



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ อิทธิพลต่อการเกิดพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสจากขยะพลาสติก

Influence of Process Conditions on the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Derived from the Pyrolysis of Plastic Waste

ชื่อนิสิต นางสาวกรพรกานต์ วิจิตรรัตน์ไตร **เลขประจำตัว** 6032901423
นางสาวจินต์จุฑา กันทาททรัพย์ **เลขประจำตัว** 6032907223

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2563

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อิทธิพลต่อการเกิดพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสจากขยะพลาสติก

กรพรกานต์ วิจิตรรัตน์ไตร

จินต์จุฑา กันทาททรัพย์

โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ ปีการศึกษา 2563

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Influence of Process Conditions on the Formation of Polycyclic Aromatic
Hydrocarbons Derived from the Pyrolysis of Plastic Waste

Korrapornkarn Wijitrattanatrai

Jinjuta Guntasub

A Senior Project Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Bachelor of Science Program in Chemical Technology Department

Faculty of Science Chulalongkorn University

Academic Year 2020

Copyright of Chulalongkorn University

ชื่อโครงการ อิทธิพลต่อการเกิดพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสจากขยะพลาสติก

ชื่อนิสิตร่วมโครงการ นางสาวกรพรกานต์ วิจิตรรัตนไตร
นางสาวจินต์จุฑา กันทาททรัพย์

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศาสตราจารย์.ดร.นพิตา ทิณูชีระนนท์

ภาควิชา เคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2563

บทคัดย่อ

เนื่องจากน้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสขยะพลาสติกนั้นมียังประกอบที่เป็นสารประเภทพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) ซึ่งเป็นกลุ่มของสารก่อมะเร็ง มีผลเสียต่อทั้งสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต งานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการเกิด PAHs ที่บรรยากาศต่างๆ และการใช้นิกเกิลบนตัวรองรับเอสปีเอ-15 (Ni/SBA-15) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัด PAHs ออกจากน้ำมัน เพื่อสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับโรงกลั่นน้ำมันที่มีอยู่และสามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือก ลดการใช้ทรัพยากรและการเกิดของเสียได้อย่างปลอดภัย โดยเลือกใช้เม็ดพลาสติก 4 ชนิด ได้แก่ พอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP), พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE), พอลิสไตรีน (polystyrene, PS), และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) และพลาสติกผสมด้วยอัตราส่วน PS/PET/PE/PP เท่ากับ 19.2/5.0/35.4/40.4 โดยน้ำหนัก และนำพลาสติกผสมในอัตราส่วนดังกล่าวมาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่มีปริมาณ Ni เท่ากับ 10% โดยน้ำหนัก (10% Ni/SBA-15) ผสมลงไปเป็นปริมาณ 2.5 5.0 7.5 และ 10.0% โดยน้ำหนักเทียบกับปริมาณพลาสติก ทำการไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ระบบกึ่งต่อเนื่องที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียส/นาทีที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาทีภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือไฮโดรเจน วิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมัน แก๊ส และของแข็งที่ได้ ตลอดจนชนิดและปริมาณ PAHs ในน้ำมันไพโรไลซิสด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี ผลการทดลองพบว่าเมื่อทำการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันจาก PS และ PE สูงกว่าการไพโรไลซิสในบรรยากาศไนโตรเจน นอกจากนี้ปริมาณ PAHs ในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จาก PS PE และ PP ในบรรยากาศไฮโดรเจนก็สูงกว่าการใช้บรรยากาศไนโตรเจน อย่างไรก็ตามปริมาณ PAHs ในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากพลาสติกผสมในบรรยากาศไฮโดรเจนมีน้อยกว่าการไพโรไลซิสในบรรยากาศไนโตรเจน และพบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15 ปริมาณ 7.5% โดยน้ำหนักของพลาสติกผสมและทำการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันมากที่สุดคือ 80.1% โดยน้ำหนัก และพบปริมาณ PAHs น้อยลงจาก 7,157 ppm ในระบบไพโรไลซิสที่ใช้บรรยากาศไนโตรเจนเป็น 3,553 ppm (PAHs ลดลง 50.4%) ค่าความร้อนของน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากภาวะต่างๆมีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 43 – 44 เมกะจูล/กิโลกรัม แสดงให้เห็นว่ากระบวนการไฮโดรทรีตที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15 ไม่ได้ทำให้น้ำมันเกิดการสลายตัว

คำสำคัญ: ไพโรไลซิส, ขยะพลาสติก, ตัวเร่งปฏิกิริยา, พอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

ภาควิชา เคมีเทคนิค
สาขาวิชา เคมีวิศวกรรม

ลายมือชื่อนิสิต.....*กรพรกานต์* *วิจิตรรัตนไตร*
ลายมือชื่อนิสิต.....*จินต์จุฑา* *กันทาททรัพย์*
ลายมือ อ.ที่ปรึกษา.....*[Signature]*

Title Influence of Process Conditions on the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Derived from the Pyrolysis of Plastic Waste

Student name Ms. Korrapornkarn Wijitrattanatrai
Ms. Jinjuta Guntasub

Advisor Prof. Dr. Napida Hinchiranan

Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2020

Abstract

Since the pyrolysis oil obtained from pyrolysis of plastic waste contains polycyclic aromatic hydrocarbons or PAHs which are carcinogens with negative effect on the environment and living organisms, the objective of this research is to study the formation of PAHs at different atmospheres with and without the assistance of Ni-supported SBA-15 catalyst (Ni/SBA-15) to remove PAHs from pyrolysis oil. This process is expected to apply pyrolysis oil derived from waste plastics to ordinary oil refinery. The modified pyrolysis oil can be used as alternative energy to reduce the use of limited natural resources and the formation of waste. This research used 4 types of plastics such as polypropylene (PP), polyethylene (PE), polystyrene (PS), and polyethylene terephthalate (PET). The pyrolysis of the mixed plastic with wt. ratio of PS/PET/PE/PP at 19.2/5.0/35.4/40.4 with and without the addition of 10% Ni/SBA-15 catalyst at 2.5 5.0 7.5 and 10 wt% based on the amount of the applied plastic was also investigated. The pyrolysis was performed in the semi batch reactor at heating rate of 20 °C/min at 650 °C for 60 min under nitrogen or hydrogen atmosphere. The amount of oil, gas, and solid residue was analyzed. Moreover, the species and the amount of PAHs in the pyrolysis oil was detected using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results of pyrolysis under the hydrogen atmosphere showed the higher liquid yield for pyrolysis of PS and PE under nitrogen atmosphere. Furthermore, the amount of PAHs in the pyrolysis oil derived from PS, PE, and PP under hydrogen atmosphere was higher than that performed under nitrogen atmosphere. However, the amount of PAHs in the pyrolysis oil obtained from the mixed plastics under hydrogen atmosphere was lower. It was observed that the addition of 10% Ni/SBA-15 catalyst at 7.5 wt% into the pyrolysis of mixed plastic under hydrogen atmosphere had the highest liquid yield of 80.1 wt% and the amount of PAHs in the pyrolysis under nitrogen atmosphere was lower from 7,157 ppm to 3,553 ppm (50.4% PAHs reduction). The heating value of pyrolysis oil derived from under different atmospheres with and without the assistance of catalyst has no significant change in range of 43-44 MJ/kg, show that the pyrolysis oil does not crack when using 10% Ni/SBA-15 catalyst in hydrotreating process.

Keywords: Pyrolysis, Waste plastics, Catalysts, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

Department of Chemical Technology

Student's signature.....*Korrapornkarn Wijitrattanatrai*.....

Major: Chemical Engineering

Student's signature.....*Jinjuta Guntasub*.....

Advisor's signature.....*Napida Hinchiranan*.....

กิตติกรรมประกาศ

รายงานโครงการวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ด้วยความกรุณาจากหลายฝ่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ดร.นพิตา หิญาชีระนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่คอยให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำในทุกด้านทั้งในด้านวิชาการและด้านการทำงาน ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำโครงการวิจัย นอกจากนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชา เคมีเทคนิคที่กรุณาให้คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่าง ๆ ตลอดระยะเวลาในการทำโครงการวิจัย

ขอขอบคุณพี่ ๆ นักวิจัย ได้แก่ นางสาวสิริยา อางนันทน์ และนางสาวสุรีภาณูจน์ กิ่งพุทธพงษ์ รวมไปถึง พี่นิตติปริญาโท คือ นางสาวปวีศา นาคศรี ที่ให้ความช่วยเหลือ และสอนใช้อุปกรณ์ต่าง ๆ ในห้องปฏิบัติการทำให้ปฏิบัติการทดลองผ่านไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่และบุคลากรทุกท่านของภาควิชาเคมีเทคนิคคณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์ต่าง ๆ รวมถึงห้องปฏิบัติการ

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่คอยให้ความช่วยเหลือคำแนะนำและเป็นกำลังใจในการทำโครงการวิจัยนี้ให้บรรลุผลสำเร็จ

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ครอบครัว ครูบาอาจารย์ ตลอดจนผู้มีพระคุณทุกท่านที่เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนในทุกๆ ด้านตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

เนื้อหา	หน้า
บทคัดย่อ	ก
Abstract	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
1.4 ขอบเขตงานวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 กระบวนการไพโรไลซิส	4
2.2 กระบวนการไฮโดรแครกกิ่ง (hydrocracking process)	18
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ SBA-15 (Ni/SBA-15)	18
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	19
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	26
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	26
3.2 การสังเคราะห์ SBA-15 และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15	28
3.3 ไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง	29
3.4 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของพลาสติก	29
3.5 การวิเคราะห์สมบัติของ SBA-15 และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15	30
3.6 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและค่าความร้อนของน้ำมันไพโรไลซิส ที่ได้จากพลาสติก	31
3.7 ผลได้ผลิตภัณฑ์ (yields)	31
บทที่ 4 ผลการวิจัย	32
4.1 การวิเคราะห์พฤติกรรมของการสลายตัวทางความร้อนของพลาสติกแต่ละชนิด	32

4.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุของพลาสติกแต่ละชนิด	33
4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	34
4.4 ผลของปัจจัยต่างๆ ต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสพลาสติก	37
4.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่ไม่อิ่มตัวของน้ำมันไพโรไลซิส	40
4.6 ค่าความร้อน (Heating value) ของน้ำมันไพโรไลซิส	45
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	47
เอกสารอ้างอิง	50

สารบัญรูปภาพ

รูป	หน้า
รูปที่ 2.1 พลาสติกประเภทพอลิเอทิลีน	6
รูปที่ 2.2 พลาสติกประเภทพอลิสไตรีน	6
รูปที่ 2.3 พลาสติกประเภทพอลิเอทิลีน	7
รูปที่ 2.4 พลาสติกประเภทพอลิเอทิลีนเทอร์พแทเลต	8
รูปที่ 2.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง	12
รูปที่ 2.6 alternant PAHs และ Nonalternant PAHs	14
รูปที่ 2.7 Pyrogenic PAHs และสารมลพิษ PAHs 16 ตัว ที่หน่วยงานคุ้มครองสิ่งแวดล้อมของ สหรัฐอเมริกา (US EPA) ได้ระบุไว้	15
รูปที่ 2.8 Petrogenic PAHs	15
รูปที่ 2.9 การเกิด PAHs ในน้ำมันไพโรไลซิสจากปฏิกิริยา diels-alder aromatization	16
รูปที่ 2.10 ตัวอย่างการเกิด PAHs ผ่านปฏิกิริยา dehydration และ condensation จากการ ไพโรไลซิส PET	17
รูปที่ 2.11 ตัวอย่างการเกิด PAHs ผ่านปฏิกิริยา benzene derivatives จากการไพโรไลซิส PS	17
รูปที่ 2.12 การเกิด PAHs จากการไพโรไลซิสพลาสติก PVC ที่ได้จากการไพโรไลซิสแบบช้าและแบบเร็ว	19
รูปที่ 2.13 ผลของอนุพันธ์เอมีนจากการไพโรไลซิสพลาสติก PET แบบใช้และไม่ใช้แพลเลเดียม	20
รูปที่ 2.14 องค์ประกอบของน้ำมันจากการไพโรไลซิสโดยใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	22
รูปที่ 2.15 องค์ประกอบของน้ำมันจากการไพโรไลซิสโดยใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	22
รูปที่ 2.16 ความจำเพาะการเกิดของน้ำมันไพโรไลซิสจากพอลิพรพิลีน	23
รูปที่ 2.17 ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไฮโดรแครกกิ่ง	24
รูปที่ 2.18 PAHs จากการไพโรไลซิสขยะชีวมวลและพลาสติกประเภทต่างๆ	25
รูปที่ 3.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิส	27
รูปที่ 3.2 ผังชุดเครื่องปฏิกรณ์เพื่อใช้ในการไพโรไลซิสพลาสติกในระบบกึ่งต่อเนื่อง	28
รูปที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพลาสติกจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-DTA	33
รูปที่ 4.2 ผลวิเคราะห์สมบัติของตัวรองรับ SBA-15 และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15	35
รูปที่ 4.3 H ₂ -TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15	36

รูปที่ 4.4 NH ₃ -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15	37
รูปที่ 4.5 ผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติกชนิดต่างๆ แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและไฮโดรเจน	38
รูปที่ 4.6 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส พลาสติกผสมภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน	39
รูปที่ 4.7 การระบุตำแหน่งสารเป้าหมาย ในตัวอย่างน้ำมันที่ได้จากพลาสติกผสมภายใต้บรรยากาศ ไนโตรเจนและไฮโดรเจน	41
รูปที่ 4.8 ปริมาณการเกิดแอลคีน แอโรมาติก และ PAHs ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ภายใต้ บรรยากาศไฮโดรเจน และภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	42

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 2.1 ตารางค่าความร้อน (heating value) ของเชื้อเพลิง	4
ตารางที่ 2.2 สัดส่วนพลาสติกและภาวะในการไพโรไลซิสพลาสติกโดยใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติและ ซีโอไลต์สังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	21
ตารางที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพลาสติกแต่ละชนิด	33
ตารางที่ 4.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุของพลาสติกแต่ละชนิด	34
ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุน และขนาดผลึกของ NiO ของตัวรองรับชนิด SBA-15 และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15	35
ตารางที่ 4.4 ชนิดและปริมาณของ PAHs ที่พบในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติกชนิดต่างๆ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน	43
ตารางที่ 4.5 ชนิดและปริมาณของ PAHs ที่พบในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติกชนิดต่างๆ ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน	44
ตารางที่ 4.6 ชนิดและปริมาณของ PAHs ที่พบในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการไพโรไลซิส พลาสติกผสมภายใต้บรรยากาศต่างๆและตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่ง 10% Ni บนตัวรองรับ ชนิด SBA-15	45
ตารางที่ 4.7 ค่าความร้อนของน้ำมันจากกระบวนการไพโรไลซิสพลาสติกผสมที่ภาวะต่าง ๆ	46

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจในการเสนอโครงการ

ในปัจจุบันกิจกรรมที่เกิดขึ้นในชีวิตประจำวันของเรานั้นมีพลาสติกเข้ามาเกี่ยวข้องมากขึ้น เนื่องจากการแพร่ระบาดของโรคโควิด-19 (COVID-19) ขยะพลาสติกจากบริการส่งอาหารในรูปแบบฟู้ดเดลิเวอรีเพิ่มขึ้นกว่าเท่าตัว ส่วนหนึ่งมาจากการประกาศใช้มาตรการต่างๆ ซึ่งรวมถึงมาตรการล็อกดาวน์ ส่งผลให้ต้องมีการขอความร่วมมือให้ประชาชนจำกัดการเดินทาง “อยู่บ้าน หยุดเชื้อ เพื่อชาติ” รวมถึงการทำงานอยู่บ้าน (Work from Home) มากขึ้นส่งผลให้ต้องใช้บริการส่งอาหารในรูปแบบเดลิเวอรีเพิ่มขึ้นจากผู้ให้บริการต่าง ๆ เช่น LINEMAN, GRAB FOOD, GET, FOOD PANDA เป็นต้น ในมุมมองของผู้บริโภค การส่งอาหารผ่านบริการฟู้ดเดลิเวอรีเปิดโอกาสให้สามารถเลือกบริการที่ดีที่สุดและยังมีโอกาสเข้าถึงร้านอาหารใหม่ๆ ในขณะที่เดียวกันธุรกิจร้านอาหารต่างๆ ก็มีช่องทางการขายมากขึ้น

ในช่วงปี 2562 ก่อนที่จะมีการแพร่ระบาดของโรคโควิด-19 เกิดขยะพลาสติกสูงถึง 140 ล้านชิ้น ซึ่งประมาณการจากข้อมูลที่ระบุว่า การส่งอาหารผ่านฟู้ดเดลิเวอรีแต่ละครั้งสร้างขยะ 7 ชิ้น ได้แก่ กล่องอาหาร ถังใส่น้ำจิ้ม ซ้อนพลาสติก ส้อมพลาสติก ถังใส่ซอสส้อม ถังน้ำซุ๊ป และถุงพลาสติกหิ้ว โดยขยะพลาสติกเหล่านี้เป็นแบบใช้ครั้งเดียวทิ้ง (single use plastic) ทำให้ในปี 2563 จากรายงานของกรุงเทพมหานคร พบปริมาณขยะพลาสติกทั้งหมด 3,440 ตัน/วัน ของปริมาณขยะทั้งหมด 9,370 ตันต่อวัน เพิ่มขึ้นจากปี 2562 ที่มี 2,120 ตันต่อวัน โดยเพิ่มขึ้น 1,320 ตัน/วัน หรือเพิ่มขึ้นประมาณ 62% ประกอบด้วย ขยะพลาสติกรีไซเคิลได้ 660 ตัน/วัน และขยะพลาสติกปนเปื้อนหรือไม่สามารถรีไซเคิลได้ 2,780 ตัน/วัน [1] ซึ่งจะเห็นได้ว่าในช่วงสถานการณ์การแพร่ระบาดของโรคโควิด-19 มีปริมาณขยะพลาสติกปนเปื้อนเพิ่มขึ้นจากช่วงสถานการณ์ปกติ ขยะเหล่านี้มักถูกนำไปฝังกลบในหลุมขยะตามที่ได้มีการกำหนดโดยเทศบาลหรือองค์การบริหารส่วนท้องถิ่น เนื่องจากต้นทุนในการทำ ความสะอาดขยะเหล่านี้เพื่อนำไปขายต่อเป็นขยะรีไซเคิลไม่คุ้มค่าพอ แต่ระยะเวลาในการย่อยสลายทางธรรมชาติของขยะพลาสติกนี้ยาวนานมาก ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมพื้นที่ฝังกลบและงบประมาณในการกำจัด การนำขยะที่รีไซเคิลไม่ได้เหล่านี้มาแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงเหลวด้วย กระบวนการไพโรไลซิสจึงเป็นหนึ่งในวิธีที่สามารถลดปริมาณ

ขยะได้ อย่างไรก็ตามน้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสขยะพลาสติกมีองค์ประกอบที่เป็นสารประเภทพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา diels-alder aromatization ในขั้นตอนการไพโรไลซิส [2] โดย PAHs เป็นกลุ่มของสารก่อมะเร็ง มีผลเสียต่อทั้งสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต และเป็นหนึ่งในปัจจัยการเกิดฝุ่นที่มีขนาดน้อยกว่า 2.5 ไมครอน (PM2.5) ซึ่งเป็นอันตรายต่อระบบหายใจทางเดินหายใจ ดังนั้นการนำน้ำมันไพโรไลซิสจากขยะพลาสติกไปใช้อย่างปลอดภัยจึงควรกำจัด PAHs ออกจากน้ำมันก่อน ซึ่งหลายๆ หน่วยงานและในบางประเทศมีการระบุปริมาณและข้อกำหนดเกี่ยวกับ PAHs ไว้ เช่น U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) ได้กำหนดว่า PAHs จำนวน 16 รายการต้องถูกตรวจสอบเป็นประจำเนื่องจากมีความเป็นมลพิษที่สำคัญ ส่วนทวีปยุโรปกำหนดปริมาณสูงสุดของ PAHs ในน้ำมันดีเซลไว้ที่ 11% ประเทศสวีเดนกำหนดปริมาณ PAHs สูงสุดไว้ที่ 0.02% โดยปริมาตรและประเทศฟินแลนด์ได้ออกเกณฑ์การจัดเก็บภาษีสำหรับน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณ PAHs สูงสุดไม่เกิน 20% โดยปริมาตร

งานวิจัยนี้เลือกใช้เม็ดพลาสติก 4 ชนิด ได้แก่ พอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP), พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE), พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS), และ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene Terephthalate, PET) โดยเลือกใช้พลาสติก 4 ชนิดนี้ เนื่องจากขยะพลาสติกจากบรรจุภัณฑ์พลาสติกสำหรับอาหารโดยทั่วไปโดยเฉพาะจากการส่งเดลิเวอรี่จะผลิตด้วยพลาสติก 4 ชนิดดังกล่าว ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเกิด PAHs ที่บรรยากาศต่าง ๆ ในการไพโรไลซิสและใช้นิกเกิลบนตัวรองรับเอสบีเอ-15 (Ni-SBA15) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัด PAHs ออกจากน้ำมันผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) ทั้งนี้เพื่อให้ น้ำมันไพโรไลซิสจากพลาสติกมีความปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อมและสามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทางเลือกควบคู่ไปกับการลดปริมาณขยะพลาสติกอย่างมีประสิทธิภาพ อีกทั้งยังเป็นการตอบสนองต่อนโยบายและยุทธศาสตร์ชาติ เช่น ยุทธศาสตร์การวิจัยและสร้างนวัตกรรมเพื่อตอบโจทย์ท้าทายของสังคม (นโยบายและยุทธศาสตร์อววน. พ.ศ. 2563-2570) ในการเพิ่มสัดส่วนการใช้พลังงานทางเลือกจากการลดการใช้ทรัพยากรและการเกิดของเสีย และสามารถรองรับมาตรการต่าง ๆ ทางด้านสิ่งแวดล้อมที่จะเกิดขึ้นในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษาอิทธิพลของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ได้แก่ เม็ดพลาสติก บรรยากาศไนโตรเจนและไฮโดรเจนที่ใช้ในการไพโรไลซิส และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกำจัด PAHs ในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสเม็ดพลาสติก
2. ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและความร้อนของน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสเม็ดพลาสติกก่อนและหลังการกำจัด PAHs

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตน้ำมันไพโรไลซิสจากพลาสติกที่มีปริมาณ PAHs น้อยลง

1.4 ขอบเขตงานวิจัย

1. จัดหาสารเคมีและวัสดุที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
2. จัดหาและจัดสร้างเครื่องปฏิกรณ์เพื่อใช้ในระบบแบตช์และระบบต่อเนื่องเครื่องไพโรไลซิส
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีต
4. เตรียมเม็ดพลาสติก 4 ประเภท ได้แก่ PE, PP, PS, และ PET วิเคราะห์ค่าการสลายตัวทางความร้อน วิเคราะห์หาปริมาณธาตุโดยหลักการเผาไหม้ (CHNS/O Analyzer) และความหนาแน่นรวม (bulk density)
5. ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้และการลดลงของ PAHs จากการไพโรไลซิสเม็ดพลาสติก โดยตัวแปรที่ใช้ศึกษาได้แก่
 - เม็ดพลาสติกจากข้อ 4. ใช้เม็ดพลาสติกบริสุทธิ์ ได้แก่ PE PP PS PET และพลาสติกผสม PS/PET/PE/PP ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 19.2/5.0/35.4/40.4 โดยมีน้ำหนักรวม 20 กรัม
 - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5%, 5%, 7.5%, 10% โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของพลาสติก
 - อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส
 - บรรยากาศที่ในการไพโรไลซิส ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน (N₂) และแก๊สไฮโดรเจน (H₂) ที่อัตราการไหล 20 ลิตร/นาที
6. วิเคราะห์ปริมาณอัลคีน แอโรมาติกส์ และ PAHs ในน้ำมันที่ได้จากข้อ 5. ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)
7. ศึกษาสมบัติของน้ำมันที่ได้จากข้อ 5. ในด้านค่าความร้อน ภายหลังจากการกำจัด PAHs
8. วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากข้อมูลกรมควบคุมมลพิษในปี 2561 นั้น ประเทศไทยมีขยะมูลฝอยรวม 27.8 ล้านตัน แบ่งเป็นขยะพลาสติกจำนวน 2 ล้านตัน และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้เพียง 5 แสนตัน หรือ 25% เท่านั้น [3] โครงสร้างของขยะพลาสติกจะมีสารไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นสารองค์ประกอบหลักประเภทเดียวกับน้ำมันเชื้อเพลิง ถ้าสามารถนำขยะพลาสติกที่ไม่สามารถนำไปรีไซเคิลที่มีอยู่มากมายเหล่านี้มาแปรรูปเปลี่ยนเป็นพลังงานเชื้อเพลิงได้ ก็จะมีแหล่งวัตถุดิบพลังงานขนาดใหญ่ที่สามารถผลิตพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนได้ [4] การนำขยะพลาสติกมาแปรรูปเป็นพลังงานถือเป็นทางเลือกที่ดีอย่างหนึ่ง เพราะจะเป็นการลดขยะพลาสติกที่มีอยู่เป็นจำนวนมากในปัจจุบัน ควบคู่กับการได้มาซึ่งพลังงานทดแทน การนำขยะพลาสติกที่เกิดขึ้นมาแปรรูปเป็นพลังงานทดแทนจะช่วยแก้ปัญหาการจัดการขยะพลาสติกได้หลายด้าน เช่น การจัดหาสถานที่สำหรับการฝังกลบขยะ ซึ่งนับวันจะหาได้ยากและราคาแพง เพราะขยะพลาสติกเป็นขยะที่มีปริมาณมาก แต่มีความหนาแน่นต่ำทำให้เปลืองเนื้อที่ในการฝังกลบ ทั้งยังช่วยลดปริมาณขยะพลาสติกที่กำจัดยาก ลดปัญหาสิ่งแวดล้อมเพราะขยะพลาสติกต้องใช้เวลานานในการย่อยสลายและยังเป็นวัตถุดิบที่สามารถผลิตเป็นพลังงานทดแทน เนื่องจากมีค่าความร้อนสูงเทียบเท่าน้ำมันดีเซลหรือน้ำมันเตาดังตารางที่ 2.1 ช่วยลดปัญหาวิกฤติพลังงานได้

ตารางที่ 2.1 ตารางค่าความร้อน (heating value) ของเชื้อเพลิง [5]

ประเภท	กิโลแคลอรี/ลิตร	เมกกะจูล/ลิตร
น้ำมันดีเซล	8,700	36.42
น้ำมันเตา	9,500	39.77

2.1 กระบวนการไพโรไลซิสขยะพลาสติก

รายละเอียดของกระบวนการไพโรไลซิสขยะพลาสติกที่จะกล่าวถึงประกอบด้วยประเด็นต่างๆ คือ ประเภทของขยะพลาสติก เทคโนโลยีการไพโรไลซิสขยะพลาสติก และประเด็นสิ่งแวดล้อม

2.1.1 ประเภทขยะพลาสติก

ขยะพลาสติกที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสต้องเป็นประเภทเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) ซึ่งเป็นพลาสติกชนิดที่ถูกความร้อนแล้วจะหลอมตัว กลายเป็นของเหลวได้ ได้แก่

2.1.1.1 พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) [6] แบ่งเป็นพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE) พอลิเอทิลีนความหนาแน่นปานกลาง (medium density polyethylene) และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene, LDPE) พอลิเอทิลีนเป็นหนึ่งในพอลิโอเลฟินส์ (polyolefins) ที่ได้จากแอลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนแบบไม่อิ่มตัว มีพันธะคู่อยู่ 1 คู่ ใน 1 โมเลกุล มอนอเมอร์เอทิลีน (ethylene monomer) มีจุดเดือด -104 องศาเซลเซียส ได้มาจากดีไฮเดรชันของเอทานอล (ethanol dehydration) หรือไฮโดรจีเนชันของแอเซทิลีน (acetylene hydrogenation) นอกจากนี้อาจใช้ปฏิกิริยาการแตก (cracking) ของโมเลกุลอีเทนหรือโพรเพนแล้วทำให้บริสุทธิ์ พอลิเอทิลีนจัดเป็นพอลิเมอร์แบบเทอร์โมพลาสติก ความยืดหยุ่นของพันธะ C-C ทำให้อุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, Tg) มีค่าต่ำ ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของส่วนที่เป็นอสัณฐานและผลึก Tg ของพอลิเอทิลีนมีค่าตั้งแต่ -130 องศาเซลเซียส ไปจนถึง 60 องศาเซลเซียส ซึ่งมีทั้งต่ำกว่าและสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ดังนั้นพอลิเอทิลีนจึงมีลักษณะที่ยืดหยุ่นและแข็งที่ภาวะปกติแล้วแต่ชนิดของมัน ส่วนอุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature, Tm) ของพอลิเอทิลีนมีค่าประมาณ 130 องศาเซลเซียสขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิต ส่วนค่าความทนต่อแรงดึงมีค่าตั้งแต่ 1,500-6,100 ปอนด์/ตารางนิ้ว และมีระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break) ในกรณี LDPE เท่ากับ 100-700%, MDPE เท่ากับ 50-650% และ HDPE เท่ากับ 10-650% พอลิเอทิลีนไม่ละลายในตัวทำละลายใดทั้งสิ้นที่อุณหภูมิห้อง แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 70 องศาเซลเซียส พอลิเอทิลีนจะเริ่มพองและละลายได้ในตัวทำละลายโทลูอีน คาร์บอนเตตระคลอไรด์ ไซลีน และไตรคลอโรเอทิลีน เป็นต้น LDPE มีความใสมาก แต่จะขุ่นขึ้นเมื่อมีความหนาแน่นสูงขึ้น พอลิเอทิลีนทนต่อการกัดและต่างได้ดีจึงมักใช้ทำภาชนะบรรจุกรด ต่าง พวกออกซิไดซ์ เช่น กรดไนตริกเข้มข้น หรือโพแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต พอลิเอทิลีนประเภท LDPE ยอมให้ก๊าซซึมผ่านได้ เนื่องจากมีส่วนของอสัณฐานซึ่งมีปริมาตรอิสระยอมให้มีการเคลื่อนที่ของโมเลกุลได้ จึงมีช่องว่างพอที่จะให้โมเลกุลของก๊าซซึมผ่าน ส่วนสมบัติทางไฟฟ้า พบว่าพอลิเอทิลีนไม่มีขั้ว ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจึงไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ เหมาะกับงานที่ใช้เป็นฉนวน เช่น ทำสายไฟหุ้มทองแดง เมื่อพิจารณา MDPE และ HDPE พบว่าพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดนี้เหมาะกับงานขึ้นรูปโดยงานเป่า ใช้ทำขวดและภาชนะบรรจุ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ที่ต้องใช้ความต้านทานเชิงกลสูง มีความทนต่อแรงเค้นสูง สำหรับการนำพอลิเอทิลีนไปใช้ในงานเป่าจะมีเพียง 20 % ของปริมาณพอลิเอทิลีนทั้งหมด



รูปที่ 2.1 พลาสติกประเภทพอลิเอทิลีน

2.1.1.2 พอลิสไตรีน (polystyrene, PS) [7] เป็นพลาสติกที่ผลิตขึ้นมาจากมอนอเมอร์สไตรีน ซึ่งเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากปิโตรเลียม ถูกผลิตออกขายครั้งแรกในช่วงปี 1930 - 1939 ช่วงแรกสไตรีนที่ผลิตขึ้นมาถูกนำไปใช้ในสงครามโลก ครั้งที่ 2 เป็นหลัก หลังจากสงครามจบลงจึงเปลี่ยนมาผลิตเป็นพลาสติก พอลิสไตรีนออกขายแทน ในการผลิตพอลิสไตรีนยังมีวัตถุดิบอื่นที่เข้าร่วมด้วย ได้แก่ เบนซีน เอทิลีน และบิวทาไดอีน พอลิสไตรีนเป็นเทอร์โมพลาสติก โดยที่อุณหภูมิห้องจะอยู่ในสถานะของแข็ง แต่จะหลอมละลายเมื่อได้รับความร้อนและแข็งตัวเมื่ออุณหภูมิเย็นลง พอลิสไตรีนแข็งที่บริสุทธิ์จะมีความใส สามารถเจือสีต่างๆ ได้ และมีความยืดหยุ่นจำกัด พอลิสไตรีนที่ใช้กันอยู่ทั่วไปส่วนใหญ่เป็นชนิดที่เรียกว่า expanded polystyrene (EPS) เป็นชนิดที่ได้จากการผสมพอลิสไตรีน 90-95% กับสารที่ทำให้เกิดการขยายตัว เช่น เพนเทน หรือคาร์บอนไดออกไซด์ ในอดีตนิยมใช้สารซีเอฟซี (CFC) ซึ่งเป็นสารทำลายชั้นโอโซน ประมาณ 5-10% ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ออกมาอยู่ในรูปของโฟม ภายหลังจากการขึ้นรูปโดยใช้ความร้อนดังแสดงในรูปที่ 2.2 พอลิสไตรีนอีกชนิดหนึ่ง คือ extruded polystyrene (XPS) มีชื่อทางการค้าที่แพร่หลาย คือ Styrofoam เป็นชนิดที่มีการเติมอากาศไว้ในช่องว่างตามเนื้อโฟม ทำให้มีค่าการนำความร้อนต่ำ ใช้ในงานก่อสร้าง และใช้เป็นฉนวนกันความร้อนในอาคาร และยังมีชนิดที่เป็นแผ่นเรียกว่า polystyrene paper foam (PSP) ใช้เป็นภาชนะบรรจุอาหาร เช่น กล่องหรือถาดใส่อาหาร



รูปที่ 2.2 พลาสติกประเภทพอลิสไตรีน

2.1.1.3 พอลิโพรพีลีน (polypropylene, PP) [8] เป็นเทอร์โมพลาสติกในกลุ่มพอลิโอเลฟินส์ พอลิโพรพีลีนมีสมบัติคล้ายพอลิเอทิลีน เป็นสารไม่มีขี้ผึ้ง ทนต่อไขมันและตัวทำละลายอินทรีย์เกือบทั้งหมด มีจุดหลอมเหลวประมาณ 130–171 องศาเซลเซียส และจุดวาบไฟที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส พอลิโพรพีลีนเตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ของโพรพีน การผลิตพอลิโพรพีลีนในเชิงอุตสาหกรรมแบ่งได้เป็น 3 แบบคือ แบบก๊าซที่ใช้การผ่านก๊าซโพรพีนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจนได้พอลิเมอร์เป็นชิ้นๆ ขนาดใหญ่ (bulk) ใช้โพรพีนในรูปของเหลวทำปฏิกิริยากับฮีทิงในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน และแบบสเลอรี (slurry) ที่ใช้ฮีทิงทำปฏิกิริยากับแก๊สโพรพีน การจัดเรียงของหมู่เมทิลในโครงสร้างมีผลอย่างมากต่อสมบัติของพอลิโพรพีลีน โครงสร้างผลึกของพอลิโพรพีลีนสามารถแบ่งได้เป็น 3 แบบคือ isotactic polypropylene (iPP) ซึ่งแยกย่อยเป็นแอลฟา บีตา และแกมมา มีจุดหลอมเหลวราว 170–220 องศาเซลเซียส syndiotactic polypropylene (sPP) ที่มีจุดหลอมเหลว 161–186 องศาเซลเซียส เตรียมได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนเท่านั้น และ atactic polypropylene (aPP) ที่ไม่มีผลึกในโครงสร้าง ทำให้มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า 2 แบบแรก และมีรูปแบบคล้ายยางที่อุณหภูมิห้อง โดยทั่วไปพอลิโพรพีลีนมีความยืดหยุ่นทนทานและมีความต้านทานต่อความล้าสูง มีความหนาแน่นระหว่าง 0.895–0.92 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ทำให้พอลิโพรพีลีนเป็นพลาสติกโภคภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นต่ำที่สุด พอลิโพรพีลีนมีค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) ประมาณ 1,300–1,800 นิวตัน/ตารางมิลลิเมตร และมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุดประมาณ 19.7–80 เมกะปาสกาล นอกจากนี้ผ้าที่ทำจากพอลิโพรพีลีนไม่ไวไฟ แต่เมื่อติดไฟแล้วจะหลอมติดผิวหนังผู้สวมใส่ได้ พอลิโพรพีลีนเป็นพลาสติกที่สามารถนำมารีไซเคิลเพื่อใช้ใหม่ได้ พอลิเอทิลีนมีน้ำหนักเบา มีความยืดหยุ่นสูง และไม่ดูดซึมน้ำ พอลิโพรพีลีนจึงถูกนำไปใช้ในการทำผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น ของเล่น เสื้อผ้า บรรจุภัณฑ์ อุปกรณ์ทางการแพทย์ และชิ้นส่วนรถยนต์ดังแสดงในรูปที่ 2.3 บางครั้งใช้แทนพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) เป็นฉนวนในสายไฟฟ้าในพื้นที่ปิด เนื่องจากพอลิโพรพีลีนก่อกวนและแก๊สพิษน้อยกว่าเมื่ออยู่ในอุณหภูมิสูง



รูปที่ 2.3 พลาสติกประเภทพอลิโพรพีลีน

2.1.1.4 พอลิเอทิลีนพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) [9] เป็นเทอร์โมพลาสติกพอลิเอสเตอร์ชนิดอิมิตัวและจัดเป็นพลาสติกทางวิศวกรรม (engineering thermoplastic) ที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายเนื่องจากมีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความใส เสถียรภาพทางความร้อนสูงและทนทานสารเคมีเป็นต้น การนำไปใช้งานส่วนใหญ่ใช้ในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์พลาสติกและอุตสาหกรรมสิ่งทอตั้งแสดงในรูปที่ 2.4 สามารถสังเคราะห์พลาสติก PET จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) ระหว่างกรดเทเรฟทาลิก (terephthalic acid) กับเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) หรือสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (ester interchange) ระหว่างสารตั้งต้น 2 ชนิด คือ ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (dimethyl terephthalate) และเอทิลีนไกลคอล



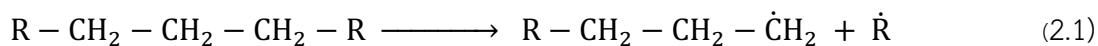
รูปที่ 2.4 พลาสติกประเภทพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

2.1.2 เทคโนโลยีการไพโรไลซิสขยะพลาสติก

การไพโรไลซิส คือ การสลายตัวด้วยความร้อน [10] เป็นกระบวนการเปลี่ยนโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ให้มีขนาดของโมเลกุลเล็กลงโดยการให้ความร้อนอุณหภูมิสูง หากควบคุมให้การสลายตัวเป็นไปได้อย่างพอดี มีการเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสม ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เนื่องจากการให้ความร้อนเกินพอดีจะทำให้การสลายตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กเกินไปอยู่ในรูปของแก๊ส C_1-C_4 ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการและไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายโมเลกุลด้วยความร้อนจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะส่วนที่มีแซนโอเลฟิน (olefin) และ ไดโอเลฟิน (diolefin) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากันเองต่อไป

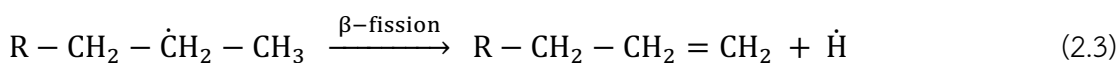
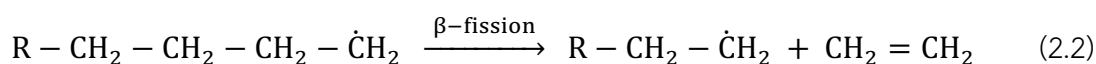
กระบวนการสลายโมเลกุลด้วยความร้อนเป็นปฏิกิริยาอนุมูลอิสระ (free radical) แบบห่วงโซ่ ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน [10]

- ขั้นเริ่มต้น (initial step) เป็นขั้นตอนในการเกิดอนุมูลอิสระ (free radical) เกิดจากความร้อนไปทำให้สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนขาดออกจากกัน เกิดเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยาในขั้นต่อไป

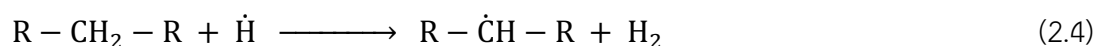


- ขั้นตอนเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ (propagation step) เกิดจากอนุมูลอิสระในขั้นเริ่มต้นทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง การสลายตัวจะเริ่มจากอนุมูลอิสระเข้าไปยังพันธะคาร์บอนที่ตำแหน่ง β เกิดอนุมูลอิสระใหม่ขึ้น (β -fission) ซึ่งทำให้ภายในสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเกิดความไม่เสถียรส่งผลให้เกิดขั้นตอนการถ่ายทอดไฮโดรเจน (chain transfer) เพื่อให้โมเลกุลเกิดความเสถียร จึงเกิดเป็นสารต่างๆ ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงจากพอลิเมอร์เดิม พร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้นต่อ เพื่อเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปเรื่อยๆ

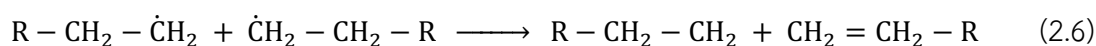
β -fission



Chain transfer



- ขั้นตอนหยุดปฏิกิริยา (termination step) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่องโดยจะทำปฏิกิริยากันเอง เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใหญ่ขึ้น โดยอาจเกิดเป็นโมเลกุลใหม่โมเลกุลเดียวหรือ เกิดเป็นโมเลกุลย่อย 2 โมเลกุล



กระบวนการไพโรไลซิส แบ่งออกเป็นสองประเภท คือ ไพโรไลซิสแบบช้า (slow pyrolysis) และไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis) [11]

- กระบวนการไพโรไลซิสแบบช้า เป็นกระบวนการที่มีการทำปฏิกิริยาในอุณหภูมิระหว่าง 400-600 องศาเซลเซียส มีอัตราการให้ความร้อนต่ำ (น้อยกว่า 10 องศาเซลเซียส/นาทีก) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของวัตถุดิบที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีขนาดใหญ่กว่า 2 มิลลิเมตร ผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสแบบช้ามีส่วนเป็นของเหลว 30-50% และถ่าน 25-35% ไพโรไลซิส

แบบช้ายังสามารถแบ่งออกเป็น 2 กระบวนการย่อย คือ คาร์บอนไนเซชันไพโรไลซิส (carbonization pyrolysis) และไพโรไลซิสแบบดั้งเดิม (conventional pyrolysis) คาร์บอนไนเซชันไพโรไลซิสเป็นกระบวนการที่ให้ความร้อนในระยะเวลาสั้น โดยใช้เวลาประมาณหนึ่งวัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นถ่านสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงในการทำอาหาร ส่วนผลิตภัณฑ์ในสถานะก๊าซจะถูกปลดปล่อยออกสู่บรรยากาศ กระบวนการไพโรไลซิสแบบดั้งเดิมเป็นกระบวนการที่ใช้เวลาให้ความร้อนน้อยกว่า คือ 15-30 นาที ได้ผลิตภัณฑ์ครบทั้งสามสถานะ คือ ถ่าน น้ำมัน และก๊าซไม่กลั่นตัว เนื่องจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าได้ผลิตภัณฑ์ในส่วนของน้ำมันในปริมาณน้อย ดังนั้นน้ำมันส่วนใหญ่จึงถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้ อย่างไรก็ตาม สามารถแยกสารเคมีที่มีชีวบางชนิด ออกจากสน้ำมันไพโรไลซิสได้ โดยใช้สารเคมี เช่น แอซีโตน คีโตน เมทานอล กรดฟอร์มิก และกรดแอสติค เป็นต้น

- กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว เป็นกระบวนการที่ได้น้ำมันเป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 - 650 องศาเซลเซียส มีอัตราการให้ความร้อนสูง (มากกว่า 1,000 องศาเซลเซียส/วินาที) เส้นผ่านศูนย์กลางของวัตถุดิบมีขนาดต่ำกว่า 2 มิลลิเมตร มีระยะเวลาของไอที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์สั้นมาก (น้อยกว่า 2 วินาที) และสิ่งที่สำคัญที่สุดของกระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว คือ การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ให้มีอัตราการถ่ายโอนความร้อนสูง และ ออกแบบให้ไอกลั่นตัวเป็นของเหลวโดยเร็วที่สุดเพื่อให้ได้ปริมาณน้ำมันที่สูง นอกจากนี้ยังต้องออกแบบให้มีการกำจัดถ่านและเถ้าออกจากผลิตภัณฑ์ให้มากที่สุด เพื่อได้ผลิตภัณฑ์ที่สะอาด ไม่มีเถ้าเจือปนซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการนำไปใช้ประโยชน์

2.1.3 เครื่องปฏิกรณ์สำหรับไพโรไลซิส

ในกระบวนการไพโรไลซิสการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบไพโรไลซิสเป็นสิ่งสำคัญอย่างหนึ่งเนื่องจากเป็นการกำหนดผลได้ผลิตภัณฑ์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยทั่วไปการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เป็นไปเพื่อปรับปรุงปัจจัยสำคัญเพื่อให้ได้ผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ดีขึ้น [12] เช่น อัตราการให้ความร้อนและระยะเวลาที่ใช้ในการไพโรไลซิส พื้นฐานในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิส คือ

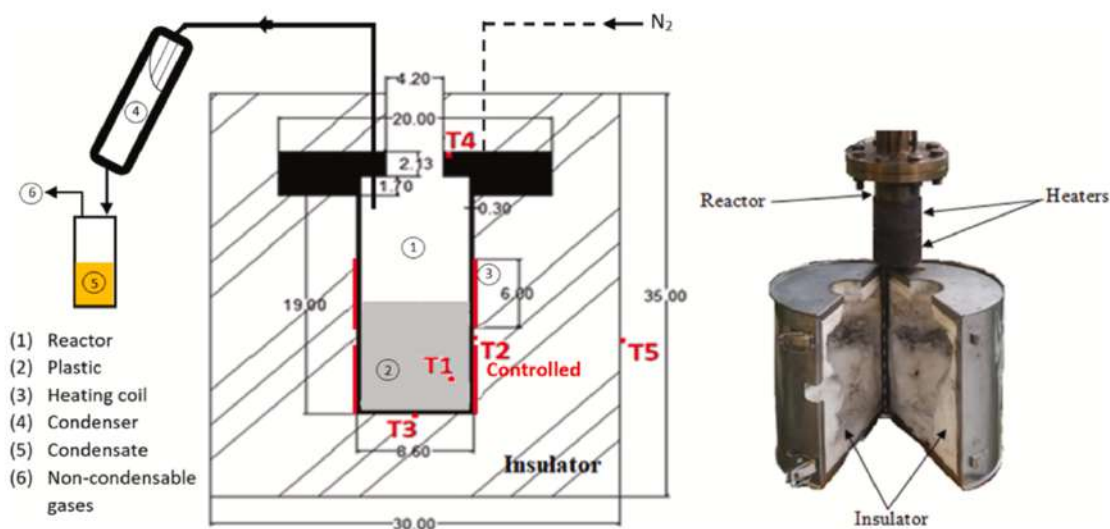
- การสร้างอัตราแลกเปลี่ยนความร้อนสูง
- สามารถควบคุมและปรับอุณหภูมิได้

- มีการระบายความร้อนได้อย่างรวดเร็ว

โดยทั่วไปเครื่องปฏิกรณ์มีหลายประเภทสำหรับการไพโรไลซิสพลาสติก โดยเครื่องปฏิกรณ์แต่ละเครื่องจะมีความแตกต่างกัน

- เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบตนิ่ง (fixed-bed หรือ packed-bed) [13] เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้เป็นปฏิกรณ์อย่างง่ายที่สุดจึงนิยมใช้กันมากในระดับการทดลองในห้องปฏิบัติการทดสอบการผลิตเบื้องต้นไม่ต้องใช้พลาสติกปริมาณมาก ข้อเสียของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ คือ ต้องมีการเปิดฝาของเครื่องปฏิกรณ์ทุกครั้งหลังจากที่ปฏิบัติการเสร็จไปแล้วครั้งหนึ่งเพื่อนำเอาผลผลิตที่เป็นของแข็งออกจากเครื่องปฏิกรณ์และป้อนวัตถุดิบชุดใหม่ลงไป (batch systems)
- เครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดไคซ์เบต (fluidized bed reactor) [13] เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการเคลื่อนที่ของความร้อนและมวลสูง (heat and mass transfer) ทำให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ไม่คงที่สามารถใช้งานแบบระบบต่อเนื่อง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำไพโรไลซิสได้ แต่มีการออกแบบที่ซับซ้อน และในการทำไพโรไลซิส พลาสติกที่ละลายจะติดกับเม็ดปัดในเครื่องปฏิกรณ์ได้
- เครื่องปฏิกรณ์แบบเตาเผา (kiln reactor) [13] โดยทั่วไปประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อและสกรูเป็นสายพานลำเลียงเม็ดพลาสติกเวลาที่ใช้อาจแตกต่างกันไปตามความเร็วของสกรูและความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ พลาสติกทรงกลมลดการเกิดโค้กจากการไพโรไลซิสได้ แต่ต้องใช้พลาสติกจำนวนมากจึงจะสามารถไพโรไลซิสได้
- เครื่องปฏิกรณ์ไมโครเวฟ (microwave thermolysis) [13] เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่กระจายความร้อนได้ดี ในการไพโรไลซิส พลาสติกจะต้องผสมกับตัวดูดซับความร้อน เช่น แกรไฟติกคาร์บอน (graphitic carbon) หรือออกไซด์อนินทรีย์ (inorganic oxides) เนื่องจากอุณหภูมิสามารถขึ้นสูงถึง 1000 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงใช้เวลาในการไพโรไลซิสสั้น แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะผสมกับพลาสติกได้ไม่ดี
- เครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง (semi batch reactor) [14] แสดงในรูปที่ 2.5 เป็นกระบอกสแตนเลสกลวงสูง 200 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 80 มิลลิเมตร และความหนา 4 มิลลิเมตร เครื่องปฏิกรณ์รับความร้อนจากขดลวดไฟฟ้า 1500 วัตต์ ควบคุมไปด้วยตัวควบคุมอุณหภูมิแบบโปรแกรมที่ควบคุมอุณหภูมิสุดท้าย มีฉนวนกันความร้อนเซรามิกครอบคลุม

เครื่องปฏิกรณ์ เครื่องปฏิกรณ์ติดตั้งเทอร์โมคัปเปิลห้าตัว เพื่อวัดอุณหภูมิในตำแหน่งต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (a) อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ถูกควบคุมผ่านอุณหภูมิผนัง T2 และเทอร์โมคัปเปิล T1 ถูกเสียบเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อวัดอุณหภูมิของวัตถุดิบ ก่อนที่จะให้ความร้อนเครื่องปฏิกรณ์จะไล่แก๊สออกซิเจน (O_2) ด้วยก๊าซไนโตรเจน (N_2) เป็นเวลา 15 นาทีเพื่อให้มั่นใจว่าปราศจากแก๊สออกซิเจนภายในระบบก่อนเริ่มต้นการไพโรไลซิส



รูปที่ 2.5 (a) ผังเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง และ (b) รูปเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง

2.1.4 ประเด็นสิ่งแวดล้อม [15]

2.1.4.1 ของแข็ง ของเสียประเภทของแข็งที่เกิดขึ้นมักเป็นพวกสารประกอบอินทรีย์ เช่น เถ้า โดยในกระบวนการไพโรไลซิสพลาสติกมักเกิดเถ้าจำนวนน้อยและไม่สามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานได้อีก ซึ่งอาจนำเถ้าดังกล่าวกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ได้ ส่วนขาร์ตที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิส สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง จึงมักไม่ค่อยถูกพิจารณาให้เป็นของเสีย นอกจากนี้ ของเสียประเภทของแข็งอาจมาจากขั้นตอนของการบำบัดมลพิษทางอากาศ เช่น เมมเบรนที่เสื่อมสภาพ ซึ่งอาจกำจัดโดยวิธีฝังกลบหรือเผาทิ้ง ฝุ่นอาจใช้วิธีฝังกลบ

2.1.4.2 ของเหลว ของเหลวที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสพลาสติก เช่น น้ำมัน ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ แต่ต้องนำไปผ่านกระบวนการกำจัดสารปนเปื้อนและปรับปรุงคุณภาพ เพื่อช่วยลดมลภาวะที่เกิดจากการนำน้ำมันดังกล่าว เช่น พอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) ก่อนนำไปใช้เป็นพลังงานทางเลือกและช่วยให้น้ำมันมีคุณภาพดีขึ้น นอกจากนี้ของเสีย ประเภท ของเหลวจึงมาจาก

จากขั้นตอนของการบำบัดมลพิษทางอากาศ ซึ่งให้ใช้วิธีบำบัดที่เหมาะสม ส่วนน้ำเสียที่มาจากขั้นตอนการควบแน่นที่มีการใช้น้ำเป็น Cooling water ก็สามารถหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ได้

2.1.4.3 ก๊าซ ก๊าซที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไพโรไลซิสพลาสติกโดยหลัก ๆ มักประกอบด้วยออกไซด์ของไนโตรเจน ก๊าซไฮโดรคาร์บอน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ ผุ่น ไตออกซินและฟูราน ซึ่งการกำจัดออกไซด์ของไนโตรเจนอาจใช้ Selective Non-Catalytic Reduction (SNCR) หรือ Selective Catalytic Reduction (SCR) การกำจัดออกไซด์ของซัลเฟอร์ ก๊าซไฮโดรคาร์บอนคาร์บอนไดออกไซด์คาร์บอนมอนอกไซด์ อาจใช้ Wet scrubber, Adsorption การกำจัดฝุ่นอาจใช้ห้องดักฝุ่น ใช้อุปกรณ์ หรือ Scrubber ส่วนการกำจัดไตออกซินและฟูรานอาจใช้ Activated carbon ในการดูดซับ โดยอาจใช้วิธีพ่นผ่านเข้าไปในกระแสก๊าซ

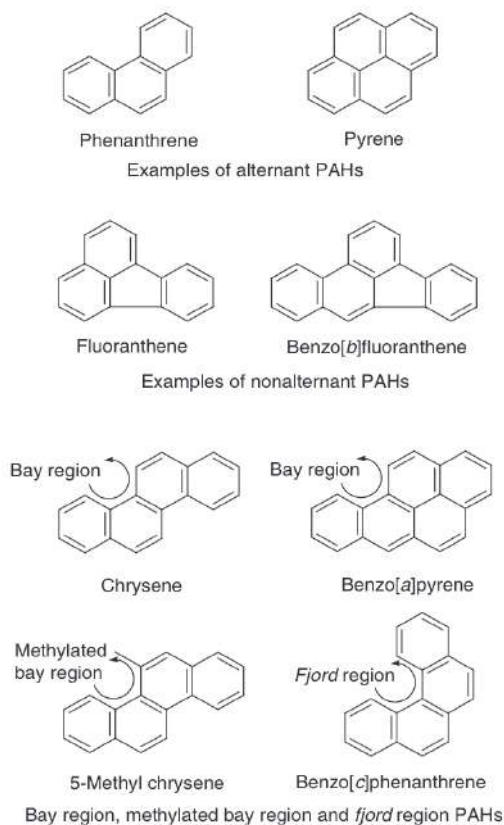
2.1.4.4 กลิ่น โดยปกติถ้ากระบวนการผลิตถูกออกแบบมาอย่างดี ไม่มีการรั่วไหล จะไม่ก่อให้เกิดกลิ่น แต่ด้วยผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากกระบวนการ ได้แก่ ก๊าซและน้ำมัน ก็มักมีกลิ่นเฉพาะตัวอยู่แล้ว กลิ่นจากก๊าซที่เกิดจากการเผาไหม้ โดยปกติการบำบัดก๊าซเสียที่เกิดไม่ว่าจะด้วยวิธีการดูดซับหรือวิธีการเผาทิ้ง ก็สามารถกำจัดกลิ่นของก๊าซไปในตัว แต่บางครั้งกลิ่นที่เกิดขึ้นอาจต้องได้รับการบำบัดด้วยวิธีที่เฉพาะเจาะจง เช่น การออกซิเดชันด้วยโอโซน เนื่องจากโอโซนเป็นสารออกซิไดซ์อย่างแรงจึงทำให้กลิ่นเจือจางลงหรือหมดไปได้ในบางครั้งอาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในการออกซิเดชันได้หรือกำจัดกลิ่นโดยวิธีทางชีวภาพ เช่น การใช้ตัวกรองชีวภาพ เป็นต้น

2.1.5 พอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) [16]

พอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนเป็นกลุ่มสารประกอบอินทรีย์หลากหลายชนิดที่มีวงแหวนหลอมรวมตั้งแต่สองวงแหวนขึ้นไป ตั้งแต่แนฟทาลีนสองวงแหวนอนุพันธ์ของแนฟทาลีนไปจนถึงโครงสร้างวงแหวนที่ซับซ้อนซึ่งอาจมีมากถึง 10 วงแหวน PAHs ที่มีวงแหวนแอโรมาติกน้อยกว่าหรือเท่ากับหกวงเรียกว่า PAHs ขนาดเล็ก ในขณะที่ถ้ามีวงแหวนแอโรมาติกมากกว่าหกวงเรียกว่า PAHs ขนาดใหญ่ PAHs สามารถแบ่งตามโครงสร้างออกเป็น

1. Alternant PAHs คือ สารที่ประกอบขึ้นจากวงแหวนเบนซีนทั้งหมดแสดงในรูปที่ 2.6
2. Nonalternant PAHs คือ สารที่ประกอบด้วยเบนซีนหกและวงแหวนคาร์บอน

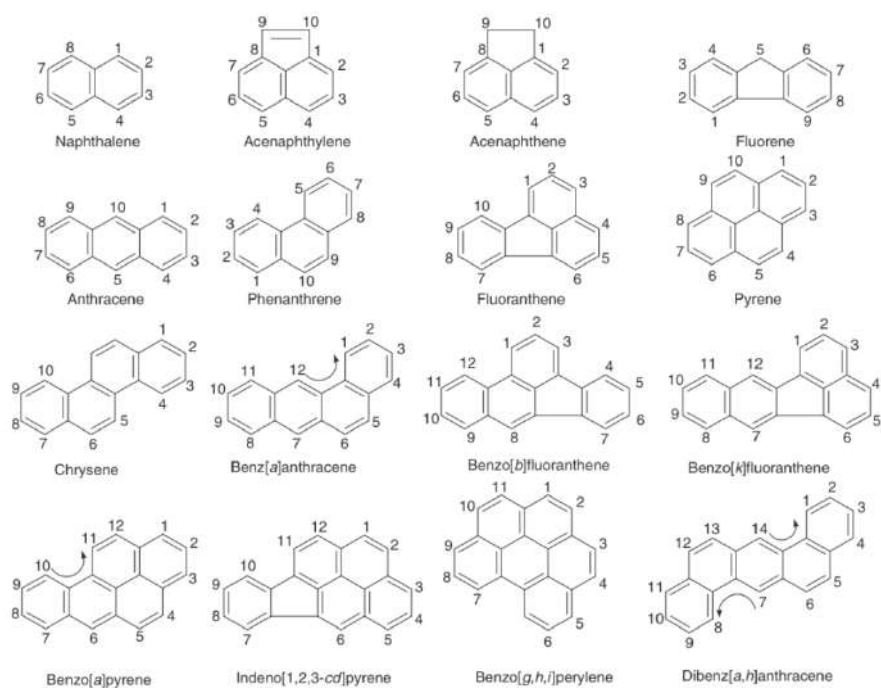
ลักษณะโครงสร้างทั่วไปของสารประกอบ PAHs แสดงไว้ในรูปที่ 2.6 ความแตกต่างในโครงสร้างของวงแหวนอาจทำให้สมบัติแตกต่างกัน



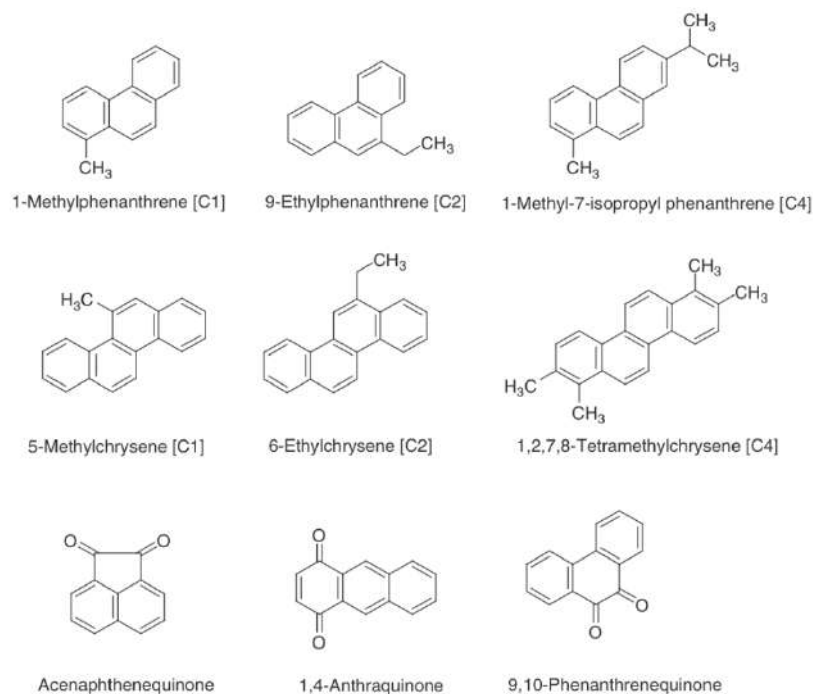
รูปที่ 2.6 Alternant PAHs และ Nonalternant PAHs [17]

PAHs เกิดจากการควบแน่นของสารประกอบอินทรีย์ขนาดเล็กโดยการไพโรไลซิสหรือการสังเคราะห์ไพโรซิส สารประกอบอินทรีย์ที่มีขนาดเล็กกว่าจะถูกไพโรไลซ์ที่อุณหภูมิสูงและอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะรวมตัวกันเป็นโมเลกุล PAHs ขนาดใหญ่ (pyrosynthesis) อุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อทั้งโครงสร้างและความหลากหลายของ PAHs ที่เกิดขึ้น โดย PAHs ขนาดใหญ่เกิดขึ้นในระดับที่ต่ำกว่า PAHs ขนาดเล็กเนื่องจากข้อจำกัดทางจลศาสตร์ในการเกิดวงแหวน ดังนั้นจำนวนไอโซเมอร์เป็นไปได้สำหรับ PAHs ที่มีขนาดใหญ่และการเกิดโครงสร้างเฉพาะจึงต่ำกว่า PAHs ที่มีขนาดเล็ก

PAHs เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากพบได้ตามธรรมชาติในสิ่งแวดล้อมแล้วยังสามารถเกิดขึ้นจากมนุษย์ได้อีกด้วย PAHs เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของวัสดุที่มีคาร์บอน เช่น ไม้ ถ่านหิน น้ำมันก๊าด หรือชีวมวล นอกจากนี้ยังเกิดจากไอเสียรถยนต์ และ น้ำมันดีเซล อาหารรมควัน หรือ บุหรี่และผลิตภัณฑ์ยาสูบสามารถแบ่ง PAHs ตามต้นกำเนิดออกเป็น Pyrogenic PAHs (รูปที่ 2.7) เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลและ Petrogenic PAHs (รูปที่ 2.8) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของน้ำมันดิบ

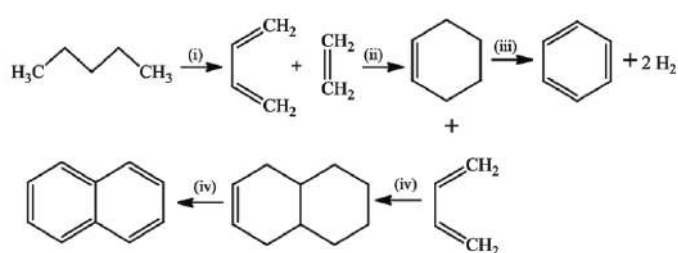


รูปที่ 2.7 Pyrogenic PAHs และ สารมลพิษ PAHs 16 ตัว ที่หน่วยงานคุ้มครองสิ่งแวดล้อมของสหรัฐอเมริกา (US EPA) ได้ระบุไว้ [17]



รูปที่ 2.8 Petrogenic PAHs [17]

PAHs ในน้ำมันไพโรไลซิสเกิดจากปฏิกิริยา diels- alder aromatization ในขั้นตอนการไพโรไลซิส ทำให้แอลเคน (alkane) ซึ่งเป็นพันธะเดี่ยว (single bond) เปลี่ยนเป็นแอลคีน (alkene) ซึ่งเป็นพันธะคู่ (double bond) และแอโรมาติก (aromatic) [2] ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งสารประกอบ PAHs มีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม ในปี 1970 หน่วยงานคุ้มครองสิ่งแวดล้อมของสหรัฐอเมริกา (US EPA) ได้ระบุรายการสารมลพิษคือ 16 PAHs ตัว ได้แก่ naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, anthracene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, chrysene, benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene(B[a]P), indeno[1,2,3-cd]pyrene, benzo[g,h,i]perylene, dibenz[a,h]anthracene ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งในมนุษย์ที่รู้จักกันทั่วไป

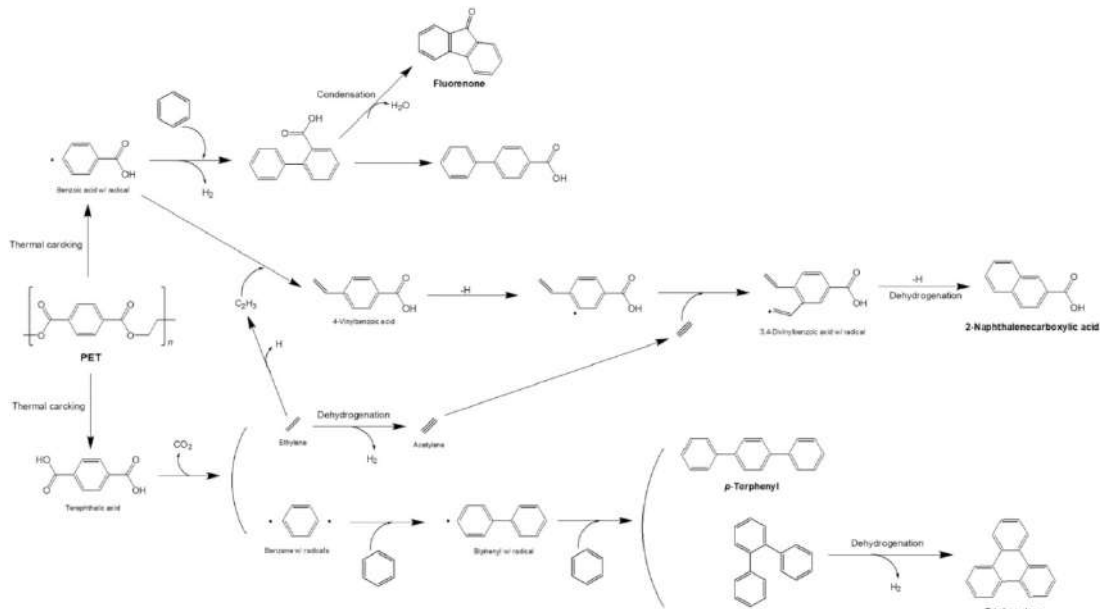


รูปที่ 2.9 การเกิด PAHs ในน้ำมันไพโรไลซิสจากปฏิกิริยา diels- alder aromatization [18]

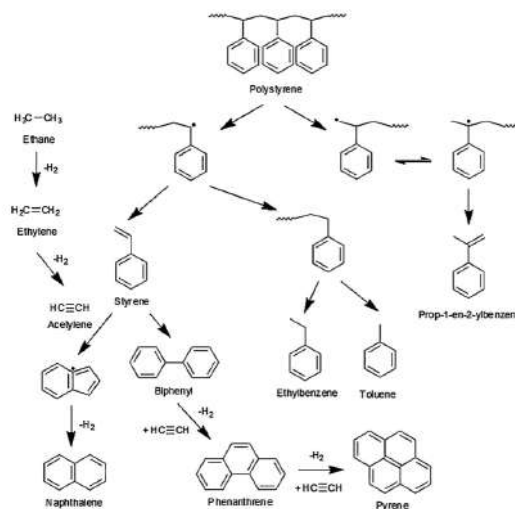
2.1.6 กรรมวิธีในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน

เนื่องจากน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสของพลาสติกประกอบไปด้วยสารปนเปื้อน เช่น สารประกอบสารประกอบพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) จากปฏิกิริยา dehydrogenation และ condensation ในขั้นตอนการไพโรไลซิสพลาสติก PET [19] ดังแสดงในรูปที่ 2.10 การเกิดปฏิกิริยา benzene derivatives จากการไพโรไลซิส PS PP และ PE เนื่องจากองค์ประกอบมีความคล้ายคลึงกัน [20] แสดงในรูปที่ 2.11 ซึ่งสารประกอบ PAHs มีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม จากรายงานขององค์การอนามัยโลก (World Health Organization, WHO) [21] พบว่าสารประกอบ PAHs มีความเป็นพิษ ซึ่งสารประกอบนี้สามารถเข้าสู่ร่างกายได้หลายวิธีการ สารประกอบ PAHs ในกลุ่มของแนฟทาลีน (naphthalene) อนุพันธ์ของแนฟทาลีน เช่น เมทิลแนฟทาลีน (methylnaphthalene) ไดเมทิลแนฟทาลีน (dimethylnaphthalene) แอซีแนฟทีน (acenaphthene) แอนทราซีน (anthracene) และไพรีน (pyrene) เป็นต้น สามารถปนเปื้อนได้ง่ายทางอากาศ เมื่อมนุษย์ได้รับสารประกอบ PAHs เข้าไปจะเกิดการสะสมเรื้อรังก่อเป็นมะเร็ง หลอดเลือดตีตัน และทำให้พัฒนาการทางสมองในเด็กช้าลง อีกทั้งสารประกอบ PAHs ที่ปนเปื้อนใน

ธรรมชาติยังส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมในหลายด้าน เช่น ในด้านการเกษตร สารประกอบ PAHs สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของพืช นอกจากนี้จากรายงานของสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงของกรมธุรกิจพลังงาน [22] รายงานว่าน้ำมันดีเซล และน้ำมัน ต้องมีปริมาณ PAHs ไม่เกิน 11% โดยน้ำหนัก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องปรับปรุงคุณภาพน้ำมันไพโรไลซิสจากขยะพลาสติกก่อนนำไปใช้



รูปที่ 2.10 ตัวอย่างการเกิด PAHs ผ่านปฏิกิริยา dehydrogenation และ condensation ของการไพโรไลซิส PET [19]



รูปที่ 2.11 ตัวอย่างการเกิด PAHs ผ่านปฏิกิริยา benzene derivatives ของการไพโรไลซิส PS [20]

2.2 กระบวนการไฮโดรแครกกิง (hydrocracking process)

กระบวนการไฮโดรแครกกิงเป็นกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เบากว่า ผ่านการทำลายพันธะ c – c และการเติมไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์หลักมีจุดเดือดต่ำกว่า มีความอิมมิตสูง ดังนั้นไฮโดรแครกกิงจึงเป็นกระบวนการที่เหมาะสมในการทำผลิตภัณฑ์ที่เป็นไปตามข้อกำหนดด้านสิ่งแวดล้อมทั้งหมดในปัจจุบัน [23] ไฮโดรแครกกิงของพอลิเมอร์โดยทั่วไปเกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ สองฟังก์ชัน (bifunctional catalyst) ที่อุดมภูมิปานกลางและภายใต้ความดันไฮโดรเจนค่อนข้างสูง โดยทั่วไปภาวะของไฮโดรแครกกิง คือ 300–450 องศาเซลเซียส และความดันไฮโดรเจน 2–15 เมกะปาสกาล ต้องใช้พลังงานความร้อนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาในอุณหภูมิที่ต้องการและเพื่อแตกโซ่ไฮโดรคาร์บอนสายยาว [24]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โดยทั่วไปส่วนใหญ่ประกอบด้วยส่วนที่มีความเป็นกรด เช่น ซิลิกา อลูมินา และซีโอไลต์ ซึ่งจะทำหน้าที่ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงและปฏิกิริยาไฮโดรไอโซเมอไรเซชัน (hydroisomerization) และส่วนที่เป็นโลหะ เช่น แพลทินัม (Pt) หรือโลหะซัลไฟต์ เช่น โมลิบดีนัมทังสเตน (MoW) นิกเกิลโคบอลต์ (NiCo) จะทำหน้าที่ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) [25]

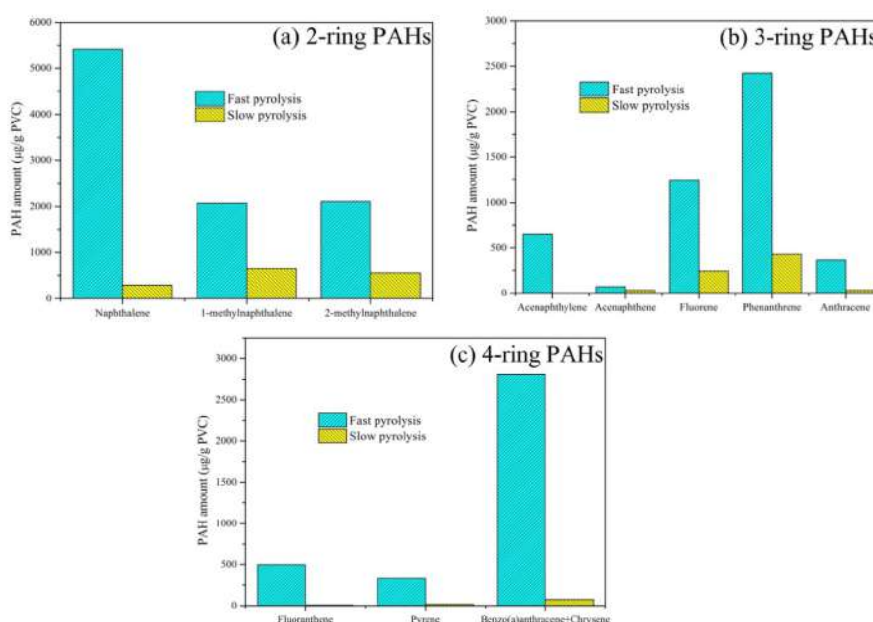
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ SBA-15 (Ni/SBA-15)

โลหะนิกเกิลเป็นโลหะทรานสิชันที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เนื่องจากมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงและราคาถูก ส่วนตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยา (support) ต้องมีพื้นที่ผิวเพื่อรองรับการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ในตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวรองรับที่นิยมใช้ คือ โลหะออกไซด์ (metal oxides) เช่น ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2), อะลูมินา (Al_2O_3), แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO), ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO), เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) เป็นต้น งานวิจัยนี้ได้ใช้ SBA-15 เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา สมบัติของตัวรองรับ SBA-15 คือ มีปริมาณของพื้นที่ผิวที่สูง ปริมาตรของรูพรุนที่สูง ทำให้ช่วยเพิ่มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี เป็นผลทำให้เพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น [26] จากงานวิจัยที่ผ่านมา Vargas-Villagran และคณะ [27] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลินโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (4% โดยน้ำหนัก) บนตัวรองรับ SBA-15 และ Al-SBA-15 เพื่อประเมินการเลือกเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการใช้ตัวรองรับ SBA-15 และ Al-SBA-15 สามารถสร้างผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันในกระบวนการไฮโดรจิเนชัน โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน แนฟทาลินจะได้เดคาลิน (decalin) เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งเป็นแอร

มาติกที่ไม่มีพันธะคู่ แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Al-SBA-15 จะทำให้ได้ เตตระลีน (tetralin) ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 สามารถกำจัดกาเกิดเนฟทาซีนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้

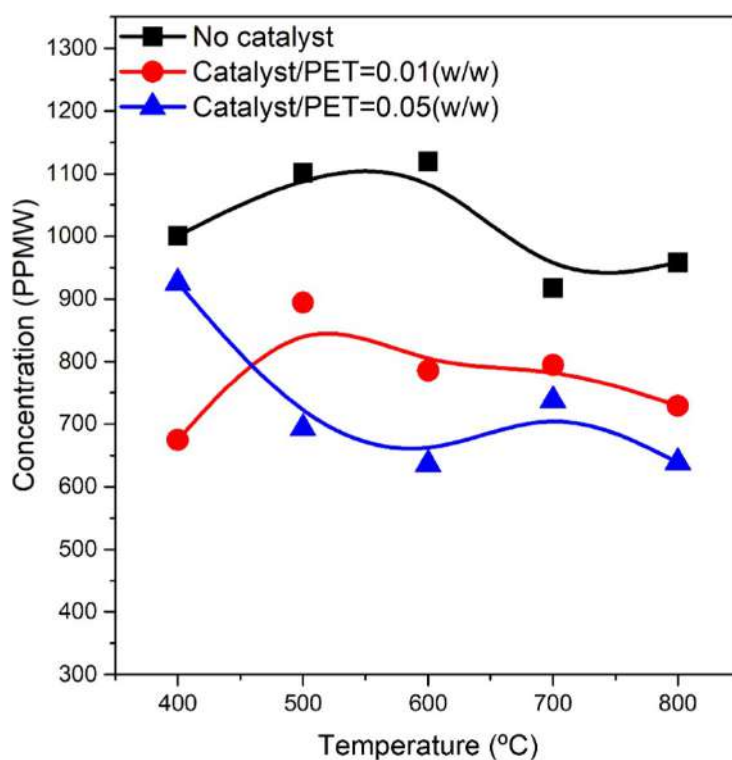
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zhou และคณะ [28] ศึกษาการเกิด PAHs 2-4 วง จากการทำไพโรไลซิสพลาสติกประเภทพอลิไวนิลคลอไรด์ (polyvinyl chloride, PVC) ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิส โดยใช้ตัวอย่าง PVC 1 กรัม ทำการทดลองไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis) ใช้อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 350 องศาเซลเซียส/นาที่ และการทดลองไพโรไลซิสแบบช้า (slow pyrolysis) ใช้อุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึง 800 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที่ และที่อุณหภูมิสุดท้ายให้ค้างไว้ 30 นาที จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีสเปกโตรเมตรี (gas chromatography spectrometry, GC-MS) ผลการทดลองพบว่าน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส PVC จะมี PAHs 2-4 วง มากขึ้นจากอุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส และพบว่าปริมาณ PAHs 2-4 วง จากการทำไพโรไลซิสแบบเร็วมีมากกว่าการทำไพโรไลซิสแบบช้า ดังแสดงในรูปที่ 2.12 เนื่องจากการทำไพโรไลซิสแบบเร็วมีอัตราการให้ความร้อนมากกว่าในการทำปฏิกิริยาทุติยภูมิ โดยปฏิกิริยานี้ทำให้เกิด PAHs จากสารประกอบคลอรีน ซึ่งองค์ประกอบของ PVC นอกจากนี้ยังทำให้ปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน (dehydrochlorination) เกิดไม่สมบูรณ์ PAHs จึงแตกตัวได้น้อยลง



รูปที่ 2.12 การเกิด PAHs จากการไพโรไลซิสพลาสติก PVC ที่ได้จากการไพโรไลซิสแบบช้าและแบบเร็ว [28]

Park และคณะ [29] ศึกษาการลดปริมาณ PAHs จากการไพโรไลซิส PET และใช้แพลเลเดียมบนคาร์บอน (palladium loaded on activated carbon, Pd/C) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 400-900 องศาเซลเซียส และความดันที่ 1 บรรยากาศในการไพโรไลซิส เพื่อศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณ PAHs ในการทดลองจึงใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน 3 ปริมาณ ได้แก่ 1) ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (non-catalyst pyrolysis) 2) catalyst/PET อัตราส่วน 0.01 (1% Pd/C) และ 3) catalyst/PET อัตราส่วน 0.05 (5% Pd/C) ผลการทดลองพบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสที่ 800 องศาเซลเซียส ได้แก่ แก๊ส ของเหลว และถ่าน (char) จากทั้ง 3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีความแตกต่างกันมากนัก แต่ผลของอนุพันธ์เอมีน (amine derivatives) จากการใช้ 5% Pd/C มีปริมาณลดลงมากกว่าจากการใช้ 1% Pd/C เมื่อเทียบกับไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400-900 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 2.12 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวง (ring-opening)

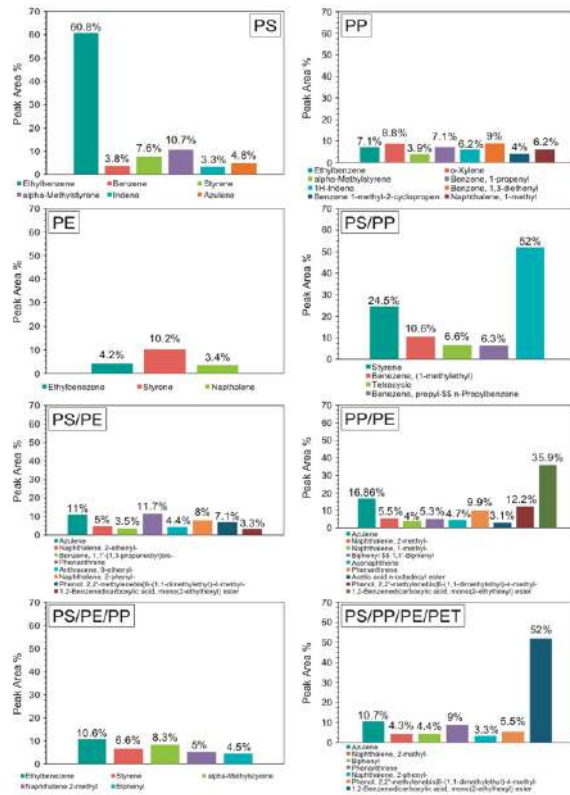


รูปที่ 2.13 ผลของอนุพันธ์เอมีนจากการไพโรไลซิสพลาสติก PET แบบใช้และไม่ใช้แพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ [29]

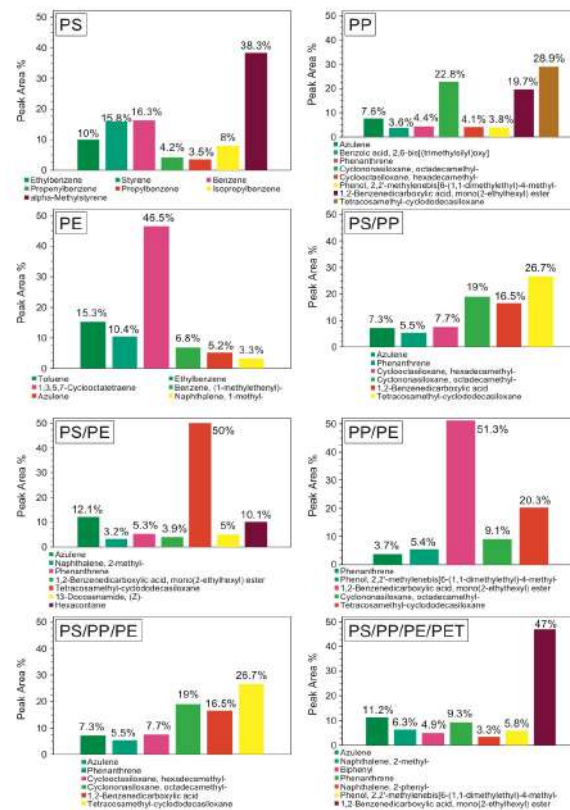
Miandad และคณะ [30] ศึกษาชนิดของแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (aromatic hydrocarbons) ในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติก 4 ประเภท ได้แก่ PP, PE, PS และ PET โดยใช้ขยะพลาสติกแบบประเภทเดี่ยวและแบบผสม (PS/PP, PS/PE, PP/PE, PS/PE/PP, PS/PP/PE/PET) 1 กิโลกรัม โดยสัดส่วนพลาสติกแสดงในตาราง 2.2 ในการไพโรไลซิสใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ประเภท ได้แก่ ซีโอไลต์ธรรมชาติ (natural zeolite) และ ซีโอไลต์สังเคราะห์ (synthetic zeolite) ทำการไพโรไลซิสด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิสขนาดเล็ก (small pilot-scale pyrolysis reactor) ที่อุณหภูมิ 25-900 องศาเซลเซียส จากนั้นวิเคราะห์น้ำมันที่ได้ด้วย GC-MS และ Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ผลการทดลองพบว่าน้ำมันไพโรไลซิสจากขยะพลาสติกที่มีการใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติและซีโอไลต์สังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยพอลิไซคลิกแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) ที่มีความเข้มข้นสูง โดย PAHs ที่พบในน้ำมันไพโรไลซิสเกิดจากโครงสร้างทางเคมีของพลาสติก เช่น PS มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจน หรือ PET มีโครงสร้างที่ประกอบด้วยคาร์บอนและออกซิเจน ซึ่งโครงสร้างเหล่านี้ประกอบด้วยวงแหวนแอมโรมาติกหลายชนิด บางชนิดจัดว่าเป็นสารก่อมะเร็งและอาจก่อให้เกิดปัญหาสุขภาพที่รุนแรง น้ำมันที่ได้จากการทำไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ประเภท ส่วนใหญ่ประกอบด้วยแอมโรมาติกไฮโดรคาร์บอนหลายชนิด เช่น สไตรีน (styrene), เอทิลเบนซีน (ethylbenzene), เบนซีน (benzene), แอซูลีน (azulene), แนฟทาลีน (naphthalene), และโทลูอีน (toluene) ดังแสดงในรูปที่ 2.14 และ 2.15 เนื่องจากพลาสติกแต่ละประเภทกับตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เช่น แอมโรมาไทเซชัน (aromatization), โอลิโกเมโรเซชัน (oligomerization) และดีออกซิเจนเนชัน (deoxygenation)

ตารางที่ 2.2 สัดส่วนพลาสติกและภาวะในการไพโรไลซิสพลาสติกโดยใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติและซีโอไลต์สังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [30]

Feedstock types	Feedstock quantity (kg)	Feedstock ratio (%)	Catalyst quantity (kg)	Retention time (min)	Reaction temperature (°C)	Heating rate (°C/min)
PS	1	100	0.1	75	450	10
PE	1	100	0.1	75	450	10
PP	1	100	0.1	75	450	10
PS/PE	1	50/50	0.1	75	450	10
PS/PP	1	50/50	0.1	75	450	10
PP/PE	1	50/50	0.1	75	450	10
PS/PP/PE	1	50/25/25	0.1	75	450	10
PS/PP/PE/PET	1	40/20/20/20	0.1	75	450	10

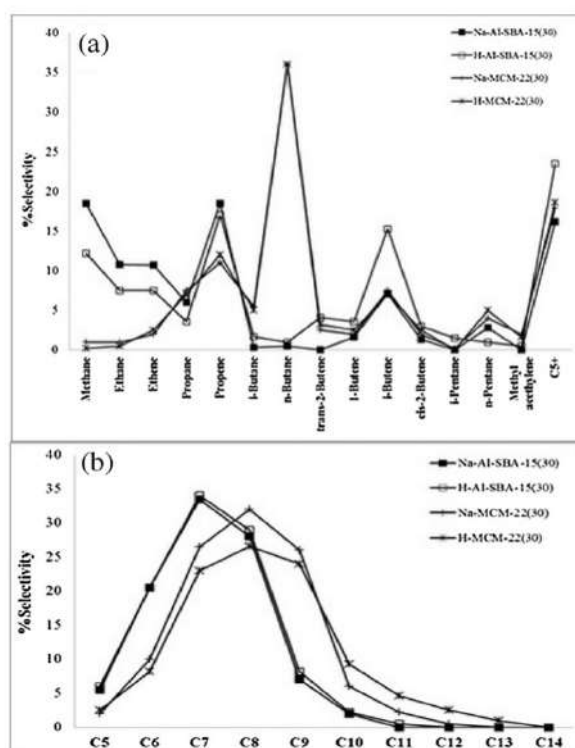


รูปที่ 2.14 องค์ประกอบของน้ำมันจากการไพโรไลซิสโดยการใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [30]



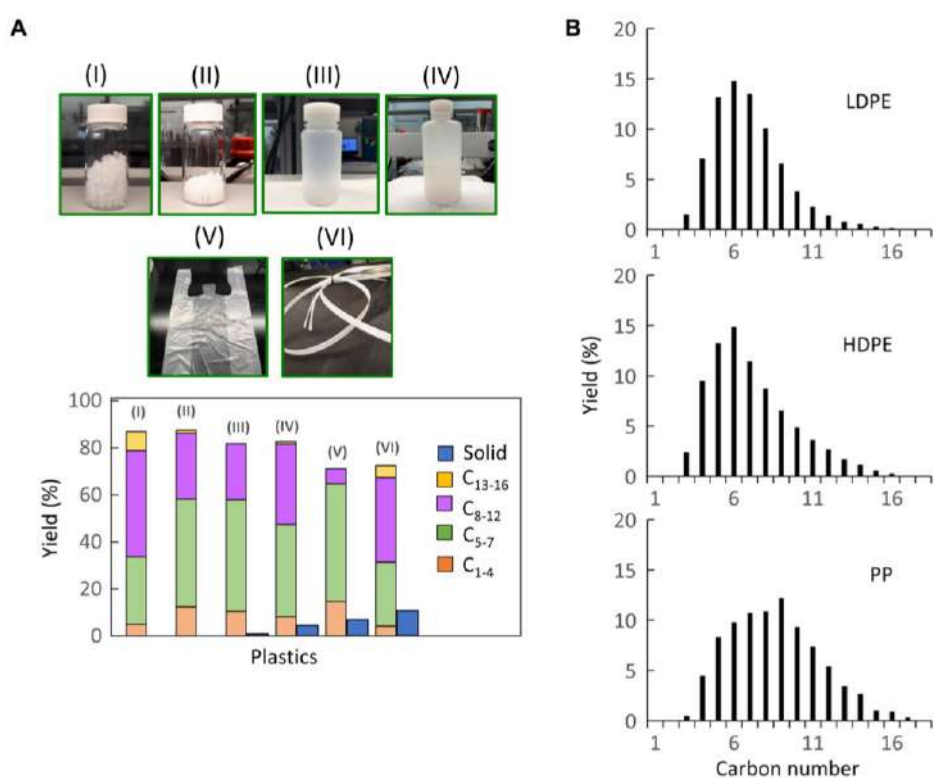
รูปที่ 2.15 องค์ประกอบของน้ำมันจากการไพโรไลซิสโดยการใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [30]

Jiraroj และคณะ [31] ศึกษาวัสดุอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีโครงสร้างไมโครพอร์รัส (microporous) และ เมโซพอร์รัส (mesoporous) คือ MCM-22 และ SBA-15 ตามลำดับ ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลทริตเมนต์ (hydrothermal treatment) และดัดแปลงเป็นอนุพันธ์ของ H-Al ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ทั้งหมดได้รับการตรวจสอบสมบัติทางเคมีและทางกายภาพ รวมทั้งปริมาตรรูพรุนและความเป็นกรด จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาจะนำไปใช้สำหรับเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของ PP ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ที่ความดันบรรยากาศ 350-400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของ PP และไนโตรเจน 20 มิลลิลิตรต่อ นาที ภายใต้เงื่อนไขเหล่านี้ค่าการแปลง PP สูงกว่า 97% และ 80% สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยากรด H-Al-SBA-15 และ H-MCM-22 ตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา H-Al-SBA-15 แบบ mesoporous ให้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ ของเหลว (ส่วนใหญ่เป็นน้ำมันกลั่นที่อุณหภูมิต่ำ) เช่น ไฮโดรคาร์บอน C_7 - C_8 แสดงในรูปที่ 2.16 ที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกับน้ำมันเบนซิน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา H-MCM-22 microporous ผลิตภัณฑ์หลัก คือ ก๊าซที่ประกอบด้วยนอร์มัลบิวเทน (n-butane), C_5^+ ไฮโดรคาร์บอน (C_5^+ hydrocarbons) และ โพรพีน (propene) เป็นหลัก



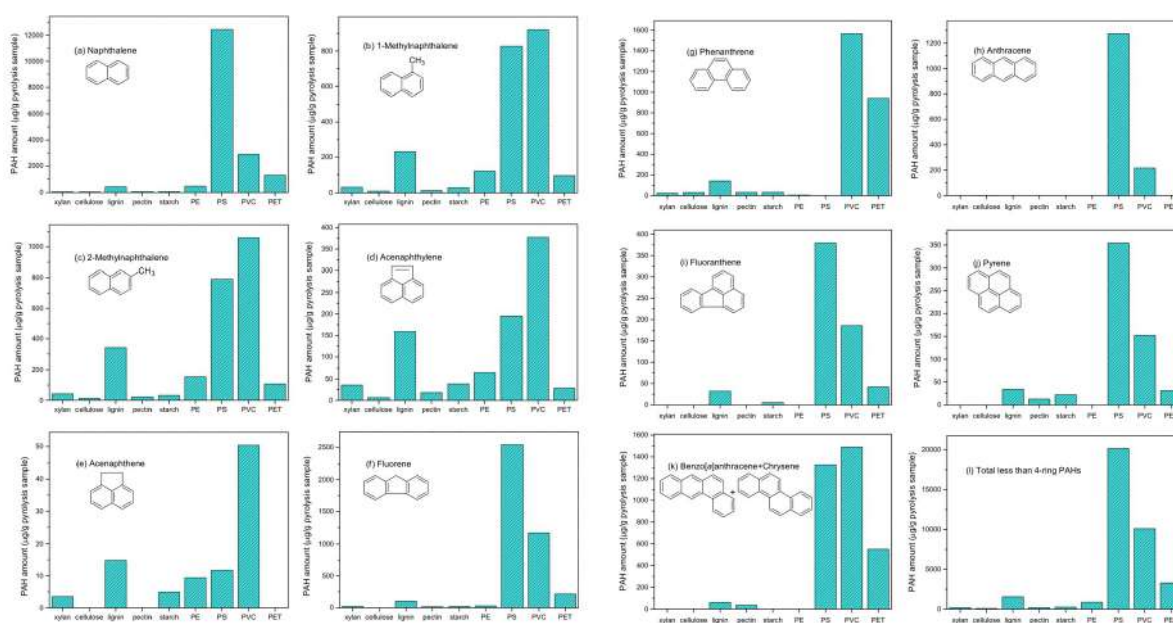
รูปที่ 2.16 ความจำเพาะการเกิดของ (a) สัดส่วนการกระจายตัวของแก๊ส และ (b) การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสจากพอลิโพรพิลีน [31]

Liu และคณะ [32] ศึกษาการแปลงพอลิโอเลฟินส์เป็นเชื้อเพลิงเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนทั้งสแตนเซอร์โคเนีย ($\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$) และ HY ซีโอไลต์ (HY zeolite) ทำการทดสอบโดยใช้พลาสติก 6 ชนิด ได้แก่ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene, LDPE), พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE), ไอโซแทคติกพอลิโพรพิลีน (isotactic polypropylene), พอลิสไตรีน (polystyrene, PS), พลาสติกผสม (mixed plastic) และถุงพลาสติกใส ทำการไฮโดรแครกกิ่งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง ที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียส พบว่าพลาสติกทั้งหมดถูกเปลี่ยนให้เป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวประมาณ 60-85% ได้อย่างมีประสิทธิภาพ การทำไฮโดรแครกกิ่งได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวจาก HDPE มากกว่า LDPE และการทำไฮโดรแครกกิ่งของ PP ให้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันดีเซลมากกว่า LDPE 16% และ HDPE 19% แสดงในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไฮโดรแครกกิ่ง (A) ผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันจากพลาสติกชนิดต่างๆ (B) การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในน้ำมันจากพลาสติกชนิดต่างๆ [32]

Zhou และคณะ [33] ศึกษาการก่อตัวของ PAHs 2-4 วง จากการไพโรไลซิสขยะมูลฝอยในชุมชน 9 ชนิด ได้แก่ ไซแลน (xylan), เซลลูโลส (cellulose), ลิกนิน (lignin), เพคติน (pectin), แป้ง (starch), PE, PS, PVC และ PET ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ผลการทดลองพบว่า PS สร้าง PAHs ได้มากที่สุดตามด้วย PVC, PET และลิกนิน ซึ่งการไพโรไลซิสพลาสติกทำให้เกิด PAHs มากกว่าการไพโรไลซิสชีวมวลดังแสดงในรูปที่ 2.18 ในกลุ่มชีวมวลลิกนินสร้าง PAHs มากที่สุด โดยแนฟทาซีน (naphthalene) เป็น PAHs ที่ปริมาณมากที่สุด รองลงมา คือ 1-เมทิลแนฟทาซีน (1-methynaphthalene) และ 2-เมทิลแนฟทาซีน (2-methynaphthalene) โดย PAHs 2 วง ปรากฏในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสขยะทุกชนิด PAHs 3 วง ส่วนใหญ่ปรากฏในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จาก PS และ PVC ขณะที่ PAHs 4 วงส่วนใหญ่ปรากฏในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จาก PS PVC และ PET



รูปที่ 2.18 PAHs จากการไพโรไลซิสขยะชีวมวลและพลาสติกชนิดต่างๆ [33]

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 สารเคมี

- พอลิสไตรีน (polystyrene, PS) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.15 มิลลิเมตร ค่าความหนาแน่นรวม (bulk density) 0.54 กรัม/มิลลิเมตร จากบริษัท IRPC ผลิตในประเทศไทย
- พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.3 มิลลิเมตร ค่าความหนาแน่นรวม 0.33 กรัม/มิลลิเมตร จากบริษัทไทยโพลีเอทิลีน ผลิตในประเทศไทย
- พอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.3 มิลลิเมตร ค่าความหนาแน่นรวม 0.36 กรัม/มิลลิเมตร จากบริษัทไทยโพลีเอทิลีน ผลิตในประเทศไทย
- พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.15 มิลลิเมตร ค่าความหนาแน่นรวม 0.65 กรัม/มิลลิเมตร จากบริษัทไทยเพ็ตรเรชั่น ผลิตในประเทศไทย
- เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$) ความบริสุทธิ์ 99% ยี่ห้อ Sigma Aldrich ผลิตในประเทศเยอรมัน
- ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (triblock copolymer Pluronic P123) มวลโมเลกุล คือ 5800 กรัม/โมล ยี่ห้อ Sigma Aldrich ผลิตในประเทศเยอรมัน
- กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความบริสุทธิ์ 36% ยี่ห้อ J.T.Baker ผลิตในสหรัฐอเมริกา
- นิกเกิลไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ยี่ห้อ Ajax Finechem ผลิตในประเทศนิวซีแลนด์
- แก๊สไนโตรเจน (nitrogen gas, N_2) ความบริสุทธิ์ 99% จากบริษัทบางกอกอินดัสเทรียลแก๊ส ผลิตในประเทศไทย
- แก๊สไฮโดรเจน (hydrogen gas, H_2) ความบริสุทธิ์ 99% จากบริษัทบางกอกอินดัสเทรียลแก๊ส ผลิตในประเทศไทย
- เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) เกรด AR ยี่ห้อ QReC ผลิตในประเทศนิวซีแลนด์

3.1.2 อุปกรณ์

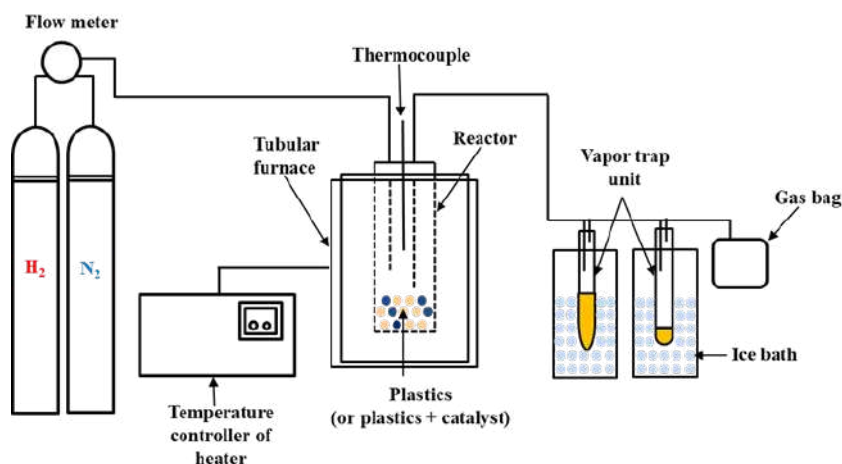
- เครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียดทศนิยม 2 ตำแหน่ง
- เครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- ตู้อบ (oven) ใช้สำหรับอบเม็ดพลาสติกไม่ให้ความชื้น
- เครื่องแก้ว ได้แก่ ปีกเกอร์ ขวดรูปชมพู่ ขวดใส่ตัวอย่าง หลอดแก้ว หลอดหยดสาร และ แท่งแก้ว
- เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC-MS)
- Teflon lined autoclave
- เครื่อง Micromeritics (ASAP-2020)
- เครื่อง Belcat-Basic Chemisorption (Belcat II)
- ชุดเครื่องปฏิกรณ์เพื่อใช้ในการไพโรไลซิสพลาสติกระบบกึ่งต่อเนื่อง (semi batch pyrolysis reactor) แสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์ไพโรไลซิส

รูปที่ 3.2 เป็นรูปผังชุดเครื่องปฏิกรณ์เพื่อใช้ในการไพโรไลซิสพลาสติกระบบกึ่งต่อเนื่อง ที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งชุดปฏิกรณ์ประกอบด้วยถังแก๊สไฮโดรเจน (hydrogen) และไนโตรเจน (nitrogen) ต่อเข้ากับเครื่องปรับอัตราการไหล (flow meter) เข้าเครื่องปฏิกรณ์ (reactor) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 2 นิ้ว ความยาว 19 นิ้ว อุปกรณ์วัดอุณหภูมิหรือเทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) อุปกรณ์ให้ความร้อนหรือเตาเผาแบบใช้ไฟฟ้า (tubular furnace) เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) ที่ควบคุมอัตราการให้ความร้อน 20 องศา

เซลเซียส/นาที่ ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส และระบบดักจับแก๊ส (vapor trap unit) ซึ่งตั้งอยู่ภายในถังน้ำแข็ง (ice bath) เพื่อให้แก๊สบางส่วน ที่ออกมาสามารถควบแน่นได้และแก๊สส่วนที่เหลือจะถูกเก็บไว้ที่ถุงเก็บแก๊ส (gas bag)



รูปที่ 3.2 ผังชุดเครื่องปฏิกรณ์เพื่อใช้ในการไพโรไลซิสพลาสติกระบบกึ่งต่อเนื่อง

3.2 การสังเคราะห์ SBA-15 และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 [34]

1. การสังเคราะห์ SBA-15 เริ่มจากการนำ triblock copolymer Pluronic P123 ปริมาณ 4 กรัม ใสละลายในสารละลายไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาณ 120 มิลลิลิตร กวนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส
2. จากนั้นเติม TEOS ปริมาณ 8.5 กรัม ลงในแนวตั้ง และกวนเป็นเวลา 20 ชั่วโมง ส่วนผสมนี้จะบ่มไว้ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมงใน Teflon lined autoclave โดยไม่มีการกวน
3. จากนั้นผลิตภัณฑ์แบบผงที่ได้จะถูกกรองและทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
4. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเอสบีเอ 15 (Ni/SBA-15) 10% โดยมวล ด้วยวิธีทำให้ชุ่มแบบ incipient wetness impregnation โดยการใช้สารละลายนิกเกิลไนเตรตเป็นสารตั้งต้น จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ข้ามคืน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาจะถูกรีดิวซ์ (reduced) ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่ 10 มิลลิลิตร/นาที่ ในเตาเผาแบบแนวนอน (horizontal tubular furnace) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากนั้นทำการ passivated กับแก๊สผสม (ออกซิเจน/ไนโตรเจนปริมาณ 0.12 ลิตร/ชั่วโมง) 5% โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิห้อง ทิ้งไว้ข้ามคืนก่อนนำไปใช้

3.3 ไพโรไลซิสพลาสติกในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งต่อเนื่อง

1. เตรียมเม็ดพลาสติกก่อนทำไพโรไลซิส ด้วยการนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ข้ามคืนเพื่อไล่ความชื้น
2. ชั่งเม็ดพลาสติกบริสุทธิ์ชนิดละ 20 กรัม และพลาสติกผสมที่อัตราส่วน PS/PET/PE/PP เท่ากับ 19.2/5.0/35.4/40.4 โดยน้ำหนัก
 - กรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 นำเม็ดพลาสติกใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แล้วทำการไพโรไลซิส
 - กรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา (แบบผง) ที่ 2.5 5 7.5 และ 10% โดยน้ำหนักพลาสติก (0.5 1 1.5 และ 2 กรัม) คลุกกับเม็ดพลาสติกก่อนนำไปไพโรไลซิส
3. เริ่มไพโรไลซิสที่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียส/นาที่ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน หรือไฮโดรเจน เมื่ออุณหภูมิถึง 650 องศาเซลเซียสให้ค้างไว้ 1 ชั่วโมง
4. เก็บผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊สบางส่วนที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ด้วยระบบดักจับแก๊ส (vapor trap unit) ที่อยู่ในถังน้ำแข็ง ส่วนแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ จะเก็บไว้ในถุงเก็บแก๊ส
5. ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้นำไปวิเคราะห์ปริมาณและชนิดของ PAHs ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปคโตรมิเตอร์ (Gas Chromatography, GC-MS)
6. ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้นำไปวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเครื่อง GC-MS
7. ผลิตภัณฑ์ของแข็งนำชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียดชนิด 4 ตำแหน่ง

3.4 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของพลาสติก

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA) ด้วยเครื่อง TGA ยี่ห้อ LECO รุ่น TGA701 ใช้ตัวอย่างจำนวน 0.2 กรัม และภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 30 องศาเซลเซียส ถึง 850 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียส/นาที่ โดยเริ่มวิเคราะห์ช่วงของสารระเหย (volatile) โดยป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบ จากนั้นวิเคราะห์หาปริมาณตัวอย่างพลาสติกทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ พอลิสไตรีน (polystyrene, PS) พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) พอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP) และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene

terephthalate, PET) จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างมวลของตัวอย่างโค้กที่ลดลง (%TG) กับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของตัวอย่างพลาสติก

3.5 การวิเคราะห์สมบัติของ SBA-15 และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15

- โครงสร้างผลึก วิเคราะห์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ XRD มุมที่ใช้ในการสแกน 10-80 องศา ขนาดผลึกของนิกลอกออกไซด์คำนวณด้วยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation)
- พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน เส้นผ่านศูนย์กลางวิเคราะห์จากเครื่อง Micromeritics (ASAP-2020) พื้นที่ผิวคำนวณจากการดูดซับทางกายภาพของแก๊สไนโตรเจน โดยใช้สมการ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ขนาดรูพรุนเฉลี่ยได้จากวิธี Barrett-Joyner-Halenda (BJH)
- ค่าความเป็นกรด วิเคราะห์จากการใช้ NH_3 -temperature programmed desorption (NH_3 -TPD) ในเครื่องวิเคราะห์ Belcat-Basic Chemisorption (Belcat II) ใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 30-50 มิลลิกรัม มากำจัดความชื้นด้วยแก๊สฮีเลียม (He) ที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที่เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปยัง 300 องศาเซลเซียสที่อัตรา 10 องศา 36 เซลเซียส/นาที่ แล้วคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นป้อนแก๊สผสมแอมโมเนีย/ฮีเลียมที่มีแอมโมเนียเข้มข้น 5% ที่อัตราการไหลของแก๊สผสมเท่ากับ 30 มิลลิลิตร/นาที่ และคงอุณหภูมิไว้ที่ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที แล้วทำการไล่แอมโมเนียที่ไม่ดูดซับหรือดูดซับแบบไม่แข็งแรงออกจากตัวอย่างด้วยแก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที่ และคงอุณหภูมิไว้ที่ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นคายแอมโมเนียที่ถูกดูดซับออกโดยใช้อุณหภูมิจาก 100 องศาเซลเซียสไปจนถึง 600 องศาเซลเซียสที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที่
- ค่าความสามารถของการรีดักชัน วิเคราะห์จากการใช้ H_2 -temperature programmed reduction (H_2 -TPR) ในเครื่องวิเคราะห์ Belcat-Basic Chemisorption (Belcat II) บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 30-50 มิลลิกรัม ทำการไล่อากาศออกจากเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนแบบต่อเนื่องที่ความดัน 5 บาร์ เป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน จากนั้นปิดวาล์วทางออกของแก๊สแล้วทำการอัดแก๊สไฮโดรเจนที่ความดันเริ่มต้น 30 บาร์ โดยอัดความดันทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที เพื่อตรวจสอบการรั่วของเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อไม่มีการรั่วไหลของแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์จะทำการเพิ่ม

อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ไปที่ 400 องศาเซลเซียส เพื่อทำการรีดักชันนาน 2 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เครื่องปฏิกรณ์เย็นตัวลงข้ามคืน

3.6 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและค่าความร้อนของน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากพลาสติก

- องค์ประกอบทางเคมี ผลิตรหัสของเหลวที่ได้หลังจากการทำไพโรไลซิสวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดเฟลมไอออไนเซชัน (gas chromatography - flame ionization detector, GC-FID) ยี่ห้อ Agilent Technology รุ่น 7820A ทำ internal standard ด้วยวิธี classical โดยเติมสารมาตรฐานตัวอย่าง คือ ไกวเอคอล (guaiacol) ที่รู้ความเข้มข้น และปริมาณแน่นอนก่อนทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างน้ำมันไพโรไลซิส โดยมีปริมาตรการฉีดตัวอย่างเท่ากับ 1 ไมโครลิตรด้วย split ratio เท่ากับ 1:98 อุณหภูมิหัวฉีด (injection port) อยู่ที่ 250 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของคอลัมน์เริ่มต้นที่ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์จนถึง 200 องศาเซลเซียส และคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 นาที ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 7 องศาเซลเซียส/นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์จนถึง 280 องศาเซลเซียส และคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 10 นาทีด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียส/นาที และอุณหภูมิในการจุดไฟของดี เท ค เต อ ร์ (detector temperature) อยู่ที่ 250 องศาเซลเซียส
- ค่าความร้อน นำตัวอย่างน้ำมันไพโรไลซิสจากพลาสติกประมาณ 2 มิลลิกรัม ไปหาค่าพลังงานความร้อน โดยใช้ bomb calorimeter ยี่ห้อ parr รุ่น 6200

3.7 ผลได้ผลิตภัณฑ์ (yields)

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำไพโรไลซิสประกอบด้วย 3 วัฏภาค คือ ของเหลว+แว็กซ์ แก๊ส และของแข็ง สามารถคำนวณผลได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้จาก สมการที่ 3.1-3.3

$$\text{ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว} : \text{Product yield (wt\%)} = \frac{\text{oil and wax (g)}}{\text{initial substance weight (g)}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{ผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง} : \text{Solid yield (wt\%)} = \frac{\text{coke (g)}}{\text{initial substance weight (g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

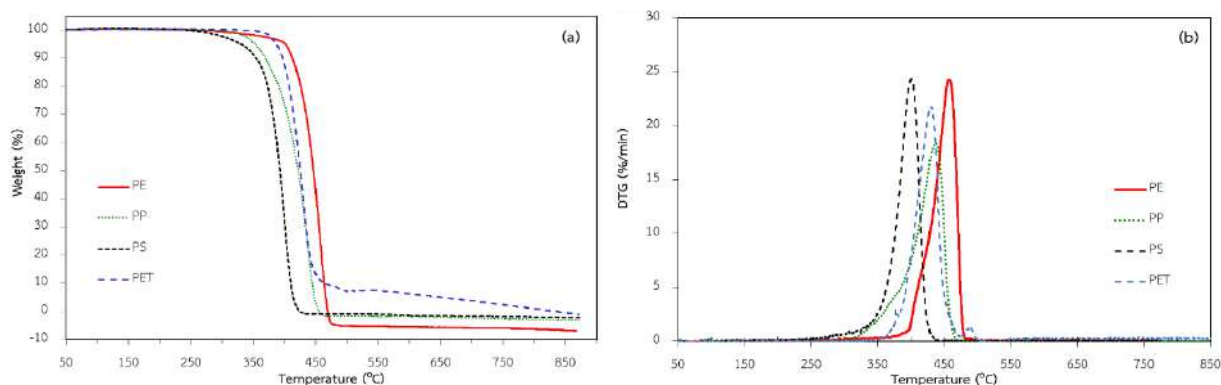
$$\text{ผลได้ผลิตภัณฑ์ของแก๊ส} : \text{Gas yield (wt\%)} = 100 - (\text{Product yield (wt\%)} + \text{Solid yield (wt\%)}) \quad (3.3)$$

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพลาสติกแต่ละชนิด

รูปที่ 4.1 แสดงพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพลาสติกแต่ละชนิด ได้แก่ โพลีเอทิลีน (polyethylene, PE) โพลีโพรพิลีน (polypropylene, PP) โพลิสไตรีน (polystyrene, PS) โพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analyzer, TG-TGA) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 900 องศาเซลเซียส และอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที จากผลการทดลองพบว่า พลาสติกเริ่มมีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 373-426 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.1a) และมีอัตราการสลายตัวสูงสุดที่ 403-460 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.1b) และมีการสลายตัวของพลาสติกมากกว่า 90% ที่อุณหภูมิ 414-495 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 4.1 สำหรับการสลายตัวของ PS พบว่าเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 373 องศาเซลเซียส และอัตราการสลายตัวสูงสุดที่ 403 องศาเซลเซียส ซึ่งกลไกการสลายตัวของ PS เกิดจากการที่สายโซ่โมเลกุลขาดออกจากกันทั้งแบบการตัดสายโซ่ที่ปลาย (end-chain scission) และการตัดสายโซ่แบบสุ่ม (random chain scission) [35] ในขณะที่ PE มีอุณหภูมิที่การสลายตัวสูงทางความร้อนกว่า PS โดย PE มีอุณหภูมิการสลายตัว เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 426 องศาเซลเซียส และมีอัตราการสลายตัวสูงสุดที่ 460 องศาเซลเซียส เนื่องจาก PE มีสายโซ่โมเลกุลยาว ส่งผลให้กลไกการสลายตัวโดยการตัดสายโซ่แบบสุ่ม จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า PS [35, 36] สำหรับการสลายตัวทางความร้อนของ PP เป็นการสลายตัวแบบขั้นตอนเดียวเช่นเดียวกับ PE และ PS โดย PP มีอุณหภูมิการสลายตัวเริ่มต้นที่ 369 องศาเซลเซียส และมีอัตราการสลายตัวทางความร้อนสูงสุดที่ 436 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส PP สลายตัวสูงถึง 90% ทั้งนี้เนื่องจาก PP มีองค์ประกอบของคาร์บอนตติยภูมิ (tertiary carbon) ซึ่งสามารถเกิดกระบวนการคาร์บอเนชัน (carbocation process) ระหว่างการสลายตัวทางความร้อนได้ ส่งผลให้มีอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนที่ไม่สูงมากนัก [37] ในขณะที่ PET แสดงการสลายตัวแบบ 2 ขั้นตอน โดยมีอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 403 องศาเซลเซียส และอัตราการสลายตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 432 จากนั้นจะมีการสลายตัวทางความร้อนอีกครั้งที่อัตราการสลายตัวสูงสุดที่ 490 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่า PET สลายตัวได้สูงถึง 97% ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.1) จากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของพลาสติกทำให้ทราบช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการศึกษาโดยงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาระบบการไพโรไลซิสของพลาสติกที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสสำหรับเตาเผา) เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่ PET สลายตัวได้สูงถึง 97%



รูปที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพลาสติกจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-DTA

ตารางที่ 4.1 พฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนของพลาสติกแต่ละชนิด

ตัวอย่าง	T_{id}^a	T_{max}^b	$T_{90\%}^c$
PE	426	460	470
PP	396	436	450
PS	373	403	414
PET	403	432, 490	443, 495

^a T_{id} = อุณหภูมิการสลายตัวเริ่มต้น

^b T_{max} = อุณหภูมิที่มีอัตราการสลายตัวสูงสุด

^c $T_{90\%}$ = อุณหภูมิที่มีการสลายตัว 90%

4.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุของพลาสติกแต่ละชนิด

การวิเคราะห์แบบแยกธาตุของพลาสติกแต่ละชนิด ได้แก่ PE PP และ PS สามารถทำได้โดยใช้เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณธาตุโดยหลักการเผาไหม้ (CHNS/O analyzer) พบว่าองค์ประกอบของพลาสติกส่วนใหญ่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจน สำหรับ PS มีองค์ประกอบคาร์บอนมากที่สุดเท่ากับ 91.1 % โดยน้ำหนัก รองลงมา ได้แก่ PE และ PP ที่ 83.0% โดยน้ำหนัก และเมื่อพิจารณาองค์ประกอบไฮโดรเจนพบว่า PP มีค่ามากที่สุดเท่ากับ 14.5% โดยน้ำหนัก รองลงมา คือ PE (14.4% โดยน้ำหนัก) และ PS (7.5% โดยน้ำหนัก) ตามลำดับ สำหรับพลาสติก PET พบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยคาร์บอนและออกซิเจน (51.4% และ 44.7% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ) ดังแสดงในตารางที่ 4.2 นอกจากนี้ยังพบธาตุซัลเฟอร์และไนโตรเจนปริมาณเล็กน้อยในพลาสติกทุกชนิด อาจเนื่องมาจากองค์ประกอบของสารเติมแต่งที่ใส่ในกระบวนการผลิตเม็ดพลาสติก

ตารางที่ 4.2 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุของพลาสติกแต่ละชนิด

ธาตุ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	PE	PP	PS	PET
คาร์บอน	83.0	83.0	91.1	51.4
ไฮโดรเจน	14.4	14.5	7.50	3.20
ไนโตรเจน	0.50	0.60	0.40	0.30
ซัลเฟอร์	2.10	1.90	1.00	0.50
ออกซิเจน ^a	-	-	-	44.7

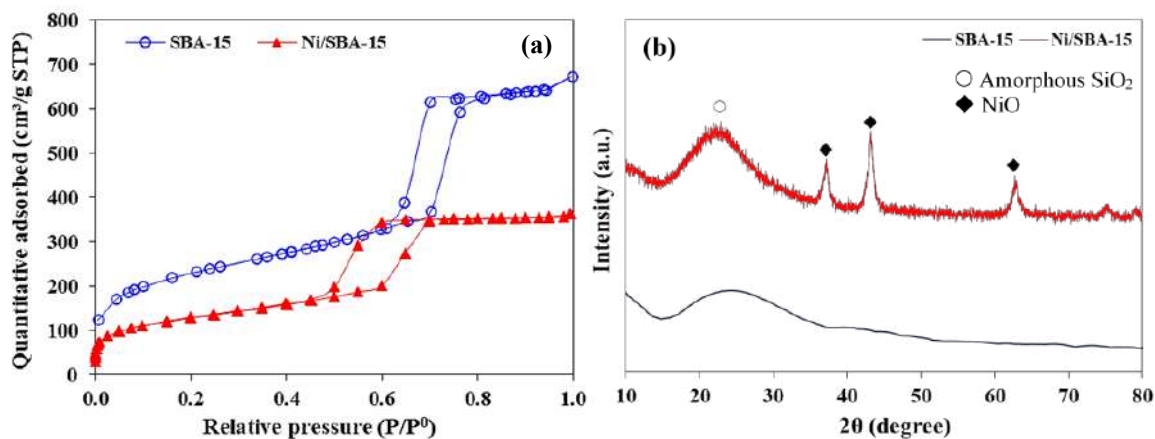
^a 100 – ผลรวมของปริมาณธาตุ C H N และ S

4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่ใช้ในกระบวนการไพโรไลซิส โดยสังเคราะห์ตัวรองรับ SBA-15 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal) และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ด้วยวิธีอิมเพกเนชันแบบเปียกชุ่มพอดี (incipient wetness impregnation) ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่

- เทคนิคไอโซเทอรั่มการดูดซับ-คายแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption isotherm) และการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

จากรูปที่ 4.2a และตารางที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ไอโซเทอรั่มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนที่ถูกลดซับ (adsorption and desorption isotherm) บนตัวรองรับ SBA-15 และ 10 % Ni/SBA เป็นแบบ IV ซึ่งแสดงให้เห็นถึงวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous size) เมื่อนำข้อมูลจากรูปที่ 4.2a มาคำนวณพื้นที่ผิว (surface area, S_{BET}) ปริมาตรรูพรุน (pore volume, V_p) และขนาดรูพรุนที่วัดจากการคายไนโตรเจน (pore size) จากผลการทดลองพบว่าตัวรองรับ SBA-15 มีพื้นที่ผิว 799 ตร.ม./กรัม มีปริมาตรรูพรุนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน เท่ากับ 1.04 ลบ.ซม./กรัม และ 5.26 นาโนเมตรตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 พบว่าพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนลดลง เท่ากับ 457 ตร.ม./กรัม 0.99 ตร.ม./กรัม และ 2.46 นาโนเมตรตามลำดับดังแสดงในตารางที่ 4.3 ทั้งนี้เกิดจากการเกาะตัวเป็นกลุ่มก้อน (agglomerates) ของโลหะนิกเกิล ซึ่งอนุภาคของนิกเกิลบดบั้งหรือเข้าไปอยู่ภายในรูพรุนของ SBA-15 [38, 39]



รูปที่ 4.2 ผลวิเคราะห์สมบัติของตัวรองรับ SBA-15 และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 (a) ไอโซเทอรัมการดูดซับ-การคายแก๊สไนโตรเจน และ (b) การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

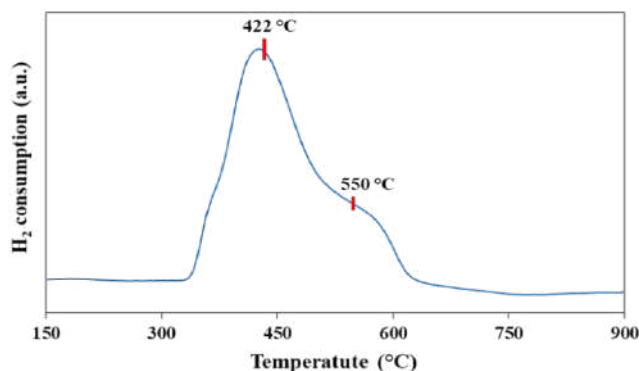
การวิเคราะห์ลักษณะของโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวรองรับชนิด SBA-15 และ Ni/SBA-15 แสดงในรูปที่ 4.2b และการคำนวณขนาดผลึกของ NiO สามารถคำนวณได้จากสมการ Scherrer [38] ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าสัญญาณของ NiO ปรากฏที่ 2 theta เท่ากับ 37.3 43.3 และ 62.9 องศา ขณะที่ 2theta ที่ 22.8 องศา แสดงถึงสัญญาณของซิลิกาออกไซด์ที่เรียงตัวแบบอสัณฐาน (amorphous) โดยมีค่าเฉลี่ยของขนาดนิกลอกไซด์ใน Ni/SBA-15 อยู่ที่ 12.3 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.3 พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุน และขนาดผลึกของ NiO ของตัวรองรับชนิด SBA-15 และ ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15

Catalysts	Textural properties			NiO crystallite size (nm)
	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)	
SBA-15	799	1.04	5.26	-
Ni/SBA-15	457	0.99	2.46	12.3

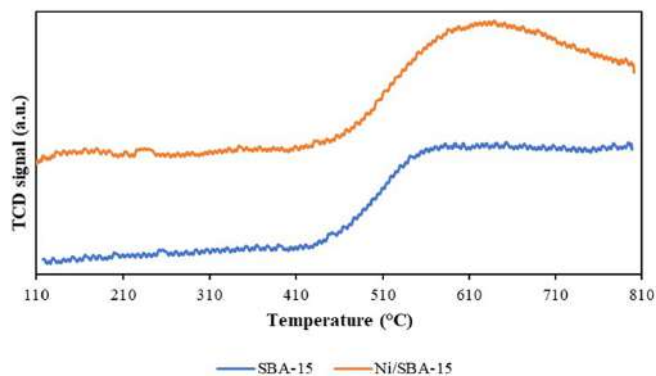
รูปที่ 4.3 แสดงโพรไฟล์ของการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15 ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเครื่องรีดักชันแบบโปรแกรมอุณหภูมิของ (H₂-temperater programmed reduction, H₂-TPR) จากรูปแสดงให้เห็นถึงโพรไฟล์ของสัญญาณที่กว้าง การรีดักชันหรือการดูดซับไฮโดรเจนเริ่มที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียสและปรากฏ

สัญญาณสูงสุดที่สองอุณหภูมิ คือ 422 และ 550 องศาเซลเซียส โดยการรีดักชันที่เกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำ (330-400 องศาเซลเซียส) แสดงถึงช่วงการรีดักชันของอนุภาคของนิกเกิลออกไซด์ที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโลหะกับตัวรองรับที่อ่อน ซึ่งได้แก่ นิกเกิลออกไซด์ หรืออนุภาคนิกเกิลออกไซด์ที่เกาะอยู่บนพื้นผิวภายนอกของ SBA-15 ในขณะที่การรีดักชันในช่วงที่อุณหภูมิสูง 500-600 องศาเซลเซียส แสดงถึงแรงยึดเหนี่ยวปานกลางระหว่างโลหะนิกเกิลออกไซด์กับตัวรองรับ SBA-15 หรือการรีดิวซ์ของอนุภาคนิกเกิลออกไซด์ที่เกาะอยู่ข้างในรูพรุนของ SBA-15



รูปที่ 4.3 H₂-TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15

รูปที่ 4.4 แสดงโพรไฟล์ของการคายซับของตัวรองรับ SBA-15 และตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15 ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเครื่องการคายซับแบบโปรแกรมอุณหภูมิของ (NH₃-temperater programmed desorption, NH₃-TPD) จากรูปแสดงให้เห็นถึงโพรไฟล์ของสัญญาณที่กว้าง ซึ่งปริมาณการดูดซับของแอมโมเนียและอุณหภูมิการคายซับสามารถวัดค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งจากรูปที่ 4.4 จะแสดงให้เห็นในช่วงอุณหภูมิสูงระหว่าง 400-800 องศาเซลเซียส ที่มีค่าความเป็นกรด

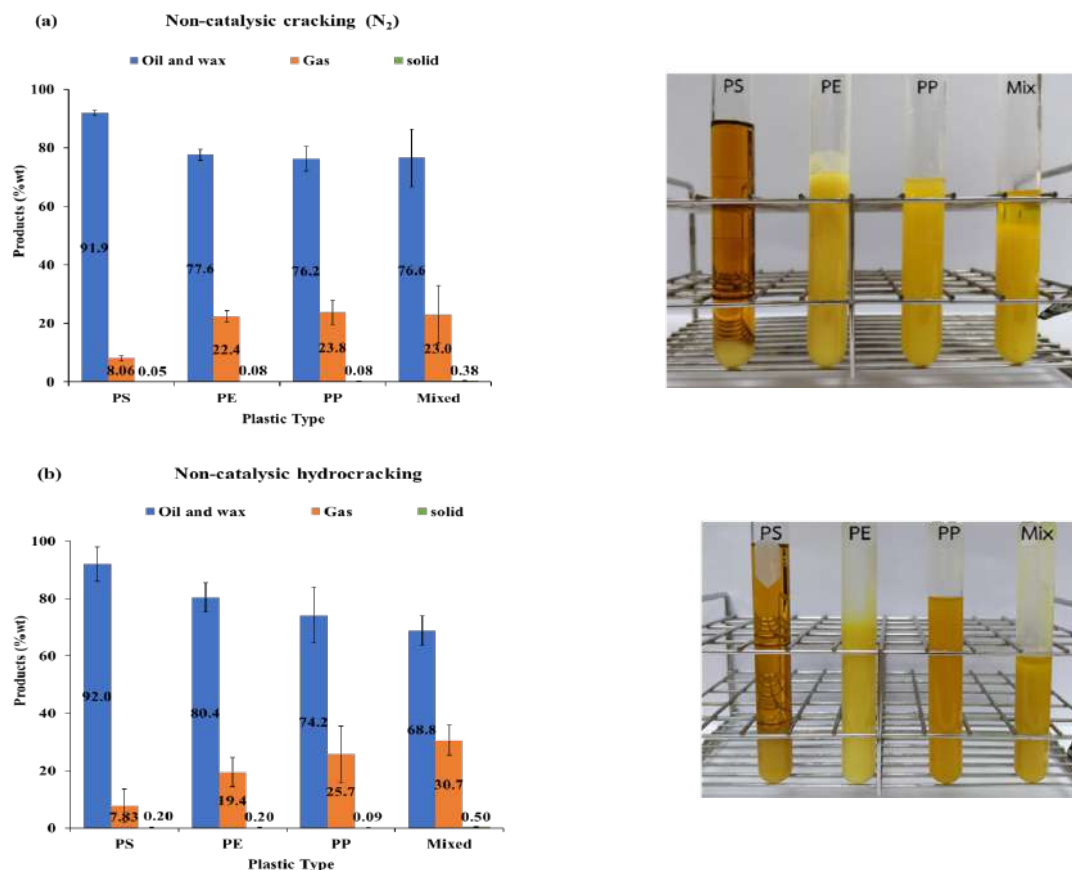


รูปที่ 4.4 NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15

4.4 ผลของปัจจัยต่างๆ ต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสพลาสติก

เมื่อศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อกระบวนการไพโรไลซิสพลาสติกชนิดต่างๆ ได้แก่ ผลของกระบวนการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและไฮโดรเจน และผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni-SBA15 ที่ปริมาณต่างๆ โดยทดลองการใช้พลาสติกบริสุทธิ์ ได้แก่ PE PP PS PET และพลาสติกผสมด้วยอัตราส่วน PS/PET/PE/PP เท่ากับ 19.2/5.0/35.4/40.4 โดยน้ำหนัก ภาวะที่ใช้ในการทำไพโรไลซิส คือ อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียส/นาที ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที จากผลการทดลองพบว่าผลได้ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิสของพลาสติกทุกประเภทให้ผลิตภัณฑ์ 2 ส่วนหลัก ได้แก่ ผลิตภัณฑ์ของเหลว+แวกซ์ และแก๊ส (รูปที่ 4.5)

รูปที่ 4.5a แสดงผลได้ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบว่าการไพโรไลซิส PS ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลว+แวกซ์มากที่สุดที่ 91.9% โดยน้ำหนัก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความเสถียรของวงแหวนเบนซีนในโครงสร้างของ PS [40] โดยผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Onwudili et al. [41] และ Liu et al. [42] ผลิตภัณฑ์ของเหลว+แวกซ์ รองลงมา คือ PE พลาสติกผสมและ PP ตามลำดับ (77.6, 76.6 และ 76.2% โดยน้ำหนักตามลำดับ) นอกจากนี้ยังพบว่าผลิตภัณฑ์แก๊สและของแข็งเกิดขึ้นในระบบด้วยเช่นกัน โดยกระบวนการไพโรไลซิส PP ให้ผลิตภัณฑ์แก๊สมากที่สุด คือ 23.8 % โดยน้ำหนัก สำหรับผลิตภัณฑ์ของแข็งอยู่ในช่วง 0.05-0.38% โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามไม่ได้รายงานผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสของ PET เนื่องจากเกิดผงของแข็งจำนวนมากอุดตันท่อภายในเครื่องปฏิกรณ์ขณะทำการไพโรไลซิส เพราะ PET เกิดการผลิตโอลิโกเมอร์เหนียว (ductile oligomer) ที่ไม่สามารถไหลได้ [43] โดยผลิตภัณฑ์ของเหลว+แวกซ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของพลาสติกต่างๆ จะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณ PAHs ในลำดับถัดไป

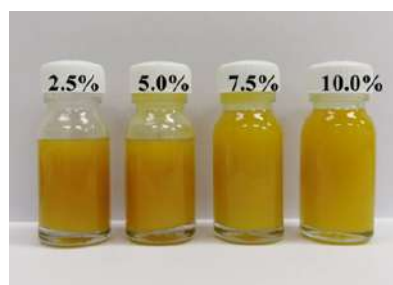
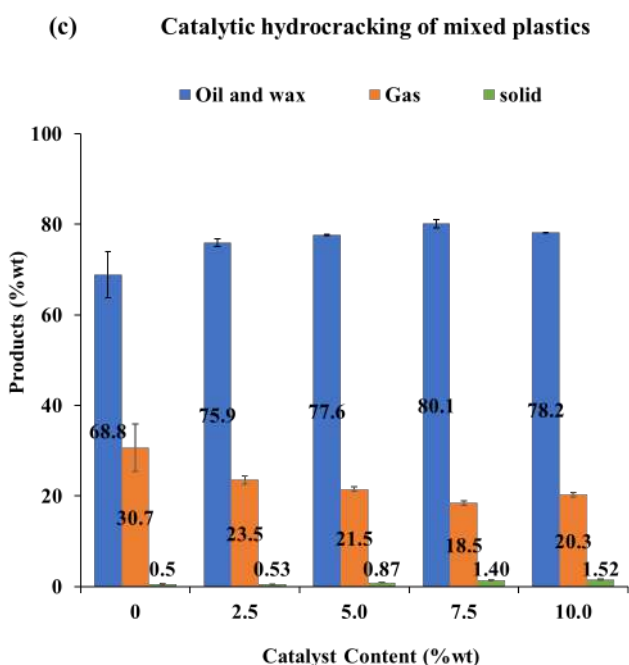


รูปที่ 4.5 ผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติกชนิดต่างๆ แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้บรรยากาศ:

(a) ไนโตรเจน และ (b) ไฮโดรเจน

กระบวนการไพโรไลซิสพลาสติกภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนในรูปที่ 4.5b พบว่ากระบวนการไพโรไลซิส PS ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลว+แว็กซ์มากที่สุดที่ 92.0% โดยน้ำหนัก ในขณะที่กระบวนการไพโรไลซิส PE ให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว+แว็กซ์ เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับกระบวนการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยเพิ่มขึ้นจาก 77.6% เป็น 80.4% โดยน้ำหนัก ส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลว+แว็กซ์จากการไพโรไลซิส PP และพลาสติกผสม ลดลงจาก 76.2% เป็น 74.2% และจาก 76.6% เป็น 68.8% โดยน้ำหนักตามลำดับ เนื่องมาจากความดันไฮโดรเจนปริมาณต่ำเหนี่ยวนำให้เกิดการแตกพันธะของคาร์บอน (C-C bond cleavage) [44] สำหรับการไพโรไลซิสพลาสติกผสมให้ผลิตภัณฑ์แก๊สมากที่สุดเท่ากับ 30.7% โดยน้ำหนัก ซึ่งจากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่ามีสารระเหยบางชนิดเกิดขึ้นจากการสลายตัวขั้นต้น (initial degradation) ของ PET ซึ่งสามารถเหนี่ยวนำการสลายตัวของพอลิเมอร์ [45] ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่าการไพโรไลซิสพลาสติกผสมที่มีส่วนประกอบของ PET ส่งผลให้เกิดการแตกของสายโซ่โมเลกุลภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นและเหนี่ยวนำให้เกิดผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นได้ ส่วนผลิตภัณฑ์ของแข็งอยู่ในช่วง 0.09-0.50% โดยน้ำหนัก

เมื่อศึกษาผลปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni-SBA15 (2.5-10.0% โดยน้ำหนักของพลาสติกผสม) ต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติกผสมภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าให้ผลิตภัณฑ์ของเหลว+แว็กซ์เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับระบบที่ใช้ไฮโดรเจนแบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ของเหลว+แว็กซ์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 68.8% เป็น 75.9% 77.6% และ 80.1% โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0 เป็น 2.5% 5.0% และ 7.5% โดยน้ำหนักของพลาสติกตามลำดับ อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 10.0% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ปริมาณน้ำมัน+แว็กซ์มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย (78.2% โดยน้ำหนัก) เนื่องจากสมบัติของตัวรองรับ SBA-15 ที่มีความเป็นกรดอ่อนอาจไม่ได้เหนี่ยวนำให้เกิดการแตกตัวของโมเลกุลมากนัก [46] สำหรับผลิตภัณฑ์แก๊สมีแนวโน้มลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าน้อยที่สุดเท่ากับ 18.5% โดยน้ำหนักเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 7.5% เพราะการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนส่งผลให้ปริมาณสารที่อึดตัวมากขึ้น จึงทำให้เกิดการแตกตัวได้ยากส่งผลให้แก๊สลดลง เมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ของแข็งพบว่า เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 2.5 เป็น 10.0% ส่งผลผลิตภัณฑ์ของแข็งเพิ่มขึ้นจาก 0.53% เป็น 1.52% โดยน้ำหนัก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณ Ni ส่งผลให้เกิดโค้กเพิ่มขึ้นได้ [53]

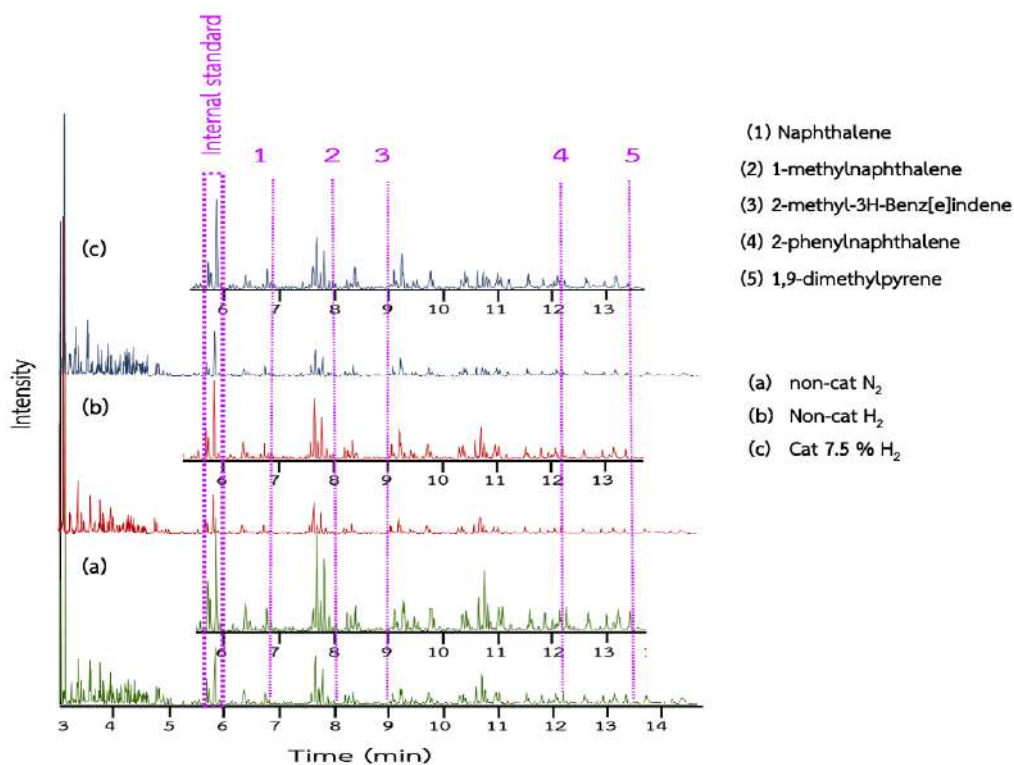


รูปที่ 4.6 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 ต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติกผสม ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน

4.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่ไม่อิ่มตัวของน้ำมันโพลีโอสติส

องค์ประกอบของน้ำมันโพลีโอสติสจากพลาสติกโดยทั่วไปมีองค์ประกอบที่ไม่อิ่มตัว ได้แก่ แอลคีน (alkenes) แอโรมาติกส์ (aromatics) และ PAHs เนื่องจากเกิดจากปฏิกิริยา diels- alder aromatization ในขั้นตอนการโพลีโอสติส ทำให้พันธะเดี่ยว (single bond) เปลี่ยนเป็นพันธะคู่ (double bond) และแอโรมาติก โดยสารประกอบที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated compounds) เป็นสารก่อมะเร็งหรือมีส่วนที่ทำให้เกิดการกลายพันธุ์ได้นอกจากนี้ PAHs ยังสามารถเหนี่ยวนำทำให้อนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า 2.5 ไมครอน (PM 2.5) ซึ่งสามารถตกค้างภายในปอดได้ ในส่วนของคุณภาพน้ำมัน การมี PAHs ทำให้ค่าซีเทนของน้ำมันดีเซลลดลงอีกด้วย [52]

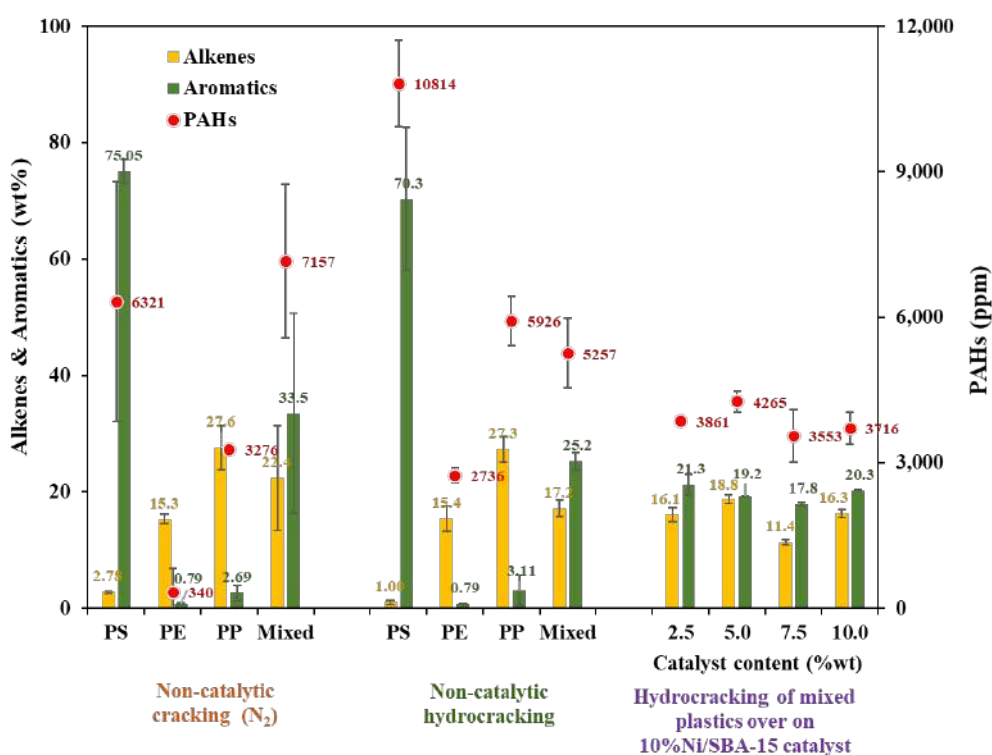
ชนิดและปริมาณของ PAHs ของน้ำมันจากกระบวนการโพลีโอสติสพลาสติก PS PP PE และพลาสติกผสมที่อัตราส่วนระหว่าง PS/PET/PE/PP เท่ากับ 19.2/5.0/35.4/40.4 โดยน้ำหนัก ภาวะที่ใช้ในการทำโพลีโอสติส ได้แก่ อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนหรือไฮโดรเจน แบบมีหรือไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15 ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (GC-MS) โดยใช้กัวเอคอลล (guaiacol) เป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) ดังแสดงในรูปที่ 4.7 มีการระบุตำแหน่งสารเป้าหมาย ได้แก่ แอโรมาติกส์ (aromatics), PAHs และแอลคีน (alkenes) ในตัวอย่างน้ำมันที่ได้จากพลาสติกผสมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและไฮโดรเจนแบบมีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 (เลือกใช้ที่ 7.5% โดยน้ำหนักพลาสติก) ปริมาณองค์ประกอบที่ไม่อิ่มตัวของน้ำมันโพลีโอสติสจากพลาสติกต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.8 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบว่าน้ำมันโพลีโอสติสพลาสติก PS มีสารประกอบ แอโรมาติกส์สูงที่สุดเท่ากับ 75.05% นอกจากนั้นพบว่าปริมาณแอลคีนเท่ากับ 2.78% และมี PAHs 6,321 ppm ตามลำดับ สำหรับน้ำมันโพลีโอสติสพลาสติก PE มีปริมาณแอลคีน 15.3% และมี PAHs 340 ppm และเมื่อพิจารณาน้ำมันโพลีโอสติสพลาสติก PP พบว่ามีปริมาณแอลคีนสูงที่สุดเท่ากับ 27.6% และแอโรมาติกส์เท่ากับ 2.69% และ PAHs 3,276 ppm ในขณะที่น้ำมันโพลีโอสติสพลาสติกผสมมี PAHs สูงที่สุดเท่ากับ 7,157 ppm และมีปริมาณแอโรมาติกส์ 33.5% และปริมาณแอลคีน 22.4% ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่ามี PET และ PS สามารถเหนี่ยวนำให้เกิด PAHs มากกว่าการโพลีโอสติสพอลิโอสติส เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบในน้ำมันที่ได้จากการโพลีโอสติส PS และ PET พบว่า PS มีปริมาณสารประกอบแอโรมาติกส์สูงกว่าแอลเคน (แอโรมาติกส์/แอลเคน=27.5 โดยน้ำหนัก) ขณะที่น้ำมันโพลีโอสติสที่ได้จาก PET มีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของแอโรมาติกส์/แอลเคนที่ 1.50 แต่มีปริมาณ PAHs มากกว่าในน้ำมันที่ได้จากการโพลีโอสติส PS ประมาณ 1.13 เท่า แสดงว่าสารประกอบแอลคีนมีอิทธิพลอย่างมากต่อการเกิด PAHs ตามปฏิกิริยา diel-alder aromatization



รูปที่ 4.7 การระบุตำแหน่งสารเป้าหมาย ในตัวอย่างน้ำมันที่ได้จากพลาสติกผสมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและไฮโดรเจน

สำหรับกระบวนการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนพบว่า น้ำมันไพโรไลซิสจาก PS มีสารประกอบแอมโรมาติกส์มากที่สุดเท่ากับ 70.30% รองลงมา ได้แก่ น้ำมันไพโรไลซิสพลาสติกผสม (25.2%) และ PP (3.11%) ตามลำดับ ในขณะที่น้ำมันไพโรไลซิสพลาสติก PP มีปริมาณแอลคีนสูงที่สุดเท่ากับ 27.3% รองลงมา ได้แก่ น้ำมันไพโรไลซิสพลาสติกผสม (17.2%) และ PE (15.3%) ตามลำดับ และพิจารณาน้ำมันไพโรไลซิสที่มีปริมาณ PAHs สูงที่สุด คือ น้ำมันที่ได้จากพลาสติก PS มีค่าเท่ากับ 10,814 ppm รองลงมา ได้แก่ น้ำมันไพโรไลซิส PP และพลาสติกผสม (5926 และ 5257 ppm ตามลำดับ) การที่มี PAHs สูงอาจเกิดจากเวลาในการสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงสั้นๆ ไม่สามารถยับยั้งการก่อตัวของ PAHs ได้ [53] เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.8 การไพโรไลซิส PS PE และ PP ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนทำให้เกิด PAHs มากกว่าการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพราะการทำไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนจะทำให้สารประกอบแอมโรมาติกส์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบของพลาสติก เกิดปฏิกิริยาไซคลิเซชัน (cyclization) ทำให้สารประกอบแอมโรมาติกส์รวมตัวเป็น PAHs 2-3 วงมากขึ้น [54]

ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SBA-15 กับการไพโรไลซิสพลาสติกผสมในบรรยากาศไฮโดรเจน พบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้องค์ประกอบที่ไม่อิ่มตัวมีปริมาณลดลงเมื่อเทียบกับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ปริมาณแอลคีน จาก 17.2 เป็น 16.1% ปริมาณแอโรมาติกส์ลดลงจาก 25.2% เป็น 21.3% และปริมาณ PAHs จาก 5257 เป็น 3861 ppm และพบว่าปริมาณองค์ประกอบที่ไม่อิ่มตัวมีปริมาณต่ำที่สุดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 7.5% โดยน้ำหนัก (มีปริมาณแอลคีน 11.4% แอโรมาติกส์ 17.8% และมี PAHs 3,553 ppm) อย่างไรก็ตามผลของการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 10.0% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้องค์ประกอบที่ไม่อิ่มตัวมีปริมาณเพิ่มขึ้น เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดปฏิกิริยาแอโรมาติเซชัน (aromatization) ซึ่งทำให้เกิดการสร้างวงแอโรมาติกส์ และปฏิกิริยาดีแอลคิเลชัน (dealkylation) ที่ทำให้เกิด แนฟทาลีนมากขึ้น [54]



รูปที่ 4.8 ปริมาณการเกิดแอลคีน แอโรมาติก และ PAHs ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน และภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.4 แสดงชนิดและปริมาณของ PAHs ของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสพลาสติกชนิดต่าง ๆ และพลาสติกผสมที่อัตราส่วนระหว่าง PS/PET/PE/PP เท่ากับ 19.2/5.0/35.4/40.4 โดยน้ำหนัก ภาวะที่ใช้ในการทำไพโรไลซิส ได้แก่ อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS พบปริมาณ PAHs

ทั้งหมดในผลิตภัณฑ์ของเหลวของพลาสติกต่าง ๆ ดังนี้ น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส PS พบปริมาณ PAHs ทั้งหมดเท่ากับ 6321 ppm ซึ่งสารที่พบปริมาณมากที่สุด คือ 9-(2-propenyl)-anthracene (2179 ppm) ซึ่งเป็นสารเอโรมาติกส์ที่มี 3 วงเชื่อมต่อกัน รองลงมา คือ naphthalene (1433 ppm) และ 9-ethenylanthracene (1422 ppm) ตามลำดับ สำหรับน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส PE พบปริมาณ PAHs ทั้งหมดเท่ากับ 340 ppm ซึ่งพบเป็น 2-methylnaphthalene ทั้งหมด เมื่อพิจารณาน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส PP พบปริมาณ PAHs ทั้งหมดเท่ากับ 3276 ppm ซึ่งสารที่พบปริมาณมากที่สุด ได้แก่ แนฟทาลีน (2081ppm) และพบว่ามีสารเอโรมาติกส์ที่มี 3 และ 4 วงเชื่อมต่อกัน ปริมาณเท่ากับ 609 และ 585 ppm ตามลำดับ สำหรับปริมาณ PAHs ทั้งหมดในผลิตภัณฑ์ของเหลวของพลาสติกผสมเท่ากับ 7157 ppm ซึ่งพบปริมาณอนุพันธ์ของแนฟทาลีนมากที่สุด (รวม 4837ppm) รองลงมาคือ แนฟทาลีน 2156 ppm

ตารางที่ 4.4 ชนิดและปริมาณของ PAHs ที่พบในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติกชนิดต่างๆ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

Composition		PAHs content (ppm)			
		PS	PE	PP	Mixed
2-Aromatic ring	(1) Naphthalene	1433	-	2081	2156
	(2) 2-methylnaphthalene	-	340	-	-
	(3) 1-methylnaphthalene	466	-	-	-
	(4) 1-(2-hydroxypropyl) naphthalene	-	-	-	1798
	(5) 1-(phenylmethyl)naphthalene	528	-	-	-
	(6) 2-phenylnaphthalene	197	-	-	3039
3-Aromatic ring	(7) Phenanthrene	-	-	609	-
	(8) 9-ethenylanthracene	1422	-	-	-
	(9) 2-methyl-anthracene	96	-	-	-
	(10) 2,3-dihydro-1H-Cyclopenta[l]phenanthrene	-	-	-	-
	(11) 9-(2-propenyl)-anthracene	2179	-	-	-
4-Aromatic ring	(12) Pyrene, 1,9-dimethyl-	-	-	585	164
total		6321	340	3276	7157

ตารางที่ 4.5 แสดงชนิดและปริมาณของ PAHs ของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสพลาสติกชนิดต่าง ๆ และพลาสติกผสมที่อัตราส่วนระหว่าง PS/PET/PE/PP เท่ากับ 19.2/5.0/35.4/40.4 โดยน้ำหนัก ภาวะที่ใช้ในการทำไพโรไลซิสเหมือนกับที่กล่าวมาข้างต้น เพียงแต่เปลี่ยนจากบรรยากาศไนโตรเจนมาเป็น

บรรยากาศไฮโดรเจน จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS พบปริมาณ PAHs ในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติกชนิดต่างๆ ดังนี้ น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส PS พบปริมาณ PAHs ทั้งหมดเท่ากับ 10814 ppm ซึ่งสารที่พบปริมาณมากที่สุด ได้แก่ 2,3-dihydro-1H-Cyclopenta[*l*]phenanthrene (3234 ppm) รองลงมา คือ แนฟทาซีน (2281 ppm) และ 9-ethenylanthracene (2063 ppm) ตามลำดับ สำหรับน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส PE พบปริมาณ PAHs ทั้งหมดเท่ากับ 2736 ppm ซึ่งเป็นแนฟทาซีน มากสุด (2100 ppm) รองลงมา คือ อนุพันธ์ของแนฟทาซีน และพลาสติกชนิด PP พบปริมาณ PAHs ทั้งหมดเท่ากับ 5926 ppm ซึ่งสารที่พบปริมาณมากที่สุด ได้แก่ แนฟทาซีน (3562 ppm) และ อนุพันธ์ของแนฟทาซีน และพบสารแอมโรมาติกที่มี 3 และ 4 วงเชื่อมต่อกัน ปริมาณเท่ากับ 569 และ 400 ppm ตามลำดับ สำหรับน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติกผสมมี PAHs เท่ากับ 5257 ppm โดยมีปริมาณของแนฟทาซีนมากที่สุด (2026 ppm) และอนุพันธ์ของแนฟทาซีนดังแสดงในตารางที่ 4.5 อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาปริมาณ PAHs ของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากพลาสติกผสมในบรรยากาศไฮโดรเจนมีค่าต่ำกว่าการไพโรไลซิสในบรรยากาศไนโตรเจน

ตารางที่ 4.5 ชนิดและปริมาณของ PAHs ที่พบในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติกชนิดต่างๆ ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน

Composition		PAHs content (ppm)			
		PS	PE	PP	Mixed
2-Aromatic ring	(1) Naphthalene	2281	2100	3562	2026
	(2) 1-methylnaphthalene	468	370	-	-
	(3) 2-methylNaphthalene	152	170	1396	745
	(4) 2-methyl-3H-Benz[e]indene	-	-	-	646
	(5) 1-(phenylmethyl)naphthalene	559	-	-	-
	(6) 2-phenylnaphthalene	-	97	-	1841
	(7) 1-(4-methylphenyl)naphthalene	255	-	-	-
	(8) 2-(phenylmethyl)naphthalene	1448	-	-	-
3-Aromatic ring	(9) Phenanthrene	134	-	569	-
	(10) 9-ethenylanthracene	2063	-	-	-
	(11) 4-methylphenanthrene	220	-	-	-
	(12) 2,3-dihydro-1H-Cyclopenta[<i>l</i>]phenanthrene	3234	-	-	-
4-Aromatic ring	(13) 1,9-dimethylpyrene	-	-	400	-
Total		10814	2736	5926	5257

ตารางที่ 4.6 แสดงชนิดและปริมาณของ PAHs ของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสพลาสติกพลาสติกผสมที่อัตราส่วนระหว่าง PS/PET/PE/PP เท่ากับ 19.2/5.0/35.4/40.4 โดยน้ำหนัก ภาวะที่ใช้ในการทำไพโรไลซิส ได้แก่ อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15 ปริมาณ 2.5-10.0% โดยน้ำหนักของพลาสติก วิเคราะห์น้ำมันที่ได้ด้วยเทคนิค GC-MS จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้น้ำมันที่ได้มีปริมาณ PAHs ลดลงเมื่อเทียบกับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 7.5 % โดยน้ำหนัก ส่งผลให้น้ำมันที่มีปริมาณ PAHs ต่ำที่สุด คือ 3553 ppm ซึ่งสารที่พบปริมาณมากที่สุด ได้แก่ แนฟทาลีน (1948 ppm) รองลงมา คือ อนุพันธ์ของแนฟทาลีน ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ชนิดและปริมาณของ PAHs ที่พบในผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสพลาสติกผสม ภายใต้บรรยากาศต่างๆและตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเร่ง 10% Ni บนตัวรองรับชนิด SBA-15

Composition			PAHs content (ppm)				
			0	2.5	5	7.5	10
2-Aromatic ring	(1)	Naphthalene	2026	2269	1886	1948	2062
	(2)	2-methylnaphthalene	745	-	-	970	-
	(3)	2-methyl 3H-Benz[e]indene	646	-	-	-	-
	(4)	2-phenylnaphthalene	1841	1593	1851	636	1653
3-Aromatic ring	(5)	2-methyanthracene	-	-	391	-	-
4-Aromatic ring	(6)	1,9-dimethylpyrene	-	-	138	-	-
total			5257	3861	4265	3553	3716

4.6 ค่าความร้อน (Heating value) ของน้ำมันไพโรไลซิส

ผลค่าความร้อนของน้ำมันจากกระบวนการไพโรไลซิสพลาสติกผสมภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนและภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน และน้ำมันไพโรไลซิสพลาสติกผสม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni บนตัวรองรับ SBA-15 ร้อยละ 7.5 โดยน้ำหนักภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน โดยใช้เครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (bomb calorimeter) ผลพบว่าน้ำมันไพโรไลซิสพลาสติกผสมในสภาวะต่าง ๆ ให้ค่าความร้อนอยู่ในช่วงระหว่าง 44.0-44.4 เมกะจูลต่อกิโลกรัม อย่างไรก็ตามผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ส่งผลต่อความร้อนมากนัก (43.7 เมกะจูลต่อกิโลกรัม)

ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Ni/SAB15 มีความเป็นกรดค่อนข้างต่ำ ส่งผลให้ระบบเกิดการแตกตัวได้ไม่มาก ดังแสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ค่าความร้อนของน้ำมันจากกระบวนการไพโรไลซิสพลาสติกผสมที่ภาวะต่าง ๆ

Process	Plastics	Catalyst types	Catalyst content (wt%)	Heating Value (MJ/Kg)
Non-catalytic cracking	Mixed	none	-	44.0±0.08
Non-catalytic hydrocracking	plastics	none	-	44.4±0.01
Catalytic hydrocracking		10%Ni/SBA15	7.5	43.7±0.37

บทที่ 5

สรุปผลและข้อเสนอแนะ

สารประกอบ PAHs เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา diels- alder aromatization ในขั้นตอนการไพโรไลซิสของน้ำมันไพโรไลซิสจากขยะพลาสติก ทำให้เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นอันตรายต่อร่างกาย ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้และการลดลงของ PAHs

จากการวิเคราะห์เม็ดพลาสติกทั้ง 4 ประเภท ได้แก่ PE PP PS และ PET พบว่าการสลายตัวทางความร้อนของพลาสติกแต่ละชนิดเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิต่างกัน โดยพลาสติกที่เริ่มสลายตัวก่อน คือ PS PP PET และ PE ตามลำดับ โดยมีช่วงการสลายตัวที่อุณหภูมิ 373-426 องศาเซลเซียส ดังนั้นอุณหภูมิในการไพโรไลซิสเม็ดพลาสติกเหล่านี้อยู่ที่ 450 ถึง 850 องศาเซลเซียส ส่วนองค์ประกอบของเม็ดพลาสติกแต่ละชนิด ได้แก่ PE PP และ PS ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นส่วนใหญ่ และ PET ประกอบด้วยคาร์บอนและออกซิเจนเป็นส่วนใหญ่

ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวรองรับ SBA-15 มีพื้นที่ผิว 799 ตร.ม./กรัม มีปริมาตรรูพรุนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน เท่ากับ 1.04 ลบ.ซม./กรัม และ 5.26 นาโนเมตรตามลำดับ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 พบว่าพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนลดลง เท่ากับ 457 ตร.ม./กรัม 0.99 ตร.ม./กรัม และ 2.46 นาโนเมตร ลักษณะของโครงสร้างของตัวรองรับชนิด SBA-15 และ Ni/SBA-15 เป็นซิลิกาออกไซด์ที่เรียงตัวแบบอสัณฐาน (amorphous) โดยมีค่าเฉลี่ยของขนาดนิกเกิลออกไซด์ใน Ni/SBA-15 อยู่ที่ 12.3 นาโนเมตร การรีดักชันหรือการดูดซับไฮโดรเจนปรากฏสัญญาณสูงสุดที่สองอุณหภูมิ คือ 422 และ 550 องศาเซลเซียส แสดงถึงแรงยึดเหนี่ยวปานกลางระหว่างโลหะนิกเกิลออกไซด์กับตัวรองรับ SBA-15 หรือการรีดิวซ์ของอนุภาคนิกเกิลออกไซด์ที่เกาะอยู่ข้างในรูพรุนของ SBA-15

จากผลการทดลองพบว่า กระบวนการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน การไพโรไลซิส PS ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลว+แว็กซ์มากที่สุดที่ 91.9% โดยน้ำหนัก รองลงมา คือ PE พลาสติกผสมและ PP ตามลำดับ (77.6, 76.6 และ 76.2% โดยน้ำหนักตามลำดับ) เมื่อทำการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน พบว่า กระบวนการไพโรไลซิส PS ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลว+แว็กซ์มากที่สุดที่ 92.0% โดยน้ำหนัก รองลงมาคือ PE PP และ พลาสติกผสม ตามลำดับ (80.4%, 74.2% และ 68.8% โดยน้ำหนักตามลำดับ) ซึ่งผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จาก PS และ PE สูงกว่าการไพโรไลซิสในบรรยากาศไนโตรเจนและปริมาณ PAHs ในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จาก PS, PE

และ PP ในบรรยากาศไฮโดรเจนที่สูงกว่าการใช้บรรยากาศไนโตรเจน อย่างไรก็ตามปริมาณ PAHs ในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากพลาสติกผสมในบรรยากาศไฮโดรเจนมีน้อยกว่าการไพโรไลซิสในบรรยากาศไนโตรเจน และพบว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15 ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ของเหลว+แวกซ์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 68.8% เป็น 75.9% 77.6% และ 80.1% โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0 เป็น 2.5% 5.0% และ 7.5% โดยน้ำหนักของพลาสติกตามลำดับ โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 7.5% โดยน้ำหนักในการไพโรไลซิสพลาสติกผสม ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ทำให้ได้ผลได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันมากที่สุด คือ 80.1% โดยน้ำหนัก และพบปริมาณ PAHs น้อยลงจาก 7,157 ppm ในระบบไพโรไลซิสที่ใช้บรรยากาศไนโตรเจนเป็น 3,553 ppm (PAHs ลดลง 50.4%)

กระบวนการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนพบว่า น้ำมันไพโรไลซิสพลาสติก PS มีองค์ประกอบที่ไม่อิ่มตัวชนิดแอมโรมาติกมากที่สุดเท่ากับ 70.30% รองลงมา คือ น้ำมันไพโรไลซิสพลาสติกผสม และ PP ตามลำดับ (25.2% และ 3.11% ตามลำดับ) ส่วนน้ำมันไพโรไลซิสที่มีองค์ประกอบที่ไม่อิ่มตัวชนิด PAHs สูงที่สุดคือน้ำมันที่ได้จากพลาสติก PS มีค่าเท่ากับ 10,814 ppm รองลงมา คือ น้ำมันไพโรไลซิส PP และ พลาสติกผสม (5926 และ 5257 ppm ตามลำดับ) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้องค์ประกอบที่ไม่อิ่มตัวมีปริมาณลดลงเมื่อเทียบกับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณองค์ประกอบที่ไม่อิ่มตัวมีปริมาณต่ำที่สุดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 7.5% โดยน้ำหนัก มีปริมาณแอลคีน 11.4% แอมโรมาติก 17.8% และมี PAHs 3,553 ppm แต่การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 10.0% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้องค์ประกอบที่ไม่อิ่มตัวมีปริมาณเพิ่มขึ้น

เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS พบว่าน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส PS พบ 9-(2-propenyl)-anthracene มากที่สุด น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส PE พบ 2-methylnaphthalene เพียงสารเดียว น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส PP พบแนฟทาซีนปริมาณมากที่สุด สำหรับน้ำมันของพลาสติกผสมมีปริมาณอนุพันธ์ของแนฟทาซีนมากที่สุด ในส่วนของน้ำมันจากการไพโรไลซิสพลาสติกภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส PS สารที่พบปริมาณมากที่สุด คือ 2,3-dihydro-1H-Cyclopenta[1]phenanthrene สำหรับน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส PE PP และพลาสติกผสมพบแนฟทาซีนมากที่สุด นอกจากนี้การไพโรไลซิสพลาสติกภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15 ปริมาณ 2.5-10.0% โดยน้ำหนักของพลาสติก พบว่ามีปริมาณ PAHs ลดลงเมื่อเทียบกับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสารที่พบปริมาณมากที่สุด คือ แนฟทาซีน

ค่าความร้อนของน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากภาวะต่างๆ มีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 43 – 44 เมกะจูล/กิโลกรัม แสดงให้เห็นว่ากระบวนการไฮโดรทรีตที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% Ni/SBA-15 ไม่ได้ทำให้น้ำมันเกิดการสลายตัว

เอกสารอ้างอิง

- [1] ไทยรัฐออนไลน์. **“ขยะพลาสติกพุ่ง 60% ช่วงโควิด-19”**. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: <https://www.thairath.co.th/news/local/bangkok/1854356>. 2563
- [2] Williams, P.T. and D.T. Taylor, Aromatization of tyre pyrolysis oil to yield polycyclic aromatic hydrocarbons. *Fuel*, 1993. 72(11): p. 1469-1474.
- [3] **“พาไปส่องตัวเลขเกี่ยวกับ “ขยะ” ที่บอกเราว่าขยะไม่ใช่สิ่งที่ควรละเลย”**. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: www.mangozero.com/status-thailand-waste-2018/.2562
- [4] Williams, P.T. and D.T. Taylor, Aromatization of type pyrolysis oil to yield polycyclic aromatic hydrocarbons. *Fuel*, 1993. 72(11): p. 1469-1474.
- [5] กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. **“เทคโนโลยีการผลิตพลังงาน/เชื้อเพลิงจากขยะพลาสติกโครงการส่งเสริมการใช้เทคโนโลยีการนำวัสดุเหลือใช้และกากของเสียมาใช้ประโยชน์”** [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: file:///C:/Users/Admin/Downloads/Plastic_Content.pdf. 2555
- [6] **“ค่าพลังความร้อนของเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ”** [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: <http://thaigasifier.com>.
- [7] จันทรจีรา อภิกฤษ์เมธาวงศ์. **“การศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์คอมโพสิตระหว่าง พอลิเอทิลีน ความหนาแน่นสูงและเศษจากกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์เมลามีน”**. วิทยานิพนธ์ปริญญา มหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมการผลิต คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสุรนารี, 2557.
- [8] พอลิสไตรีน.[ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: <https://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B8%9E%E0%B8%AD%E0%B8%A5%E0%B8%B4%E0%B8%AA%E0%B9%84%E0%B8%95%E0%B8%A3%E0%B8%B5%E0%B8%99>
- [9] สุปรานี เสือดาว. **“การพัฒนาพอลิเมอร์เชิงประกอบเสริมแรงด้วยเส้นใยเพ็ก”**. วิทยานิพนธ์ ปริญญา มหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล ธัญบุรี, 2559.
- [10] ทักษพร ธิยาพันธ์. **“สมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม พอลิเอทิลีนเทรฟแทเลตรีไซเคิล/พอลิบิวทีรีนเทรฟแทเลต และโพลีสไตรีนคอมโพสิต”**. วิทยานิพนธ์ ปริญญา มหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคล ธัญบุรี, 2562.
- [11] ไชยยันต์ ไชยยะ. 2560. **“รายงานผลการศึกษา การผลิตแวกซ์จากพอลิเมอร์ที่มีมวล โมเลกุลสูง ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส สำหรับ บริษัท สยามเอ็กซ์เทค จำกัด”** กรุงเทพฯ: iTap-สวทช.

- [12] Wondwosen Bekele, Wassihun Amedie, Zelalem Salehudres, Design of pyrolysis reactor for waste plastic recycling, Engineering and applied sciences, 5 (2020) 92-97.
- [13] Muhammad Saad Qureshi Anja Oasma, Christian Lindfors, Thermolysis of plastic waste: Reactor comparison, Pyroli. (2019).
- [14] Shawki Mazloun, Sary Awad, Nadine Allam, Youssef Aboumsallem, Khaled Loubar, Mohand Tazerout. Modelling plastic heating and melting in a semi-batch pyrolysis reactor. Applied Energy 283 (2021) 116375.
- [15] สิริรัตน์ จิตการคำ. “จากขยะสู่น้ำมันเทคโนโลยีผลิตพลังงาน ทางเลือกที่ดูแลสิ่งแวดล้อม”. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [16] M Huang, TM Penning, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Encyclopedia of food safety, 2 (2014) 416-323.
- [17] M.J. Jacinto, O.H.C.F. Santos, R. Landers, P.K. Kiyohara, L.M. Rossi, On the catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons into less toxic compounds by a facile recoverable catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 90 (2009) 688-692.
- [18] Idris, R., C.T. Chong, and F. Ani, Microwave-induced pyrolysis of waste truck tyres with carbonaceous susceptor for the production of diesel-like fuel. Journal of the Energy Institute, 2018
- [19] Soosan Kim, Chanyeong Park, Jechan Lee, Reduction of polycyclic compounds and biphenyls generated by pyrolysis of industrial plastic waste by using supported metal catalysts: A case study of polyethylene terephthalate treatment, Journal of hazardous materials, Volume 392, (2020) 122464.
- [20] Taewoo Leea , Sungyup Junga , Young-Kwon Parkb , Taejin Kimc , Hailong Wangd,e , Deok Hyun Moonf , Eilhann E. Kwona, Catalytic pyrolysis of polystyrene over steel slag under CO₂ environment, Journal of hazardous materials, 395 (2020) 122576.
- [21] Hyunok Choi, R.H., Hannu Komulainen, and Juana M. Delgado Saborit. WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants. Polycyclic aromatic hydrocarbons 2010; Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK138709/>.
- [22] น้ำมันยูโร 4, กรมธุรกิจพลังงาน, สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, Editor. 2563. Available from: http://www.doeb.go.th/knowledge/data/uro_4.pdf

- [23] A.A. Garforth, S. Ali, J. Hernández-Martínez, A. Akah, Feedstock recycling of polymer Wastes, *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 8 (2004) 419–5.
- [24] Dureem Munir, Muhammad F.Irfan, Muhammad R.Usman, Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90 (2018) 490-515.
- [25] Quach Nguyen Khanh Nguyen, Nguyen Thi Yen, Nguyen Duc Hau, and Hoai Lam, Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica SBA-15 and ZnO/SBA-15 Photocatalytic Materials from the Ash of Brickyards, *Journal of Chemistry* (2020)
- [26] เขมชาติ ศรีบุญขำ. “การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-นิกเกิล บนตัวรองรับ SBA-15 จากเถ้าแกลบ เพื่อใช้ในการผลิตไบเมทิลคาร์บอนेट จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเมทานอล.” วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2557.
- [27] H. Vargas-Villagran, D. Ramirez-Suarez, G. Ramirez-Munoz, L.A. Calzada, G. Gonzalez-Garcia, T.E. Klimova, *Catalysis Today*, 360 (2021) 27-37.
- [28] Hui Zhou, Chunfei Wu, Jude A. Onwudili, Aihong Meng, Yanguo Zhang, Paul T. Williams, Influence of Process conditions on the formation of 2-4 ring polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of polyvinyl chloride, *Fuel Processing Technology*, 144 (2016) 299-304.
- [29] Chanyeong Park, Soosan Kim, Yeonghwan Kwon, Chaehyeon Jeong, Yujin Cho, Chang-Gu Lee, Seungho Jung, Kwon-Young Choi, Jechan Lee, Pyrolysis of Polyethylene Terephthalate over Carbon-Supported Pd Catalyst, *Catalysts*, 496 (2020) 10.
- [30] R. Miandad, M.A. Barakat, M. Rehan, A.S.Aburiazaiza, I.M.I. Ismail, A.S. Nizami, Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts, *Waste Management* 69, (2017) 66-78.
- [31] Duangkamon Jiraroj, Arisara Chaipurimat, Narumol Kerdsa, Supot Hannongbua, Duangamol Nuntasri Tungasmita, Catalyst cracking of polypropylene using aluminosilicate catalysts, *Journal of analytical and applied pyrolysis* 120 (2016) 529-539.
- [32] Sibao Liu, Pavel A. Kots, Brandon C. Vance, Andrew Danielson, Dionisios G. Vlachos,

- Plastic waste to fuels by hydrocracking at mild conditions, *Science Advances*, 7 (2021) eabf8283.
- [33] Hui Zhou, Chunfei Wu, Jude A. Onwudili, Aihong Meng, Yanguo Zhang, Paul T. Williams, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation from the pyrolysis of different municipal solid waste fractions, *Waste management*, 36 (2015) 136-146.
- [34] H. Vargas-Villagrán, D. Ramírez-Suárez, G. Ramírez-Muñoz, L.A. Calzada, G. González-García, T.E. Klimova, *Catal. Today* 360 (2021)27-37.
- [35] Lee, K.H., 2012. Effects of the types of zeolites on catalytic upgrading of pyrolysis wax oil. *Anal. Appl. Pyrol.* 94, 209-214
- [36] Wu, J., Chen, T., Luo, X., Han, D., Wang, Z., Wu, J., 2014. TG/FTIR analysis on co-pyrolysis behavior of PE, PVC and PS. *Waste Manage.* 34, Issue 3, 676-682.
- [37] Miandad, R., Barakat, M.A., Rehan, M., Aburiazaiza, A.S., Ismail, I.M.I., Nizami, A.S., 2017. Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts. *Waste Manage.* 69, 66-78.
- [38] Scherrer equation [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: https://en.wikipedia.org/wiki/Scherrer_equation
- [39] M.F. Kamaruzaman, Y.H. Taufiq-Yap, D. Derawi, *Biomass Bioenerg.* 134 (2020) 105476.
- [40] R. Miandad, M. Rehan, M.A. Barakat, A.S. Aburiazaiza, H. Khan, I.M.I. Ismail, J. Dhavamani, J. Gardy, A. Hassanpour, A.-S. Nizami, *Front. Energy Res.* 7 (2019) 27.
- [41] J.A. Onwudili, N. Insura, P.T. Williams, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 86 (2009) 293-303.
- [42] Y. Liu, J. Qian, J. Wang, *Fuel Process. Technol.* 63 (2000) 45-55.
- [43] M. Sogancioglu, G. Ahmetli, E. Yel, *Energy Procedia* 118 (20per17) 221-226.
- [44] M. Anand, S.A. Farooqui, R. Kumar, R. Joshi, R. Kumar, M.G. Sibi, H. Singh, A.K. Sinha, *Fuel Process. Technol.* 151 (2016) 50-58.
- [45] R. Miandad, M. Rehan, M.A. Barakat, A.S. Aburiazaiza, H. Khan, I.M.I. Ismail, J. Dhavamani, J. Gardy, A. Hassanpour, A.-S. Nizami, *Front. Energy Res.* 7 (2019) 27.

- [46] H. Vargas-Villagrán, D. Ramírez-Suárez, G. Ramírez-Muñoz, L.A. Calzada, G. González-García, T.E. Klimova, Catal. Today 360 (2021) 27-37.
- [47] R.A. Ortega-Domínguez, H. Vargas-Villagrán, C. Peñaloza-Orta, K. Saavedra-Rubio, X. Bokhimi, T.E. Klimova, Fuel, 198 (2017) 110-122.
- [48] ปฐมพงศ์ พันธิพิบูลย์ และคณะ. **“การสร้าง และพัฒนาอุปกรณ์การกรองสารเบนซีนที่ปนเปื้อนในอากาศด้วยวัสดุเกษตรกรรมจากท้องถิ่น.”** วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม, 2558.
- [49] D. Munir, M.F. Irfan, M.R. Usman, Renew. Sustain. Energy Rev. 90 (2018) 490-515.
- [50] Hamid Reza Z, Parviz N., Anoshirvan Mohseni-Bandpei, Monireh M., Mohamad R., Fariba K, Influences of temperature, waste size and residence time on the generation of polycyclic aromatic hydrocarbons during the fast pyrolysis of medical waste. Caspian J. Environ. Sci. 8 (2019) 47-57.
- [51] ปฐมพงศ์ พันธิพิบูลย์ และคณะ. **“การสร้าง และพัฒนาอุปกรณ์การกรองสารเบนซีนที่ปนเปื้อนในอากาศด้วยวัสดุเกษตรกรรมจากท้องถิ่น.”** วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารบัณฑิต, สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม, 2558.
- [52] D. Munir, M.F. Irfan, M.R. Usman, Renew. Sustain. Energy Rev. 90 (2018) 490-515.
- [53] Hamid Reza Z, Parviz N., Anoshirvan Mohseni-Bandpei, Monireh M., Mohamad R., Fariba K, Influences of temperature, waste size and residence time on the generation of polycyclic aromatic hydrocarbons during the fast pyrolysis of medical waste. Caspian J. Environ. Sci. 8 (2019) 47-57.
- [54] Yuan Xue, Patrick Johnston, Xianglan Bai, Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastic, Energy conversion and management, 142 (2017) 441-451.

