phase and/or on the solid surface of char or catalyst (Chareonpanich et al. 1994). The example of reaction pathways of coal pyrolysis is shown in *Figure 4*. Product yields from pyrolysis process are influenced by numerous

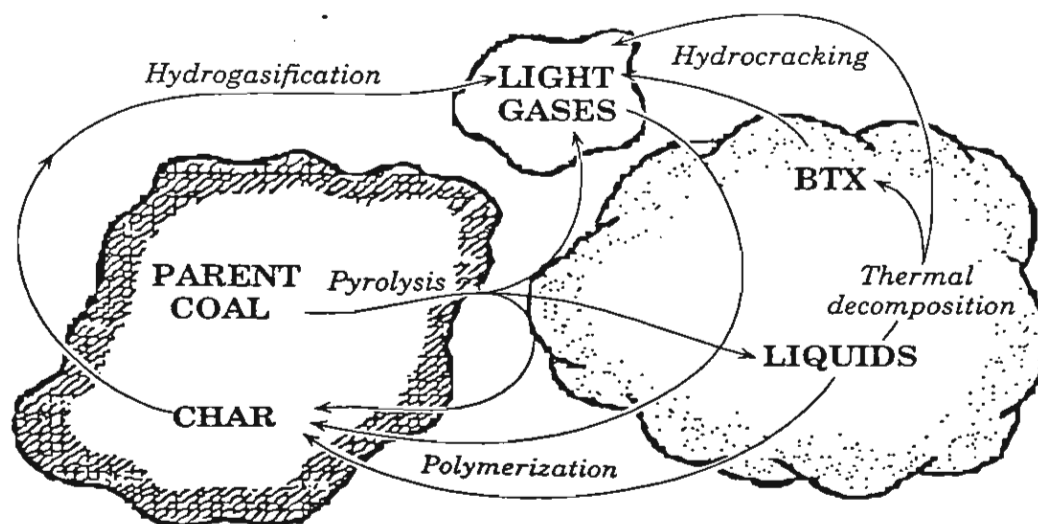


Figure 4 Reaction pathway of flash hydrolysis of coal (Xu et al. 1990)

factors such as coal type, pyrolysis temperature, reaction gas and pressure, and secondary reaction of nascent coal volatile (Howard, 1981 : Solomon and Hamblen, 1985 : Zu and Tomita, 1990). In order to obtain high yield of value-added products such as monoaromatic hydrocarbons, nascent volatiles from coal are of interest.

In Thailand, there was evidence of coal utilization since 1917, but exploration

Table 1 Geological coal reserves in Thailand. (Unit: Million Tons)

Deposit locations	Province	Measured Reserves	Indicated Reserves	Total Reserves	Heating Value (Kcal/Kg)
Mae Moh	Lampang	821	671	1,492	1,900-4,600
Krabi	Krabi	84	37	121	1,600-4,700
Li	Lamphum	28	25	53	2,800-6,600
Mae Chaem	Chiang Mai	1	N.A.	1	4,800-5,300
Mae Teep	Lampang	11	N.A.	11	2,400-8,200
Nong Ya Plong	Petchaburi	1	N.A.	1	2,400-7,800
Mae Tun	Tak	1	N.A.	1	1,700-8,200
Mae La Mao	Tak	2	2	4	3,300-5,200
Mae Tha	Lampang	1	N.A.	1	3,600-5,800
Wang Haeng	Chiang Mai	93	34	127	1,600-5,200
Sin Pun	Krabi	91	N.A.	91	1,200-4,800
Khian Sa	Surat Thani	15	40	55	1,700-5,900
Saba Yoi	Songkhla	N.A.	139	139	N.A.
Chai Buri	Surat Thani	N.A.	14	14	2,200-4,000
Wang Nua	Lampang	9	63	72	1,600-4,900
Ngao	Lampang	48	25	73	1,000-4,000
Chae Hom	Lampang	16	15	31	1,100-4,400
Some Ngam	Lampang	6	5	11	1,800-4,900
Mae Ramat	Tak	N.A.	3	3	N.A.
Hua Sua-Pha	Lampang	N.A.	2	2	N.A.
Maeo					
Chiang Muan	Phayao	25	2	27	1,300-4,500
Mae Tha	Lampang	17	2	18	1,300-5,500
Bo Luang	Chiang Mai	N.A.	1	1	N.A.
TOTAL		1,270	1,080	2,349	

Source: Department of Mineral Resources, Ministry of Industry, Thailand

was not initiated until 1950. The geological coal reserves in Thailand are shown in *Table 1*. Most of coal reserves are lignite and the less are subbituminous. The compositions of Mae-Moh lignite compared with that of other coals from Australia are shown in *Table 2*. Coal matrix generally composes of fixed carbon, volatile matter, moisture, and mineral matter (*Figure 5*). Mae-Moh lignite contains high

Table 2 The compositions of Mae-Moh lignite and other coals characterized by proximate and ultimate analysis.

Coal	Proximate analysis (wt%, dry)			Ultimate analysis (wt%, daf.)				
	Volatile matter	Fixed carbon	Ash	C	H	N	S	O (diff.)
Mae-Moh	38.2	22.3	39.5	68.3	5.1	2.8	6.2	17.6
Morwell ¹	51.5	46.5	2.0	67.4	5.0	0.5	0.3	26.8
Loy Yang ¹	51.9	47.6	0.5	66.7	4.6	0.6	0.3	27.8
Millmerran ²	45.8	37.8	16.4	76.9	6.6	0.5	0.6	15.4
Liddell ³	34.6	57.4	8.0	83.5	5.4	2.1	0.6	8.4

¹ Australian lignite

² Australian subbituminous

³ Australian bituminous

impurities mainly heteroatoms in hydrocarbon structure and mineral matters. The significantly low amount of volatile matter and fixed carbon of Mae-Moh lignite implies its limit of use compared with that of other coal. Therefore, the utilization of

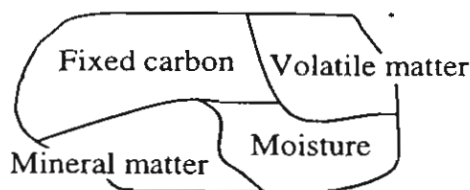


Figure 5 Various compositions in coal matrix

Mae-Moh lignite is mainly for electrical power generation. Unfortunately, combustion process causes major environmental impact consisting oxide compounds of carbon, nitrogen and sulfur, particulate matters and ash. So it is preferable to focus on advantage of cleaner production and valuable

compound production.

Chareonpanich et al. (1995) investigated the hydropyrolysis of coal together with coal volatile hydrocracking over Y-zeolite and found that these processes were suitable for BTX production from subbituminous coal. However, the essentially

difference between subbituminous coal and Mae-Moh lignite is the amount of aromatic fractions in volatile matter from coal matrix. These aromatic fractions are the precursors of BTX products. Since Mae-Moh lignite contains high impurities such as heteroatoms and mineral matter, its pyrolysis yields about 60 wt% of volatile matter (dry and ash-free basis, daf). The total volatile matter is mainly light aliphatic hydrocarbons and permanent gases, only 0.1 wt% (daf) of these fractions are aromatic compounds. CO₂ is also one of by-products from the conventional pyrolysis of Mae-Moh lignite, it can enhance the aromatization of light aromatic hydrocarbons during the reaction over ZSM-5 zeolite catalyst (Hattori et al. 1992). Because of the presence of both light aliphatic fractions and CO₂ in coal volatile matter, therefore the conventional pyrolysis of Mae-Moh lignite accompanying the CO₂-aided catalytic reforming tend to increase the BTX yields in a great extent. This process will be the appropriate option for effective Mae-Moh lignite utilization in near future.

Coal combustion process nowadays has produced more than 30 wt% (dry basis) of fly ash. The accumulation of fly ash could cause environmental effect, thus the effective utilization of fly ash is of interest. Many researchers investigated the use of fly ash as raw material for zeolite preparation (Lin et al, 1995 : Singer et al, 1995 : Querol et al, 1995 and 1997 : Amrhein et al, 1996) and it was found that fly ash could be utilized as best raw material for zeolite production. We also have reported the high yield of ZSM-5 zeolite (60 wt%) produced from fly ash by using hydrothermal treatment in alkaline solution (Chareonpanich and Marisa, 1999).

In conclusion, focus on the effective and cleaner utilization of coals and their products, the know-how of the upgrading reaction for coal volatile matter over catalyst and fly ash under alkaline-treated, hydrothermal process has been proposed. This information can be used as the key figures for a development of coal utilization in near future in order to increase the yield value-added products.

References

1. Amrhein, C., Haghnia, G.H., Kim, T.S., Mosher, P.A., Amanios, T., and Delatore, L., (1996) Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash, *Environmental Science & Technology*, 30(3): 735-742.
2. Chareonpanich, M., Takeda, T., Yamashita, H., and Tomita, A., (1994) Catalytic Hydrocracking Reaction of Nascent Coal Volatile Matter under High Pressure, *Fuel*, 73: 666-670.

3. Chareonpanich, M., Zhang, Z.G., and Tomita, A., (1995) Effect of Catalysts on Yields of Monocyclic Aromatic Hydrocarbons in Hydrocracking of Coal Volatile Matter, *Fuel*, 74: 1636-1640.
4. Chareonpanich, M., and Marisa, S., (1999) ZSM-5 Zeolite Synthesis from Lignite Fly Ash, THAI PATENT, No. 050022.
5. Hattori, T., Yamauchi, S., Satsuma, A., and Murakami, Y., (1992) Catalytic Reduction of Carbon Dioxide on Zn-loaded HZSM-5 Accompanying Aromatization of Propane, *Chemistry Letters*, Chemical Society of Japan: 629-630.
6. Howard, J.B., (1981) *Chemical of Coal Utilization*, Elliott, M.A., John Wiley & Sons, New york.
7. Jones, T., (1994) Coal Technology Transfer: Motivation and Markets, IEAPER/10, London, UK, IEA Coal Research: 24-25.
8. Lin, C.F., and Hsi, H.C., (1995) Resource Recovery of Waste Fly Ash-Synthesis of Zeolite-like Materials, *Environmental Science & Technology*, 29(4): 1109-1117.
9. Querol, X., Alastuey, A., Fernandezturriel, J.L., and Lopezsoler, A., (1995) Synthesis of Zeolites by Alkaline Activation of Ferro-aluminous Fly Ash, *Fuel*, 74: 1226-1231.
10. Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., and Lopezsoler, A., (1997) Synthesis of Na-Zeolites from Fly Ash, *Fuel*, 76: 793-799.
11. Schobert, H.H., (1987) *Coal: The Energy Source of the Past and Future*, American Chemical Society, Washington DC.
12. Singer, A., and Bergaut, V., (1995) Cation Exchange Properties of Hydrothermally Treated Coal Fly Ash, *Environment Science & Technology*, 29 (7): 1748-1753.
13. Solomon, P.R., and Hamblen, D.G. (1985) *Chemistry of Coal Conversion*, Schlosberg, R.H., Plenum Press, New York.
14. Zu, W.C., and Tomita, A. (1990) Effective Utilization of Coal via Flash Pyrolysis, *ISIJ International*, 30(9): 687-698.