

ออกซีเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันของไฟโรไลซิสเนฟทาโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
และถ่านชาร์จากยางรถยนต์ใช้แล้ว



นางสาวดุษฎี บัณฑิตย์

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

OXIDATIVE DESULFURIZATION OF PYROLYSIS NAPHTHA USING HYDROGEN PEROXIDE AND
CHAR DERIVED FROM USED TIRE



Miss. Dusadee Bunthid

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

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันของโพลีไลซิสแนฟทาโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และถ่านชาร์จากยางรถยนต์ใช้แล้ว

โดย

นางสาวดุษฎี บัณฑิตย์

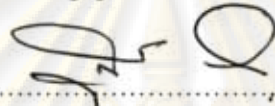
สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

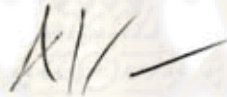
อาจารย์ ดร.นพิตา หนีญชีระนันท์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

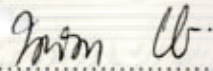


..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

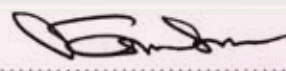
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



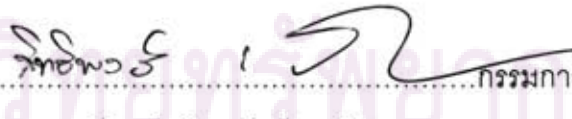
..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิจิตตานนท์)



..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.นพิตา หนีญชีระนันท์)



..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)



..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร.สิทธิพงษ์ เหิงพานิช)

ศูนย์วิทยานิพนธ์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศุภฎี บัณทิศย์ : ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันของไพโรไลซิสแนฟทาโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และถ่านชาร์จากยางรถยนต์ใช้แล้ว. (OXIDATIVE DESULFURIZATION OF PYROLYSIS NAPHTHA USING HYDROGEN PEROXIDE AND CHAR DERIVED FROM USED TIRE).
 อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : อาจารย์ ดร. นพิตา หิณฐิระนันท์, 101 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันของไพโรไลซิสแนฟทาโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และถ่านชาร์จากยางรถยนต์ใช้แล้ว แนฟทาได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียสในบรรยากาศแก๊สผสมของไนโตรเจนและไฮโดรเจนที่ 0.1 ลิตรต่ออนาทีเป็นเวลา 10 นาที ซึ่งได้ร้อยละผลได้ของแนฟทาสูงสุด แต่น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้วมีสารประกอบกำมะถันซึ่งมาจากกระบวนการขึ้นรูปยาง เมื่อวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทาด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีชนิดเฟรมโฟโตเมตริก (GC-FPD) ประกอบด้วยไทโอพีนอนุพันธ์ของไทโอพีน และเบนโซไทโอพีน กระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันเป็นกระบวนการกำจัดกำมะถันในน้ำมันที่น่าสนใจเนื่องจากใช้พลังงานต่ำ ดังนั้นจึงถูกนำมาประยุกต์ใช้สำหรับการกำจัดกำมะถันในแนฟทาที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วโดยใช้ถ่านชาร์ที่เป็นผลิตภัณฑ์หนึ่งจากกระบวนการไพโรไลซิสเพื่อเพิ่มความสามารถในการลดปริมาณกำมะถัน จากการทดลองพบว่าการใช้ถ่านชาร์ในกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันสามารถกำจัดกำมะถันในแนฟทาได้ประมาณร้อยละ 60 เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันพร้อมกับการดูดซับ การใช้กรดฟอร์มิกร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยมีค่าความเป็นกรด-เบสที่ 0-4 พบว่าสามารถกำจัดกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทาได้ถึงร้อยละ 70 เนื่องจากกรดฟอร์มิกเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กลายเป็นเปอร์ฟอร์มิกซึ่งเป็นสารออกซิเดนต์ที่แรง จึงสามารถเพิ่มการกำจัดกำมะถันได้ นอกจากนี้การปรับสภาพพื้นผิวของถ่านชาร์ด้วยกรดและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้กรดฟอร์มิก สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการลดปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทาได้ประมาณร้อยละ 75

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....ศุภฎี บัณทิศย์.....
 สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2551.....

4972299123 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: PYROLYSIS / UDED TIRE / OXIDATIVE DESULFURIZATION / NAPHTHA

DUSADEE BUNTHID : OXIDATIVE DESULFURIZATION OF PYROLYSIS NAPHTHA
USING HYDROGEN PEROXIDE AND CHAR DERIVED FROM USED TIRE. ADVISOR:
NAPIDA HINCHIRANAN, PH.D., 101 pp.

This article studied the oxidative desulfurization of pyrolysis naphtha using hydrogen peroxide and char derived from used tire. The maximum yield of the pyrolysis naphtha was obtained from the used tire pyrolysis without catalyst at 400°C for 10 min under nitrogen and hydrogen atmosphere. Each gas was flowed through a pyrolysis reactor at a rate of 0.1 L/min. However, the obtained pyrolysis oil consisted of sulfur compounds derived from the vulcanizing agents during vulcanization process of tire production. These sulfur compounds analyzed by using a gas chromatograph equipped with a flame photometric detector (FPD) composed of thiophene and derivatives of thiophene and benzothiophene. The oxidative desulfurization (ODS) is an attractive technique to reduce the sulfur content in oils due to low energy consumption during operation. Thus, this technique was applied to decrease the sulfur content in the naphtha derived from used tire pyrolysis. The pyrolysis char, one of pyrolysis products, was taken to enhance the sulfur reduction capacity of ODS process up to 60% because it could simultaneously promote the oxidation and adsorption of the sulfur compounds. The addition of formic acid in the presence of hydrogen peroxide at pH 0-4 increased the sulfur removal up to 70%. This could be explained that formic acid reacted with hydrogen peroxide to produce performic which is the highly oxidizing agent, resulting in the higher sulfur removal in the pyrolysis naphtha. Moreover, it was found that the use of surface-modified char using acids and hydrogen peroxide in the presence of formic acid also increased the sulfur reduction in pyrolysis naphtha to ca. 75%.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department:.....Chemical Technology....Student's signature.....Dusadee Bonthid.....

Field of Study:...Chemical Technology....Advisor's signature.....Napida Hinchiranan.....

Academic Year:.....2008.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร. นพิตา หิณฺฐิระนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำการทำวิจัย ตลอดจนคุณอาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ในการวิจัยมาตลอด

ขอขอบคุณการสนับสนุนจากศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง และทุนอุดหนุนการวิจัยจากกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงานของสำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.สิทธิพงษ์ เพ็งพานิช และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย ที่กรุณามาเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ และข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง

ขอขอบคุณคุณกัมปนาถ ปราศราศี คุณศักดินันท์ นันตัง และคุณสุปรีดา หอมกลิ่นที่ให้คำปรึกษาแนะนำการทำวิจัย และให้ความช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและกรุณาช่วยเหลือพร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ และขอขอบคุณ พี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคและหลักสูตรปิโตรเคมีและพอลิเมอร์ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่ให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

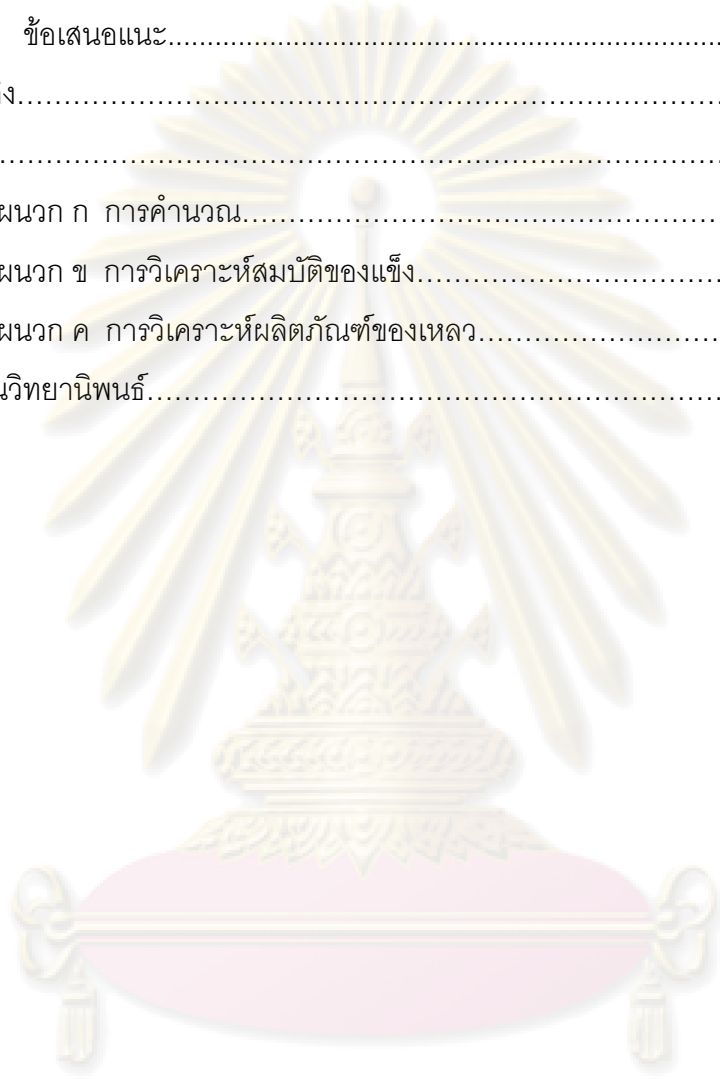
สารบัญ

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขั้นตอนของดำเนินงานวิจัย.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.2 ยางรถยนต์.....	8
2.2.1 ยางธรรมชาติ.....	8
2.2.2 ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน.....	8
2.2.3 ยางบิวทาไดอีน.....	9
2.2.4 ผงเขม่าดำ.....	10
2.2.5 สารทำให้ยางคงรูป.....	11
2.2.6 สารเติมแต่ง.....	12
2.3 การใช้ประโยชน์จากยางรถยนต์ใช้แล้ว.....	12
2.4 กระบวนการไพโรไลซิส.....	14
2.4.1 การแบ่งประเภทของการไพโรไลซิสตามอุณหภูมิ.....	15
2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิส.....	16
2.5 การแตกตัวด้วยความร้อน.....	17
2.6 การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	18
2.7 การแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม.....	21

บทที่	หน้า	
2.8	สารประกอบกำมะถันในน้ำมันปิโตรเลียมและน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้ว.....	23
2.9	การกำจัดกำมะถัน.....	26
2.10	ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน.....	26
2.11	ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชัน.....	29
2.12	การดูดซับ.....	30
	2.12.1 การดูดซับและการคาย.....	30
	2.12.2 ประเภทของการดูดซับ.....	31
	2.12.3 การดูดซับทางเคมี และปัจจัยที่เกี่ยวข้อง.....	31
2.13	การปรับปรุงพื้นผิวของถ่านกัมมันต์และถ่านชาร์.....	32
3	เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	35
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	35
3.2	สารเคมีที่ใช้.....	36
3.3	ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	37
	3.3.1 การเตรียมตัวอย่างยางรถยนต์เพื่อใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเริ่มต้นและใช้ในการทดลอง.....	37
	3.3.2 การไพโรไลซิส.....	37
	3.3.3 การดูดซับ.....	38
	3.3.4 ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันของกำมะถันในแนฟทา.....	38
	3.3.5 การปรับสภาพพื้นผิวของถ่านชาร์.....	39
	3.3.6 การวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของยางรถยนต์เริ่มต้นและผลิตภัณฑ์.....	39
	3.3.7 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงและผลได้จากการทดลอง.....	43
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	44
4.1	การวิเคราะห์สมบัติยางรถยนต์.....	44
	4.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณและการวิเคราะห์แบบแยกธาตุของยางรถยนต์ที่ใช้แล้ว.....	45
	4.1.2 การวิเคราะห์ส่วนประกอบหลักของยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก.....	45
4.2	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์.....	47

บทที่	หน้า
4.3	เอกลักษณ์ของน้ำมันเบา และถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ที่ใช้แล้ว..... 48
4.3.1	การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันตามจุดเดือดด้วย Simulated Distillation Gas Chromatography 48
4.3.2	อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันเบาและไพโรไลซิสแนฟทา..... 50
4.3.3	การวิเคราะห์สารประกอบกำมะถันในแนฟทาด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีชนิดเฟรมโฟโตเมตริก (GC-FPD)..... 51
4.3.4	สมบัติและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้วสำคัญ..... 54
4.4	ศึกษาการลดปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทาโดยใช้ถ่านชาร์ที่ได้จากยางรถยนต์ใช้แล้ว..... 56
4.4.1	อิทธิพลของปริมาณถ่านชาร์ต่อการลดลงของปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทา..... 56
4.4.2	อิทธิพลของเวลาต่อการลดลงของปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทา..... 57
4.4.3	ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันของไพโรไลซิสแนฟทาโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และถ่านชาร์..... 58
4.4.4	อิทธิพลของความเป็นกรด-เบสและชนิดของกรดที่ใช้ลดปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทาด้วยการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชัน... 60
4.4.5	อิทธิพลของสมบัติพื้นผิวและการปรับสภาพพื้นผิวของถ่านชาร์ด้วยเคมีต่อการลดลงของปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทา..... 61
4.4.6	สัญญาณวิทยาของถ่านชาร์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด 64
4.4.7	อิทธิพลของการปรับสภาพพื้นผิวถ่านชาร์ด้วยเคมีต่อการลดลงของปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทาด้วยกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชัน..... 65
4.5	การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวโดยแก๊สโครมาโทกราฟีชนิดแมสสเปกโทรมิเตอร์..... 67
4.6	อิทธิพลของจำนวนรอบในการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันที่มีต่อปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทา..... 71

บทที่	หน้า
4.7 คุณภาพน้ำมัน.....	73
5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	74
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	74
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	76
รายการอ้างอิง.....	78
ภาคผนวก.....	84
ภาคผนวก ก การคำนวณ.....	85
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์สมบัติของแข็ง.....	87
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว.....	98
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	101



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า	
2.1	ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง.....	7
2.2	ร้อยละของการใช้ผงเขม่าดำในปี 2000.....	10
2.3	เปรียบเทียบพลังงานที่ได้จากเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ	14
2.4	ตัวอย่างสารประกอบกำมะถันที่พบในมิถิลดีเซล.....	24
4.1	การวิเคราะห์แบบประมาณ แบบแยกธาตุ	44
4.2	ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงต่าง ๆ	45
4.3	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์บนตัวรองรับแอลฟาอะลูมินาต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่าง ๆ จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ที่ใช้แล้ว.....	47
4.4	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์โมลิบดีนัมออกไซด์บนตัวรองรับแอลฟาอะลูมินาที่มีต่อปริมาณกำมะถันในน้ำมันและถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิส.....	51
4.5	สมบัติทางพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านชาร์.....	55
4.6	พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ที่ใช้แล้วก่อนและหลังการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	63
4.7	หมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนที่สำคัญบนพื้นผิวถ่านชาร์ก่อนและหลังที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยเคมี.....	64
4.8	โครมาโตแกรมของน้ำมันจากยางรถยนต์ที่ใช้แล้วโดยแก๊สโครมาโทกราฟีชนิดแมสสเปกโทสโกปี.....	68
4.9	ค่าความหนืด ค่าการกักต่อนโลหะทองแดงและค่าความร้อนของแนฟทาที่ผ่านการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน.....	73

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
1.1 กลไกการเกิดออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันของเบนโซไทโอพีน.....	2
2.1 กระบวนการผลิตน้ำมันและผลิตภัณฑ์อื่น ๆ จากน้ำมันดิบ.....	6
2.2 โครงสร้างทางเคมีของยางต่าง ๆ ที่ใช้ในการผลิตยางล้อรถยนต์.....	9
2.3 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของผงเขม่าดำ.....	11
2.4 โครงสร้างการเชื่อมโยงแบบต่าง ๆ.....	12
2.5 ขั้นตอนในกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิส	15
2.6 ชนิดสารประกอบกำมะถันที่แตกต่างกันตามจำนวนคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นตามน้ำมันดิบชนิด Middle East	24
2.7 ชนิดของสารประกอบซัลเฟอร์พอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันจากการไพโรไลซิสยางรถยนต์	25
2.8 แผนภาพของหน่วยไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน.....	27
2.9 ปฏิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันของเบนโซไทโอพีน.....	29
3.1 แผนภาพกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงสะอาดจากยางรถยนต์ใช้แล้ว.....	38
4.1 การสลายตัวของยางรถยนต์ที่ใช้แล้วด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก.....	46
4.2 ร้อยละปริมาตรสะสมและจุดเดือดของน้ำมันชนิดต่าง ๆ.....	48
4.3 ผลของบรรยากาศและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MoO ₃ / α -Al ₂ O ₃ ที่มีต่อร้อยละองค์ประกอบของน้ำมันเบาที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่ใช้แล้วที่ 400 องศาเซลเซียส.....	49
4.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันของไทโอพีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา MoS ₂	50
4.5 โคโรมาโตแกรมที่ได้จาก GC-FPD.....	53
4.6 ชนิดของหมู่ออกซิเจนที่พื้นผิวของถ่านกัมมันต์.....	54
4.7 FT-IR สเปกตรัมของถ่านชาร์.....	55
4.8 ผลของปริมาณถ่านชาร์ต่อร้อยละการกำจัดกำมะถันในแนฟทา	56
4.9 ผลของเวลาต่อร้อยละการกำจัดกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทา.....	57
4.10 ผลของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่เติมและไม่เติมถ่านชาร์ต่อการลดปริมาณกำมะถันในแนฟทาจากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่ใช้แล้ว.....	59

ภาพประกอบ	หน้า
4.11 ผลของชนิดของกรดและค่าความเป็นกรดของสารละลายกรดและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อร้อยละการกำจัดกัมมะถัน.....	61
4.12 ลักษณะสัญญาณวิทยาของพื้นผิว.....	65
4.13 อิทธิพลของการปรับสภาพพื้นผิวของถ่านชาร์ด้วยเคมีต่อร้อยละการกำจัดกัมมะถัน.....	67
4.14 กลไกการเกิดการสลายตัวของยางธรรมชาติไปเป็นลิโมนีน.....	70
4.15 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบแอมโรแมติกจากลิโมนีน.....	71
4.16 ผลของจำนวนรอบของการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน.....	72
4.17 โคโรมาโตแกรมที่ได้จากแก๊สโครมาโตกราฟีชนิดเฟรมโฟโตเมตริก.....	72



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

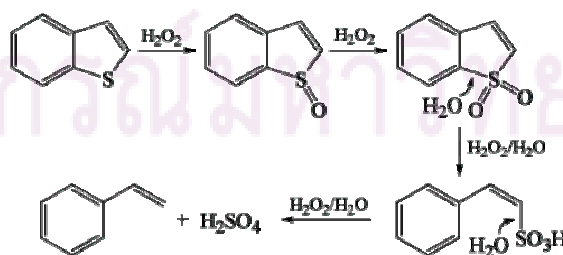
ปัจจุบันยางรถยนต์ที่ใช้แล้วทั่วโลกมีมากกว่า 10 ล้านตันต่อปี (Laresgoiti และคณะ, 2004) ซึ่งเป็นปัญหาสำคัญที่ต้องเร่งแก้ไขเนื่องจากยางรถยนต์ไม่สามารถถูกย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และเมื่อถูกติดไฟทำให้เกิดแก๊สพิษ คือ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ซึ่งเป็นปัญหากับมนุษย์และสิ่งแวดล้อม จึงมีแนวคิดหลากหลายในการนำยางรถยนต์ใช้แล้วมาทำให้เกิดประโยชน์ เช่น การผลิตยางรีไซเคิล (Reclaimed rubber) การผลิตสารเติมแต่งคุณภาพต่ำ (Low grade filler) เพื่อใช้ผสมกับยางมะตอยสำหรับทำถนน และสนามกีฬาหรือสนามเด็กเล่น เนื่องจากยางรถยนต์มียางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาวเป็นองค์ประกอบหลัก ทำให้ยางรถยนต์ใช้แล้วมีศักยภาพในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงทดแทนได้ โดยกระบวนการที่ใช้ในการตัดแปรงยางรถยนต์ใช้แล้วให้กลายเป็นเชื้อเพลิงเหลวหรือแก๊สเชื้อเพลิง คือ กระบวนการไพโรไลซิส

ไพโรไลซิส (Pyrolysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อนในการสลายโครงสร้างของวัสดุโดยปราศจากออกซิเจน สำหรับยางรถยนต์ใช้แล้ว เมื่อทำการไพโรไลซิสจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของแก๊ส น้ำมัน และถ่านชาร์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เหล่านี้สามารถนำกลับมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น แก๊สและน้ำมันสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน ส่วนถ่านชาร์สามารถนำมาใช้เป็น ผงเขม่าดำ (Carbon black) ชนิดคุณภาพต่ำ หรืออาจเพิ่มคุณภาพในการทำเป็นถ่านกัมมันต์ (Chang และคณะ, 1996 และ Williams และคณะ, 2003) จะเห็นได้ว่ากระบวนการไพโรไลซิสนี้นอกจากจะเป็นวิธีที่สามารถลดปริมาณขยะยางรถยนต์ใช้แล้ว ยังสามารถผลิตเชื้อเพลิงทดแทนได้อีกด้วย อย่างไรก็ตาม เนื่องจากกระบวนการขึ้นรูปยางรถยนต์ ต้องใช้กำมะถันเป็นสารเชื่อมขวาง (Vulcanizing agent) ทำให้น้ำมันเชื้อเพลิงหรือแก๊สเชื้อเพลิงที่ได้มีสารประกอบกำมะถันอยู่ ดังนั้นจึงต้องหากระบวนการกำจัดกำมะถันก่อนที่จะนำน้ำมันหรือแก๊สไปใช้จริง เมื่อพิจารณาวิธีการกำจัดกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง พบว่ากระบวนการที่ใช้ในการกำจัดกำมะถันในน้ำมันของโรงกลั่นน้ำมัน คือ กระบวนการไฮโดรดีซัลฟิวไรเซชัน (Hydrodesulfurization) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาในภาวะที่มีอุณหภูมิและความดันสูง (Te และคณะ, 2001 และ Sumbogo Murti และคณะ, 2005) แต่เนื่องจากในปัจจุบันภาวะการขาดแคลนพลังงานเป็นปัญหาสำคัญของทุกอุตสาหกรรมรวมถึงอุตสาหกรรมการผลิตปิโตรเลียม ดังนั้นจึงมีความพยายามในการลดปริมาณกำมะถันในกระบวนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิง

โดยใช้กระบวนการดูดซับ (Adsorption) และกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Oxidative desulfurization) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน

กระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันเป็นวิธีกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมันเบา ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ได้แก่ การออกซิเดชัน (Oxidation) และการสกัด (Extraction) (Chen และคณะ, 2007) โดยส่วนประกอบหลักของกระบวนการนี้ คือ สารออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) ได้แก่ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) ซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีที่สุดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้แก่ กรดอะซิติก (Acetic acid, CH_3COOH) (Brown และคณะ, 1996) กรดฟอร์มิก (Formic acid, $HCOOH$) (Otsuki และคณะ, 2000) และ พอลิออกซิเมทาเลท (Polyoxometalate) เป็นต้น การใช้ตัวออกซิไดซ์ที่มีความเข้มข้นสูงควรหลีกเลี่ยงเนื่องจากจะเกิดปฏิกิริยาอย่างรุนแรง และทำให้สูญเสียคุณภาพของน้ำมันนอกจากนี้ในงานวิจัยของ Yu และคณะ (2005) ศึกษาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันของน้ำมันดีเซลโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับการเติมถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) และกรดฟอร์มิก พบว่าการเติมถ่านกัมมันต์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันเป็นอย่างมาก เนื่องจากถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุที่มีรูพรุนและพื้นที่ผิวสูง จึงทำให้ถ่านกัมมันต์สามารถใช้เป็นตัวรองรับหรือใช้ในการเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยตัวเอง ทั้งนี้เป็นเพราะพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันออกซิเจน (Oxygenated functional groups) นอกจากนี้ถ่านกัมมันต์ยังสามารถกระตุ้นการเปลี่ยนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ให้เป็นอนุมูลอิสระของหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl radicals) ซึ่งสามารถเกิดเรโซแนนซ์ (Resonance) อย่างเสถียรบนผิวหน้าของถ่านกัมมันต์ ผลจากการออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถันจะได้เป็น SO_4^{2-} ซึ่งกระบวนการดูดซับเกิดควบคู่กับการออกซิเดชัน ดังนั้นจึงสามารถลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันได้ดังแสดงในรูปที่ 1.1

งานวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะลดปริมาณกำมะถันในแนฟทาที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยเทคนิคออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ปลอดภัยและประหยัดพลังงาน และใช้ถ่านชาร์ที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับ เพื่อทำให้น้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากยางรถยนต์ใช้แล้วเป็นเชื้อเพลิงสะอาดและสามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนได้อย่างแท้จริง



รูปที่ 1.1 กลไกการเกิดออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไรเซชันของเบนโซไทโอฟิน (Cheng และคณะ, 2006)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงทดแทนจากยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยเทคนิคการไพโรไลซิส
2. ศึกษาผลของตัวแปรและภาวะที่ใช้ในการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ด้วยเทคนิคออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชัน

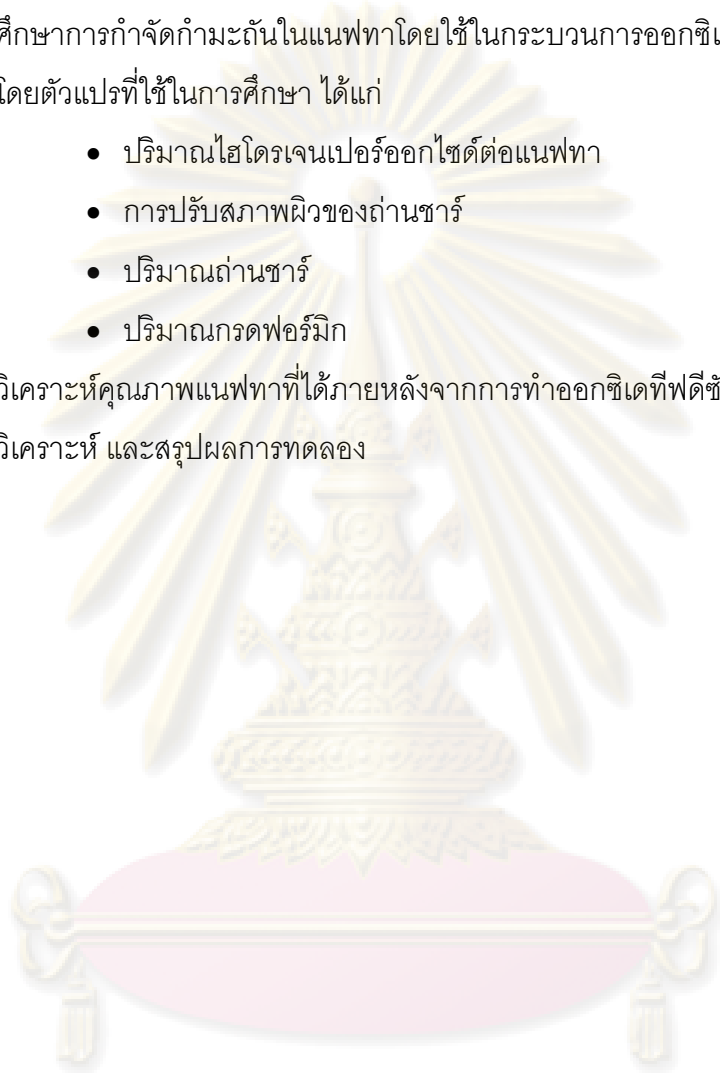
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน
2. นำถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วมาใช้ให้เกิดประโยชน์โดยเป็นตัวดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชัน

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. เตรียมเศษยางรถยนต์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลองโดยนำเศษยางไปร่อนแยกขนาดในตะแกรงร่อนเพื่อแยกเศษยางรถยนต์ให้มีขนาด 250-850 ไมครอน
3. วิเคราะห์สมบัติของเศษยางรถยนต์ก่อนทำการทดลอง
 - ปริมาณค่าความร้อน (Gross calorific value)
 - การสลายตัวด้วยความร้อนโดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis, TGA)
4. ทำการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fix bed reactor) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สผสมระหว่างแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนโดยมีอัตราการไหลของแก๊สแต่ละชนิดที่ 0.1 ลิตรต่ออนาที และเวลาที่ใช้ในการไพโรไลซิส 10 นาที
5. วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้
 - น้ำมัน : การแจกแจงจุดเดือด องค์ประกอบของกำมะถัน และค่าความร้อน
 - ถ่านชาร์ : องค์ประกอบของถ่านชาร์ ค่าความร้อน และปริมาณกำมะถัน
6. ศึกษาผลของการปรับสภาพพื้นผิวของถ่านชาร์ที่ได้จากไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วต่อพื้นที่ผิวเฉลี่ย และหมู่ฟังก์ชันของถ่านชาร์โดยตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่
 - ชนิดของสารเคมี ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก กรดฟอสฟอริก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

7. ศึกษาผลของการใช้ถ่านชาร์เป็นตัวดูดซับกัมมันต์ในแนฟทาที่ได้จากไพโรไลซิสของรถยนต์ใช้แล้วโดยตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่
 - เวลาที่ใช้ในการดูดซับ
 - ปริมาณถ่านชาร์
8. ศึกษาการกำจัดกัมมันต์ในแนฟทาโดยใช้ในกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไฮไดรด์โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่
 - ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อแนฟทา
 - การปรับสภาพผิวของถ่านชาร์
 - ปริมาณถ่านชาร์
 - ปริมาณกรดฟอร์มิก
9. วิเคราะห์คุณภาพแนฟทาที่ได้ภายหลังจากการทำออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไฮไดรด์
10. วิเคราะห์ และสรุปผลการทดลอง



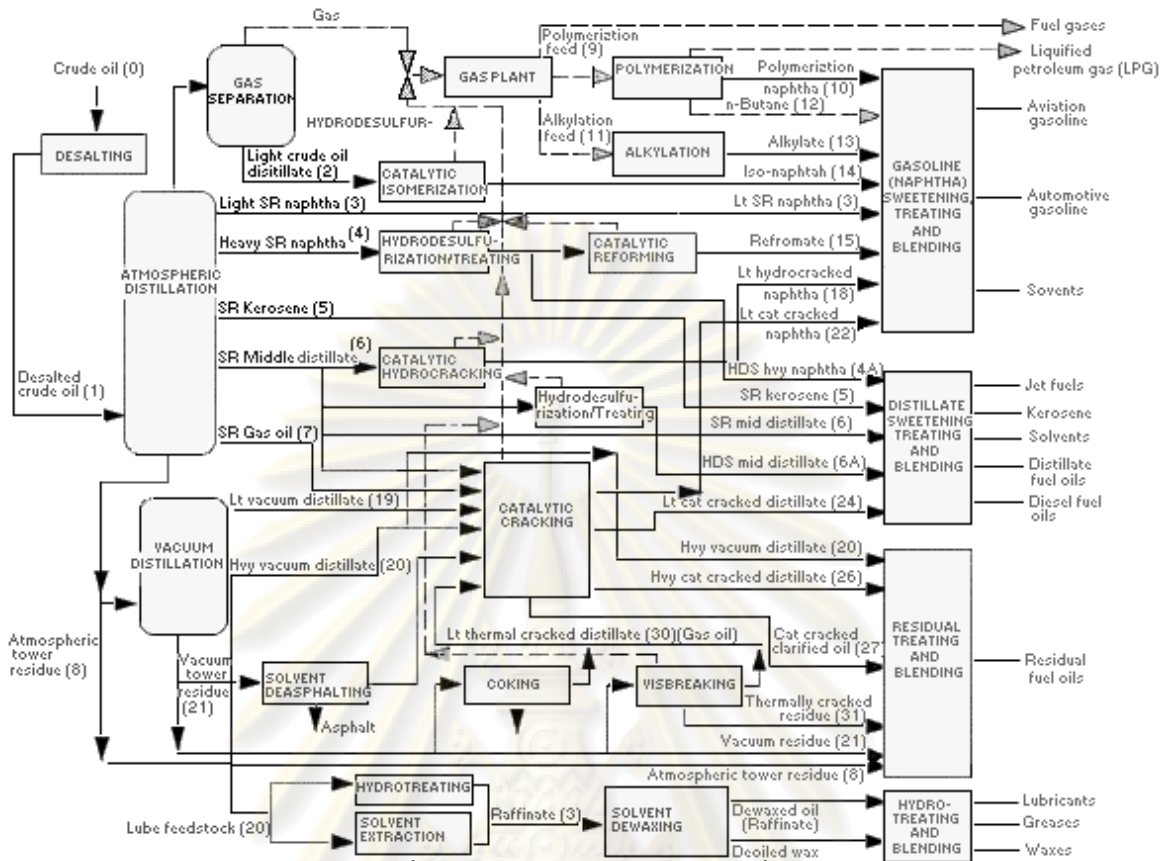
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ในปัจจุบันปิโตรเลียมมีบทบาทสำคัญอย่างมากกับมนุษย์ นอกจากเป็นวัตถุดิบทางด้านปิโตรเคมีและการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต่าง ๆ แล้วปิโตรเลียมยังเป็นเชื้อเพลิงสำหรับการผลิตพลังงานให้กับประชาชนและภาคอุตสาหกรรม เชื้อเพลิงที่ได้จากปิโตรเลียม ได้แก่ แก๊โซลีน เคโรซีน และน้ำมันดีเซล ถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์ รถแทรกเตอร์ รถบรรทุก เครื่องบิน และเรือ น้ำมันเชื้อเพลิงและแก๊สธรรมชาติถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในการให้ความร้อนกับบ้านเรือนและเป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้า ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมเป็นวัตถุดิบสำคัญในอุตสาหกรรมการสังเคราะห์เส้นใย สำหรับผลิตเสื้อผ้า พลาสติก สี ยาฆ่าแมลง ปูน สบู่ และยางสังเคราะห์ เป็นต้น ปิโตรเลียมได้จากการทับถมของซากพืชซากสัตว์เป็นเวลานานนับล้านปี ซึ่งความกดดันจากชั้นหินและความร้อนใต้ผิวโลก ทำให้เกิดการสลายตัวของสารอินทรีย์ตามทำธรรมชาติกลายเป็นน้ำมันและแก๊สธรรมชาติ กระบวนการนำปิโตรเลียมมาใช้งานประกอบด้วยหลายขั้นตอน ขั้นแรก คือ การขุดเจาะในทะเล แล้วนำมาผ่านการแยกแก๊ส น้ำ และสิ่งสกปรกออกจากน้ำมันดิบ แก๊สบางส่วนนำไปผลิตกระแสไฟฟ้าที่ฐานผลิต แต่แก๊สส่วนใหญ่จะถูกอัดแรงดันผ่านท่อรวมกับน้ำมันดิบไปยังโรงงานหรือสถานีแยกน้ำมันดิบและแก๊สธรรมชาติที่ชายฝั่ง โดยส่วนของน้ำมันดิบที่ได้จะนำมาเข้ากระบวนการกลั่นน้ำมันดังรูปที่ 2.1 โดยทั่วไปกระบวนการกลั่นน้ำมันประกอบไปด้วยกระบวนการที่สำคัญ ได้แก่ กระบวนการแยก (Separation) โดยใช้การกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยกส่วนประกอบต่าง ๆ ตามจุดเดือดของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในหอกกลั่น จากนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการกลั่นลำดับส่วนจะถูกเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมี (Conversion) เพื่อให้ได้คุณภาพของน้ำมันตามความต้องการในการใช้งานประเภทต่าง ๆ (ส่วนบริการเทคนิคตลาดพาณิชย์และส่วนกลางควบคุมคุณภาพ ปตท., 2546) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของน้ำมันประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นแรก คือ การทำให้โมเลกุลแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal cracking) หรืออาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) นอกจากนี้อาจมีการรวมโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันเบาเพื่อให้ได้โมเลกุลที่หนักขึ้น (Polymerization) ขั้นที่สอง คือ การเปลี่ยนแปลงโมเลกุลของน้ำมันใหม่ให้มีค่าออกเทนสูงขึ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic reforming) จากนั้นนำน้ำมันที่ได้มาปรับคุณภาพ (Treating) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนต่าง ๆ การกำจัดกำมะถันออกจากน้ำมัน และกระบวนการสุดท้าย คือ การผสม (Blending) เนื่องจากต้องผสมส่วนประกอบของ



รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตน้ำมันและผลิตภัณฑ์อื่น ๆ จากน้ำมันดิบ (James, 2006)

น้ำมันให้ได้สัดส่วนตามมาตรฐาน ดังนั้นจึงเห็นได้ว่าก่อนที่จะได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ใช้กันต้องใช้เวลานานและใช้พลังงานสูงในขั้นตอนต่าง ๆ นอกจากนี้ปิโตรเลียมก็เป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีงานวิจัยมากมายศึกษาพลังงานทดแทนในรูปแบบต่าง ๆ เพื่อนำมาใช้ทดแทนปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดไป พลังงานทดแทน ได้แก่ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม ซึ่งเป็นพลังงานที่ใช้แล้วไม่หมดไป หรืออาจนำขยะกลับมาใช้ใหม่ หรือนำมาเปลี่ยนให้อยู่ในรูปพลังงานซึ่งเป็นการลดปริมาณขยะที่ย่อยสลายยาก และอาจเกิดปัญหาหากมีการกำจัดที่ไม่เหมาะสม

แหล่งพลังงานทางเลือกอย่างหนึ่ง คือ พลังงานจากขยะ โดยยางรถยนต์ที่ใช้แล้วเป็นวัสดุที่น่าสนใจในการเปลี่ยนแปลงให้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน เนื่องจากยางรถยนต์ใช้แล้วมีองค์ประกอบหลัก คือ ยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ยาว เมื่อนำมาสลายตัวด้วยความร้อนในภาวะที่ปราศจากออกซิเจน หรือเรียกว่ากระบวนการไพโรไลซิสก็จะแตกเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสายโซ่สั้น ๆ ในรูปของน้ำมัน แก๊สเชื้อเพลิง และถ่านชาร์ การนำยางรถยนต์มาใช้ผลิตเป็นเชื้อเพลิงทดแทนมีข้อดีในด้านการลดปริมาณยางรถยนต์ใช้แล้วที่มีมากกว่า 10 ล้านตันต่อปีทั่วโลกซึ่งเป็นปัญหาสำคัญที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก เนื่องจากไม่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ ยากที่จะจัดเก็บและกำจัด นอกจากนี้ยังสามารถถูกติดไฟได้อย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดแก๊สพิษต่อคน สัตว์ และสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตาม

เนื่องจากยางรถยนต์ที่ใช้แล้วมีกำมะถันเป็นองค์ประกอบซึ่งเป็นสารสำคัญที่ใช้ในการขึ้นรูปยาง ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้วประกอบด้วยสารประกอบกำมะถันเป็นจำนวนมาก ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง เนื่องจากเมื่อเกิดการเผาไหม้ได้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ซึ่งเป็นแก๊สพิษ และเมื่อเกิดการรวมตัวกับน้ำทำให้เกิดกรดซัลฟิวริกซึ่งสามารถกัดกร่อนเครื่องยนต์ได้ โดยมาตรฐานในการควบคุมปริมาณกำมะถันในน้ำมันต้องมีระดับกำมะถันต่ำกว่า 50 ส่วนในล้านส่วนตามประกาศกระทรวงพลังงานดังตารางที่ 2.1 ดังนั้นจึงควรหาวิธีการในการลดปริมาณกำมะถันในเชื้อเพลิงที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วก่อนนำไปใช้งานจริง

ตารางที่ 2.1 ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิง (กระทรวงพลังงาน, 2550-2551)

น้ำมัน เชื้อเพลิง	ข้อกำหนด	หน่วย	อัตราสูงสุด	ประกาศเดิม	ประกาศใหม่	
น้ำมันเบนซิน	โอลิฟิน	ร้อยละโดยปริมาตร	ไม่สูงกว่า	(ไม่ได้กำหนด)	18	
	ตะกั่ว	กรัม/ลิตร	ไม่สูงกว่า	0.013	0.005	
	กำมะถัน	ส่วนในล้านส่วน	ไม่สูงกว่า	500	50	
	เบนซีน	ร้อยละโดยปริมาตร	ไม่สูงกว่า	3.8	1.1	
	แอมโรมาติก	ร้อยละโดยปริมาตร	ไม่สูงกว่า	38	38	
	โอเลฟิน	ร้อยละโดยปริมาตร	ไม่สูงกว่า	(ไม่ได้กำหนด)	20	
	ค่าออกเทน	-	ไม่ต่ำกว่า	87	87	
	เสถียรภาพต่อ					
	การเกิด	นาที	ไม่ต่ำกว่า	360	360	
	ออกซิเดชัน					
น้ำมันดีเซล	พอลิไซคลิก					
	แอมโรมาติก	ร้อยละโดยปริมาตร	ไม่สูงกว่า	(ไม่ได้กำหนด)	11	
	ไฮโดรคาร์บอน					
	กำมะถัน	ส่วนในล้านส่วน	ไม่สูงกว่า	350	50	
	ซีเทน/ดัชนีซีเทน	-	ไม่ต่ำกว่า	47	50	
	กากถ่าน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.05	0.05	
จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	ไม่ต่ำกว่า	52	52		

2.2 ยางรถยนต์ (บุญรักษ์ กาญจนวรรณิชย์, 2547)

ยางรถยนต์ประกอบด้วยยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) ยางสังเคราะห์ชนิดต่าง ๆ เช่น ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (Styrene-butadiene rubber, SBR) ยางบิวทาไดอีน (Butadiene rubber, BR) ผงเขม่าดำ (Carbon black) สารวัลคาไนซ์ (Vulcanizing agents) และสารเติมแต่งอื่น ๆ (Additives) รายละเอียดขององค์ประกอบต่าง ๆ ของยางรถยนต์แสดงดังนี้

2.2.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber) (พงษ์ธร แซ่อูย, 2547)

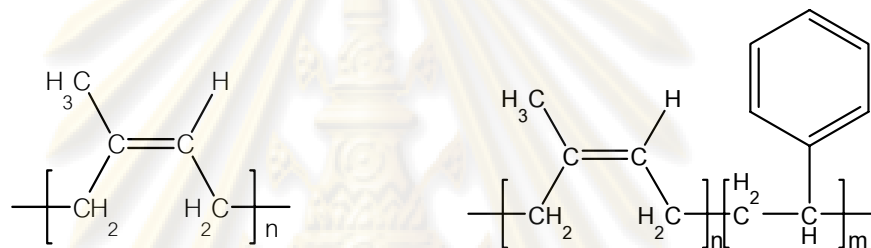
ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีว่า ซิส-1, 4-พอลิไอโซพรีน (Cis-1, 4-polyisoprene, C_5H_8) ซึ่งได้จากหน่วยของไอโซพรีนต่อกันเป็นสายยาว โดยทั่วไปมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 200,000 ถึง 400,000 ดังรูปที่ 2.2 (ก) ยางธรรมชาติมีสมบัติที่ดีในด้านการทนทานต่อแรงดึง และมีความยืดหยุ่นสูงรวมถึงมีสมบัติทั้งเชิงกลและเชิงพลวัตที่ดี และมีความร้อนสะสมขณะใช้งานต่ำ นอกจากนี้ยังมีสมบัติความเหนียวติดกันที่ดี จึงมีความเหมาะสมในการทำผลิตภัณฑ์หลากหลาย เช่น ยางล้อรถบรรทุก ยางล้อรถยก เป็นต้น

2.2.2 ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (Styrene-butadiene rubber, SBR) (พงษ์ธร แซ่อูย, 2547)

ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน เป็นยางสังเคราะห์ที่มีความสำคัญ และถูกใช้งานมากที่สุด ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน เป็นโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและบิวทาไดอีน (มีปริมาณสไตรีนประมาณ 23 - 40%) โครงสร้างโมเลกุลของยางชนิดนี้ดังแสดงในรูป 2.2 (ข) ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน สามารถนำมาใช้งานได้หลากหลายและสามารถนำมาใช้แทนยางธรรมชาติ ในการทำผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการสมบัติทางพลวัตสูง ดังนั้นยางชนิดนี้จึงถูกนำมาใช้มากในอุตสาหกรรมผลิตยางล้อสำหรับยานพาหนะขนาดเล็กโดยผสมกับยางชนิดอื่น ๆ ร่วมด้วย เช่น ยางธรรมชาติ และยางบิวทาไดอีน เหตุผลที่ไม่สามารถนำยางชนิดนี้มาใช้ได้เพียงอย่างเดียวโดยไม่ผสมกับยางชนิดอื่น ๆ เลยในการผลิตยางล้อรถยนต์ เนื่องจากยางสไตรีน-บิวทาไดอีนมีค่าการสะสมความร้อนค่อนข้างสูง ส่งผลให้เกิดความร้อนสูงในเนื้อยางระหว่างการใช้งาน (เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีน) นอกจากนี้ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนยังขาดสมบัติความเหนียวติดกันซึ่งเป็นสมบัติที่จำเป็นสำหรับการประกอบส่วนต่าง ๆ ของล้อเข้าด้วยกันในการผลิตแก้มยางและดอกยางของยางรถยนต์

2.2.3 ยางบิวทาไดอีน (Butadiene rubber, BR) (พงษ์ธร แซ่ถู่ย, 2547)

ยางบิวทาไดอีนมีการจัดเรียงตัวหลายแบบ เช่น ซิส-1,4 (cis-1,4) ทรานส์-1,4 (trans-1,4) หรือ ไวนิล-1,2 (vinyl-1,2) ดังรูปที่ 2.2 (ค)-(จ) ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยทั่วไปยางบิวทาไดอีนสังเคราะห์จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization) โดยใช้ไทเทเนียม โคบอล หรือนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้โมเลกุลของยางมีการเชื่อมต่อเกิดโครงสร้างเป็นแบบซิส-1,4 มากกว่าร้อยละ 92 โดยทั่วไปแล้วไม่นำยางบิวทาไดอีนมาใช้ในการผลิตล้อรถยนต์โดยปราศจากการผสมกับยางชนิดอื่น ๆ เนื่องจากยางบิวทาไดอีนบดผสมยาก ยางคงรูปที่ได้ยังมีสมบัติด้อยในด้านการยึดเกาะบนพื้นผิวเปียก ดังนั้นบดผสม



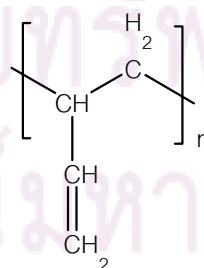
ก) ยางธรรมชาติ

ข) ยางสไตรีนบิวทาไดอีน



ค) ยางซิส-1,4-บิวทาไดอีน

ง) ยางทรานส์-1,4-บิวทาไดอีน



จ) ยางไวนิล-1,2-บิวทาไดอีน

รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของยางต่าง ๆ ที่ใช้ในการผลิตยางล้อรถยนต์

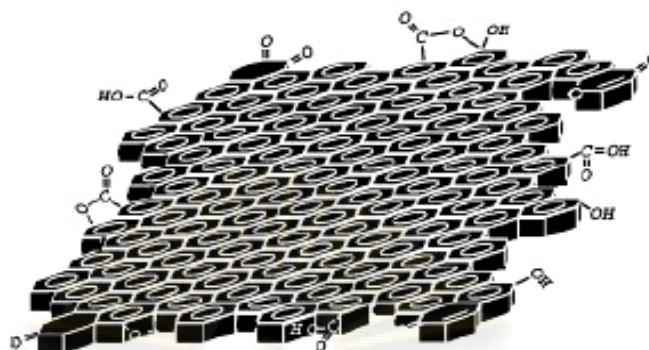
ยาก ยางคงรูปที่ได้ยังมีสมบัติดีอยู่ในด้านการยึดเกาะบนพื้นผิวเปียก ดังนั้นยางบิวทาไดอินจึงนิยมผสมกับยางไม่มีซัลฟิวรีนอื่น เช่น ยางธรรมชาติ และยางสไตรีน-บิวทาไดอิน ซึ่งทำให้มีข้อดีดังนี้ คือ สามารถเติมสารตัวเติมและน้ำมันได้สูงขึ้น สามารถอัดผ่านตาย (Die) ด้วยอัตราเร็วสูงขึ้น และยางคอมพาวด์มีความแข็งแรงมากขึ้น โดยทั่วไปแล้วยางบิวทาไดอินมากกว่า 90% ถูกใช้ร่วมกับยางธรรมชาติและยางสไตรีน-บิวทาไดอินในการผลิตดอกยางของยางรถยนต์

2.2.4 ผงเขม่าดำ (Carbon black)

ผงเขม่าดำใช้เป็นสารเสริมแรงในยาง มีสีดำ และมีสมบัติในการนำไฟฟ้า ผงเขม่าดำถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตยางรถยนต์ปริมาณร้อยละ 70 อีกร้อยละ 20 ใช้สำหรับผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับยาง และอีกประมาณร้อยละ 10 ใช้ในผลิตภัณฑ์ยางส่วนอื่น ๆ (Aucher, 2002) ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างของผงเขม่าดำแสดงดังรูปที่ 2.3 โดยมีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนที่พื้นผิวผงเขม่าดำ ได้แก่ หมู่ฟีนอล (Phenol) ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) ควิโนน (Quinone) คาร์บอกซิลิก (Carboxylic) และแลกโตน (Lactone) (Boehm, 1994) เป็นต้น ซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้มีอิทธิพลต่อสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ การกระตุ้นปฏิกิริยาเคมี ความสามารถในการทำให้เปียก (Wettability) การเร่งปฏิกิริยา (Catalytic) สมบัติเชิงไฟฟ้า (Electrical properties) รวมถึงความสามารถในการดูดซับ (Adsorbability) (Mark, 2004) โดยกระบวนการหนึ่งที่สามารถได้ผงเขม่าดำเป็นผลิตภัณฑ์ คือ กระบวนการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้วโดยปราศจากออกซิเจน ส่วนของยางและส่วนของสารหล่อลื่นสลายตัวไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งจะถูกเก็บและใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ส่วนของแก๊สที่ได้จะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับกระบวนการ และส่วนของกากที่เหลือเป็นส่วนหนึ่งของผงเขม่าดำซิลิกา และโลหะออกไซด์จากยางและบางส่วนของซาร์ที่เกิดขึ้น

ตารางที่ 2.2 ร้อยละของการใช้ผงเขม่าดำในปี 2000 (Aucher, 2002)

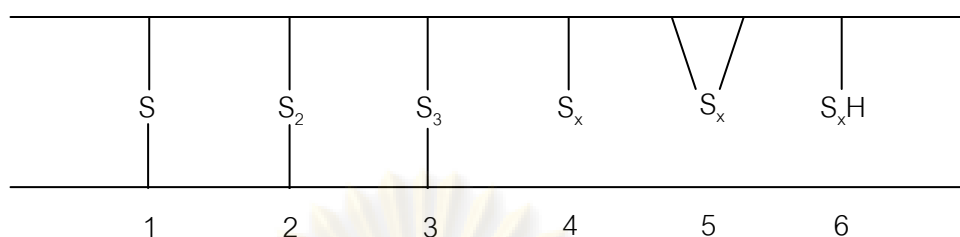
	ปริมาณ (ล้านตัน)	ร้อยละโดยรวม
ยางรถยนต์	1.17	70
สายพาน ผ้าใบ และผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับยานยนต์	0.17	10
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอุตสาหกรรมยาง	0.16	9
ส่วนที่ไม่ใช่ยาง	0.18	11
รวม	1.67	100



รูปที่ 2.3 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของผงเขม่าดำ (John และคณะ)

2.2.5 สารทำให้ยางคงรูป (Vulcanizing or curing agents) (พงษ์ธร แซ่อู๋, 2548)

การคงรูปยางในอุตสาหกรรมแบ่งออกเป็น 3 ระบบใหญ่ ๆ ได้แก่ ระบบที่ใช้กำมะถัน ระบบที่ใช้เปอร์ออกไซด์ และระบบที่ใช้สารเคมีอื่น ๆ เช่น โลหะออกไซด์ ระบบการขึ้นรูปยางด้วยกำมะถันเป็นระบบที่นิยมมากที่สุดเนื่องจากต้นทุนต่ำและคงรูปได้เร็ว และยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเชิงกลดี ระบบการคงรูปยางด้วยกำมะถันนิยมใช้กับยางทุกชนิดที่มีพันธะคู่ เนื่องจากพันธะคู่เป็นตำแหน่งที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของกำมะถันและทำให้เกิดการเชื่อมโยงทางเคมี ระบบการคงรูปยางด้วยกำมะถัน สามารถเกิดการเชื่อมโยงได้หลายรูปแบบ ได้แก่ การเชื่อมโยงด้วยพันธะมอนอซัลไฟดิค (Monosulfidic) ไดซัลไฟดิค (Disulfidic) หรือพอลิซัลไฟดิค (Polysulfidic) ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกำมะถันต่อสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน (Accelerators) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ถ้าใช้กำมะถันมากหรือมีอัตราส่วนของกำมะถันต่อสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันสูง การเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นเป็นแบบพอลิซัลไฟดิคเป็นส่วนมาก ยางคงรูปที่ได้มีความยืดหยุ่นสูง มีสมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงพลวัตรวมถึงความต้านทานต่อการล้าตัวที่ดี เรียกกระบวนการนี้ว่าระบบการคงรูปแบบดั้งเดิม (Conventional vulcanization, CV) และในระบบการขึ้นรูปยางโดยใช้ปริมาณกำมะถันน้อย หรือมีอัตราส่วนของกำมะถันต่อสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันต่ำ หรือบางครั้งอาจไม่เติมกำมะถันแต่ใช้สารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันที่สามารถให้กำมะถันได้ การเชื่อมโยงที่ได้ส่วนใหญ่จะเป็นแบบมอนอซัลไฟดิคหรือไดซัลไฟดิค เรียกกระบวนการคงรูปยางนี้ว่าระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ (Efficient vulcanization, EV) ซึ่งทำให้ยางมีสมบัติทั้งเชิงกลและเชิงพลวัตน้อยกว่ายางที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยระบบการคงรูปแบบดั้งเดิม แต่ยางคงรูปที่ได้มีความทนทานต่อความร้อนสูงกว่า มีค่าการเสื่อยรูปหลังการกดอัดต่ำกว่า และมีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพเมื่ออบคงรูปได้มากกว่า



รูปที่ 2.4 โครงสร้างการเชื่อมโยงแบบต่าง ๆ (1) มอนอซัลฟิดิก (2) ไดซัลฟิดิก (3) พอลิซัลฟิดิก เมื่อ $x \geq 3$ (4) สายโซ่กำมะถัน (5) โครงสร้างแบบวง และ (6) หมู่ไทออล (Thiol) (พงษ์ธร แซ่จួយ, 2548)

2.2.6 สารเติมแต่งอื่น ๆ (Additives)

สารเติมแต่งอื่น ๆ ในกระบวนการผลิตยางรถยนต์ ได้แก่

- น้ำมัน (Oil) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปิโตรเลียม ช่วยลดต้นทุนการผลิต และช่วยผสมสารเติมแต่งอื่น ๆ ให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกับยางได้ดีขึ้น
- พลาสติไซเซอร์ หรือสารทำให้นิ่ม (Plasticizers or softeners) เป็นสารที่ใส่เข้าไปในยางเพื่อช่วยให้สามารถผสมยางกับสารเคมีได้ง่ายขึ้น เพิ่มความยืดหยุ่น และช่วยให้ยางติดกันได้ง่าย
- สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (Ageing resistors) เช่น สารแอนติออกซิแดนท์ (Antioxidants) สารแอนติโอโซนแนนท์ (Antiozonants) และสารอื่น ๆ ที่ช่วยป้องกันยางจากการเสื่อมสภาพในขณะที่ใช้งานหรือตั้งทิ้งไว้โดยมีออกซิเจน โอโซน แสง และความร้อนเป็นตัวเร่งให้ยางเสื่อมสภาพเร็วขึ้น
- เส้นใย และเหล็ก (Fiber and steel) มีส่วนช่วยเสริมแรงให้กับยางรถยนต์

2.3 การใช้ประโยชน์จากยางรถยนต์ใช้แล้ว (ศิริรัตน์ จิตการคำ, 2548 และ พรพรรณ นิธิอุทัย, 2528)

1. การนำกลับมาใช้ใหม่ (Reusing) เป็นการนำยางรถยนต์มาแปรสภาพเป็นของใช้ต่าง ๆ เช่น แก้ว กระดาษต้นไม้ ถังขยะ เป็นมาตรการหนึ่งในการนำยางกลับมาใช้ใหม่ แต่ของใช้เหล่านี้ก็กลับกลายเป็นขยะในที่สุด

2. การหล่อดอกลายใหม่ (Retreating) เป็นการนำยางรถยนต์ที่ใช้งานเป็นระยะทางไม่เกิน 20,000 – 40,000 ไมล์ มาหล่อดอกลายใหม่ โดยส่วนนอกสุดที่หุ้มยางรถยนต์ต้องอยู่ในสภาพดี
3. ดาวน์ไซเคิล (Downcycling) เป็นการนำยางรถยนต์มาลดขนาดและใช้เป็นสารเติมแต่ง เช่น ผสมในยางมะตอย หรือการผลิตยางใหม่
4. ยางรีเคลม (Reclaimed rubber) เป็นการทำให้ยางเกิดการดีวัลคาไนเซชัน (Devulcanization) มากที่สุด แต่ต้องทำให้สายโซ่โมเลกุลภายในยางเกิดการแตกสลาย (Depolymerization) น้อยที่สุดเพื่อให้ยางมีสมบัติเหมือนยางใหม่ทั่วไป วิธีการต่าง ๆ ที่ใช้ในการแตกพันธะเชื่อมโยงของยาง ได้แก่ การปรับแต่งทางเคมี การสลายโมเลกุลด้วยความร้อน (Thermal breakdown) การสลายโมเลกุลด้วยเทคนิคทางชีวภาพ (Biological breakdown) ดีวัลคาไนเซชันเชิงกล (Mechanical devulcanization) และการใช้คลื่นอัลตราโซนิกและไมโครเวฟ (Ultrasonic and microwave) โดยการทำให้ยางกลับคืนสู่สถานะพลาสติกต้องทำลายพันธะเชื่อมขวางในยาง แต่เนื่องจากค่าพลังงานพันธะระหว่าง C-C C-S และ S-S มีค่าใกล้เคียงกันคือ 370 310 และ 270 กิโลจูล/โมลตามลำดับ (Fukumori และคณะ, 2003) ทำให้ทุกพันธะในยางมีโอกาสแตกออกจากกันได้ในช่วงกระบวนการผลิตยางรีเคลม ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดร่วมกัน คือ การแตกออกของพันธะเชื่อมขวาง (Devulcanization) และการแตกออกของสายโซ่โมเลกุลของยาง (Depolymerization) ซึ่งการที่โครงสร้างโมเลกุลของยางถูกทำลายนี้เองส่งผลให้ยางรีเคลมมีสมบัติเชิงกลด้อยกว่ายางใหม่
5. การนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง (Tire derived fuel, TDF) เนื่องจากยางรถยนต์มีองค์ประกอบหลักเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมากกว่าร้อยละ 60 เมื่อเกิดการเผาไหม้สามารถให้พลังงานความร้อนประมาณ 13,000–15,000 บีทียู/ปอนด์ ซึ่งมีค่าสูงเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงชนิดอื่น เช่น ถ่านหิน และไม้ ดังแสดงในตารางที่ 2.3 ยางรถยนต์มีค่าพลังงานความร้อนสูงจึงถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตยางใหม่ อุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ และกระดาษ แต่การใช้ยางรถยนต์เป็นพลังงานโดยการเผาไหม้โดยตรงเป็นวิธีการที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมากเพราะทำให้เกิดสารพิษขึ้น ได้แก่ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นต้น

ตารางที่ 2.3 พลังงานที่ได้จากเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ (Mackillop และ Myhre, 2002)

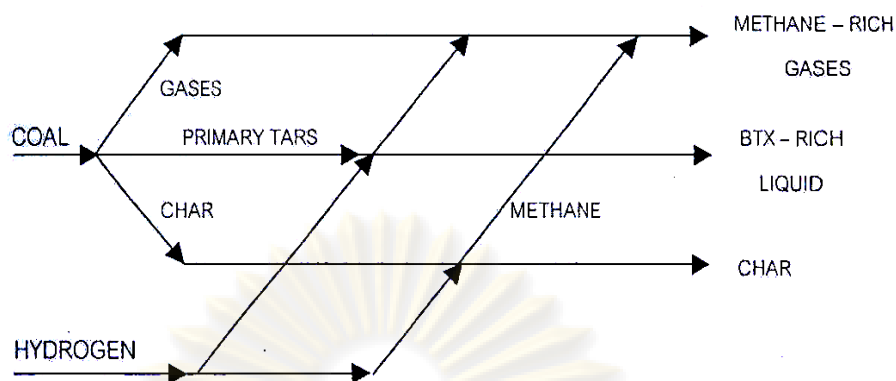
ประเภทเชื้อเพลิง	พลังงาน (บีทียู/ปอนด์)
ปิโตรเลียมโค้ก (Petroleum coke)	14,000
ไม้ (Wood)	4,400
ถ่านหินบิทูมัส (Bituminous coal)	13,000
ถ่านหินลิกไนต์ (Lignite coal)	7,000
ยางรถยนต์	13,000 - 15,000

2.4 กระบวนการไพโรไลซิส (Williams และ Brindle, 2002)

กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนโดยปราศจากออกซิเจน เป็นกระบวนการหนึ่งที่ยอมรับใช้ในการแปรรูปขยะมาอยู่ในรูปของเชื้อเพลิง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสอยู่ในรูปของแก๊ส น้ำมัน และถ่านชาร์ ส่วนของถ่านชาร์ถูกใช้เป็นผงเขม่าดำคุณภาพต่ำ เชื้อเพลิงแข็ง หรืออาจกระตุ้นให้เป็นถ่านกัมมันต์

กระบวนการหนึ่งซึ่งมีหลักการคล้ายกับไพโรไลซิส คือ ไฮโดรไพโรไลซิส (Hydropyrolysis) เป็นการสลายตัวทางความร้อนภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน โดยเป็นกระบวนการร่วมกันระหว่างกระบวนการผลิตน้ำมันและแก๊สเชื้อเพลิง โดยแก๊สไฮโดรเจนทำหน้าที่ยับยั้งการแตกตัวทางความร้อนของน้ำมันที่เกิดขึ้น ในช่วงแรกผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยสารแอมโมเนียโดยเฉพะอย่างยิ่ง เบนซีน โทลูอีน และไซลีน และบางส่วนเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแกสซิฟิเคชัน (Hydrogasification) ของผลิตภัณฑ์แข็งได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งมีเทนและอีเทน ปฏิกิริยาเหล่านี้ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา อัตราการให้ความร้อน ความดัน และองค์ประกอบของสารตั้งต้น ไฮโดรไพโรไลซิสมักนำมาใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงพิเศษ (Premium fuel) ในรูปของมีเทน กระบวนการไฮโดรไพโรไลซิสแสดงดังรูปที่ 2.5

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนในกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิส (Merrick, 1984)

2.4.1 การแบ่งประเภทของการไพโรไลซิส (อุบลรัตน์ ลิ้มประภาสิริกุล, 2547)

การไพโรไลซิสสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท ตามอุณหภูมิที่ใช้ คือ

1. ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ (Low temperature pyrolysis) ช่วงอุณหภูมิไม่เกิน 800 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่มีรูพรุน มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง ลักษณะของถ่านชาร์ค่อนข้างอ่อนและเปราะไร้ควัน เหมาะสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงทั่วไป
2. ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูง (High temperature pyrolysis) ช่วงอุณหภูมิมากกว่า 800 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์ที่มีลักษณะแข็งและไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ถ่านชาร์นี้ใช้มากในกระบวนการถลุงเหล็ก กระบวนการไพโรไลซิสให้ผลิตภัณฑ์แก๊สสูงมากและผลิตภัณฑ์น้ำมันทาร์ปริมาณต่ำ

ในปัจจุบันมีนักวิจัยจำนวนมากสนใจที่จะเปลี่ยนขยะยางรถยนต์มาเป็นเชื้อเพลิงทดแทน โดย Uçar และคณะ (2005) ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสร่วม (Copyrolysis) ของเศษยาง 2 ชนิด ได้แก่ ยางรถยนต์และยางรถบรรทุกกับน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้วในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed) ที่อุณหภูมิ 550–800 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำไพโรไลซิสร่วมถูกตรวจสอบด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีและนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำไพโรไลซิสร่วมของยางรถยนต์กับน้ำมันหล่อลื่นมีส่วนของของเหลวปริมาณน้อยแต่มีกากของแข็งในปริมาณมากกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำไพโรไลซิสร่วมของยางรถบรรทุกกับน้ำมันหล่อลื่น นอกจากนี้

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสร่วมของยางรถยนต์และน้ำมันหล่อลื่นมีปริมาณของ แนฟทาและแอมโรมาติกมากกว่า อย่างไรก็ตามปริมาณมากของแข็งที่ได้จากการทำ ไพโรไลซิสร่วมมีมากกว่าน้ำมันดีเซลที่ใช้กันทั่วไป และในปีเดียวกันนั้นเอง Uçar และคณะ (2005) ได้ศึกษาผลของชนิดของพอลิเมอร์ในเศษยางที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการ ไพโรไลซิส ซึ่งเศษยางมาจากยางรถยนต์และยางรถบรรทุกนำมาไพโรไลซิสในเครื่อง ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 550 650 และ 800 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศ ไนโตรเจน พบว่าส่วนประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการไพโรไลซิส ได้แก่ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนตั้งแต่ C_1 - C_4 น้ำมันที่ได้จาก การไพโรไลซิสมีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำมันดีเซลแต่มากกว่าแนฟทา ปริมาณ แอมโรมาติกและกำมะถันในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์มากกว่าน้ำมันที่ได้ จากการทำไพโรไลซิสยางรถบรรทุก ผงเขม่าดำ (Carbon black) ที่ได้จากไพโรไลซิสของ ยางรถบรรทุกมีความเหมาะสมในการทำเป็นถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เนื่องจาก มีปริมาณต่ำกว่า

2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิส (ชูศักดิ์ โภคะนุทรานนท์, 2536)

- องค์ประกอบของสารตั้งต้น

สารตั้งต้นมีความสำคัญกับกระบวนการไพโรไลซิสเนื่องจากประเภทของ สารแต่ละประเภทจะมีความสามารถในการสลายตัวและมีองค์ประกอบที่แตกต่าง กัน หากสารตั้งต้นใดมีปริมาณสารระเหยสูงก็มีโอกาสที่จะสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์ที่ ต้องการได้สูง

- อุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิส

อุณหภูมิการสลายตัวของกระบวนการไพโรไลซิสนั้นมีผลต่อปริมาณและ องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เช่น อุณหภูมิการสลายตัวของยางรถยนต์ใช้แล้ว จะแบ่งช่วงการสลายตัวเป็น 3 ช่วง ได้แก่ ที่อุณหภูมิ 150-310 องศาเซลเซียสเป็น การสลายตัวของสารเติมแต่งต่าง ๆ เช่น พลาสติกไซเซออร์ (Plasticizers) ซึ่งเป็นการ สลายตัวอย่างช้า ๆ อุณหภูมิ 310-430 องศาเซลเซียสเป็นช่วงการสลายตัวของยาง ธรรมชาติ และช่วงสุดท้าย คือ อุณหภูมิ 350-490 องศาเซลเซียสเป็นช่วงการ สลายตัวของยางสังเคราะห์

- อัตราการให้ความร้อน

อัตราการให้ความร้อนเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อปริมาณและองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส แต่เดิมภาวะในการให้ความร้อนถูกแบ่งได้โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียสต่อวินาที ซึ่งเป็นช่วงที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยสารระเหยออกมาอย่างรวดเร็ว ดังนั้นอัตราการให้ความร้อนต่ำจะถูกนิยามให้มีผลต่างของอุณหภูมิเท่ากับหรือน้อยกว่าค่าที่กำหนด โดยทั่ว ๆ ไปอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลต่างของอุณหภูมิมากกว่า $10^3 - 10^5$ องศาเซลเซียสต่อวินาที

2.5 การแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal Cracking) (Charles, 1991, Harold, 1991 และ Raseev, 2003)

การแตกตัวด้วยความร้อนเป็นกระบวนการเปลี่ยนโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กลงโดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง โดยหากควบคุมให้มีการแตกตัวเป็นไปได้อย่างพอดีจะมีค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ตามที่เหมาะสมทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เนื่องจากทำให้ความร้อนเกินพอดีจะทำให้เกิดการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กเกินไปจนอยู่ในรูปแก๊ส $C_1 - C_4$ ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการเพราะนำมาใช้ประโยชน์ได้ยาก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาโดยเฉพาะส่วนที่มีแซนโอเลฟิน (Olefin) และไดโอเลฟิน (Diolen) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากันเองต่อไป

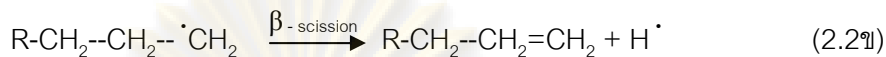
กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเป็นปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ (Free radical) และแบบห่วงโซ่ ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน (Matison และ Mark, 1971)

1. ขั้นเริ่มต้น (Initiation Step) เป็นขั้นตอนการเกิดอนุมูลอิสระ เกิดจากความร้อนไปสลายสายโซ่ทำให้สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนขาดออกจากกัน เกิดเป็นอนุมูลอิสระดังสมการ 2.1 ซึ่งจะ去做ปฏิกิริยาในขั้นต่อไป

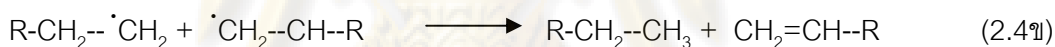


2. ขั้นการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ (Propagation step) เกิดจากอนุมูลอิสระในขั้นเริ่มต้นทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง การแตกตัวจะเริ่มจากอนุมูลอิสระเข้าไปยังพันธะคาร์บอนที่ตำแหน่ง β เกิดอนุมูลอิสระขึ้นใหม่ (β -fission) ซึ่งทำให้ในสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเกิดความไม่เสถียร ดังสมการ 2.2ก - 2.2ข ส่งผลให้เกิดขั้นตอนการถ่ายโอนไฮโดรเจน (Chain transfer) ดัง

สมการ 2.3 เพื่อให้โมเลกุลเกิดความเสถียร จึงเกิดเป็นสารต่าง ๆ ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงจากเดิม พร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้นต่อเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดต่อเนื่องไปเรื่อย ๆ



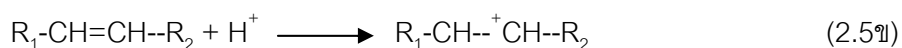
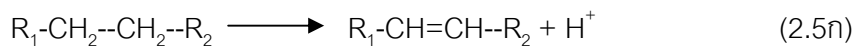
3. ขั้นหยุดปฏิกิริยา (Termination step) คือขั้นตอนที่อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่องโดยทำปฏิกิริยากันเองเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้น โดยอาจเกิดเป็นโมเลกุลใหญ่เพียงโมเลกุลเดียว หรือ เกิดเป็นโมเลกุลย่อย 2 โมเลกุลดังสมการ 2.4ก และ 2.4ข



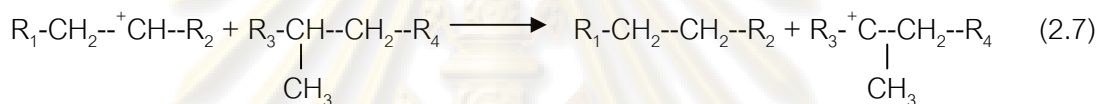
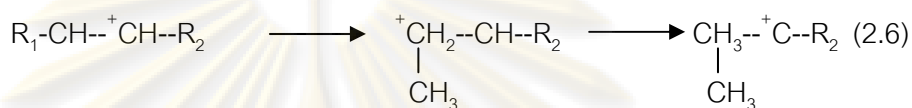
2.6 การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) (Harold, 1991, Raseev, 2003 และ วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ, 2534)

การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามามีบทบาทในการช่วยแตกสลายโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ให้เล็กลงให้ได้โครงสร้างที่เหมาะสมคุณภาพดีสำหรับนำไปใช้ประโยชน์ได้ตามต้องการ กลไกของการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย

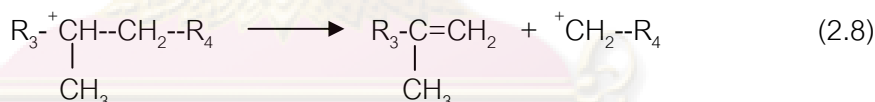
1. ดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) และปฏิกิริยาการเกิดคาร์บอนเนียมไอออน (Carbonium ion) ซึ่งเกิดจากการที่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสูญเสียไฮไดรด์ไอออน (Hydride ion) ที่มีประจุลบให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ทำให้คาร์บอนเนียมไอออนมีสภาพเป็นบวกทางไฟฟ้า โดยคาร์บอนเนียมที่เกิดขึ้นจะมีเสถียรภาพแตกต่างกันตามโครงสร้างของไอออน โดย Tertiary ion จะมีเสถียรภาพมากกว่า Secondary ion และ Primary ion ตามลำดับ ดังสมการ 2.5ก และ 2.5ข



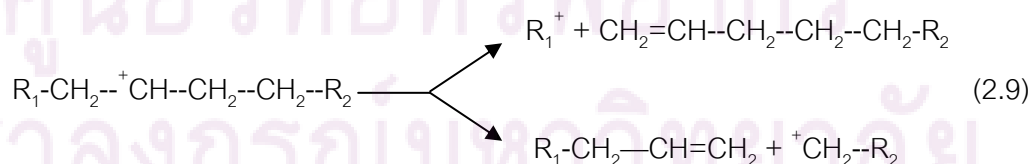
การเกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายหมู่เมทิลของคาร์บอนเนียมไอออน ซึ่งเกิดจากการที่โครงสร้างของคาร์บอนเนียมไอออนมีเสถียรภาพต่างกันดังสมการ 2.6 และเกิดการเคลื่อนย้ายไฮโดรด์ (Hydride transfer) โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนเนียมไอออนกับโมเลกุลของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนดังสมการ 2.7



สำหรับคาร์บอนเนียมไอออนที่มีขนาดใหญ่สามารถเกิดปฏิกิริยา β - fission หรือการแตกตัวที่ตำแหน่ง β นับจากจุดที่มีประจุบวก ซึ่งจะให้สารประกอบโอเลฟินและคาร์บอนเนียมไอออนที่มีขนาดเล็กลงโดยมักจะเป็น Primary carbonium ion ดังสมการ 2.8

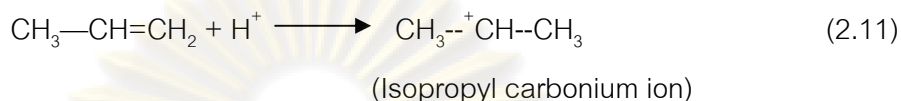
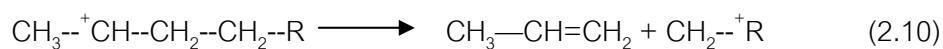


ในบางกรณีคาร์บอนเนียมไอออนสามารถเกิดการแตกตัวได้มากกว่า 1 รูปแบบ เช่นในตัวอย่างของ Secondary carbonium ion ดังสมการที่ 2.9

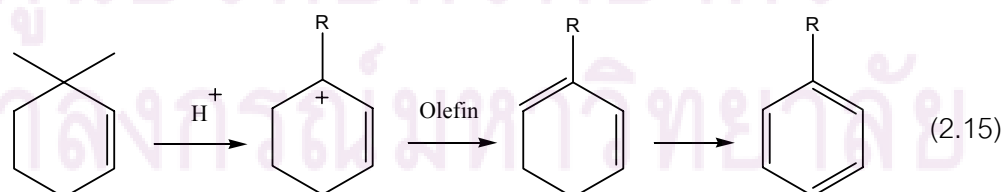
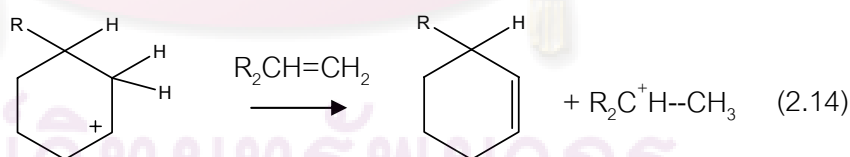
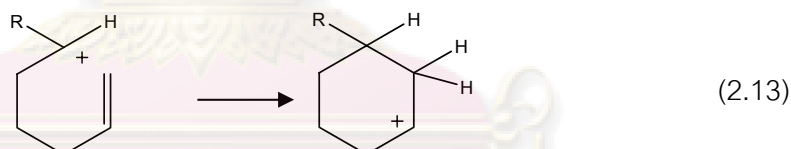
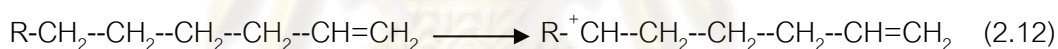


ถ้า R_1 คือ H การเกิด β - fission จะสามารถเกิดผลิตภัณฑ์ได้เพียงตัวเดียวดังสมการ 2.10 โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ โพรพีนจะเกิดปฏิกิริยาการเติมโปรตอนและอยู่ในรูป คาร์บอนเนียมไอออนซึ่งไม่สามารถเกิด β - fission ต่อไปได้ดังสมการ 2.11 โดย Isopropyl carbonium ion จะ

เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรด์กับโมเลกุลประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพรเพน หรืออาจเกิดการสูญเสียโปรตอน ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพรพีน



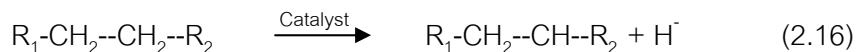
ในการเกิดวงแหวนแอโรแมติกจากปฏิกิริยาดีไฮโดรไซคลิกเซชัน (Dehydrocyclization) โอลิฟินเกิดเป็นคาร์บอนเนียมไอออนแล้วเกิดปฏิกิริยา β - fission ได้สารประกอบ โอลิฟินคาร์บอนเนียมไอออน (Olefin carbonium ion) ที่มีลักษณะเป็นวงแหวน จากนั้นเกิดปฏิกิริยากับโอลิฟินเกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายไฮโดรด์ไอออน จากบริเวณที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะได้ Allylic carbonium ion ที่มีเสถียรภาพและเกิดการรับโปรตอนจาก Cyclohexadiene ซึ่งในขั้นสุดท้ายจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบแอโรแมติกดังกล่าวดังตามสมการที่ 2.12-2.15



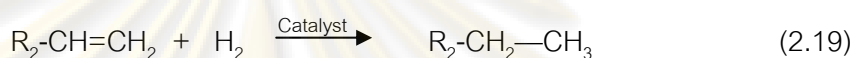
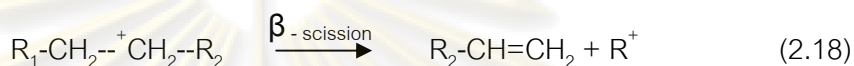
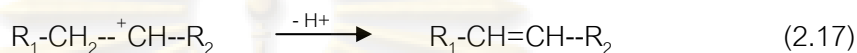
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบด้วยแก๊สที่มีโอเลฟินสูง และองค์ประกอบของเบนซีนที่มีค่าออกเทนสูงเนื่องจากมีสารจำพวกแอมเตติกและโอเลฟินมาก องค์ประกอบของน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนต่ำ กากน้ำมันชนิดใสและ ค็อก (Coke) ที่จะเกาะติดอยู่ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้พื้นที่ผิว รูพรุน และความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจนเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังมีหลายงานวิจัยที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันเพิ่มขึ้น โดยงานวิจัยของ Boxiong และคณะ (2007) ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนของซีโอไลต์ชนิดอัลตราสเตเบิลวาย (Ultra stable Y, USY) ต่ออัตราการยนต์โดยน้ำหนักต่อผลิตภัณฑ์ในกระบวนการไพโรไลซิสแบบ 2 ขั้นตอน ได้แก่ การไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง จากนั้นแก๊สจากกระบวนการไพโรไลซิสจะผ่านเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic reactor) ซึ่งผลิตภัณฑ์หลักที่ได้มีความเข้มข้นของแอมเตติกไฮโดรคาร์บอนสูงซึ่งสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการต่าง ๆ ได้ดีและมีค่าใกล้เคียงกับเชื้อเพลิงเหลว โดยอัตราส่วนของซีโอไลต์ USY ต่ออย่างมีผลกับปริมาณและส่วนประกอบของผลิตภัณฑ์ ผลิตภัณฑ์เบาที่มีจุดเดือดต่ำกว่า 220 องศาเซลเซียสมีปริมาณมากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของซีโอไลต์ USY ต่ออย่างรยนต์ การเพิ่มอัตราส่วนของซีโอไลต์ชนิดอัลตราสเตเบิลวายต่ออย่างรยนต์จะมีผลต่อความเข้มข้นของเบนซีน โทลูอิน ไชลีนและสารประกอบแอลคิลแอมเตติก (Alkyl aromatics) ที่อัตราส่วนของซีโอไลต์ชนิดอัลตราสเตเบิลวาย ต่ออย่างรยนต์ 0.5 ให้ความเข้มข้นของเบนซีนและโทลูอินสูงที่สุด นอกจากนี้ความเข้มข้นของไชลีนเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนซีโอไลต์ USY ต่ออย่างรยนต์เพิ่มขึ้น

2.7 การแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydrocracking) (ปราโมทย์ ไชยเวช และ นุรักษ์ กฤษดา นุรักษ์, 2543, Harold, 1991, Gray และ Handwerk, 1975, Gray และ Handwerk, 1984 และ Hagen, 1999)

การแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนร่วมเป็นกระบวนการที่รวมระหว่างการแตกโมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและการเติมไฮโดรเจน ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีแขนแตกแขนงจำนวนมาก เกิดเป็นพาราฟินและแนฟทีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นประเภท 2 หน้าที่ (Dual function) คือ ช่วยในการแตกพันธะคาร์บอน-คาร์บอนของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนและช่วยเติมไฮโดรเจน กระบวนการจึงมักประกอบด้วยสารซิลิกา-อลูมินา ที่สามารถช่วยในการแตกพันธะคาร์บอนได้พร้อม ๆ กับการเติมไฮโดรเจน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเริ่มต้นจากการเกิดคาร์บอนเนียมไอออนตรงบริเวณที่เป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดังสมการ 2.16



คาร์บอนเนียมไอออนอาจมีการจัดเรียงตัวใหม่โดยการกำจัดโปรตอนออกจากโอเลฟินหรือเกิดการแตกตัวที่ตำแหน่ง β (β - scission) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโอเลฟินและคาร์บอนเนียมไอออนตัวใหม่ จากนั้นเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนและการดึงไฮโดรเจน โอเลฟินที่ผ่านการเติมไฮโดรเจนจะเกิดเป็นสารประกอบประเภทพาราฟิน ดังกลไกตามสมการ 2.17-2.19



ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400–480 องศาเซลเซียส ความดัน 35–170 บรรยากาศ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบที่มีความอิมมิตัวค่อนข้างมาก ซึ่งทำให้แก๊สที่ได้ออกจากกระบวนการนี้มีค่าออกเทนต่ำกว่ากระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณสารประกอบแอมโรแมติกน้อย เพราะเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนมากกว่า จึงมักนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องบิน (Jet Fuel) รวมทั้งยังได้สารประกอบประเภท LPG ซึ่งสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการปิโตรเคมี อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ใด ๆ นั้น ต้องอาศัยปัจจัยอื่น ๆ ควบคู่กันไป โดยตัวแปรที่สำคัญ ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของผลิตภัณฑ์

นอกจากนี้การเติมไฮโดรเจนบริเวณที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะช่วยทำความสะอาดให้กับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไปพร้อม ๆ กันด้วย เนื่องจากการเติมไฮโดรเจนช่วยกำจัดโค้กที่เกิดขึ้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยการใช้ไฮโดรเจนร่วมเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนทำให้เกิดการเพิ่มอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ จึงจำเป็นต้องมีการควบคุมการเพิ่มของอุณหภูมิเป็นอย่างดี เพราะหากอุณหภูมิสูงเกินไปอาจทำให้เกิดโค้ก และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความสามารถไป หรือทำให้เครื่องปฏิกรณ์ได้รับความเสียหาย รวมทั้งไม่ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ

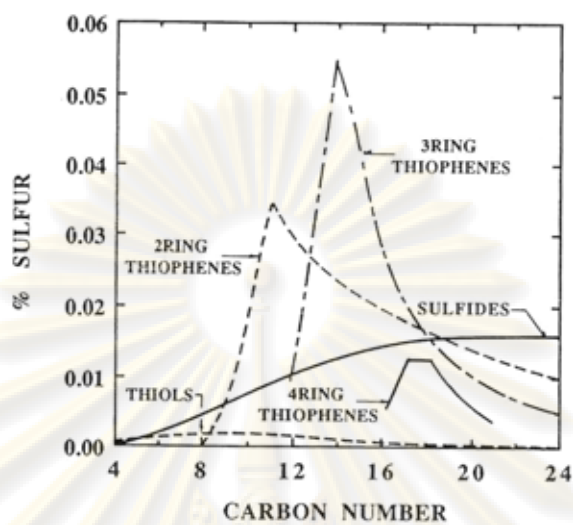
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.8 สารประกอบกำมะถัน (Sulfur compounds) ในน้ำมันปิโตรเลียมและน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้ว (ปราโมทย์ ไชยเวช และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2543)

น้ำมันดิบมีปริมาณกำมะถันตั้งแต่ 0.04 ถึง 5.0% โดยน้ำหนักขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบ สำหรับน้ำมันดิบที่มีปริมาณกำมะถันสูง ปริมาณเนื่อกำมะถันจะมีไม่สูงมากนัก แต่มีสารประกอบกำมะถันปริมาณสูงมาก เช่น น้ำมันดิบที่มีเนื่อกำมะถันอยู่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก อาจมีโมเลกุลของสารประกอบกำมะถันอยู่ด้วยมากถึงร้อยละ 50 ของน้ำหนักทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำมัน และพบว่าน้ำมันที่มีความถ่วงจำเพาะสูงจะมีปริมาณกำมะถันสูงเช่นกัน สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบสลายตัวเมื่อถูกความร้อนให้แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และสารอินทรีย์ที่มีกำมะถันอื่น ๆ (Organic sulfur compounds) สารประกอบกำมะถันในน้ำมันส่วนใหญ่มีจุดเดือดสูง และอยู่ในผลิตภัณฑ์หนัก เช่น ส่วนของน้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา ในทางอุตสาหกรรมน้ำมันแบ่งสารประกอบกำมะถันออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่มีฤทธิ์กัดกร่อน ได้แก่ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และเมอร์แคปแทน (Mercaptans) ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์มีจุดเดือด -62 องศาเซลเซียส และละลายอยู่ในผลิตภัณฑ์เบาที่กลั่นออกมา นอกจากจะเป็นกรดอ่อนแล้วยังมีพิษรุนแรงจึงจำเป็นต้องกำจัดออกจากผลิตภัณฑ์ ส่วนสารประกอบพวกเมอร์แคปแทน ซึ่งมีสูตรทั่วไป $R-S-R$ (R แทนหมู่อัลคิล) ยิ่งโมเลกุลมีขนาดเล็กยิ่งมีฤทธิ์การกัดกร่อนสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับโลหะทองแดง เช่น เมทิลเมอร์แคปแทน (CH_3-S-H) เอทิลเมอร์แคปแทน และประเภทที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน ได้แก่ สารประกอบเมอร์แคปแทนอื่น ๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ


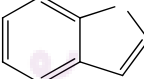
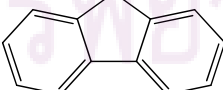
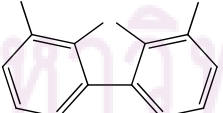
จากรูปที่ 2.6 สารประกอบไทโอฟินและอนุพันธ์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อจำนวนอะตอมของคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 ถึง 16 อะตอมซึ่งอยู่ในช่วงของแก๊สออยล์ (Gas oil) จำนวนสารประกอบไทโอฟินและอนุพันธ์ที่เพิ่มขึ้นแสดงถึงปริมาณกำมะถันที่เพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน ในขณะที่ปริมาณของไทอัลและซัลไฟด์ไม่สูงมากนัก สารประกอบกำมะถันในน้ำมันปิโตรเลียมที่กลั่นโดยใช้อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส จะเป็นสารประกอบกลุ่มซัลไฟด์ (Sulfide) ไทอัล (Thiols) และอนุพันธ์ของไทโอฟิน (Thiophene) เช่น ไทโอฟิน เบนโซไทโอฟิน ไดเบนโซไทโอฟิน และอนุพันธ์ของสารประกอบกำมะถันที่เรียกว่า Refractory Sulfur Compounds (Toshiaki, 1999) จากตารางที่ 2.4 สารประกอบกำมะถันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น ไทอัล และซัลไฟด์ มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงซึ่งง่ายต่อการกำจัดออกด้วยเทคนิคไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน แต่เมื่อโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและโครงสร้างเป็นแบบวงแหวน เช่น ไทโอฟินและอนุพันธ์ การกำจัดกำมะถันออกด้วยเทคนิคไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันกระทำได้อย่างยากขึ้น เพราะความเกาะกะของหมู่เมทิลที่เกาะอยู่กับวงแหวนแอมโรมาติกเป็นตัวขัดขวางการทำ

ปฏิกิริยาโดยเฉพาะอย่างยิ่ง 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอเฟน (4,6-Dimethyldibenzothiophene, 4,6-DMDMT)
(Landau, 1997)

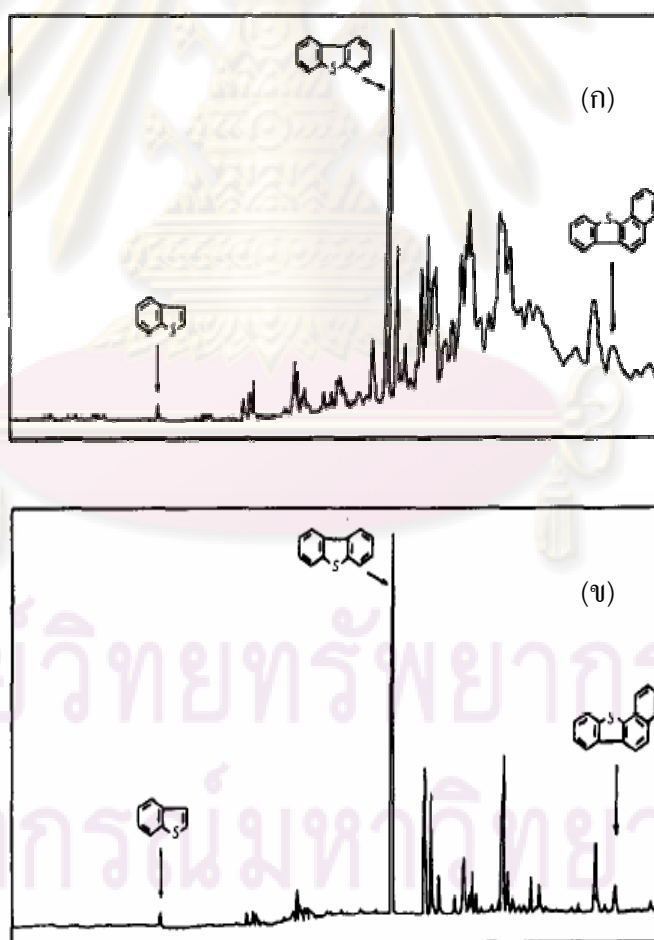


รูปที่ 2.6 ชนิดสารประกอบกำมะถันที่แตกต่างกันตามจำนวนคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นตามน้ำมันดิบชนิด Middle East (Toshiaki, 1999)

ตารางที่ 2.4 ตัวอย่างสารประกอบกำมะถันที่พบในมิดเดิลอีสต์ทิลเลต (Landau, 1997)

สารประกอบกำมะถัน	โครงสร้าง
ไทอัล	R-S-H
ซัลไฟด์	R-S-R
ไทโอเฟน	
เบนโซไทโอเฟน	
ไดเบนโซไทโอเฟน	
4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอเฟน	

จากงานวิจัยของ Williams และ Bottrill (1994) ศึกษาสารประกอบพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (Sulfur-polycyclic aromatic hydrocarbons, PASH) ของน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์โดยใช้ทั้งปฏิกรณ์ 2 ชนิด ได้แก่ เครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง และเครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไธเบด น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสจะนำมาแยกด้วยคอลัมน์โครมาโตกราฟีโดยใช้สารแยก ได้แก่ นอร์มอล-เพนเทน เบนซีน เอทิลแอลกอฮอล์ และเมทานอล ซึ่งใช้แยกส่วนของแอลิฟาติก แอโรแมติก เอสเทอร์ และส่วนที่มีขั้วตามลำดับ ส่วนของเบนซีนที่ถูกสกัดแยกถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟีชนิดเฟรมโฟโตเมตริก รูปที่ 2.7 แสดงโครมาโตแกรมของน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสก่อนและหลังการสกัด พบว่าหลังจากการสกัดแล้วเหลือเพียงสารประกอบกำมะถันเพียงเท่านั้น และองค์ประกอบกำมะถันที่สำคัญได้แก่ เบนโซไทโอฟินไดเบนโซไทโอฟิน และเบนโซ[บี]-แนฟโท[2,1]ไทโอฟิน (Benzo[b]-naphtho[2,1]-dlthiophene)



รูปที่ 2.7 ชนิดของสารประกอบซัลเฟอร์พอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันจากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ (ก) ก่อนการสกัด (ข) หลังการสกัด

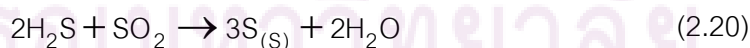
2.9 การกำจัดกำมะถัน (Desulfurization) (มณฑิไล แห่งทรัพย์สินฯ, 2535)

วิธีการกำจัดกำมะถันในเชื้อเพลิงแข็งสามารถแบ่งได้ตามเวลาที่นำเชื้อเพลิงแข็งไปใช้งาน ดังนี้

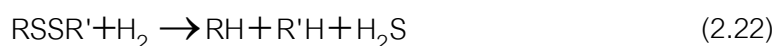
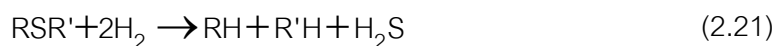
1. การกำจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้ (Pre-combustion) เป็นการลดปริมาณกำมะถันในเชื้อเพลิงแข็งก่อนนำไปเผาโดยใช้วิธีทางกายภาพ เคมี หรือชีวภาพ
2. การกำจัดกำมะถันขณะเผาไหม้ (Combustion) เป็นการเติมสารบางชนิดลงไประหว่างการเผาไหม้เพื่อรวมตัวกับกำมะถันที่สลายตัวจากการเผาไหม้เกิดเป็นสารประกอบที่สามารถแยกออกได้ เช่น การเติมปูนขาว (Lime, CaO) หรือหินปูน (Limestone, CaCO₃) เมื่อเผาไหม้ถ่านหินจะได้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ซึ่งจะถูกกำจัดและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบแคลเซียมซัลเฟต (CaSO₄) ซึ่งสามารถกำจัดได้ง่ายโดยใช้เครื่องกำจัดฝุ่นไฟฟ้าสถิต (Electrostatic precipitator) หรือถุงกรอง (Filter bag)
3. การกำจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้ (Post-combustion) จะใช้สารเคมี เช่น ปูนขาว หรือ หินปูน ดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกมาพร้อมกับแก๊สที่ปล่อยออกจากเตาเผาหลังการเผาไหม้ (Flue gas) เรียกวิธีการนี้ว่า Flue gas desulfurization (FGD) วิธีการนี้มีประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันสูงมาก

2.10 ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization) (มณฑิไล แห่งทรัพย์สินฯ, 2535)

ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันเป็นกระบวนการกำจัดกำมะถันจากน้ำมันเชื้อเพลิงผ่านปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในบรรยากาศไฮโดรเจน เป็นวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ข้อดีของกระบวนการนี้ คือ แก๊สไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับกำมะถันได้ผลิตภัณฑ์ คือ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยตรงซึ่งสามารถกำจัดได้เกือบหมดโดยถูกแยกออกและเปลี่ยนเป็นธาตุกำมะถันด้วยกระบวนการ Claus process ซึ่งบางส่วนของไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกออกซิไดซ์ด้วยอากาศและทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้เป็นกำมะถันดังสมการที่ 2.20

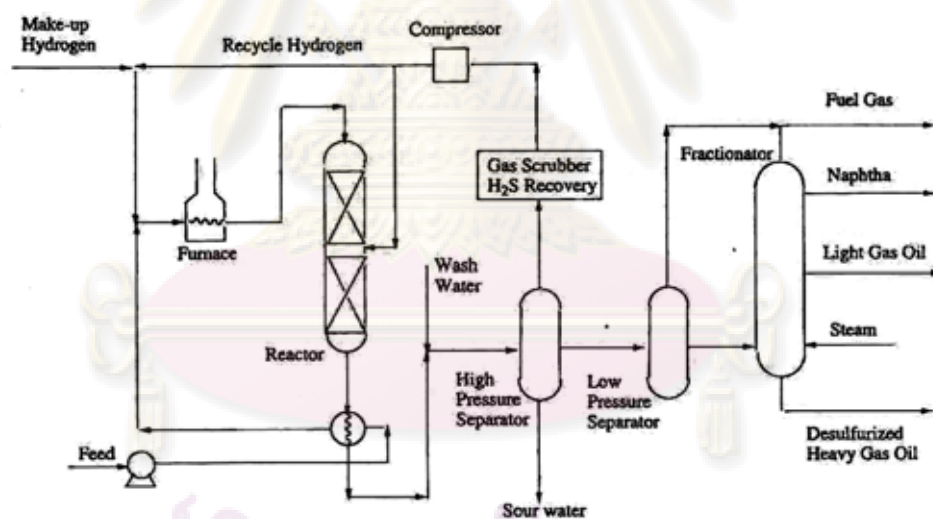


กำมะถันส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปไทอัล ซัลไฟด์ ไทโอพีน และอนุพันธ์ของไทโอพีนต่าง ๆ ได้แก่ เบนโซไทโอพีน ไดเบนโซไทโอพีน เมอร์แคปแทน และซัลไฟด์ ทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนเพื่อสร้างไฮโดรเจนซัลไฟด์และไฮโดรคาร์บอนดังสมการที่ 2.21 – 2.23



โดย R และ R' คือกลุ่มไฮโดรคาร์บอนต่างๆ

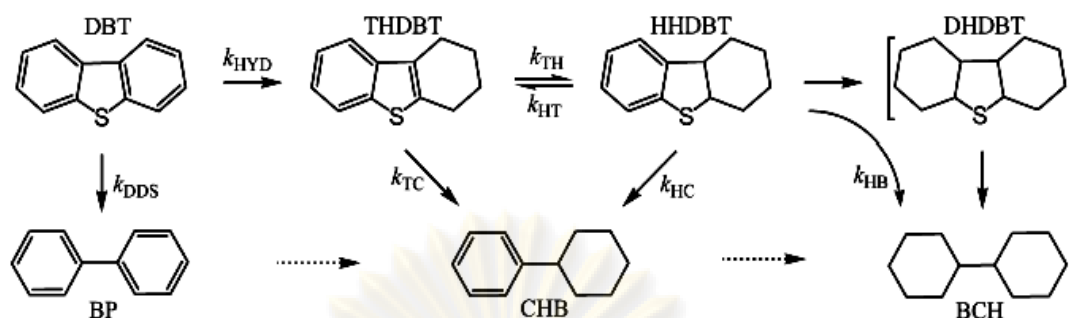
รูปที่ 2.8 แสดงหน่วยไฮโดรดีซัลไฟเอโรเซชันในโรงกลั่นน้ำมัน โดยสารป้อน (Feed) จะถูกส่งเข้าเตาเผาพร้อมกับแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิ จากนั้นของผสมทั้งสองจะเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งภายในประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโคบอลต์-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินา (Co-Mo/Al₂O₃) หรือนิกเกิล-โมลิบดีนัมบนตัวรองรับอะลูมินา (Ni-Mo/Al₂O₃) อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าประมาณ 350 – 370 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 50 บรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกแยกออกทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกส่งเข้าสู่กระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ก่อนที่เข้าสู่หน่วยกลั่นลำดับส่วนได้ผลิตภัณฑ์ออกมาตามจุดเดือดได้แก่ แก๊สเชื้อเพลิง แนฟทา แก๊สออยล์เบา และแก๊สออยล์หนักซึ่งมีปริมาณกำมะถันต่ำ



รูปที่ 2.8 แผนภาพของหน่วยไฮโดรดีซัลไฟเอโรเซชัน (Charles, 1991)

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่ใช้สำหรับกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ได้แก่ โคบอลต์(นิเกิล)ซัลไฟด์ (Co(Ni)-Mo-based sulfides) บนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา (Ma และคณะ, 1996) แต่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไม่สามารถกำจัดไดเบนโซไทโอเฟน (Dibenzothiophene, DBT) ที่มีหมู่แอลคิลเป็นหมู่แทนที่ เนื่องจากผลของโครงสร้างที่เกาะของหมู่เมทิลในตำแหน่ง 4 และ 6 ซึ่งกีดขวางการทำปฏิกิริยาระหว่างกำมะถันและตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยตรงของ 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอเฟน (4,6-Dimethyldibenzothiophene, 4,6-DMDBT) 4,6-ไดเอทิลไดเบนโซไทโอเฟน (4,6-Diethyldibenzothiophene, 4,6-DEDBT) และ 4-เอทิล-6-เมทิลไดเบนโซไทโอเฟน (4-Ethyl-6-methyldibenzothiophene, 4E6MDBT) โดยผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชัน และมีการค้นคว้าวิจัยเพิ่มเติมเพื่อกำจัดกำมะถันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นร่วมด้วย ได้แก่ งานวิจัยของ Rothlisberger และคณะ (2005) ซึ่งทำการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน 4,6-ไดเมทิลไดเบนโซไทโอเฟนเร่งปฏิกิริยาด้วยพลาเดียมบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($Pd/\gamma-Al_2O_3$) โดยเกิดปฏิกิริยาได้ 2 เส้นทาง คือ เกิดดีซัลเฟอร์ไรเซชันโดยตรง (Direct desulfurization, DDS) โดยจะเกิดการแตกพันธะ C-S โดยปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิส หรือถูกกำจัดผ่านสารตัวกลางไบฟีนิล (biphenyl intermediate) ไปเป็นไบฟีนิล (biphenyl, BP) และอีกเส้นทาง คือ การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation, HYD) โดยขั้นแรกจะเกิดไฮโดรจิเนชันของไดเบนโซไทโอเฟนชนิดต่าง ๆ ได้แก่ เตตระไฮโดร- (Tetrahydro-, TH-), เฮกซะไฮโดร- (Hexahydro-, HH-) และโดเดคาไฮโดร- (Dodecahydro-, DH-) และอะตอมของกำมะถันถูกกำจัดอยู่ในรูปของไซโคลเฮกซิลเบนซีน (Cyclohexylbenzene) ฟีนิลไซโคลเฮกเซน (Phenylcyclohexane, CHB) และไบไซโคลเฮกซิล (Bicyclohexyl, BCH) เนื่องจากหมู่เมทิลซึ่งเป็นหมู่เกาะจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างพันธะ σ ของกำมะถันกับตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2.9 กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของไดเมทิลไดเบนโซไทโอเฟนเกิดผ่านเส้นทางไฮโดรจิเนชันเป็นหลัก แต่เส้นทางเกิดดีซัลเฟอร์ไรเซชันโดยตรงเป็นเส้นทางที่ควบคุมด้วยกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของไดเบนโซไทโอเฟน ดังนั้นการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของไดเมทิลไดเบนโซไทโอเฟนผ่านเส้นทางไฮโดรจิเนชันจึงเป็นที่นิยม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต้องเหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน



รูปที่ 2.9 ปฏิกริยาไฮโดรดีซัลฟอไรเซชันของไดเบนโซไทโอเฟน (Huamin Wang และ Roel Prins, 2008)

2.11 ออกซิเดทีฟดีซัลฟอไรเซชัน (Oxidative desulfurization, ODS) (Chen และคณะ, 2007)

เนื่องจากกระบวนการไฮโดรดีซัลฟอไรเซชันซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ลดปริมาณกำมะถันในอุตสาหกรรมเป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อนและความดันสูง จึงมีงานวิจัยที่ศึกษากระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลฟอไรเซชันเพื่อลดปริมาณกำมะถันโดยใช้พลังงานต่ำ

กระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลฟอไรเซชันเป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในการกำจัดกำมะถันในน้ำมัน ซึ่งประกอบด้วย 2 ขั้นตอนที่สำคัญ ได้แก่ การออกซิเดชัน (Oxidation) ของสารประกอบกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันโดยใช้สารออกซิไดซ์ต่าง ๆ เช่น ไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogen dioxide, NO_2) เทอร์เชอริ-บิวทิล-ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Tert-butyl-hydroperoxide) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ที่ถูกใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูง ราคาถูก และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม สารออกซิแดนซ์จะออกซิไดซ์สารประกอบกำมะถันให้เปลี่ยนไปเป็นสารประกอบซัลฟอกไซด์ (Sulphoxides) และซัลฟอน (Sulphones) ซึ่งน้ำมันที่ได้จะถูกสกัดออกจากน้ำมันเบาได้ง่ายขึ้นเนื่องจากมีสภาพขั้วเพิ่มขึ้น จากนั้นจะสกัด (Extraction) สารประกอบกำมะถันอินทรีย์ออกจากน้ำมันด้วยตัวทำละลายมีขั้ว เช่น น้ำ กระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลฟอไรเซชันมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดกำมะถันโดยใช้พลังงานต่ำ และส่งผลกระทบต่อคุณภาพน้ำมันน้อย อย่างไรก็ตามกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลฟอไรเซชันมีข้อเสียหลัก ๆ 2 ประการ ได้แก่ สารออกซิแดนซ์ที่เลือกใช้ไม่จำเพาะเจาะจง สารออกซิแดนซ์บางตัวทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการทำให้คุณภาพและปริมาณของน้ำมันเบาลดลง และอีกปัญหาหนึ่ง คือ การเลือกตัวทำละลายสำหรับการสกัดสารประกอบกำมะถัน หากเลือกใช้ตัวทำละลายที่ไม่เหมาะสมจะส่งผลในการกำจัดสารประกอบแอโรแมติกและโอลิฟินในเชื้อเพลิง ทำให้ความสามารถในการสกัดสารประกอบกำมะถันในเชื้อเพลิงลดลง ส่งผลให้มีค่าใช้จ่ายสูงขึ้น

งานวิจัยของ Yu และคณะ (2005) ศึกษาการดีซัลเฟอไรเซชันของน้ำมันดีเซลโดยใช้ไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์ร่วมกับการใช้กรดฟอร์มิคและใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับและการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไดเบนโซไทโอพีนได้ดี การเติมกรดฟอร์มิคสามารถเพิ่มการออกซิเดชันของไดเบนโซไทโอพีนได้ด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดได้ดียิ่งขึ้นเมื่อมีค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายกรดฟอร์มิคในไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่ำกว่า 2 การดูดซับไดเบนโซไทโอพีนเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นผิวของถ่านกัมมันต์มีปริมาณหมู่คาร์บอนิลเพิ่มขึ้น และพบว่าการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับถ่านกัมมันต์และกรดฟอร์มิคสามารถลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลได้ดีกว่าการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดฟอร์มิคเพียงอย่างเดียว ปริมาณกำมะถันในน้ำมันภายหลังจากผ่านกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันเหลือเพียง 16 พีพีเอ็ม คิดเป็นร้อยละ 98 ของปริมาณกำมะถันที่สามารถกำจัดออกจากน้ำมันดีเซลได้

2.12 การดูดซับ (Adsorption)

เทคนิคการดูดซับสามารถกำจัดสารประกอบกำมะถันในเชื้อเพลิงได้ เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน การกำจัดกำมะถันด้วยกระบวนการดูดซับสามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศ และสามารถกำจัดสารประกอบกำมะถันได้อย่างมีประสิทธิภาพ ตัวดูดซับมีหลากหลายชนิด ได้แก่ โลหะออกไซด์ ถ่านกัมมันต์ และซีโอไลต์ วัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลางนิยมในการกำจัดสารประกอบกำมะถันในเชื้อเพลิง โดยซีโอไลต์เป็นตัวดูดซับที่มีประสิทธิภาพอย่างมากในการกำจัดกำมะถันในน้ำมัน

2.12.1 การดูดซับและการคาย (Adsorption and desorption) (จตุพล วิทยาคุณ และ นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

การดูดซับและการคายเป็นขั้นตอนที่สำคัญของการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ การดูดซับของโมเลกุลต่าง ๆ บนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ คือ การเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับ (Adsorbent) กับตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) บนตำแหน่งกัมมันต์ (Active site) เพื่อให้โมเลกุลเหล่านั้นเกิดปฏิกิริยาต่อไปเช่นเดียวกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ กล่าวคือมีการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ

การคายซับของโมเลกุลในตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ คือ การแตกออกของพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับเพื่อให้ได้ตำแหน่งกัมมันต์กลับคืนมาซึ่งเหมือนกับการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์

การก่อกัมมันต์ (Activation) หมายถึง การทำให้โมเลกุลต่าง ๆ ที่จับอยู่บนผิวหน้าของตัวดูดซับหลุดออกไป เช่น การกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากผิวหน้าของอะลูมินา หรืออาจหมายถึงการเตรียมตำแหน่งกัมมันต์โดยปฏิกิริยาเคมี

2.12.2 ประเภทของการดูดซับ (จตุพล วิทยาคุณ และนุรักษ์ณ์ กฤษดานุรักษ์, 2547)

- การดูดซับทางกายภาพ เป็นการดูดซับที่ค่อนข้างอ่อนและไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น แรงดึงดูดระหว่างอะตอมผิวหน้าของตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ คือ แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) มีค่าความร้อนของการดูดซับต่ำ (น้อยกว่า 25 กิโลจูลต่อโมล) และเป็นกระบวนการคายความร้อน ไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) และไม่มี การแตกพันธะ ดังนั้นจึงสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วทันทีที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับเดินทางมาถึงผิวหน้าของตัวดูดซับ แต่ถ้าตัวดูดซับมีความพรุนสูงหรือรูพรุนมีขนาดเล็กจะเกิดการดูดซับได้ช้าลง เนื่องจากถูกจำกัดด้วยอัตราการแพร่
- การดูดซับทางเคมี เป็นการดูดซับที่แข็งแรงเนื่องจากเกิดพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ความร้อนของการดูดซับมีค่าประมาณ 60-65 กิโลจูลต่อโมล การดูดซับแบบนี้เป็นการดูดซับแบบจำเพาะเจาะจงขึ้นกับชนิดของตัวถูกดูดซับและผิวหน้าของตัวดูดซับ การที่จะให้การดูดซับทางเคมีเข้าสู่สมดุลต้องใช้เวลาานาน โดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณที่ดูดซับที่ภาวะสมดุลจะขึ้นกับแต่ละระบบ

2.12.3 การดูดซับทางเคมี และปัจจัยที่เกี่ยวข้อง

การดูดซับทางเคมีแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

- 1) การดูดซับทางเคมีแบบไม่แตกตัว (Associative chemisorption) การที่โมเลกุลของตัวถูกดูดซับมาจับโมเลกุลที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วมีการเปลี่ยนแปลงความแข็งแรงของพันธะเคมีแต่ไม่มีการแตกพันธะ นั่นคือ

ทั้งโมเลกุลเกิดการดูดซับด้วยกัน ส่วนใหญ่จะเกิดกับโมเลกุลที่มีพันธะไพ
(π)

- 2) การดูดซับทางเคมีแบบแตกตัว (Dissociative chemisorption) เป็นการดูดซับที่มีการแตกตัวของพันธะเคมีในโมเลกุลของตัวถูกดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นการแตกออกของพันธะซิกมา (σ)

พบว่ามีหลากหลายงานวิจัยที่ศึกษาการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยใช้เทคนิคการดูดซับ ซึ่งเทคนิคนี้เป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้พลังงานต่ำ มีข้อดีในด้านการลดการใช้พลังงาน งานวิจัยของ Wang และ Yang (2007) ศึกษาการดีซัลเฟอร์ไฮโดรเจนของน้ำมันเครื่องบินโดยใช้เทคนิคการดูดซับบนตัวดูดซับคาร์บอน และนำตัวดูดซับกลับมาใช้อีกโดยผ่านอัลตราซาวด์ ตัวดูดซับที่นำมาใช้ในการศึกษา ได้แก่ คอปเปอร์คอลลอยด์บนถ่านกัมมันต์ (CuCl/AC) พาลาเดียมคอลลอยด์บนถ่านกัมมันต์ (PdCl₂/AC) และโลหะพาลาเดียมบนถ่านกัมมันต์ (Pd/AC) เพื่อเลือกดูดซับโมเลกุลของสารประกอบไทโอเฟน เมื่อเปรียบเทียบกับตัวรองรับแอลฟาอะลูมินา (α -Al₂O₃) พบว่าพาลาเดียมคอลลอยด์บนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ สามารถดูดซับสารประกอบไทโอเฟนได้สูงกว่าคอปเปอร์คอลลอยด์และโลหะพาลาเดียมเนื่องจากถ่านกัมมันต์เป็นตัวดูดซับที่ดีที่สุดในการดูดซับพันธะ π ของเบนโซไทโอเฟนและเมทิลโดเบนโซไทโอเฟน ตัวดูดซับที่อิ่มตัวแล้วสามารถนำกลับมาใช้ใหม่โดยการคาย (Desorption) ด้วยอัลตราซาวด์ในตัวทำละลายผสมเบนซีนและนอร์มอลออกเทน (30/70 โดยน้ำหนัก) การใช้เทคนิคอัลตราซาวด์สามารถทำให้เกิดการคายกำมะถันที่ 50 องศาเซลเซียสได้ประมาณร้อยละ 65 ซึ่งสูงกว่าการคายที่ไม่ใช้อัลตราซาวด์ประมาณร้อยละ 20

2.13 การปรับปรุงพื้นผิวของถ่านกัมมันต์และถ่านชาร์

ถ่านชาร์เป็นอีกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส ซึ่งถ่านชาร์ที่ได้นั้นถูกใช้เป็นสารเสริมแรงที่มีคุณภาพต่ำ และมีการกระตุ้นให้เป็นถ่านกัมมันต์เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพและมูลค่า (Cunliffe และ William, 1999) ในงานวิจัยของ Ariyadejwanich และคณะ (2003) ศึกษาการเตรียมและตรวจสอบลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากยางรถยนต์ที่ใช้แล้วโดยทำการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) ในบรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จากนั้นกระตุ้นถ่านชาร์ที่ได้ด้วยไอน้ำที่ 850 องศาเซลเซียส ถ่านกัมมันต์ที่ได้เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Mesopore) เมื่อปรับสภาพรูพรุนของถ่านกัมมันต์ด้วยกรดก่อนทำการกระตุ้น และกระตุ้นก่อนปรับสภาพด้วยกรด พบว่าเมื่อทำการปรับสภาพพื้นผิวถ่านกัมมันต์ด้วยกรดก่อนทำให้ได้ถ่าน

กัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดกลางเป็นจำนวนมาก ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นตัวรองรับ เป็นต้น โดยธรรมชาติและความเข้มข้นของหมู่ฟังก์ชันของถ่านชาร์ถูกปรับสภาพให้เหมาะสมด้วยความร้อนและสารเคมีก่อน การออกซิเดชันถูกใช้สำหรับเพิ่มความเข้มข้นของหมู่ ออกซิเจนบนพื้นผิว โดยหมู่ ออกซิเจนบนพื้นผิวที่สำคัญ ได้แก่ คาร์บอนิล คาร์บอกซิล ฟีนอล ควิโนน และแลคโตน การปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดไฮโดรฟลูออริกสามารถกำจัดสิ่งเจือปนได้ (Linares-solano และคณะ, 1997; Rivera-Utilla และคณะ, 1987 และ Lopez-Ramon และคณะ, 1993) ซึ่งในกระบวนการกำจัดสิ่งเจือปนนี้จะส่งผลไปถึงการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิวและลักษณะของรูพรุน โดยสิ่งเจือปนจะไปกีดขวางอยู่ในรูพรุน การปรับสภาพพื้นผิวของ ถ่านกัมมันต์และถ่านชาร์ด้วยสารออกซิแดนท์ เช่น กรดไนตริก เป็นการกำจัดสิ่งเจือปนและปรับ สภาพพื้นผิวด้วยหมู่ ออกซิเจน ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและยังสามารถเปลี่ยนพื้นที่ผิวและ รูพรุนของถ่าน ในงานวิจัยของ Moreno-Castilla และคณะ (1998) ศึกษาผลของการปรับสภาพ พื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากเมล็ดมะกอกการใช้กรด ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก กรดไฮโดร ฟลูออริก และกรดไนตริก การเปลี่ยนแปลงรูพรุนและพื้นที่ผิวถูกตรวจสอบโดยการนำไปดูดซับด้วย ไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 77 และ 273 องศาเคลวิน พบว่าการปรับสภาพ พื้นผิวด้วยกรดไฮโดรคลอริกมีผลเล็กน้อยกับรูพรุนขนาดเล็ก (Microporous) ขณะที่กรดไฮโดร ฟลูออริกสามารถเพิ่มปริมาณหมู่คาร์บอนิลที่พื้นผิวของถ่านกัมมันต์ การใช้กรดไนตริกในการปรับ สภาพพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ทำให้ผนังของรูพรุนถูกทำลายและทำให้รูพรุนมีขนาดเพิ่มขึ้นแต่ สามารถเพิ่มหมู่ ออกซิเจนที่พื้นผิวของถ่านกัมมันต์ได้ ส่วนในงานวิจัยของ Gomez-Serrano และ คณะ (1993) ศึกษาผลของการออกซิเดชันถ่านกัมมันต์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และวิเคราะห์ หมู่ฟังก์ชันออกซิเจนบนพื้นผิวด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) พบว่าพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เริ่มต้นมีหมู่ฟังก์ชันของ OH และ C-O-C เมื่อทำการออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่ามีการเพิ่มขึ้นของหมู่ OH และหลังจากที่ปรับสภาวะละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จนมีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 2.5 และ 11.5 แล้วหมู่ OH จะลดลงและเกิดหมู่ ออกซิเจน ได้แก่ C=O และ C-O หรือ CO₂ สารละลาย ที่มีค่าความเป็นกรด-เบสต่ำ สามารถเพิ่มปริมาณหมู่ C-O-C ได้เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของพันธะ C-O และงานวิจัยของ Yu และคณะ (2005) ศึกษาการใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการ ดีซัลไฟเอโรเซชันน้ำมันดีเซล โดยปรับสภาพพื้นผิวถ่านกัมมันต์ด้วยโพแทสเซียมเปอร์ แมงกานีส (KMnO₄) พบว่าสามารถเพิ่มความเป็นกรดโดยรวมและปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิก และ การปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริกจะให้ค่าความเป็นกรดโดยรวมและปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกสูง ที่สุด แต่พื้นผิวของถ่านกัมมันต์ลดลงและเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะของรูพรุน เนื่องจากกรด ไนตริกเป็นสารออกซิแดนท์ที่แรงจึงไปทำลายผนังของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ และถ่านกัมมันต์ที่ถูก

ปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริกสามารถดูดซับไดเบนโซโทไอโอฟีนได้สูงที่สุด เนื่องจากหมู่กรดที่เพิ่มขึ้นบริเวณพื้นผิวจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนของอะตอมของกำมะถันได้ดี



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงเหลวทดแทนจากยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยเทคนิคไพโรไลซิส และศึกษาผลของตัวแปร รวมถึงภาวะที่ใช้ในการลดปริมาณกำมะถันในแนฟทาที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยเทคนิคออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชัน โดยใช้ถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสเป็นตัวดูดซับและเร่งปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันของกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทา

3.1. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

1. ตะแกรงร่อนขนาด 250-850 ไมครอน
2. เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) ทำจากท่อสแตนเลส 316 (Stainless steel tube 316) มาตรฐาน ASTM A269 เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1.8 นิ้ว ความหนา 0.035 นิ้ว และความยาว 32 นิ้ว
3. เตาเผาแบบท่อ (Tubular furnace) Lenton Model Eurotherm 2416 CG
4. เครื่องควบคุมอัตราการไหลแก๊ส (Mass flow controller) Aalborg Model GFC 171
5. เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporator) Bunchi Rotavapor R-200
6. อุปกรณ์การกรองพร้อมกระดาษกรอง Whatman Glass Microfibre Filters (GF/C)
7. กรวยกรองแบบสุญญากาศ (Buchner funnel)
8. กระดาษกรอง Whatman no.42 และ no.1
9. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) Agilent รุ่น 6890N และซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น (Simulated Distillation) พร้อมดีเทคเตอร์ชนิดฟิล์มไอออไนเซชัน (Flame ionization detector, FID) และคอลัมน์ CP-SIL 5 CP สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวตามจุดเดือด ตามมาตรฐาน ASTM D2887
10. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Agilent รุ่น 6890N ใช้คอลัมน์แบบ HP-5 และดีเทคเตอร์ชนิดฟิล์มโฟโตเมตริก (Flame photometric detector, FPD)
11. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) Agilent รุ่น 6890N และแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Mass Spectrometer) รุ่น Leco Pegasus III

12. เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermalgravimetric analyzer, TGA) Perkin Elmer รุ่น Pyris diamond สำหรับวิเคราะห์องค์ประกอบโดยการสลายตัวด้วยความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA)
13. เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area and porosity analyzer) ASAP รุ่น 2020
14. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Furier transform infrared spectrometer) PerkinElmer รุ่น 1760x
15. เครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน LECO รุ่น CHN2000

3.2 สารเคมีที่ใช้

1. ยางรถยนต์ใช้แล้ว ขนาด 250 – 850 ไมครอน
2. เตตระไฮโดรฟูแรน 99.99% (AR Grade, Fisher Chemicals)
3. คาร์บอนไดออกไซด์ 99% (AR Grade, Merck)
4. แก๊สไนโตรเจน (N₂) 99.99% และแก๊สไฮโดรเจน (H₂) 99.99% จาก Linde Gas
5. ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัมทางการค้า(M8-21) จากบริษัท BASF
6. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (AR Grade, Qrec)
7. กรดไนตริก (AR Grade, Fisher Chemicals)
8. กรดแอสिटิก (AR Grade, Qrec)
9. กรดไฮโดรคลอริก (AR Grade, J. T. Baker)
10. กรดฟอร์มิก (AR Grade, Fisher Chemicals)
11. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (AR Grade, Fluka)
12. โซเดียมคาร์บอเนต (AR Grade, Qrec)
13. โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (AR Grade, BDH)
14. เฮกเซน (AR Grade, Fisher Chemicals)
15. เฮกซะเดกเคน (C₁₆H₃₄) (Purum, Fluka)
16. ไทโอฟีน (C₄H₄S) (Purum, Fluka)
17. เบนโซไทโอฟีน (C₈H₆S) (Purum, Fluka)
18. ซิลเวอร์คลอไรด์ (AR Grade, Fisher Chemicals)
19. เอทานอล (C₂H₅OH) (AR Grade, CARLO ERBA)
20. โซเดียมเมทอกไซด์ (AR Grade, Fluka)

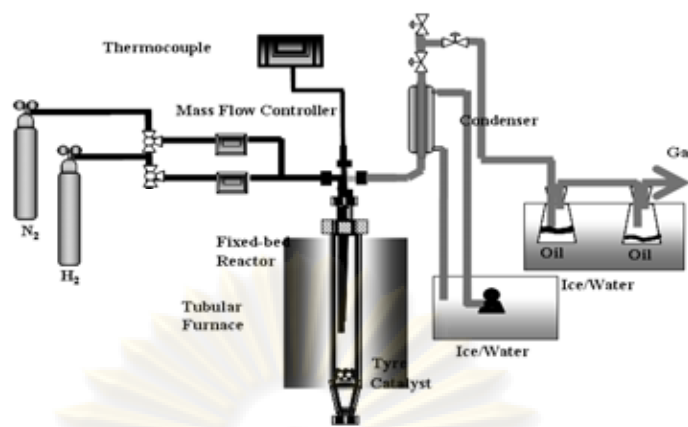
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวอย่างยางรถยนต์ใช้แล้ว

คัดขนาดยางรถยนต์ให้มีขนาด 250–850 ไมโครเมตร ด้วยตะแกรงเบอร์ 20 และ 60 เก็บไว้ในโถดูดความชื้นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปทำการทดลอง

3.3.2 การไพโรไลซิส

นำยางรถยนต์ใช้แล้ว 50 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์-โมลิบดีนัม ไตรออกไซด์บนตัวรองรับแอลฟาอะลูมินา ($\text{NiO-MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) จำนวน 1 2.5 และ 5 กรัม ซึ่งมีนิกเกิลร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และโมลิบดีนัมร้อยละ 16 โดยน้ำหนัก ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง นำเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งใส่ในเตาเผาแบบท่อ (Tubular furnace) ประกอบเครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ดังรูปที่ 3.1 พร้อมกับทดสอบรอยรั่ว ได้ อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไนโตรเจนและแก๊สไฮโดรเจนซึ่งใช้ในการทดลองที่ อัตราการไหล 0.1 ลิตร/นาที ที่อัตราส่วนของไนโตรเจน/ไฮโดรเจน 1:1 จากนั้นตั้งค่า อุณหภูมิเป็น 400 องศาเซลเซียส เตาเผามีอัตราการให้ความร้อนประมาณ 20-25 องศาเซลเซียสต่อนาที จับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยเริ่มนับเวลาตั้งแต่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด จนครบ 10 นาที ไอรระเหยที่เกิดขึ้นถูกควบแน่นในขวดรูปชมพู่จำนวน 2 ขวด ซึ่งแช่อยู่ในอ่างน้ำแข็ง น้ำมันที่ได้นี้เรียกว่าน้ำมันเบา (Pyrolysis light oil) จากนั้นนำเครื่องปฏิกรณ์ออกจากเตาเผาแล้วชะล้างผลิตภัณฑ์ที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน ปิดฝาขวดให้สนิทเพื่อป้องกันการระเหย ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 วัน เพื่อให้เตตระไฮโดรฟูแรนสกัดผลิตภัณฑ์เหลวออกจากถ่านชาร์ จากนั้นกรองสารละลายของเหลวออกจากกากของแข็งด้วยอุปกรณ์การกรองสุญญากาศ นำกากของแข็งที่เหลืออยู่ไปอบที่ อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำมาชั่งน้ำหนัก ส่วนของสารละลายของเหลวที่ได้ไประเหยตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนออกที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่ความดัน 400 มิลลิบาร์ เป็นเวลา 40 นาที หลังจากนั้นลดความดันลงเป็น 200 มิลลิบาร์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้เรียกส่วนนี้ว่า น้ำมันหนัก (Pyrolysis heavy oil) ส่วนของน้ำมันเบาจำนวนมากตั้งแต่อุณหภูมิเริ่มต้นถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยเรียกผลิตภัณฑ์ส่วนนี้ว่า แนพทา



รูปที่ 3.1 แผนภาพกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากยางรถยนต์ใช้แล้ว

3.3.3 การดูดซับ

เนื่องจากส่วนของแนฟทาที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้วมีปริมาณกำมะถันอยู่มาก จึงได้นำถ่านซาร์เป็นผลิตภัณฑ์แข็งที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสเช่นเดียวกัน มาใช้ในการดูดซับกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทา โดยศึกษาผลของร้อยละอัตราส่วนโดยน้ำหนักของถ่านซาร์ (กรัม) / ปริมาตรของแนฟทา (มิลลิลิตร) ในช่วง 0.35-1.40 ต่อความสามารถในการกำจัดกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทาที่อุณหภูมิห้องโดยใช้เวลาการดูดซับ 1 ชั่วโมง และความเร็วรอบในการกวน 460 รอบ/นาที

3.3.4 ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันของกำมะถันในแนฟทา

ในการทดลองใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ในกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันของกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทาโดยศึกษาผลของอัตราส่วนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อปริมาตรแนฟทาที่ 8.8×10^{-4} - 1.77×10^{-2} มิล/มิลลิลิตร ต่อความสามารถในการกำจัดกำมะถันในแนฟทา ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที ที่ความเร็วรอบในการกวน 460 รอบต่อนาที จากนั้นแยกส่วนของน้ำมันกับส่วนของสารละลายและถ่านซาร์ นำส่วนของน้ำมันที่ได้มาเติมโซเดียมคาร์บอเนตเพื่อกำจัดกรดที่อาจหลงเหลืออยู่ในแนฟทา จากนั้นกำจัดน้ำที่เหลืออยู่โดยเติมโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส และศึกษาผลของกรดฟอร์มิกและกรดไนตริกที่ใช้ในการปรับค่าความเป็นกรด-เบสของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อการลดปริมาณกำมะถันในแนฟทา โดยศึกษาช่วงของความเป็นกรด-เบสที่ 0-4 และศึกษาผลของการนำถ่านซาร์ที่ถูปรับ

สภาพพื้นผิวด้วยกรดหลายชนิดต่อการออกซิเดทีฟดีเซลเพื่อไรเซชันของกำมะถันใน
 แนฟทาที่ภาวะที่เหมาะสมซึ่งได้จากการทดลองในข้อที่ 3.3.3

3.3.5 การปรับสภาพพื้นผิวของถ่านชาร์

นำถ่านชาร์จากกระบวนการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้วจำนวน 40 กรัม
 และกรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 200 มิลลิลิตร
 ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 500 มิลลิลิตร กวนเป็นเวลา 10 นาที ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง
 เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นกรองแล้วล้างด้วยน้ำที่ปราศจากไอออน และอบที่อุณหภูมิ
 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.3.6 การวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของยางรถยนต์ใช้แล้วและผลิตภัณฑ์

ก) การวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของยางรถยนต์ใช้แล้ว

1. การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis, ASTM D 3173-3175)
2. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis, ASTM D 3176-89)
3. ค่าความร้อนและปริมาณกำมะถันรวม (ASTM D 2015 และ ASTM D 3177 Method B)
4. การสูญเสียน้ำหนักของยางรถยนต์ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลาและอุณหภูมิด้วย
 เครื่อง Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer (TG/DTA)

ข) การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลว

1. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วยแก๊สโครมาโตกราฟีแบบจำลองการกลั่น
 (Simulated distillation gas chromatograph) (ASTM D 2887-93)

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วยวิธีนี้จะวิเคราะห์ปริมาณของ
 องค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ตามจุดเดือดขององค์ประกอบดังต่อไปนี้
 จุดเดือดเริ่มต้น ถึง 200 องศาเซลเซียส = แนฟทา (Naphtha)

200 ถึง 250 องศาเซลเซียส = เคโรซีน (Kerosene)

250 ถึง 350 องศาเซลเซียส = น้ำมันแก๊สเบา (Light gas oil)

350 ถึง 370 องศาเซลเซียส = น้ำมันแก๊ส (Gas oil)

370 ถึง จุดเดือดสุดท้าย = กากของแข็ง (Long residue)

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์เหลวไปละลายในคาร์บอนไดซัลไฟด์ในอัตราส่วน 1 ใน 100 ส่วนโดยปริมาตร วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Agilent รุ่น 6890N พร้อมทั้งดีเทคเตอร์แบบ FID ซอฟต์แวร์ Simulated distillation รุ่น Star simulated distillation version 5.5 คอลัมน์ที่ใช้เป็น Capillary column มี Stationary phase คือ CP-SIL 5 CB ยาว 15 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร และความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมครอน ภาวะที่ใช้คือ

- อุณหภูมิหัวฉีด (Injector temperature) 298 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิคอลัมน์ (Column temperature or oven temperature) ตั้งค่าแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature program) 1 ขั้นตอน และมีไนโตรเจนเหลวเป็นตัวให้ความเย็นเพื่อควบคุมอุณหภูมิ โดยเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0.01 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 320 องศาเซลเซียสแล้วคงที่เป็นเวลา 8.50 นาที
- อุณหภูมิดีเทคเตอร์ (Detector Temperature) 320 องศาเซลเซียส
- แก๊สดำพา (Carrier Gas) เป็นแก๊สฮีเลียมโดยมีอัตราการไหลที่ 1.5 มิลลิลิตรต่อนาทีด้วย Split ratio เท่ากับ 2

2. วิเคราะห์หากำมะถันในผลิตภัณฑ์เหลวด้วยแก๊สโครมาโตกราฟีด้วยเฟรมโฟโตเมตริกดีเทคเตอร์ (Gas Chromatograph/Flame photometric detector, FPD)

การวิเคราะห์เชิงปริมาณและคุณภาพของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันจะวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Agilent รุ่น 6890N ซึ่งประกอบด้วยดีเทคเตอร์แบบ FPD ชนิดของคอลัมน์ที่ใช้ คือ HP-5 ความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 มิลลิเมตร และความหนาของฟิล์ม 0.25 ไมครอน โดยภาวะที่ใช้ คือ

- อุณหภูมิหัวฉีด 275 องศาเซลเซียส

- อุณหภูมิคอลัมน์ 50-350 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
- อุณหภูมิดีเทคเตอร์ 250 องศาเซลเซียส
- แก๊สดำพา คือ แก๊สไนโตรเจน อัตราการไหลที่ 45.7 มิลลิลิตร/นาที ด้วย Split ratio เท่ากับ 50:1

3. การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

การวิเคราะห์เริ่มด้วยการนำผลิตภัณฑ์เหลวไปละลายในคาร์บอนไดซัลไฟด์ในอัตราส่วน 1 ใน 100 ส่วนโดยปริมาตร วิเคราะห์ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ในผลิตภัณฑ์เหลวและแนฟทาก่อนและหลังการทำออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Agilent รุ่น 6890N ภาวะของเครื่องที่ใช้ คือ

- อุณหภูมิเตาเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส คงที่เป็นเวลา 5 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราเร็วเท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็น 320 องศาเซลเซียส คงที่ไว้ 10 นาที
- อุณหภูมิหัวฉีด 298 องศาเซลเซียส
- อุณหภูมิคอลัมน์ (Column Temperature or Oven Temperature) ซึ่งจะใช้เป็นแบบโปรแกรมอุณหภูมิ (Temperature Program) 1 ขั้นตอน และมีไนโตรเจนเหลวเป็นตัวให้ความเย็นเพื่อควบคุมอุณหภูมิด้วย คือ เริ่มต้นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาทีจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่ 300 องศาเซลเซียส แล้ว คงที่เป็นเวลา 3 นาที
- อุณหภูมิดีเทคเตอร์ (Detector Temperature) 230 องศาเซลเซียส
- แก๊สดำพา (Carrier Gas) เป็นแก๊สฮีเลียมโดยมีอัตราการไหล 1.5 มิลลิลิตรต่อนาทีด้วย Split ratio เท่ากับ 150

4. การตรวจสอบคุณภาพน้ำมัน

- ความหนืด (ASTM D 445)

- การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (ASTM D 130)
- ค่าความร้อนและปริมาณกำมะถันรวม (ASTM D 2015 และ ASTM D 3177 Method B)

ค) การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ถ่านชาร์

1. ค่าความร้อนและปริมาณกำมะถันรวม (ASTM D 2015 และ ASTM D 3177 Method B)
2. วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนถ่านชาร์ด้วยเทคนิค Boehm's titration (Boehm, 1994) โดยนำถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสซึ่งที่ถูกรับสภาพพื้นผิวและไม่ถูกรับสภาพจำนวน 0.2 กรัมมาแช่ในสารละลายเบสความเข้มข้น 0.01 นอร์มอล ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH) สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate, Na_2CO_3) สารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (Sodium hydrogen carbonate, NaHCO_3) และสารละลายโซเดียมเอทอกไซด์ (Sodium ethoxide, NaOC_2H_5) (ละลายในสารละลายเอทานอล) ปริมาณ 50 มิลลิลิตรแล้วกววนที่ความเร็วรอบ 150 รอบ/นาที่เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาอย่างน้อย 12 ชั่วโมง ทำการกรองสารละลายที่ผ่านการแช่ด้วยเบสออก จากนั้นนำสารละลายมาเติมกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.01 นอร์มอล 10 มิลลิลิตร และสารละลายตัวอย่าง 8 มิลลิลิตร ให้ความร้อนเพื่อไล่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตหรือโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต จากนั้นเติมฟีนอล์ฟทาลีน และไตเตรตด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์จนสารละลายเปลี่ยนจากใสเป็นสีชมพู เพื่อหาจำนวนโมลของสารละลายเบสที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับหมู่ฟังก์ชันบนถ่านชาร์ โดยสารละลายเบสแต่ละชนิดมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกันบนพื้นผิวของถ่านชาร์ได้ โดยผลจากการไตเตรตด้วยสารละลายโซเดียมเอทอกไซด์แสดงถึงหมู่คาร์บอนิลคาร์บอกซิลิก ฟีนอลิก และแลกโทนิค ผลจากการไตเตรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แสดงถึงหมู่คาร์บอกซิลิก ฟีนอลิก และแลกโทนิค และผลจากการไตเตรตด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตแสดงถึงหมู่ของคาร์บอกซิลิกและแลกโทนิกรวมถึงผลจากการไตเตรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตแสดง

ถึงหมู่คาร์บอกซิลิก การคำนวณปริมาณของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ บนพื้นผิวของ ถ่านชาร์แสดงในภาคผนวก ข

3. วิเคราะห์หาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนโดยใช้การวัดการดูดซับ- การคายแก๊สไนโตรเจนด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Surface area and porosity analyzer) ASAP รุ่น 2020
4. วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวสำคัญด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ PerkinElmer รุ่น 1760x

3.3.7 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนและผลได้จากทดลอง การ

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนรวม (\% Total conversion)} = 100 \times \left[\frac{(W_{Daf} - W_R)}{W_{Daf}} \right]$$

$$\text{ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์เหลว (\% Liquid yield)} = 100 \times \left[\frac{W_{Liq}}{W_{Daf}} \right]$$

$$\text{ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง (\% Solid yield)} = 100 \times \left[\frac{W_R}{W_{Daf}} \right]$$

$$\text{ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส (\% Gas yield)} = 100 - \text{ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์เหลว} - \text{ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง}$$

โดย W_{Daf} = น้ำหนักรวมของยางรถยนต์ที่ปราศจากความชื้นและเถ้า

W_R = น้ำหนักกากของแข็งที่ปราศจากความชื้นและเถ้าหลังล้างด้วย เตตระไฮโดรฟูแรน

W_{Liq} = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลว

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์สมบัติยางรถยนต์ใช้แล้ว

4.1.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate analysis) และการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate analysis) ของยางรถยนต์ที่ใช้แล้ว

ตารางที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบต่าง ๆ และค่าความร้อนของยางรถยนต์ใช้แล้วที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการทดลอง พบว่ายางรถยนต์ที่ใช้แล้วมีสารระเหยสูงถึงร้อยละ 67.1 ซึ่งมาจากส่วนของยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ในยางรถยนต์ใช้แล้ว นอกจากนี้ยางรถยนต์ใช้แล้วมีปริมาณความชื้นต่ำประมาณ ร้อยละ 0.40 ปริมาณเถ้าร้อยละ 5.70 และคาร์บอนคงตัวร้อยละ 26.8 และจากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุแสดงให้เห็นว่ายางรถยนต์ใช้แล้วประกอบไปด้วยธาตุคาร์บอนสูงถึงร้อยละ 84.2 และไฮโดรเจนร้อยละ 7.90 นอกจากนี้ยางรถยนต์ใช้แล้วยางรถยนต์ใช้แล้วมีธาตุกำมะถันอยู่ประมาณร้อยละ 1.43 เนื่องจากกระบวนการขึ้นรูปยาง (Vulcanization) ต้องใช้กำมะถันเป็นตัวเชื่อมขวาง

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ และแบบแยกธาตุ

การวิเคราะห์	ร้อยละโดยน้ำหนัก
<u>การวิเคราะห์แบบประมาณ</u>	
ความชื้น	0.40
เถ้า	5.70
สารระเหย	67.1
คาร์บอนคงตัว	26.8
<u>การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ</u>	
คาร์บอน	84.2
ไฮโดรเจน	7.90
ไนโตรเจน	1.00
กำมะถัน	1.43
ออกซิเจน	5.57

จากตารางที่ 4.2 แสดงค่าความร้อนของเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ ได้แก่ น้ำมันแกโซลีน (47 เมกะจูล/กิโลกรัม) น้ำมันดีเซล (45 เมกะจูล/กิโลกรัม) ชีวมวลได้แก่ ปาล์ม (22.6 เมกะจูล/กิโลกรัม) และแกลบ (13.4 เมกะจูล/กิโลกรัม) รวมถึงยางรถยนต์ พบว่ายางรถยนต์ที่ใช้แล้วมีค่าความร้อนสูงประมาณ 33 เมกะจูล/กิโลกรัม แต่ยังมีค่าความร้อนที่ต่ำกว่าน้ำมันดีเซล (กัมปนาท ปราศราศี, 2549) และน้ำมันแกโซลีน และเมื่อเปรียบเทียบค่าความร้อนของยางรถยนต์ใช้แล้วกับชีวมวล ได้แก่ ปาล์ม และแกลบมีค่าความร้อน 22.6 เมกะจูล/กิโลกรัม (Yan และคณะ, 2005) และ 13.4 เมกะจูล/กิโลกรัม (Ji-Lu, 2007) ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากปาล์มและแกลบมีปริมาณคาร์บอนและไฮโดรเจนต่ำ โดยปาล์มมีร้อยละคาร์บอนและไฮโดรเจนเท่ากับ 53.8 และ 7.3 ในส่วนแกลบมีร้อยละคาร์บอนและไฮโดรเจนเท่ากับ 41.7 และ 7.7 ตามลำดับ ซึ่งน้อยกว่ายางรถยนต์ใช้แล้วทำให้ยางรถยนต์มีค่าความร้อนสูงมากกว่าชีวมวล

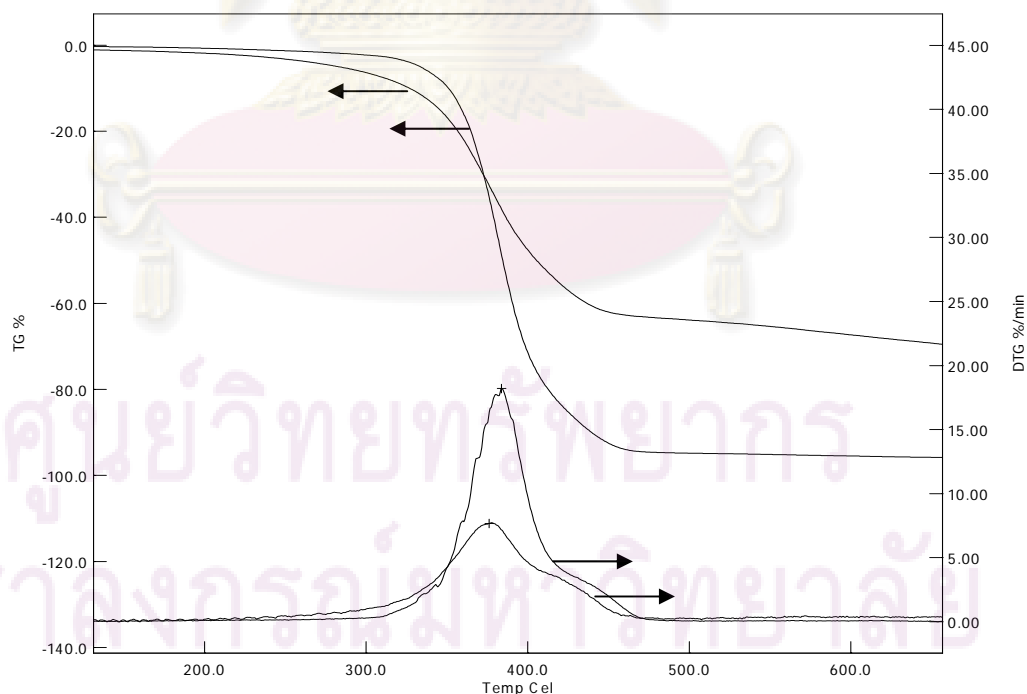
4.1.2 การวิเคราะห์ส่วนประกอบหลักของยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis, TGA)

เมื่อนำยางรถยนต์ที่ใช้แล้วมาหาองค์ประกอบของสารโดยให้ความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่ายางรถยนต์ที่ใช้แล้วสลายตัวด้วยความร้อนประมาณร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก อีกประมาณร้อยละ 35 เป็นส่วนของถ่านชาร์ที่ไม่สลายตัว และพบว่ามีอุณหภูมิการสลายตัวเริ่มต้น (Initial decomposition temperature, T_{id}) เท่ากับ 333 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิการสลายตัวที่อัตราการสลายตัวสูงสุด

ตารางที่ 4.2 ค่าความร้อนของเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ

ชนิดของเชื้อเพลิง	ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)	ที่มา
น้ำมันแกโซลีน	47.0	กระทรวงพลังงาน, 2551
น้ำมันดีเซล	45.0	กระทรวงพลังงาน, 2550
ชีวมวล		
- ปาล์ม	22.6	Yan และคณะ, 2005
- แกลบ	13.4	Ji-Lu, 2007
ยางรถยนต์ใช้แล้ว	33.2	

(Maximum decomposition temperature, T_{max}) เท่ากับ 375 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับเส้นเทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติพบว่ามีความหนุมิการสลายตัวเริ่มต้นเท่ากับ 358 องศาเซลเซียส และมีความหนุมิการสลายตัวที่อัตราการสลายตัวสูงสุดเท่ากับ 383 องศาเซลเซียสโดยยางธรรมชาติจะสลายตัวหมด อย่างไรก็ตามยางรถยนต์ที่ใช้แล้วเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่ายางธรรมชาติเนื่องจากยางรถยนต์ที่ใช้แล้วมีส่วนประกอบอื่น ได้แก่ สารเติมแต่งต่าง ๆ ที่ใช้ในกระบวนการวัลคาไนเซชันของยางรถยนต์ ซึ่งสามารถสลายตัวได้ก่อนที่อุณหภูมิต่ำ จากอัตราการสลายตัวสูงสุดของยางรถยนต์ที่ใช้แล้วเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ พบว่ายางรถยนต์ที่ใช้แล้วมีอัตราการสลายตัวสูงสุดต่ำกว่ายางธรรมชาติเนื่องจากยางรถยนต์ที่ใช้แล้วผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันจึงทำให้โมเลกุลมีการเชื่อมโยงกันอย่างแข็งแรง Murillo และคณะ (2006) พบว่ายางธรรมชาติจะสลายตัวอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 480 องศาเซลเซียส ซึ่งที่อุณหภูมิตั้งแต่ 150-310 เป็นช่วงการสลายตัวของความชื้นและสารเติมแต่งต่าง ๆ ในยาง และช่วงอุณหภูมิ 350-490 องศาเซลเซียส คือ ช่วงการสลายตัวของยางสังเคราะห์ได้แก่ ยางบิวทาไดอีน และยางบิวทาไดอีนสไตรีน ดังนั้นจึงวิเคราะห์ได้ว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่ของยางรถยนต์ที่ใช้แล้วที่นำมาใช้ในการทดลองนี้ คือ ยางธรรมชาติ



รูปที่ 4.1 การสลายตัวของยางรถยนต์ที่ใช้แล้วด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (—) ยางรถยนต์ที่ใช้แล้ว (--) ยางธรรมชาติ

4.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ที่ใช้แล้วปริมาณ 50 กรัมที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สผสมระหว่างแก๊สไฮโดรเจนและไนโตรเจนที่อัตราการไหลของแก๊สทั้ง 2 ชนิด คือ 0.1 ลิตรต่อนาที พบว่าเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ โมลิบดีนัมไตรออกไซด์บนตัวรองรับแอลฟาอะลูมินา ($\text{NiO-MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ทำให้ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้นจากร้อยละ 4.3 ถึงร้อยละ 11.4 เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 1 ถึง 5 กรัม ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ทั้งนี้เนื่องจากนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนผลิตภัณฑ์น้ำมันไปเป็นแก๊สได้มากขึ้น (Boxiong และคณะ, 2007) ซึ่งภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้น้ำมันร้อยละ 63.3 โดยน้ำหนัก ถ่านชาร์ร้อยละ 32.4 โดยน้ำหนัก และแก๊สร้อยละ 4.3 โดยน้ำหนัก เมื่อเปรียบเทียบกับภาวะที่ทำการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้แก๊สไฮโดรเจนแล้วพบว่า ภาวะที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนร่วมด้วยจะให้ปริมาณน้ำมันเพิ่มสูงขึ้น โดยแก๊สไฮโดรเจนทำหน้าที่ยับยั้งการแตกตัวทางความร้อนของน้ำมันที่เกิดขึ้น (Merrick, 1984) ส่งผลให้ปริมาณน้ำมันเพิ่มสูงขึ้น

ตารางที่ 4.3 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO-MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่าง ๆ จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ที่ใช้แล้วในบรรยากาศไนโตรเจนผสมกับไฮโดรเจนและบรรยากาศไนโตรเจน

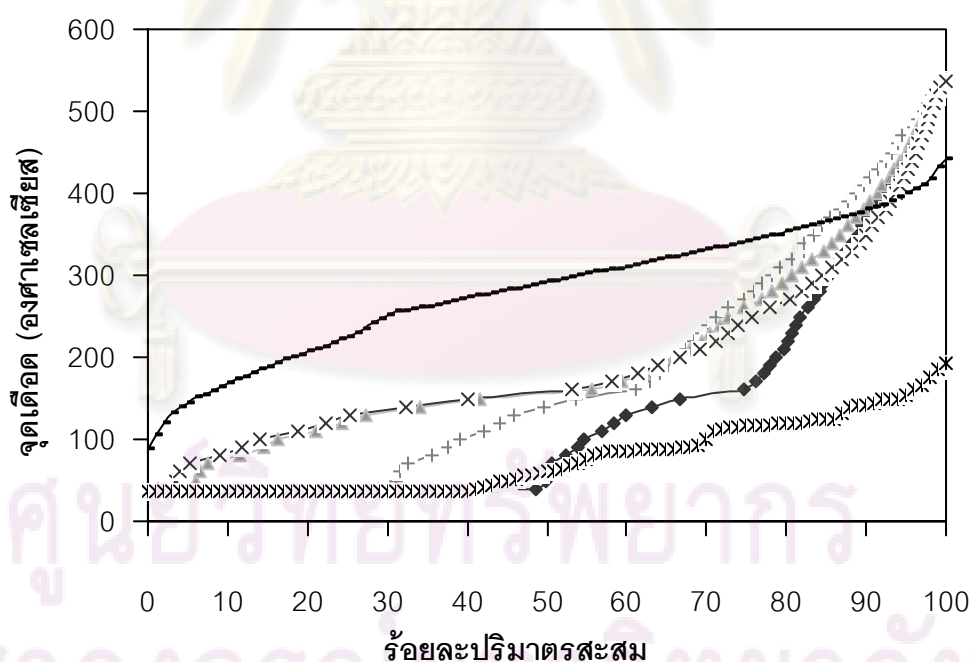
ปริมาณ $\text{NiO-MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (กรัม)	ร้อยละผลได้			
	น้ำมันเบา	น้ำมันหนัก	ถ่านชาร์	แก๊ส
0.0 (ไนโตรเจน)*	41.8	13.1	32.4	12.7
0.0 (ไนโตรเจน/ไฮโดรเจน)	48.6	14.7	32.4	4.31
1.0 (ไนโตรเจน/ไฮโดรเจน)	44.0	12.0	37.7	6.30
2.5 (ไนโตรเจน/ไฮโดรเจน)	43.2	12.8	34.0	10.0
5.0 (ไนโตรเจน/ไฮโดรเจน)	38.4	15.1	35.1	11.4

* บรรยากาศที่ใช้ในการไพโรไลซิส

4.3 เอกลักษณ์ของน้ำมันเบา และถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ที่ใช้แล้ว

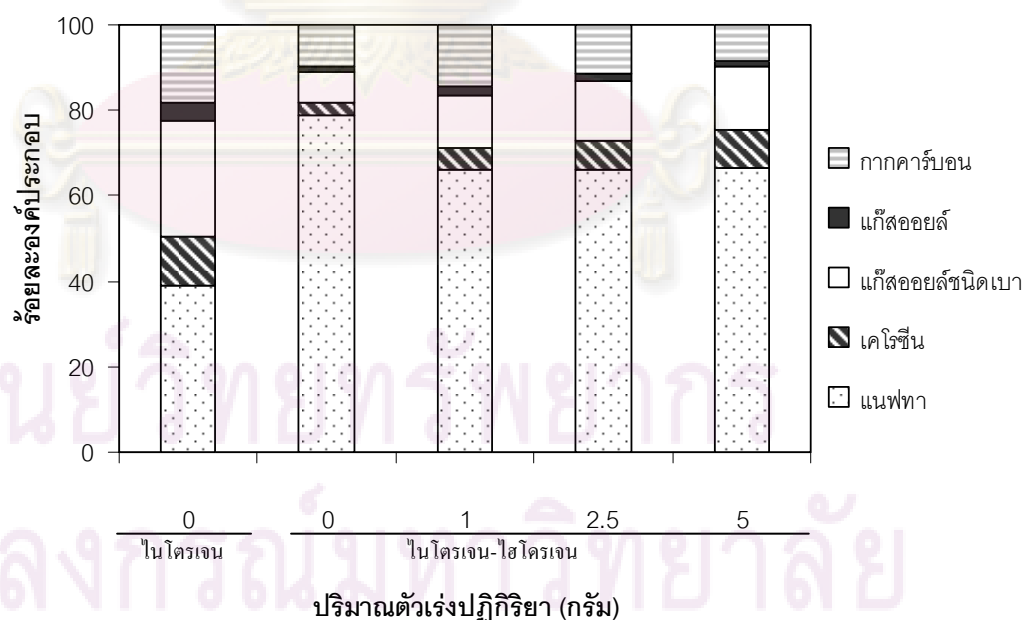
4.3.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันตามจุดเดือดด้วย Simulated distillation gas chromatography (GC-SIMDIS)

เมื่อนำน้ำมันเบาที่ได้จากการไพโรไลซิสมาวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟีแบบจำลองการกลั่น โดยแบ่งชนิดของน้ำมันได้ตามช่วงจุดเดือดของสาร ดังนี้ ช่วงอุณหภูมิเริ่มต้นถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเป็นส่วนของแนฟทา (Naphtha) ช่วงอุณหภูมิ 200-250 องศาเซลเซียสเป็นส่วนของเคโรซีน (Kerosene) ช่วงอุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียสเป็นส่วนของแก๊สออยล์เบา (Gas light oil) ช่วงอุณหภูมิ 350-370 องศาเซลเซียสเป็นส่วนของแก๊สออยล์ (Gas oil) และช่วงอุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียสถึงอุณหภูมิสุดท้ายเป็นส่วนของกากคาร์บอน (Carbon residue) (กัมปนาค ปราศราดี, 2549) เมื่อนำน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสทั้งที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาเปรียบเทียบกับน้ำมันแกโซลีนและน้ำมันดีเซล พบว่าน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสอยู่ในช่วงของน้ำมันแกโซลีนและน้ำมันดีเซลดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ร้อยละปริมาตรสะสมและจุดเดือดของน้ำมันชนิดต่าง ๆ น้ำมันเบาที่ได้จากการไพโรไลซิสที่ 400 องศาเซลเซียสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (—●—) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม (---+) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 กรัม (---▲) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 กรัม (---x) น้ำมันแกโซลีน (---x) และน้ำมันดีเซล(—)

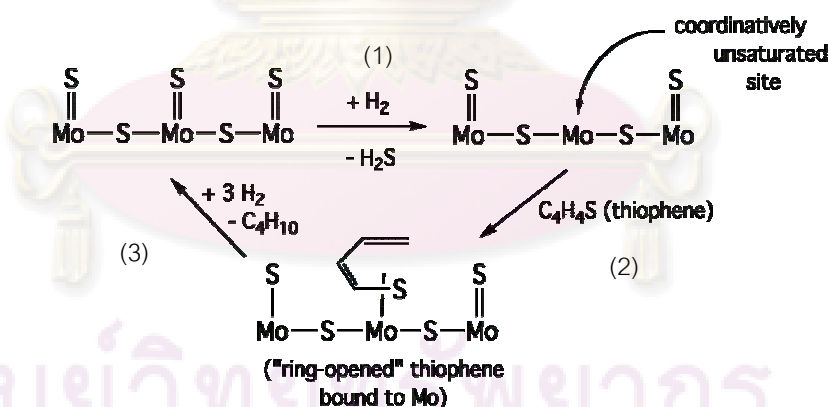
เมื่อพิจารณาผลของบรรยากาศที่ใช้ในการไพโรไลซิสและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบของน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่ใช้แล้วในรูปแบบที่ 4.3 พบว่าในกรณีที่ใช้แก๊สไนโตรเจน และกรณีใช้แก๊สผสมระหว่างแก๊สไนโตรเจนและไฮโดรเจนได้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันและเนฟทาสูง ผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Sharypov และคณะ (2006) ซึ่งทำการไพโรไลซิสร่วมของไม้และพอลิเมอร์สังเคราะห์ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน พบว่าผลิตภัณฑ์น้ำมันสูงขึ้นเมื่อทำการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน อาจเกิดจากในขณะที่ไม่เลกุลเกิดการสลายตัวด้วยความร้อนโดยปราศจากออกซิเจนหรือไพโรไลซิส โมเลกุลจะเกิดเป็นอนุโมลอิสระ และแก๊สไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับอนุโมลอิสระนั้นทำให้เกิดการหยุดของสายโซ่ทำให้ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดโมเลกุลของเนฟทาเพิ่มขึ้น (กัมปนาถ ปราศราศี, 2549) เมื่อพิจารณาผลของการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว พบว่าเมื่อใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้ปริมาณเนฟทาต่ำกว่าการไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนของกาคาร์บอนซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หนักมีแนวโน้มลดลง เมื่อเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาไปเป็นส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊สออกยล์ แก๊สออกยล์เบา เคโรซีน เนฟทา รวมถึงผลิตภัณฑ์แก๊สมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไปเร่งการสลายพันธะจึงทำให้ปริมาณกาคาร์บอนหนักน้อยที่สุด โดยเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันเบาและแก๊สได้สูงที่สุด โดยภาวะของการทำไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่ใช้แล้วที่ 400 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศผสมระหว่างไนโตรเจนและไฮโดรเจนจะได้ร้อยละองค์ประกอบที่เป็นเนฟทาสูงสุดร้อยละ 78 เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะเป็นภาวะที่ใช้เพื่อทำการทดลองในขั้นต่อไป



รูปที่ 4.3 ผลของบรรยากาศและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO-MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ต่อร้อยละองค์ประกอบในน้ำมันเบาที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่ใช้แล้วที่ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที โดยมีอัตราการไหลของแก๊สที่ 0.1 ลิตร/นาที

4.3.2 อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันเบาและไพโรไลซิสแนฟทา

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO-MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โมลิบดีนัมซัลไฟด์ (Molybdenum sulfide, MoS_2) ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการลดปริมาณกำมะถันด้วยกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันที่ใช้กันโดยทั่วไปในอุตสาหกรรม (Ryuichiro และคณะ, 2005) โดยทั่วไปแล้วกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันต้องทำภายใต้อุณหภูมิสูงประมาณ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส และความดันสูงประมาณ 30 ถึง 130 บรรยากาศร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.4 (Daage และคณะ, 1994) ชั้นแรกกำมะถันที่อยู่บนตำแหน่งของ MoS_2 จะทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนกลายเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ซึ่งทำให้พื้นผิวของโมลิบดีนัมไม่เสถียรจึงสามารถไปเกิดพันธะกับสารประกอบกำมะถันในน้ำมัน เช่น ไทโอฟิน เบนโซไทโอฟิน เป็นต้น ดังแสดงในขั้นที่ 2 และขั้นที่ 3 จะใช้แก๊สไฮโดรเจนในการแตกพันธะและการเติม ทำให้กำมะถันในน้ำมันลดลง โดยส่วนของกำมะถันในอยู่ที่โมเลกุลของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันจะไปเกิดพันธะในตำแหน่งเติมของกำมะถันบนโมลิบดีนัม ทำให้โมลิบดีนัมสามารถทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันต่อไปโดยได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอีกด้วย



รูปที่ 4.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันของไทโอฟินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา MoS_2 (Daage และ Chianelli, 1994)

ตารางที่ 4.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MoO₃/α-Al₂O₃ ต่อปริมาณกำมะถันในน้ำมันและถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้ว

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม)	ร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถันในผลิตภัณฑ์		
	น้ำมันเบา	แนฟทา	ถ่านชาร์
0.0	0.54 ± 0.04	0.38 ± 0.04	2.98 ± 0.06
1.0	0.51 ± 0.02	0.34 ± 0.03	2.74 ± 0.04
2.5	0.41 ± 0.03	0.30 ± 0.02	2.70 ± 0.02
5.0	0.39 ± 0.05	0.29 ± 0.02	2.22 ± 0.03

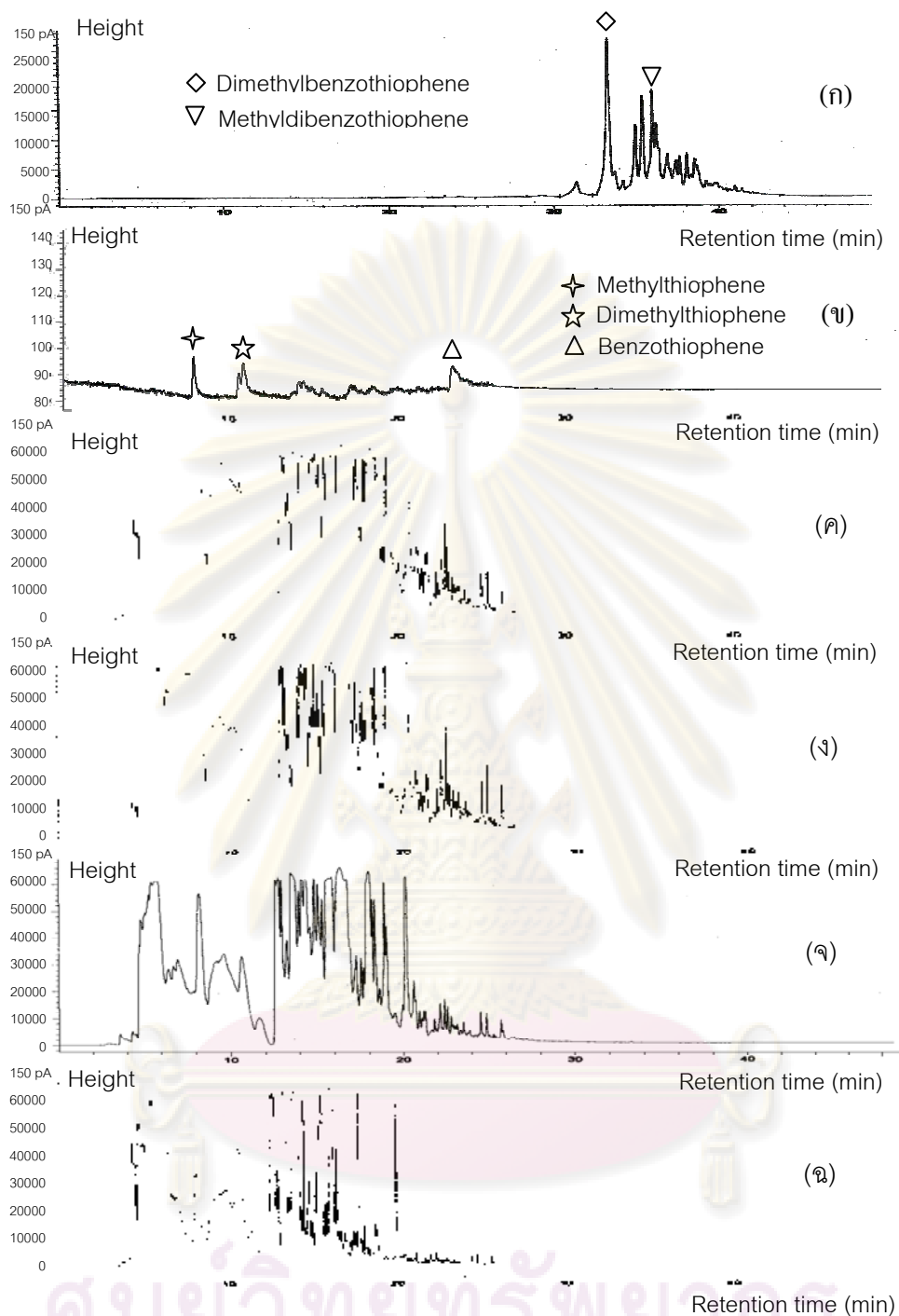
ภาวะที่ใช้ในการทำไพโรไลซิส : 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน-ไฮโดรเจนที่อัตราการไหลของแก๊ส 0.1 ลิตร/นาที

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MoO₃/α-Al₂O₃ จาก 1 ถึง 5 กรัม ทำให้ลดปริมาณกำมะถันในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่ได้จากยางรถยนต์ใช้แล้วได้ เนื่องจากในงานวิจัยนี้มีการใช้แก๊สไฮโดรเจนร่วมด้วยจึงอาจเป็นไปได้ว่าบางส่วนของแก๊สไฮโดรเจนไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันในน้ำมันเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ในขณะที่ทำไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งอาจกระตุ้นโมลิบดีนัมในตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนให้อยู่ในรูป MoS₂ ทำให้สารประกอบกำมะถันในผลิตภัณฑ์น้ำมันเบา แนฟทา และถ่านชาร์ซึ่งมีอยู่ประมาณร้อยละ 0.54 0.38 และ 2.98 โดยน้ำหนักลดลงเหลือประมาณร้อยละ 0.39 0.29 และ 2.22 โดยน้ำหนักตามลำดับเมื่อใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในระบบ 5 กรัม แสดงดังตารางที่ 4.4 ส่วนถ่านชาร์มีปริมาณกำมะถันมากกว่าในน้ำมันเนื่องจากถ่านชาร์มีรูพรุนสามารถดูดซับกำมะถันได้เป็นอย่างดี ทำให้การกำจัดกำมะถันในเฟสของถ่านชาร์ทำได้ยากจึงยังคงมีปริมาณกำมะถันอยู่สูง

4.3.3 การวิเคราะห์สารประกอบกำมะถันในแนฟทาด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟชนิดเฟลมโฟโตเมตริก (GC-FPD)

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟชนิดเฟลมโฟโตเมตริกดีเทคเตอร์ ใช้สำหรับตรวจวัดสารประกอบกำมะถันที่มีสภาพไวสูงและเฉพาเจาะจงมาก โดยหลักการทำงานของดีเทคเตอร์คือ เมื่อสารตัวอย่างที่ประกอบด้วยซัลเฟอร์เข้าสู่เปลวไฟไฮโดรเจน หรือเฟรมไอออนไนเซชันชนิดเฟรม จะทำให้เกิดสารที่สามารถเปล่งแสงทางเคมี (Chemiluminescence) ซึ่งจะเปล่งแสงออกมาที่มีความยาวคลื่นเฉพาะ เมื่อให้ลำแสงนั้นผ่าน Interference filter

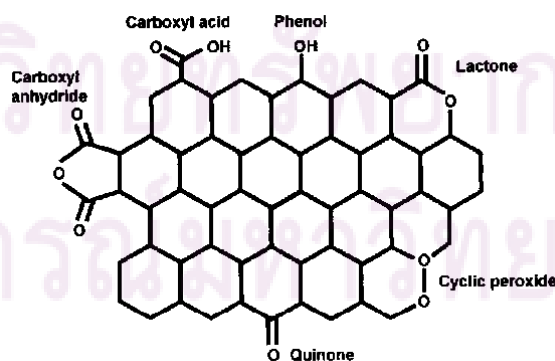
ความยาวคลื่นของแสงที่ต้องการจะผ่านเข้าไปยังโฟโตมัลติพลายเออร์ (Photomultiplier) ที่ความยาวคลื่น 393 นาโนเมตร (แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม, 2535) จากการทดลองพบว่าเมื่อนำน้ำมันแกโซลินและน้ำมันดีเซลมาทำการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของกำมะถันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีชนิดเฟรมโฟโตเมตริก พบว่าเอกลักษณ์ของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลจะออกมาที่เวลามากกว่า 30 นาที (รูปที่ 4.5ก) แต่เอกลักษณ์ของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันแกโซลินจะออกมาที่เวลาตั้งแต่ 5 นาทีเป็นต้นไป (รูปที่ 4.5ข) โดยทั่วไปแล้วน้ำมันแกโซลินมีองค์ประกอบหลัก ได้แก่ ไทโอฟิน เมทิลไทโอฟิน และอนุพันธ์ของไทโอฟิน (Chen และคณะ, 2007) ซึ่งเป็นสารประกอบกำมะถันโมเลกุลขนาดเล็ก ขณะที่น้ำมันดีเซลจะเป็นสารประกอบกำมะถันเบนโซไทโอฟิน ไดเบนโซไทโอฟิน และอนุพันธ์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ (Hernandez-Maldonado และคณะ, 2005) จึงปรากฏเอกลักษณ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีชนิดเฟรมโฟโตเมตริกซ้ำกว่าสารประกอบกำมะถันในน้ำมันแกโซลิน เมื่อนำแนฟทาที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่ 400 องศาเซลเซียสทั้งที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาวิเคราะห์หาสารประกอบกำมะถันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีชนิดเฟรมโฟโตเมตริก พบว่ามีเอกลักษณ์ของกำมะถันออกมาในช่วงต้น (5-25 นาที) แสดงว่าสารประกอบกำมะถันที่อยู่ในส่วนของแนฟทาเป็นสารประกอบกำมะถันที่มีโมเลกุลขนาดเล็กใกล้เคียงกับโมเลกุลของไทโอฟิน เบนโซไทโอฟินและอนุพันธ์เป็นจำนวนมาก จึงสอดคล้องกับสารประกอบกำมะถันในน้ำมันแกโซลินมากกว่า ได้แก่ ไทโอฟิน อนุพันธ์ของไทโอฟิน และเบนโซไทโอฟิน (Hernández-Maldonado และคณะ, 2005) และเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา NiO-MoO₃/α-Al₂O₃ จาก 1-5 กรัม จะส่งผลให้ปริมาณกำมะถันลดลงจาก 0.54 เป็น 0.39 ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ค-จ ผลการทดลองที่ได้คล้ายคลึงกับผลการทดลองการงานวิจัยของ Pakdel และ Roy (1994) ซึ่งวิเคราะห์น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสและส่วนของแนฟทาด้วยเทคนิคต่าง ๆ ซึ่งพบว่า ไอออนโครมาโตแกรมของสารประกอบกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทานั้น ได้แก่ เมทิล-, ไดเมทิล-, เอทิลไทโอฟิน, เมทิล-, ไอโซโพรพิลไทโอฟิน, เทท- บิวทิลไทโอฟิน และเบนโซโทอะโซล



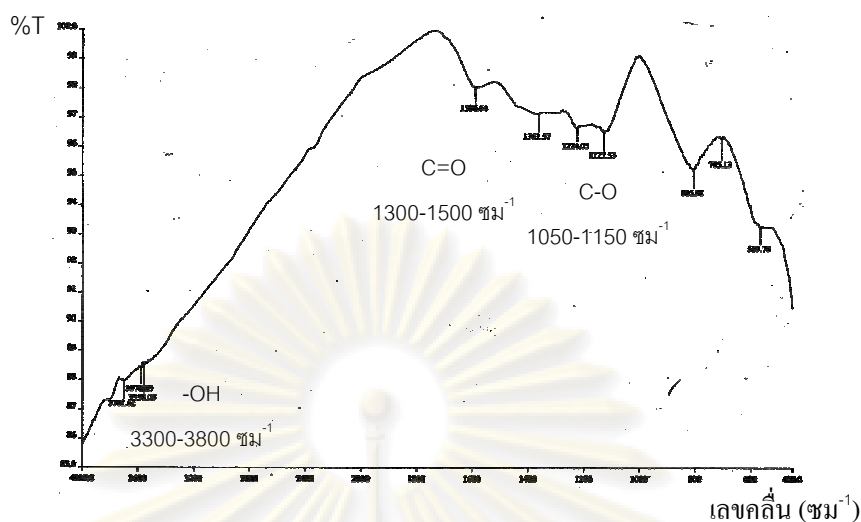
รูปที่ 4.5 โคโรมาโตแกรมที่ได้จาก GC-FPD ของ (ก) น้ำมันดีเซล (ข) แก๊ซลิ้น และเนฟทาที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วที่ 400 องศาเซลเซียส (ค) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ง) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 กรัม (จ) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 กรัม และ (ฉ) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 กรัม

4.3.4 สมบัติและหมู่ฟังก์ชันสำคัญบนพื้นผิวของถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้ว

โดยทั่วไปแล้วถ่านกัมมันต์มีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนที่สำคัญบนพื้นผิว คือ คาร์บอนิล คาร์บอกซิล ฟีนอลิก และแลกโทนิก (Figueiredo และคณะ, 1999) ดังรูปที่ 4.6 การมีหมู่ฟังก์ชันกรดที่เพิ่มขึ้นจะสามารถช่วยในการดูดซับและการออกซิเดชันกับโมเลกุลของสารประกอบกำมะถันได้ (Yu และคณะ, 2005) เมื่อนำถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้วที่ 400 องศาเซลเซียส และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไปตรวจสอบสมบัติด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี พบว่าเกิดหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่พื้นผิวเหมือนกันคือ คาร์บอนิล คาร์บอกซิล ฟีนอลิก และแลกโทนิก โดยพบเลขคลื่นสำคัญดังต่อไปนี้ หมู่ฟังก์ชัน -OH ที่เลขคลื่น 3300-3800 cm^{-1} C=O ที่เลขคลื่น 1300-1500 cm^{-1} และ C-O ที่เลขคลื่น 1050-1150 cm^{-1} ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ส่วนสมบัติอื่น เช่น พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุนและปริมาณหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวซึ่งได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค Boehm's titration แสดงดังตารางที่ 4.5 พบว่าถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสมีพื้นที่ผิว 71 ตารางเมตร/กรัม มีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 142 อังสตรอม และปริมาตรรูพรุนเฉลี่ย 0.26 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม รวมถึงมีหมู่ฟังก์ชันที่คล้ายคลึงกับบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ได้แก่ หมู่คาร์บอนิล 0.345 มิลลิโมล/กรัม หมู่ คาร์บอกซิลิก 0.045 มิลลิโมล/กรัม หมู่ฟีนอลิก 0.005 มิลลิโมล/กรัม และหมู่แลกโทนิก 0.040 มิลลิโมล/กรัมบนพื้นผิวของถ่านชาร์ และหมู่คาร์บอนิล 0.233 มิลลิโมล/กรัม หมู่คาร์บอกซิลิก 0.203 มิลลิโมล/กรัม หมู่ฟีนอลิก 0.193 มิลลิโมล/กรัม และหมู่แลกโทนิก 0.290 มิลลิโมล/กรัมบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์



รูปที่ 4.6 ชนิดของหมู่ออกซิเจนที่พื้นผิวของถ่านกัมมันต์ (Francisco, 1998)



รูปที่ 4.7 FT-IR สเปกตรัมของถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ที่ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและไฮโดรเจนและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.5 สมบัติทางพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านชาร์

สมบัติ	
<u>สมบัติทางพื้นผิว</u> (Textural property)	
- พื้นผิว (ตารางเมตร/กรัม)	71.9
- ขนาดรูพรุน (อังสตรอม)	142
- ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม)	0.26
<u>หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว*</u>	
- คาร์บอนิล (มิลลิโมล/กรัม)	0.345
- คาร์บอกซิลิก (มิลลิโมล/กรัม)	0.045
- ฟีนอลิก (มิลลิโมล/กรัม)	0.005
- แล็กโตนิก (มิลลิโมล/กรัม)	0.040

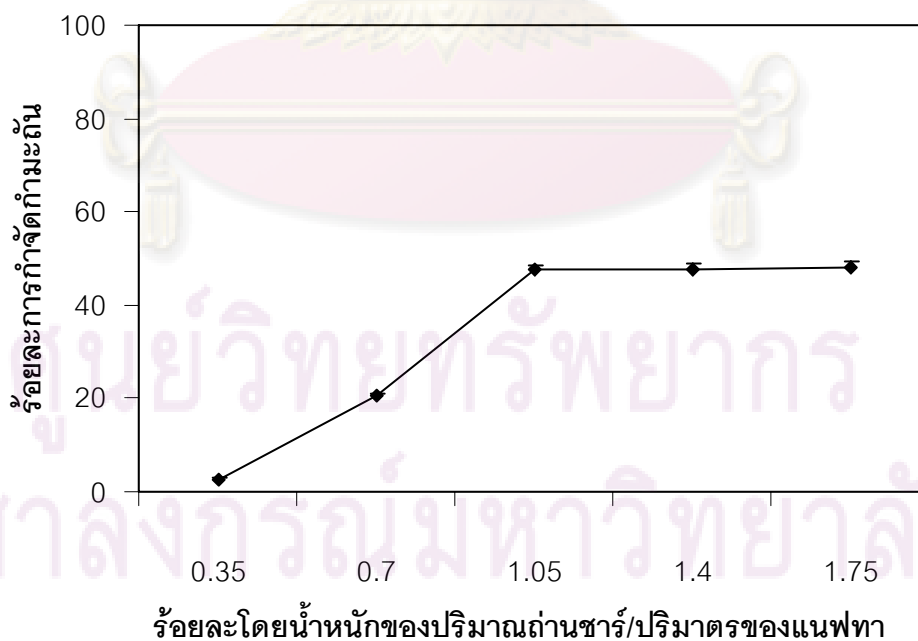
* ทดสอบด้วยเทคนิค Boehm's titration

4.4 ศึกษาการลดปริมาณกำมะถันในไฟโรไลซิสแนฟทาโดยใช้ถ่านชาร์ที่ได้จากการไฟโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้ว

นำถ่านชาร์และแนฟทาที่ได้จากการไฟโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที ในบรรยากาศไนโตรเจนและไฮโดรเจนที่อัตราการไหลของแก๊สแต่ละชนิดที่ 0.1 ลิตร/นาที่ มาใช้ในการลดปริมาณกำมะถัน โดยในถ่านชาร์มีปริมาณกำมะถันอยู่ประมาณร้อยละ 2.98 ± 0.06 โดยน้ำหนัก และในแนฟทามีปริมาณกำมะถันอยู่ประมาณร้อยละ 0.38 ± 0.04 โดยน้ำหนัก

4.4.1 อิทธิพลของปริมาณถ่านชาร์ต่อการลดลงของปริมาณกำมะถันในไฟโรไลซิสแนฟทา

รูปที่ 4.8 แสดงอิทธิพลของปริมาณถ่านชาร์ต่อการลดลงของปริมาณกำมะถันในแนฟทา เมื่อนำถ่านชาร์ที่ได้จากการไฟโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วมาดูดซับกำมะถันในไฟโรไลซิสแนฟทา โดยศึกษาร้อยละของปริมาณถ่านชาร์ต่อปริมาตรของแนฟทาในช่วง 0.35 ถึง 1.40 ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 60 นาที ปั่นกวนด้วยความเร็วรอบ 460 รอบ/นาที่ พบว่าเมื่อเพิ่มร้อยละของปริมาณถ่านชาร์/ปริมาตรแนฟทาจาก 0.35 เป็น 1.40 ร้อยละการกำจัดกำมะถันในแนฟทาเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและคงที่เมื่อใช้ถ่านชาร์

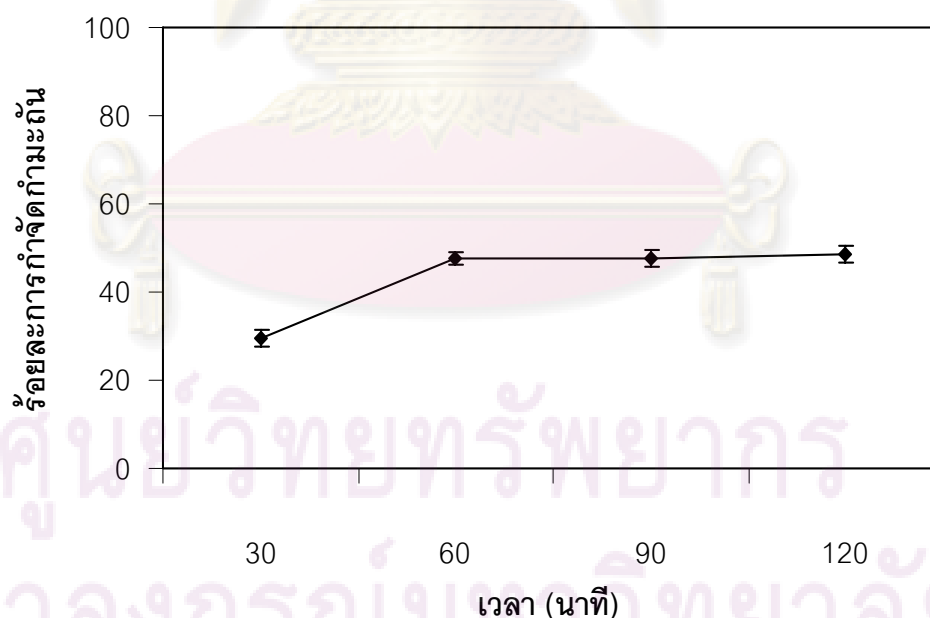


รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณถ่านชาร์ต่อร้อยละการกำจัดกำมะถันในแนฟทาที่อุณหภูมิห้อง ที่ความเร็วรอบ 460 รอบต่อนาที เป็นเวลา 60 นาที

ตั้งแต่ร้อยละ 1.05 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรของแนฟทา โดยสามารถลดปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทาได้ประมาณร้อยละ 47 ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากถ่านชาร์ที่มีรูพรุนและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวดังแสดงในตารางที่ 4.5 และเมื่อเพิ่มปริมาณของถ่านชาร์แล้วปริมาณการกำจัดกำมะถันค่อนข้างคงที่อาจเป็นไปได้ว่าถ่านชาร์ไม่เหมาะสมกับการดูดซับสารประกอบกำมะถันขนาดเล็กจำนวนมากในแนฟทาได้แก่ ไทโอฟิน (4.6 °A) หรือเบนโซไทโอฟิน (6 °A)

4.4.2 อิทธิพลของเวลาต่อการลดลงของปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทา

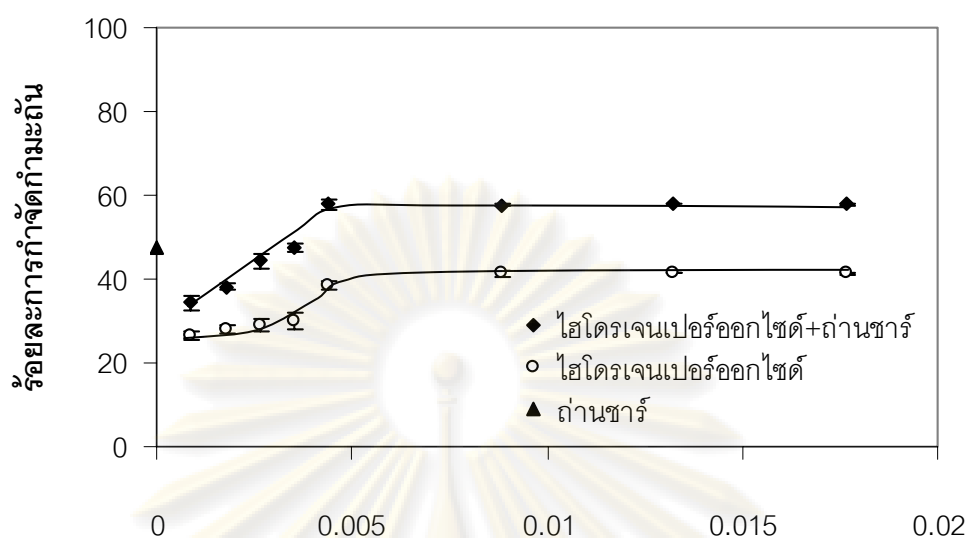
รูปที่ 4.9 แสดงอิทธิพลของเวลาต่อการลดปริมาณกำมะถันในแนฟทา เมื่อนำถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วมาดูดซับกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทา โดย คีศึกษาเวลา 30 นาที ถึง 120 นาที ร้อยละของปริมาณถ่านชาร์ต่อปริมาตรของแนฟทาเท่ากับ 1.05 ที่อุณหภูมิห้อง บันทวนที่ความเร็วรอบ 460 รอบ/นาที ร้อยละการกำจัดกำมะถันในแนฟทาเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 30 ที่เวลา 30 นาที และเริ่มคงที่ที่เวลา 60 นาที โดยสามารถลดปริมาณกำมะถันได้ร้อยละ 47



รูปที่ 4.9 ผลของเวลาต่อร้อยละการกำจัดกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทาที่ร้อยละของปริมาณถ่านชาร์/ปริมาตรแนฟทาเท่ากับ 1.05 ที่อุณหภูมิห้อง ความเร็วรอบ 460 รอบต่อนาที

4.4.3 ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันของไพโรไลซิสแนฟทาโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และถ่านชาร์

จากผลของการดูดซับกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทาโดยใช้ถ่านชาร์ที่ร้อยละโดยน้ำหนักของถ่านชาร์ต่อปริมาตรของแนฟทาเท่ากับ 1.05 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 60 นาที สามารถกำจัดกำมะถันในแนฟทาได้ประมาณร้อยละ 47 และเมื่อทำการออกซิเดทีฟของไพโรไลซิสแนฟทาด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าในช่วงแรกของการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในแนฟทา ส่งผลให้เกิดการกำจัดกำมะถันสูงขึ้นโดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารประกอบกำมะถันในแนฟทา ได้ผลิตภัณฑ์ คือ ซัลเฟตไอออน และเมื่อสกัดออกด้วยน้ำจะอยู่ในรูปของกรดซัลฟิวริกซึ่งละลายอยู่ในวัฏภาคของน้ำ ดังนั้นในช่วงแรกเมื่อเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ก็เป็นการเพิ่มการทำปฏิกิริยากับกำมะถันในแนฟทา ทำให้ร้อยละการกำจัดกำมะถันมีแนวโน้มสูงขึ้น จนเมื่อปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อแนฟทาสูงกว่า 4.4×10^{-3} โมล/มิลลิลิตร ร้อยละการกำจัดกำมะถันในแนฟทามีแนวโน้มคงที่ แสดงว่าเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 4.4×10^{-3} โมล/มิลลิลิตร สูงเพียงพอที่จะไปทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกำมะถันในแนฟทา และเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับถ่านชาร์พบว่าจะทำให้การกำจัดกำมะถันในแนฟทาเพิ่มสูงขึ้น และใช้ถ่านชาร์ร้อยละ 1.05 โดยน้ำหนัก/ปริมาตรของแนฟทา สามารถกำจัดกำมะถันได้สูงที่สุดถึงประมาณร้อยละ 61 ซึ่งสูงกว่าการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว เนื่องจากพื้นผิวของถ่านชาร์มีหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนซึ่งจะช่วยเพิ่มการออกซิเดชัน และลดปริมาณกำมะถันจากอิทธิพลของหมู่กรดซึ่งมีโปรตอนเป็นหมู่ที่รับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) จากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของกำมะถัน (Electron doner) นอกจากนี้ยังให้ไฮดรอกซีไอออนที่เกิดจากการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเกิดการเรโซแนนซ์ (Resonance) อย่างเสถียรบนพื้นผิวของถ่านชาร์จึงทำให้ระบบที่มีทั้งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และถ่านชาร์สามารถกำจัดสารประกอบกำมะถันในแนฟทาได้สูงขึ้น (Yu และคณะ, 2005)



ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์/ปริมาตรของแนฟทา (ไมล/มิลลิลิตร)

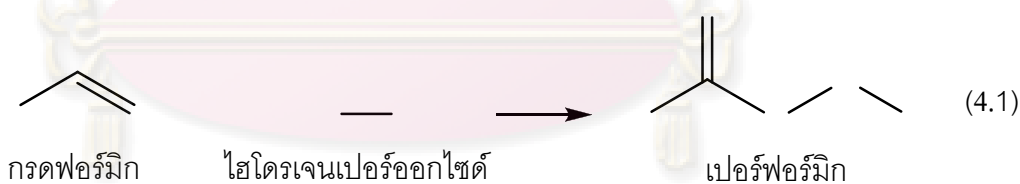
รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์/ปริมาตรของแนฟทาที่เต็มและไม่เต็มถ่านชาร์ต่อการลดปริมาณก้ำกั้ก้ำมะถันในแนฟทาที่ได้จากการไฟโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วโดยใช้ถ่านชาร์ร้อยละ 1.05 โดยน้ำหนัก/ปริมาตรของแนฟทาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสและความเร็วรอบการปั่นกวนที่ 460 รอบ/นาที เป็นเวลา 60 นาที

อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบกับการใช้ถ่านชาร์ที่ร้อยละ 1.05 โดยน้ำหนัก/ปริมาตรของแนฟทาเพียงอย่างเดียวพบว่าสามารถก้ำกั้ก้ำมะถันได้สูงกว่าเมื่อทำการออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 4.4×10^{-3} ไมล/มิลลิลิตรของแนฟทา เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใส่ลงไปนั้นจะส่งผลในการก้ำกั้ก้ำมะถันที่อยู่ในถ่านชาร์ออกมาอีกส่วนหนึ่งด้วย ซึ่งไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่น้อยกว่า 4.4×10^{-3} ไมล/มิลลิลิตร อาจไม่เพียงพอต่อการออกซิไดส์สารประกอบก้ำกั้ก้ำมะถันในแนฟทา ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการก้ำกั้ก้ำมะถันในแนฟทาขึ้นอยู่กับปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และถ่านชาร์ที่ใช้เป็นตัวดูดซับ

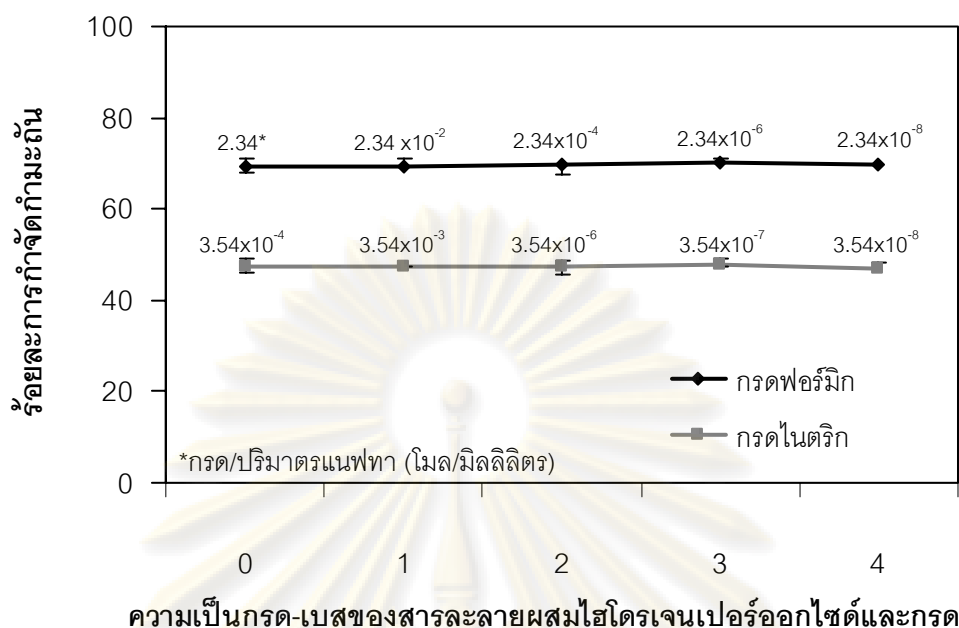
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.4.4 อิทธิพลของความเป็นกรด-เบสและชนิดของกรดที่ใช้ลดลงของปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสเนฟทาด้วยการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไฮไดรเจน

เมื่อทำการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไฮไดรเจนเนฟทาโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ร่วมกับการใช้ถ่านชาร์พบว่าสามารถกำจัดกำมะถันได้สูงประมาณร้อยละ 60 จากงานวิจัยของ Yu และคณะ (2005) พบว่าการใช้กรดฟอร์มิกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับถ่านชาร์ในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไฮไดรเจนของน้ำมันดีเซลทำให้ลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลลงได้ร้อยละ 82.3 ที่ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที โดยน้ำมันดีเซลที่ใช้ประกอบด้วยกำมะถัน 800 ส่วนในล้านส่วน และภาวะที่ใช้ในการทดลอง คือ ร้อยละ 30 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 3 มิลลิลิตร น้ำ 5 มิลลิลิตร กรดฟอร์มิก 4 มิลลิลิตร และใช้ถ่านกัมมันต์ 0.7 กรัม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการใช้กรดฟอร์มิกหรือกรดไนตริกซึ่งเป็นกรดที่มีหมู่ออกซิเจนเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในการทำออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไฮไดรเจนของไพโรไลซิสเนฟทาดังแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าในระบบที่ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ถูกปรับค่าความเป็นกรด-เบสให้อยู่ในช่วง 0 ถึง 4 ด้วยกรดฟอร์มิก และมีถ่านชาร์ร้อยละ 1.05 โดยน้ำหนัก/ปริมาตรของเนฟทา สามารถลดปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสเนฟทาได้ร้อยละ 71 ทั้งนี้เป็นเพราะกรดฟอร์มิกทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดเป็นเปอร์ฟอร์มิก (Performic) ซึ่งเป็นสารออกซิเดนต์ที่รุนแรง (Strong oxidizing agent) จึงเพิ่มความสามารถในการเกิดออกซิเดชัน ปฏิกิริยาสามารถแสดงดังสมการที่ 4.1



ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.11 ผลของชนิดของกรดและการปรับค่าความเป็นกรด-เบสของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยกรดต่อร้อยละการกำจัดกัมมะถันในไฟโรไลซิสแนฟทาเมื่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อแนฟทาเท่ากับ 4.4×10^{-3} ไมล/มิลลิลิตร ถ่านชาร์ร้อยละ 1.05 โดยน้ำหนัก/ปริมาตรของแนฟทา ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบการปั่นกววนเท่ากับ 460 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 60 นาที

อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนมาใช้กรดไนตริกในการปรับค่าความเป็นกรด-เบสของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์แทนกรดฟอร์มิกกลับลดปริมาณกัมมะถันในไฟโรไลซิสแนฟทาได้เพียงร้อยละ 50 ทั้งนี้เป็นเพราะกรดไนตริกเป็นกรดแก่จึงสามารถไปชะล้างกัมมะถันที่อยู่ในถ่านชาร์ที่ได้จากการไฟโรไลซิสอย่างรวดเร็วแล้วให้หลุดออกมาอยู่ในส่วนของไฟโรไลซิสแนฟทาได้ดังแสดงดังตารางที่ 4.7 จึงส่งผลทำให้ในไฟโรไลซิสแนฟทาที่ใช้กรดไนตริกจึงมีปริมาณกัมมะถันที่สูงกว่ากรดฟอร์มิก

4.4.5 อิทธิพลของสมบัติพื้นผิวและการปรับสภาพพื้นผิวของถ่านชาร์ด้วยเคมีต่อการลดลงของปริมาณกัมมะถันในไฟโรไลซิสแนฟทา

เมื่อนำถ่านชาร์ที่ได้จากการไฟโรไลซิสอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศผสมระหว่างไนโตรเจนและไฮโดรเจน ที่อัตราการไหลของแก๊สทั้ง 2 ชนิดเท่ากับ 0.1 ลิตร/นาที เป็นเวลา 10 นาที มาตรวจสอบขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับ-คายซับด้วยไนโตรเจน พบว่าถ่านชาร์มีพื้นที่ผิวประมาณ 72 ตาราง

เมตร/กรัม มีขนาดรูพรุน 142 อังตรอม และปริมาตรรูพรุน 0.26 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม ดังแสดงในตารางที่ 4.7 ซึ่งถือได้ว่าถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้ว เป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง (Mesoporous) อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวกลับมีค่าต่ำทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากพื้นที่ผิวส่วนหนึ่งของถ่านชาร์มีกัมมะถันจากกระบวนการวัลคาไนเซชันของยางรถยนต์เกาะอยู่บนพื้นผิวจึงจำเป็นต้องทำการปรับปรุงสภาพพื้นผิวของถ่านชาร์ โดยงานวิจัยนี้ศึกษาผลของการใช้สารเคมีต่าง ๆ ในการปรับปรุงพื้นผิวของถ่านชาร์ต่อสมบัติพื้นผิวของถ่านชาร์ สารเคมีที่นำมาใช้ในงานวิจัย ได้แก่ กรดแก่ที่มีอะตอมของออกซิเจน คือ กรดไนตริก กรดแก่ที่ไม่มีอะตอมของออกซิเจน คือ กรดไฮโดรคลอริก กรดอ่อนที่มีอะตอมของออกซิเจน คือ กรดฟอร์มิก และสารออกซิแดนซ์ คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้ความเข้มข้นที่ 10 โมล/ลิตร ยกเว้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะใช้ความเข้มข้นที่ 9 โมล/ลิตร ดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่าการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้พื้นที่ผิวลดลง ขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น แต่ปริมาตรรูพรุนไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากกรดไนตริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำลายผนังของถ่านชาร์ แต่การปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์นั้นสามารถกำจัดสิ่งเจือปนที่อยู่บนพื้นผิว ทำให้ปริมาณกัมมะถันที่อยู่บนพื้นผิวของถ่านชาร์ลดลงจากร้อยละ 2.98 เป็นร้อยละ 0.95 และร้อยละ 1.38 ตามลำดับ ส่วนการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดฟอร์มิกไม่มีผลต่อพื้นที่ผิว ส่วนขนาดรูพรุนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น และพบว่าเมื่อปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไฮโดรคลอริกซึ่งเป็นกรดแก่ทำให้กัมมะถันหลุดออกจากพื้นผิวของถ่านชาร์เหลือเพียงร้อยละ 1.01 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Moreno-Castilla (1997) ที่ศึกษาผลของการปรับสภาพพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยกรดที่โมเลกุลมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบและกรดที่ไม่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ พบว่าเมื่อปรับสภาพด้วยกรดไนตริกซึ่งเป็นกรดที่โมเลกุลมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบสามารถกำจัดส่วนของสารเจือปนที่ขัดขวางบริเวณพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ รวมถึงยังเป็นการเพิ่มหมู่ออกซิเจนที่พื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วย ส่วนการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไฮโดรคลอริกซึ่งเป็นกรดที่โมเลกุลไม่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบนั้น จะส่งผลมากในการกำจัดสิ่งเจือปนบริเวณพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เท่านั้น

ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ใช้แล้วก่อนและหลังการปรับสภาพพื้นผิวด้วยสารเคมีต่าง ๆ

ชนิดของกรด	ความเข้มข้น (โมล/ลิตร)	พื้นที่ผิว (ตารางเมตร/กรัม)	ขนาดรูพรุน (อังสตรอม)	ปริมาตรรูพรุน (ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม)	ร้อยละกำมะถัน บนถ่านชาร์
-	-	71.9	142	0.26	2.98
ไนตริก	10	52.1	213	0.28	0.95
ไฮโดรคลอริก	10	78.8	190	0.37	1.01
ฟอรั่มิก	10	77.0	199	0.38	2.97
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	9	59.2	179	0.27	1.38

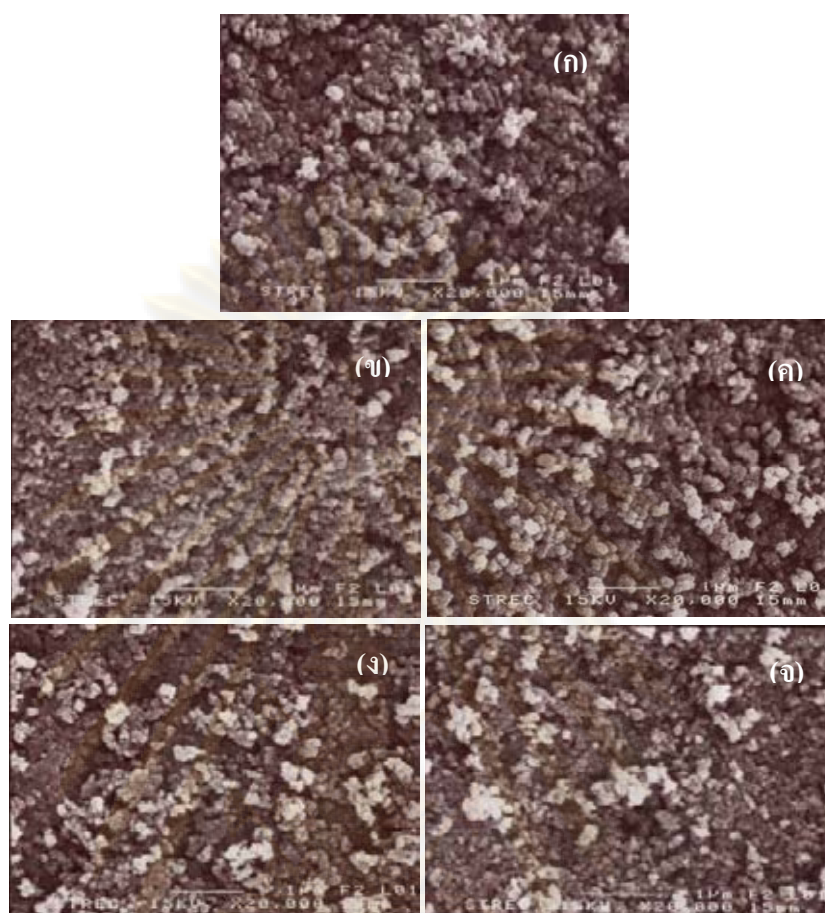
จากงานวิจัยของ Yu และ คณะ (2005) พบว่าการปรับสภาพพื้นผิวของถ่านกัมมันต์สามารถเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ได้ ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดกำมะถันในน้ำมันได้ ในงานวิจัยนี้ได้ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนและปริมาณบนพื้นผิวถ่านชาร์โดยใช้เทคนิค Boehm's titration (Boehm, 1994) ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.7 พบหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดบริเวณพื้นผิวของถ่านชาร์ ได้แก่ หมู่คาร์บอนิล 0.345 มิลลิโมล/ลิตร คาร์บอกซิลิก 0.045 มิลลิโมล/ลิตร ฟีนอลิก 0.005 มิลลิโมล/ลิตร และแลกโทนิค 0.045 มิลลิโมล/ลิตร ซึ่งหมู่ฟังก์ชันกรดที่เพิ่มขึ้นเหล่านี้จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกำจัดกำมะถัน โดยหมู่ฟังก์ชันกรดซึ่งมีโปรตอนจะเป็นหมู่ที่รับอิเล็กตรอน (Electron acceptor) จากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของกำมะถัน (Electron doner) และเมื่อทำการปรับสภาพพื้นผิวถ่านชาร์ด้วยกรดไนตริก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นสารออกซิแดนท์ที่แรงจะส่งผลให้หมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนบนพื้นผิวของถ่านชาร์สูงขึ้นมาก ส่วนการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไฮโดรคลอริกซึ่งไม่ใช่สารออกซิแดนท์แต่เป็นกรดแก่จะส่งผลเล็กน้อยต่อการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนขึ้น และการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดฟอรั่มิกซึ่งเป็นกรดอ่อนจะไม่ส่งผลกับการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนบนพื้นผิวของถ่านชาร์

ตารางที่ 4.7 หมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนที่สำคัญบนพื้นผิวถ่านชาร์ก่อนและหลังที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวด้วยเคมี

ตัวอย่าง	คาร์บอนิล (มิลลิโมล/ กรัม)	คาร์บอกซิล (มิลลิโมล/ กรัม)	ฟีนอลิก (มิลลิโมล/ กรัม)	แลกโทนิค (มิลลิโมล/ กรัม)	หมู่ฟังก์ชัน รวม (มิลลิโมล/ กรัม)
ผงเขม่าดำ	0.410	0.003	0.038	0.030	0.481
ถ่านชาร์	0.345	0.045	0.005	0.045	0.440
ถ่านชาร์ปรับสภาพพื้นผิวด้วยไนตริก	0.365	0.110	0.088	0.198	0.761
ถ่านชาร์ปรับสภาพพื้นผิวด้วยไฮโดรคลอริก	0.423	0.066	0.001	0.030	0.520
ถ่านชาร์ปรับสภาพพื้นผิวด้วยฟอรัมิก	0.365	0.056	0.007	0.032	0.460
ถ่านชาร์ปรับสภาพพื้นผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	0.421	0.094	0.076	0.061	0.652

4.4.6 สัณฐานวิทยาของถ่านชาร์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

จากการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของถ่านชาร์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังรูปที่ 4.12 พบว่าหลังจากปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริก (รูปที่ 4.12ข) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (รูปที่ 4.12ค) จะทำให้ขนาดรูพรุนของถ่านชาร์มีขนาดเล็กลงและลักษณะพื้นผิวของถ่านชาร์จะเปลี่ยนจากลักษณะก้อนกลมกลายเป็นผงละเอียด ซึ่งสอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวที่ได้จากเครื่อง BET ซึ่งพบว่าเมื่อทำการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้พื้นที่ผิวของถ่านชาร์ลดลง และในส่วนของถ่านชาร์ที่ถูกปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดฟอรัมิกนั้นลักษณะของถ่านชาร์จะไม่เปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด

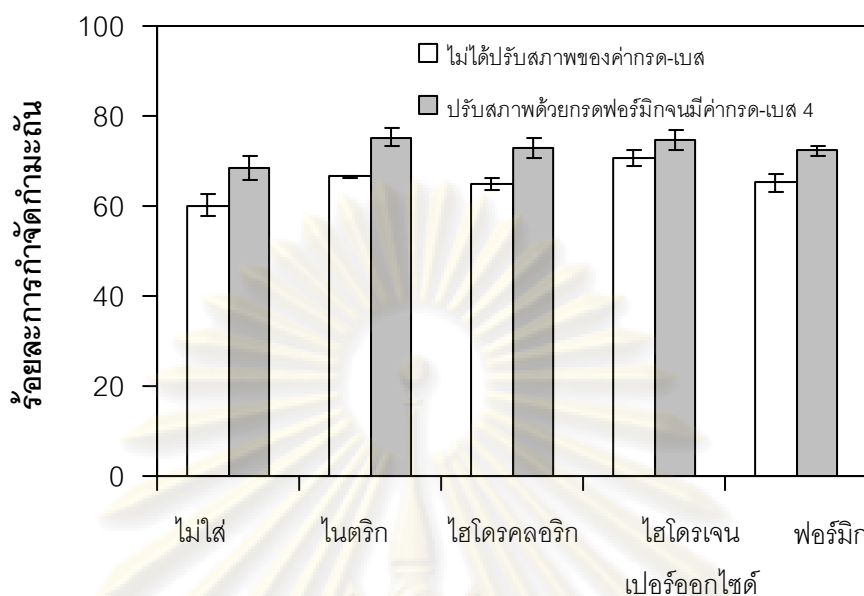


รูปที่ 4.12 ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของ (ก) ถ่านชาร์ (ข) ถ่านชาร์ที่ถูกปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริก (ค) ถ่านชาร์ที่ถูกปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไฮโดรคลอริก (ง) ถ่านชาร์ที่ถูกปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดฟอสฟอริก (จ) ถ่านชาร์ที่ถูกปรับสภาพพื้นผิวด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

4.4.7 อิทธิพลของการปรับสภาพพื้นผิวถ่านชาร์ด้วยเคมีต่อการลดปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแฉพทาด้วยกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟโรเซชัน

เมื่อได้ภาวะที่ดีที่สุดในการออกซิเดทีฟดีซัลเฟโรเซชันของไพโรไลซิสแฉพทาที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์/แฉพทาเท่ากับ 4.4×10^{-3} โมล/มิลลิลิตร โดยใช้ถ่านชาร์ร้อยละ 1.05 โดยน้ำหนัก/ปริมาตรของแฉพทา ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และใช้ความเร็วรอบการปั่นกววน 460 รอบ/นาทีเป็นเวลา 60 นาที แล้วนำถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยตรง และถ่านชาร์ที่ปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก

และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มาทดสอบประสิทธิภาพการลดปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิส แนนฟา จากรูปที่ 4.13 พบว่าเมื่อทำการปรับสภาพพื้นผิวของถ่านชาร์แล้วปริมาณการ กำจัดกำมะถันมีแนวโน้มสูงขึ้น การปรับสภาพพื้นผิวชาร์ด้วยกรดไนตริกและไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์ แม้จะให้พื้นที่ผิวน้อยลงแต่เป็นการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของออกซิเจนบนพื้นผิว ถ่านชาร์ส่งผลให้ความสามารถในการกำจัดกำมะถันของถ่านชาร์เพิ่มสูงขึ้น ส่วนการใช้ กรดไฮโดรคลอริกและกรดฟอสฟอริกพบว่ามีประสิทธิภาพในการกำจัดกำมะถันสูงขึ้น เล็กน้อย เนื่องจากการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไฮโดรคลอริกช่วยลดปริมาณกำมะถันที่ อยู่บนพื้นผิวถ่านชาร์ทำให้ถ่านชาร์มีพื้นที่ผิวมากขึ้น แต่ไม่มีผลต่อพื้นที่ผิวของถ่านชาร์ ส่วนการปรับสภาพพื้นผิวถ่านชาร์ด้วยกรดฟอสฟอริกซึ่งเป็นกรดอ่อนนั้น ไม่ส่งผลทั้งกับพื้นที่ ผิวของถ่านชาร์และปริมาณกำมะถันบนถ่านชาร์ ซึ่งปริมาณกำมะถันในแนนนฟาที่ลดลง นั้นเป็นผลมาจากทั้งปริมาณหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนหรือหมู่กรดที่เพิ่มขึ้นบนพื้นผิวถ่านชาร์ และพื้นที่ผิวของถ่านชาร์ด้วย จากงานวิจัยของ Yu และคณะ (2005) รายงานว่าหมู่กรด บนถ่านชาร์ที่เพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการลดปริมาณไดเบนโซไทโอฟินด้วย กระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันเพิ่มขึ้น โดยวงแหวนเมติกของตัวถูกดูดซับจะทำ ปฏิกิริยากับพื้นผิวของคาร์บอนผ่านไพออิเล็กทรอนิกส์ (π -electron) โดยหมู่ฟังก์ชันที่เป็น กรดบนพื้นผิวคาร์บอนจะลดความหนาแน่นของไพออิเล็กทรอนิกส์ของชั้นกราฟีนบนถ่าน กัมมันต์ และมีอันตรกิริยาระหว่างไพ-ไพออิเล็กทรอนิกส์ (π - π electron) ต่ำดังนั้นการลดลง ของไดเบนโซไทโอฟินเป็นผลจากการเพิ่มขึ้นของหมู่คาร์บอกซิลิกซึ่งเป็นหมู่กรด โดยทำ หน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอนจากอะตอมของกำมะถัน ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวที่ให้อิเล็กตรอน กับหมู่กรด ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่าถ่านชาร์ที่มีหมู่กรดปริมาณมากจะสามารถกำจัด กำมะถันในน้ำมันได้สูงขึ้น และเมื่อปรับค่าความเป็นกรด-เบสของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ด้วยกรดฟอสฟอริกจนมีค่าเท่ากับ 4 สามารถกำจัดกำมะถันในไพโรไลซิสแนนนฟาสูงขึ้นไม่ว่า จะใช้ถ่านชาร์ที่ปรับหรือไม่ปรับสภาพพื้นผิว และจากผลการทดลองพบว่าสามารถกำจัด กำมะถันในไพโรไลซิสแนนนฟาได้สูงสุดร้อยละ 75



เคมีที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวถ่านชาร์

รูปที่ 4.13 อิทธิพลของเคมีที่ใช้ในการปรับสภาพพื้นผิวถ่านชาร์ต่อร้อยละการกำจัดกำมะถันเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อแอฟทาที่ 4.4×10^{-3} โมล/มิลลิลิตร และใช้ถ่านชาร์ร้อยละ 1.05 โดยน้ำหนัก/ปริมาตรของแอฟทา ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอรัมิกเท่ากับ 4 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสโดยใช้ความเร็วรอบการปั่นกวนที่ 460 รอบ/นาที เป็นเวลา 60 นาที

4.5 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวโดยแก๊สโครมาโตกราฟีชนิดแมสสเปกโทรสโกปี (Gas Chromatography-Mass Spectroscopy)

ส่วนประกอบของน้ำมันเบา แอฟทา และแอฟทาที่ถูกออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกันถ่านชาร์ที่ถูกปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริกซึ่งวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโทรสโกปี ดังตารางที่ 4.8 (รูปโครมาโตแกรมจากแก๊สโครมาโตกราฟีชนิดแมสสเปกโทรสโกปีแสดงในภาคผนวกที่ ค3) พบว่าในน้ำมันเบาที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสมีองค์ประกอบหลัก ๆ ได้แก่ 1,3-เพนทาไดอีน (1,3-Pentadiene) 2-เพนทีน (2-Pentene) และลิโมนีน (Limonene) ส่วนในแอฟทาจะพบส่วนของโทลูอีน (Toluene) เบนซีน (Benzene) และลิโมนีน (Limonene) เช่นเดียวกับแอฟทาที่ถูกออกซิไดซ์แล้ว

ตารางที่ 4.8 โคโรมาโตแกรมของน้ำมันจากยางรถยนต์ใช้แล้วโดย GC/MS

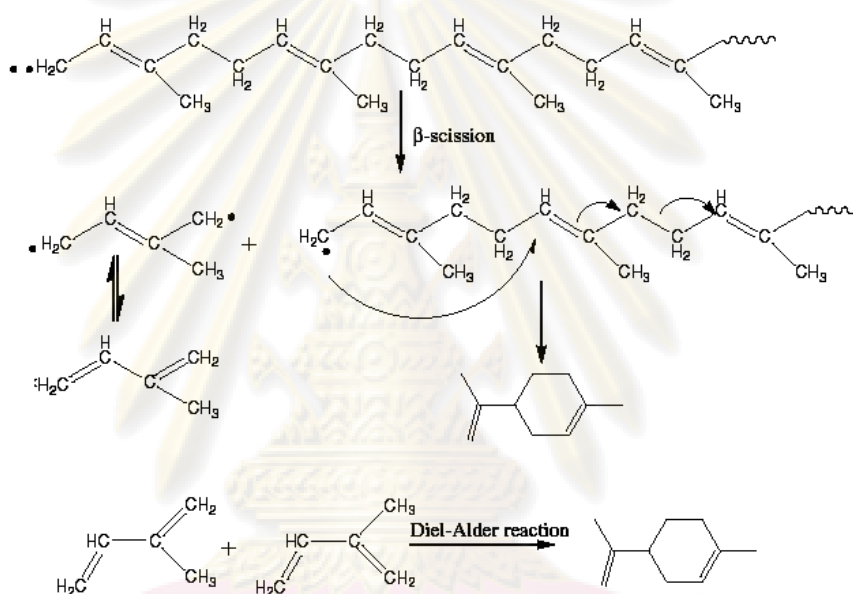
เวลา R.T. (S)	องค์ประกอบ	ร้อยละพื้นที่		
		น้ำมันเบา	แนฟทา	แนฟทาที่ ถูก ออกซิไดซ์
101	1-Butene, 3-methyl-	3.512	-	-
102	1,3-Pentadiene	12.34	1.976	-
103	2-Pentene	13.86	1.836	0.875
118	Cyclopropane, 1-ethyl-2-methyl-, cis-	1.558	-	-
133-140	2,4-Hexadiene	4.211	6.19	5.329
145	Benzene	1.255	1.771	1.57
160	Cis-1-Methyl-2-propylcyclohexane	1.194	-	2.339
166	Heptane	-	0.993	1.002
168	1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-	-	-	0.985
212	Cyclobutane, (1-methylethylidene)	2.162	5.624	5.817
226	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-	-	1.688	1.503
230	1,3,5-Heptatriene	1.368	-	-
231	Toluene	3.946	20.96	22.12
236	Cyclohexene, 1-methyl-	-	1.829	-
250	3,5-Hexadiene-2-ol, 2-methyl-	-	1.111	-
263	Cyclobutane, 1,2-diethyl-	-	1.058	-
263	Cyclopentane, 1-ethyl-2-methyl-, cis-	1.406	-	1.167
277	Octane	-	-	0.828
320	Bicyclo[3.1.0]hexane, 1,5-dimethyl-	-	1.615	1.707
384	P-Xylene	7.96	-	-
338	Cyclohexene, 4-ethenyl-	-	1.058	1.566
373	Ethylbenzene	-	1.996	-
384	Benzene, 1,3-dimethyl-	-	19.33	22.03
400	Ethanone, 1-(2-methyl-2-cyclopenten-1-yl)-	-	1.609	-
419	Nonane	-	1.796	2.058

ตารางที่ 4.8 โคโรมาโตแกรมของน้ำมันจากยางรถยนต์ใช้แล้วโดย GC/MS (ต่อ)

เวลา R.T. (S)	องค์ประกอบ	ร้อยละพื้นที่		
		น้ำมันเบา	แนฟทา	แนฟทาที่ ถูก ออกซิไดซ์
476	Limonene	2.542	3.428	-
481	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	1.324	1.796	2.064
499	Cyclopropane, 1,1-dimethyl-2-(2,4-pentadienyl)	-	-	3.924
508	2,6-Octadiene, 2,6-dimethyl-	-	1.279	-
509	Decane	-	-	0.929
523	Limonene	33.38	18.02	17.92
576	Undecane	3.984	1.36	1.622
677	Tridecane	1.643	-	-
758	2-Tridecanone	0.967	-	-
759	Pentadecane	1.385	-	-

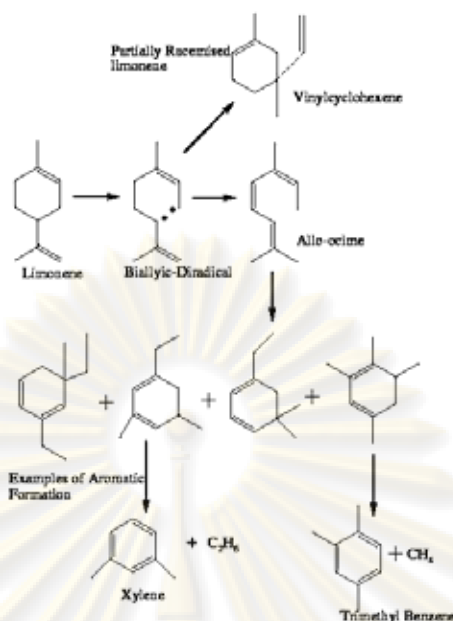
ลิโมนีนเป็นองค์ประกอบหลักทั้งในน้ำมันเบา แนฟทา และแนฟทาที่ผ่านการออกซิเดทีฟ ดีซัลเฟอไรเซชัน โดยลิโมนีนสามารถใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมสารตั้งต้นของน้ำหอม และเครื่องปรุงรส จากการที่ลิโมนีนมีคุณสมบัติประโยชน์มากจึงมีความต้องการใช้เพิ่มสูงขึ้น (Pakdel และคณะ, 2008) โดยน้ำมันเบามีผ่านกระบวนการกลั่นที่อุณหภูมิสูงมีโอกาสมิโมเลกุลของพันธะคู่ของไดอีนและไดอีนไฟล์จะเกิดปฏิกิริยารวมตัวกันเป็นไซโคลเฮกซีน เรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยา Diels Alder Reaction (Ucar และคณะ, 2005) ซึ่งปฏิกิริยานี้สามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้หลากหลายชนิดขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันและตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ลิโมนีนสามารถผลิตได้จากยางธรรมชาติหรือพอลิไอโซพรีน โดยอนุมูลอิสระของพอลิเมออร์มีแนวโน้มที่จะเกิดเป็นสารประกอบเฮกซะไฮดริก (Hexahydric) (Tamura และคณะ, 1983) ยางธรรมชาติจะเกิดเป็นลิโมนีนโดยการตัดสายโซ่พอลิเมออร์ แสดงดังรูปที่ 4.14 และลิโมนีนสามารถเกิดจากการเชื่อมกันแบบวงของสายโซ่โอลิเมนิค (Olemenic) ในระหว่างการไพโรไลซิส หรือเกิดปฏิกิริยา Diels-Alder ของมอนอเมอร์ โดย Williams and Bindle (2003) พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดลิโมนีนคือ 380-420 องศาเซลเซียส และ Pakdel และคณะ (2001) พบว่า 404 องศาเซลเซียส เป็น

คุณสมบัติในการไฟโรไลซิสที่เหมาะสมทำให้เกิดลิโมนีน ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ ลิโมนีนจะไม่เสถียร และเกิดการสลายตัวเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบแอมติคผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันหรือปฏิกิริยาการรวมตัวใหม่ ซึ่งกลไกการสลายตัวครั้งที่ 2 ของลิโมนีนแสดงดังรูปที่ 4.15 และเมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างน้ำมันเบนโซ แนฟทา แนฟทาที่ผ่านการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันแล้วพบว่าลิโมนีนในส่วนของน้ำมันเบนโซมีปริมาณมาก แต่เมื่อทำการกลั่นเป็นแนฟทาแล้วจะมีปริมาณลิโมนีนต่ำลงและโทลูอินสูงขึ้นขณะที่แนฟทาจะผ่านกระบวนการออกซิเดทีฟแล้วก็มีผลคล้ายคลึงกับแนฟทา



รูปที่ 4.14 กลไกการเกิดการสลายตัวของยางธรรมชาติไปเป็นลิโมนีน (Tamura และคณะ, 1983)

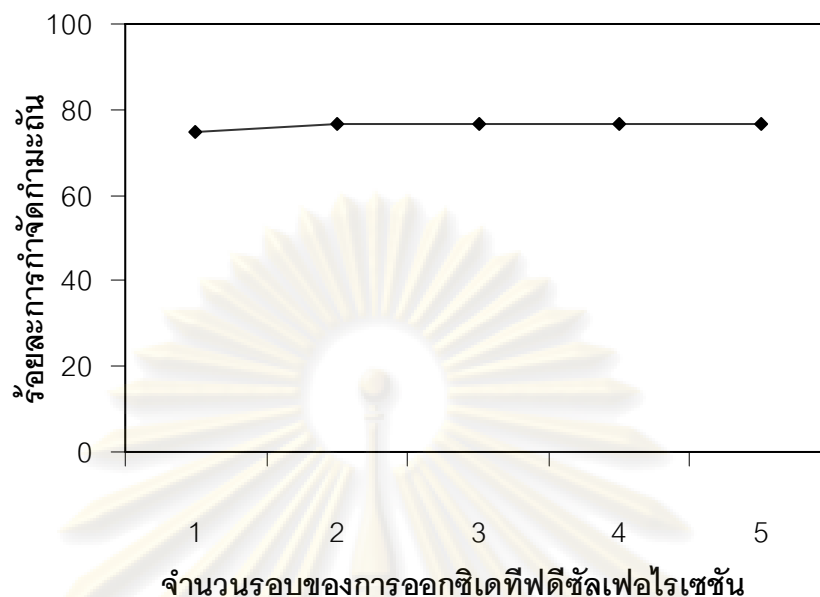
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



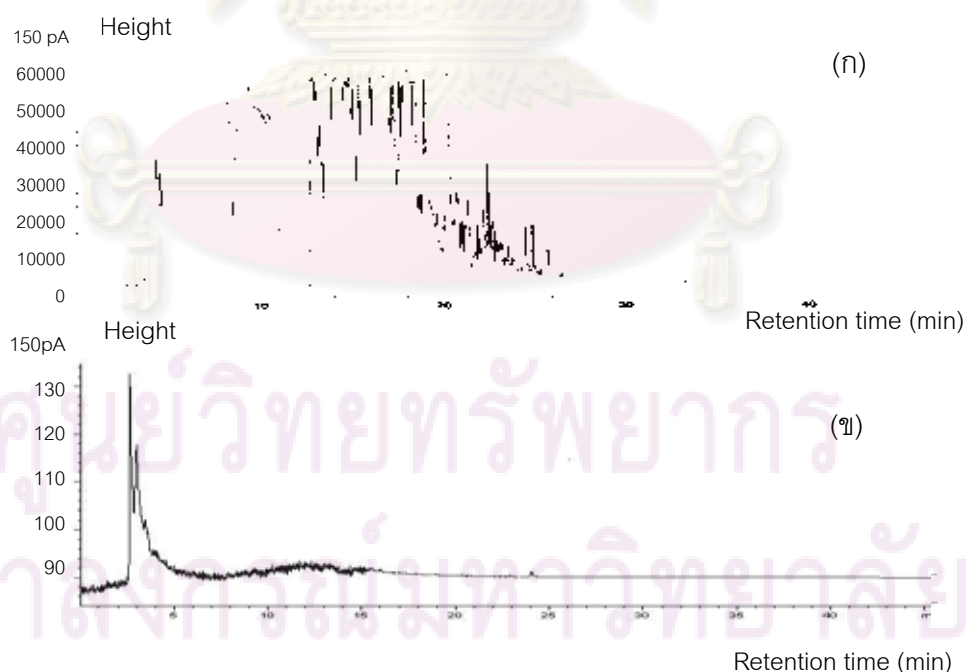
รูปที่ 4.15 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบแอมโรแมติกจากลิโมนีน (Pakdel และคณะ, 2001)

4.6 อิทธิพลของจำนวนรอบในการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันที่มีต่อปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทา

เมื่อนำแนฟทาที่ได้จากการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันในภาวะที่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์/แนฟทาเท่ากับ 4.4×10^{-3} โมล/มิลลิลิตร โดยใช้ถ่านชาร์ที่ถูกรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดไนตริกร้อยละ 1.05 โดยน้ำหนัก/ปริมาตรของแนฟทา และใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ถูกรับค่าความเข้มข้นเป็นกรด-เบสด้วยกรดฟอร์มิกเท่ากับ 4 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และใช้ความเร็วรอบการปั่น 460 รอบ/นาทีเป็นเวลา 60 นาที มาทำการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันซ้ำเป็นจำนวน 5 รอบพบว่าร้อยละการกำจัดกำมะถันค่อนข้างคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไทโอพีนได้น้อยเพราะความหนาแน่นบนอะตอมของกำมะถันของอิเล็กตรอนต่ำ (Chen และคณะ, 2007) และรูพรุนรวมถึงหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านชาร์มีผลต่อขนาดของโมเลกุลของกำมะถันด้วย ซึ่งพบว่าจะสามารถกำจัดกำมะถันได้สูงที่สุดประมาณร้อยละ 76 และมีปริมาณกำมะถันเหลืออยู่ในแนฟทาประมาณ 1,000 ส่วนในล้านส่วนจากประมาณ 4,000 ส่วนในล้านส่วนของแนฟทาดังแสดงในรูปที่ 4.16 และโครมาโตแกรมจากแก๊สโครมาโตกราฟีชนิดเฟรมเฟโตเมตริกดังรูปที่ 4.17 พบว่าหลังจากออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันแล้วเหลือแต่โมเลกุลของไทโอพีน ซึ่งอาจจะไม่เหมาะสมต่อการทำออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันแล้วจึงจำเป็นต้องใช้เทคนิคอื่นแทน



รูปที่ 4.16 ผลของจำนวนรอบของการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันเมื่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อเนฟทาเท่ากับ 4.4×10^{-3} โมล/มิลลิลิตร ถ่านชาร์ที่ปรับสภาพด้วยกรดไนตริก ร้อยละ 1.05 โดยน้ำหนัก/ปริมาตรของเนฟทา ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบการปั่นกววนเท่ากับ 460 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 60 นาที และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ถูกปรับค่าความเป็นกรด-เบสด้วยกรดฟอร์มิกเท่ากับ 4



รูปที่ 4.17 โครมาโตแกรมที่ได้จาก GC-FPD ของ (ก) เนฟทาที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ ใช้แล้วที่ 400 องศาเซลเซียส (ข) เนฟทาที่ผ่านการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันร่วมกับ ถ่านชาร์

4.7 คุณภาพน้ำมัน

เมื่อนำแฉฟทาที่ผ่านการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันแล้วมาวิเคราะห์คุณภาพ ได้แก่ ความหนืดตามมาตรฐาน ASTM D 445 ค่าการกักคร่อนโลหะทองแดงตามมาตรฐาน ASTM D130-04 และค่าความร้อนตามมาตรฐาน ASTM D2015 เปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลและน้ำมันแกโซลีน ตัวแสดงในตารางที่ 4.9 พบว่าแฉฟทาที่ผ่านการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันค่าความหนืด 0.77 เซนติสโตรก มีค่าใกล้เคียงกับความหนืดของน้ำมันแกโซลีน (0.53 เซนติสโตรก) และต่ำกว่าความหนืดของน้ำมันดีเซล (1.8-4.1 เซนติสโตรก) เมื่อทำการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันแล้วค่าความหนืดจะสูงขึ้น เนื่องจากอาจเกิดการพอลิเมอไรเซชันใหม่ของสารอินทรีย์ และสำหรับน้ำมันดีเซลนั้นความหนืดมีผลมากกับการใช้งาน เนื่องจากความหนืดจะส่งผลต่อการหล่อลื่นปั๊มหัวฉีด และการพ่นเป็นละอองฝอยของน้ำมัน นอกจากนี้การทดสอบหาค่าความหนืดยังเป็นการแบ่งประเภทของผลิตภัณฑ์ให้เหมาะสมกับการใช้งานกับเครื่องจักร ด้านการจัดเก็บและการขนย้าย

เมื่อวัดค่าการกักคร่อนโลหะทองแดง พบว่าแฉฟทาที่ผ่านการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันมีค่าการกักคร่อนแผ่นโลหะทองแดงเพียงเล็กน้อย มีสีคล้ายกับแผ่นทองแดงเริ่มต้นและเมื่อเทียบกับแผ่นทองแดงมาตรฐานจะตรงกับสีและลักษณะของแผ่นทองแดง 1a ซึ่งการกักคร่อนแผ่นทองแดงแสดงถึงความสามารถในการกักคร่อนอุปกรณ์ที่ทำมาจากทองแดง หรือวัสดุที่มีส่วนผสมของทองแดงอยู่ ส่วนค่าทางความร้อนของแฉฟทานี้มีค่าประมาณ 43 ซึ่งใกล้เคียงกับทั้งน้ำมันดีเซลและน้ำมันแกโซลีน ซึ่งเมื่อมีค่าความร้อนสูงเมื่อเผาไหม้แล้วจะให้พลังงานสูง

ตารางที่ 4.9 ค่าความหนืด ค่าการกักคร่อนโลหะทองแดงและค่าความร้อนของแฉฟทาที่ผ่านการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชัน

ชนิดน้ำมัน	ค่าความหนืด (เซนติสโตรก)	ค่าการกักคร่อน โลหะทองแดง	ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)
ดีเซล	1.8-4.1 ^a	ไม่สูงกว่าหมายเลข 1 ^a	45
แกโซลีน	0.53	ไม่สูงกว่าหมายเลข 1 ^a	47
น้ำมันเบา	3.13*	-	37-41
แฉฟทา	0.58*	-	41
แฉฟทาที่ผ่านการ ออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชัน	0.77*	1a	43

^a มาตรฐานคุณภาพน้ำมันดีเซลและน้ำมันเบนซิน

* ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วที่ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 การวิเคราะห์สมบัติของยางรถยนต์

ยางรถยนต์ที่ใช้แล้วนั้นมีส่วนของสารระเหยร้อยละ 67 และมีความชื้นต่ำ ยางรถยนต์ที่ใช้แล้วมีคุณสมบัติการสลายตัวสูงสุด คือ 375 องศาเซลเซียสซึ่งใกล้เคียงกับคุณสมบัติการสลายตัวของยางธรรมชาติโดยยางรถยนต์ที่ใช้แล้วมีธาตุคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก และมีค่าความร้อนสูงประมาณ 33 เมกะจูลต่อกิโลกรัม

5.1.2 อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO-MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ส่งผลต่อการเพิ่มการสลายตัวของยางรถยนต์ที่ใช้แล้วโดยทำให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และส่วนของผลิตภัณฑ์น้ำมันลดลง และทำให้กำมะถันในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ลดลงด้วย

5.1.3 เอกลักษณะของน้ำมันเบา และถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ที่ใช้แล้ว

เมื่อแบ่งองค์ประกอบของน้ำมันตามจุดเดือด พบว่าน้ำมันเบาที่ได้จากการไพโรไลซิสทั้งที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วงของน้ำมันแก๊โซลีนและน้ำมันดีเซล โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มากที่สุดคือน้ำมันเบาที่ได้จากการไพโรไลซิสทั้งที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แนฟทา โดยในภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีร้อยละของแนฟทาสูงที่สุดประมาณร้อยละ 78 เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนจะเกิดปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันเพิ่มสูงขึ้นและเมื่อเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiO-MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ยังส่งผลต่อการลดปริมาณกำมะถัน เนื่องจากในการบวนการไพโรไลซิสนั้นใช้แก๊สไฮโดรเจน และผลิตภัณฑ์แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์ที่ได้ซึ่ง

อาจเกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาไปเป็น MoS_2 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน จึงส่งผลทำให้ปริมาณกำมะถันลดลงเล็กน้อยทั้งในส่วนของน้ำมันเบาและแนฟทา ส่วนประกอบกำมะถันหลักในไพโรไลซิสแนฟทา ได้แก่ไทโอฟิน อนุพันธ์ของไทโอฟิน และเบนโซไทโอฟิน ในส่วนของสมบัติและหมู่ฟังก์ชันของถ่านชาร์ พบว่าถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสนั้นมีรูพรุนขนาดกลางและมีหมู่ฟังก์ชันหลัก ได้แก่ คาร์บอนิล คาร์บอกซิลิก ฟีนอลิก และแลกโทนิค

5.1.4 ศึกษาผลของการลดปริมาณกำมะถันในไพโรไลซิสแนฟทาโดยใช้ถ่านชาร์ที่ได้จากยางรถยนต์ใช้แล้ว

ถ่านชาร์ที่เป็นผลิตภัณฑ์อีกชนิดหนึ่งที่ได้จากการไพโรไลซิสถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการลดปริมาณกำมะถัน พบว่าปริมาณถ่านชาร์ที่เหมาะสมในการดูดซับกำมะถัน คือ ร้อยละ 1.05 โดยน้ำหนัก/ปริมาตรของแนฟทา โดยจะให้การกำจัดกำมะถันได้สูงประมาณร้อยละ 48

5.1.5 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการปริมาณกำมะถันด้วยกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชัน

เมื่อทำการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันโดยใช้สารออกซิแดนซ์ คือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สามารถลดปริมาณกำมะถันได้ประมาณร้อยละ 58 เมื่อทำการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันโดยใช้ถ่านชาร์ร่วมด้วย จะช่วยเพิ่มการกำจัดกำมะถันได้สูงถึงประมาณร้อยละ 60 การปรับสภาพสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยกรดฟอร์มิคจนมีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 4 นั้นจะสามารถเพิ่มร้อยละการกำจัดกำมะถันได้สูงถึงร้อยละ 71 การนำถ่านชาร์ที่ได้จากการไพโรไลซิสมาทำการปรับสภาพพื้นผิวด้วยกรดต่าง ๆ พบว่าการปรับสภาพพื้นผิวของถ่านชาร์ด้วยกรดไนตริกนั้นจะให้การกำจัดกำมะถันสูงที่สุดประมาณร้อยละ 75 โดยสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันไพโรไลซิสแนฟทาโดยใช้ถ่านชาร์ที่ได้จากยางรถยนต์ใช้แล้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สรุปได้ดังนี้

- ถ่านชาร์ที่ถูกปรับสภาพด้วยกรดไนตริก/แนฟทา ร้อยละ 1.05 กรัม/มิลลิลิตร
- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์/แนฟทา 4.4×10^{-3} มิล/มิลลิลิตร

- ค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายผสมระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับกรดฟอร์มิกเท่ากับ 0-4
- เวลา 60 นาที
- อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

5.1.6 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวโดยแก๊สโครมาโทกราฟีชนิดแมสสเปกโตรโกปี

ผลิตภัณฑ์น้ำมันเบนโซ แนนพทา และแนนพทาที่ผ่านการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันแล้วมีองค์ประกอบหลัก ได้แก่ ลิโมนีน เบนซีนและโทลูอีน ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดการตัดสายโซ่พอลิเมอร์ แล้วเกิดการเชื่อมกันแบบวงของสายโซ่ หรืออาจเกิดจากปฏิกิริยา Diels-Alder ของโมเลกุลของพันธะคู่ของไดอีนและไดอีนไฟล์

5.1.7 จำนวนรอบของการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันและคุณภาพน้ำมัน

แนนพทาที่ผ่านการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันเมื่อทำมาเข้ากระบวนการเดิมอีก 5 รอบพบว่าร้อยละการกำจัดกำมะถันไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากหลังจากออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันแล้วเหลือแต่โมเลกุลของไทโอฟิน ซึ่งอาจจะไม่เหมาะสมต่อการทำออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันแล้วจึงจำเป็นต้องใช้เทคนิคอื่นแทน

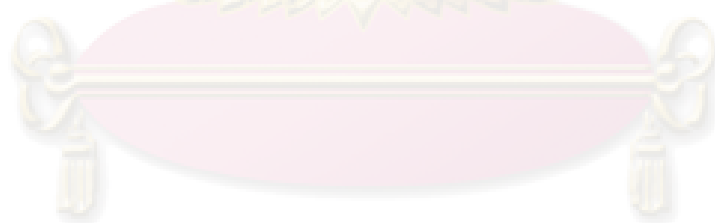
ไพโรไลซิสแนนพทาที่ผ่านกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันมีความหนืดใกล้เคียงกับน้ำมันแกโซลีนแต่มีค่าน้อยกว่าน้ำมันดีเซลเล็กน้อย ไพโรไลซิสแนนพทาที่ผ่านการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอไรเซชันสามารถกักกรองแดงเพียงเล็กน้อย และค่าความร้อนมีค่าสูงใกล้เคียงกับทั้งน้ำมันแกโซลีนและน้ำมันดีเซล

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ยังมีปริมาณกำมะถันที่สูงกว่ามาตรฐาน ดังนั้นจึงต้องเพิ่มกระบวนการอื่นในการลดปริมาณกำมะถัน เช่นการเพิ่มตัวดูดซับอื่นที่มีขนาดรูพรุนที่เหมาะสมในการลดปริมาณของกำมะถันที่เหลืออยู่ในน้ำมัน และจากแก๊สโครมาโทกราฟีชนิดแมสสเปกโตรโกปี พบว่าในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสมีปริมาณของสารแอมติกอยู่สูงกว่ามาตรฐานซึ่งต้องไม่เกินร้อยละ 38 โดย

น้ำหนัก ดังนั้นจะควรนำเข้าสู่กระบวนการในการเปลี่ยนโครงสร้าง (Reforming) ให้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน

- 5.2.2 เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบหลักในน้ำมันที่ได้แล้วจะพบว่ามีลิโมนีนจำนวนมาก ถ้าแยกลิโมนีนออกมาให้บริสุทธิ์ได้แล้วสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิต ตัวทำละลาย น้ำหอมและเครื่องสำอาง
- 5.2.3 ส่วนของผลิตภัณฑ์ถ่านซาร์อาจนำมาเพิ่มคุณค่าโดยทำเป็นถ่านกัมมันต์ หรือใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมต่อไป
- 5.2.4 ส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊สอาจนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ แต่ต้องกำจัดแก๊สไฮโดรซัลไฟด์หรือซัลเฟอร์ไดออกไซด์ซึ่งเป็นแก๊สที่มีผลเสียกับกระบวนการและสิ่งแวดล้อมก่อน



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

กัมปนาถ ปราศราคี. **เชื้อเพลิงสะอาดจากยางรถยนต์ใช้แล้วโดยวิธีดำเนินการสองขั้น:**

ไฮโดรดิซัลเฟอไรเซชันและไพโรไลซิส. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.

จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. **การเร่งปฏิกิริยา พื้นฐานและการประยุกต์.**

กรุงเทพ: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.

ชูศักดิ์ โกกะนุกรานนท์. **การคาร์บอนไนซ์แกลบินในฟลูอิดเบด:** วิทยานิพนธ์ปริญญา

มหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2536.

บุญรักษ์ กาญจนวรรณิชย์. **ยางรถยนต์.** ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2547.

ปราโมทย์ ไชยเวช. **ปิโตรเลียมเทคโนโลยี.** พิมพ์ครั้งที่ 2. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะ

วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

พงษ์ธร แซ่อู๋. **สารเคมียาง.** พิมพ์ครั้งที่ 1. ปทุมธานี: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

(เอ็มเทค), 2548.

พงษ์ธร แซ่อู๋. **ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน.** พิมพ์ครั้งที่ 2. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุ

แห่งชาติ (เอ็มเทค), 2548.

พรพรรณ นิธิอุทัย. **สารเคมีสำหรับยาง.** คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

วิทยาเขตปัตตานี, 2528.

มณฑิไล แห่งทรัพย์เจริญ. **จลนพลศาสตร์การขจัดกำมะถันในถ่านหินด้วยกระบวนการ**

เมเยอร์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2535.

แม่น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม. **หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ.** พิมพ์ครั้งที่

1. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์ชวนพิมพ์, 2535.

ศิริรัตน์ จิตการคำ. **การนำยางรถยนต์ที่ใช้แล้วมาเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ตั้งต้นที่มีคุณค่าโดย**

กระบวนการไพโรไลซิส. วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย,

2548.

ส่วนบริการเทคนิคตลาดพาณิชย์และส่วนกลางควบคุมคุณภาพ ปตท. **ความรู้เกี่ยวกับปิโตรเลียม**

ฉบับปี 2003, 2546.

พลังงาน, กระทรวง. **กรมธุรกิจพลังงาน. สำนักนโยบายและแผนพลังงาน. มาตรฐานคุณภาพ**

น้ำมันดีเซล. กระทรวงพลังงาน, 2550.

พลังงาน, กระทรวง. กรมธุรกิจพลังงาน. สำนักนโยบายและแผนพลังงาน. **มาตรฐานคุณภาพน้ำมันเบนซิน**. กระทรวงพลังงาน, 2551.

เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร์. **เทคโนโลยียาง**. พิมพ์ครั้งที่ 1: ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2539.

วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. **คะตะไลซิสแบบเฮเทอโรจีเนียส: หลักทฤษฎีและการประยุกต์**. กรุงเทพฯ: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.

อุบลรัตน์ ลิ้มประภาศิริกุล. **การแจกแจงผลิตภัณฑ์และพฤติกรรมของกำมะถันระหว่างการไพโรไลส์**. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารธุรกิจ. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.

ภาษาอังกฤษ

Ariyadejwanich, P., Tanthapanichakoon, W., Nakagawa, K., Mukai., S. R., Tamon, H. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires. **Carbon** 41 (2003): 157-164.

Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon** 94 (1994): 759-769.

Boxiong, S., Chunfei, W., Cai, L., Binbin, G., Rui, Wang., Pyrolysis of waste tyres: The influence of USY catalyst/tyre ratio on products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 78 (2007): 243-249.

Brown, K. N., and Espenson, J. H. Stepwise Oxidation of Thiophene and Its Derivatives by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioxorhenium(VII). **Inorganic Chemistry** 35 (1996): 7211.

Chang, Y. M. On pyrolysis of waste tire: degradation rate and product yields. **Resource, Conversion and Recycling** 17 (1996): 125-139.

Charles, N. S. **Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice**. New York: McGraw – Hill, 1991.

Chen, L., Guo, S., Zhao, D. Oxidative desulfurization of gasoline over metal oxide-loaded molecular sieve. **Chin. J. Chem. Eng.** 15(4) (2007): 520-523.

Cheng, S., Liu, Y., Gao, J., Wang, L., Liu, X., Gao, G., Wu, P., He, M. Catalytic oxidation of benzothiophene and dibenzothiophene in model light oil over Ti-MWW. **Chinese Journal of Catalysis** 27(7) (2006): 547-549.

- Collins, F. M., Lucy, A. R., Sharp, C. J. Oxidation desulphurization of oils *via* hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 117 (1997): 397–403.
- Cunliffe, A.M.; Williams, P.T., Influence of process conditions on the rate of activation of chars derived from the pyrolysis of used tyres. **Energy & Fuels** 13 (1999): 166-175.
- Daage, M., Chianelli, R. R. Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts - the "Rim-Edge" model. **Journal of Catalysis** 149 (1994): 414-427.
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., Orfao, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon** 37 (1999): 1379-1389.
- Gray, J. H. and Handwerk, G. H. **Catalytic Hydrocracking and Hydroprocessing**. New-York: Marcel Dekker, 1984.
- Gray, J. H. and Handwerk, G. H. **Petroleum of Refining: Technology and Economics**. Vol. 5. New York: Marcel Dekker, 1975.
- Gomez-Serrano, V., Acedo-Ramos, M., Lopez-Peinado, A. J., Valenzuela-Calahorro, C. Oxidation of activated carbon by hydrogen peroxide. Study of surface functional group by FT-i.r. **Fuel** 73 (1994): 387-395.
- Hagen, J. **Industrial Catalysis**. New York: Wiley – VCH, 1999.
- Hernandez-Maldonado, A. J., Yang, H. F., Qi, G., Yang, T. R. Desulfurization of transportation fuels by π - complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites. **Applied Catalysis B:Environment** 56 (2005): 111-126
- HHarold, H. S. **The Chemistry of Hydrocarbon Fuel**. New York: 1991.
- James, G. S. **The chemistry and technology of petroleum**. Fourth Edition: 2006
- Ji-lu, Z. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 80 (2007): 30-35
- Landau, M. V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. **Catalysis Today** 36 (1997): 393–429.
- Laresgoiti, M. F., Caballero, B.M., Marco, I. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 71 (2004): 917-934.

- Linares-Solano, A., Mahajan, O. P., and Walker, P. L. Reactivities of heat-treated coals in steam. **Fuel Chem** 22 (1977): 22.
- Lopez-Ramon, M. V., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla et al. Activated carbons from a subbituminous coal: Pore texture and electrokinetic properties. **Carbon** 31 (1993): 815.
- Ma, X. L., Sakamishi, K., Mochida, I. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 35 (1996): 2487.
- Mackillop, D. A., Myhre, M. Rubber recycling, **Rubber Chemistry and Technology** 75 (2002): 429-474.
- Mark, H. F. **Encyclopedia of polymer science and technology**, 3rd ed. USA: Wiley&Sons, 2004.
- Matlson, J. S. and Mark, V. B. **Active Carbon Surface Chemistry and Adsorption from Solution**, New York: Marcel Dekker, 1971.
- Mei, H., Mei, B. W., Yen, T. F. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization. **Fuel** (2003): 82, 405
- Merrick, D. **Coal Combustion and Conversion Technology**. London: Macmillan Publishers Ltd., 1984.
- Moreno-Castilia, C., Carrasco-Marin, F., Maldonado-Hodar, F.J., Rivera-utrilla, J. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties on an activated carbon with very low ash content. **Carbon** 36 (1998): 145-151.
- Otsuki, S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T., and Kabe, T., Oxidation desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. **Energy Fuels** 14, 1232 (2000)
- Pakdel, H., Pantea, D. M., Roy, C. Product of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 57(1) (2001): 91-107.
- Raseev, S. **Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining**. New York: Marcel Dekker, 2003.
- Sumbogo Murti, S.D., Choi, K., Sakanishi, K., Okuma, O., Korai, Y., Mochida, I. Analysis and removal of heteroatom containing species in coal liquid distillate over NiMo catalysts. **Fuel** 84 (2005): 135-142.

- Rivera-Utrilla, J., Lopez-Peinado, A. J., Moreno-Castilla, C., Lopez-Gonzalez, J. D. Reactivity of Spanish coal chars in dry air: Effect of the addition of potassium carbonate and acetate. *Fuel* 66 (1987): 237-241.
- Rodriguez-Reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36 (1998): 159-175.
- Te, M., Fairbridge, C., Ring, Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems. *Applied Catalysis. A: General* 219 (2001): 267–280.
- Tamura, S., Mukarami, K., Kuwazoe, H. Isothermal degradation of cis-1, 4-polyisoprene vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science* 28 (1983): 3467-3484.
- Toshiaki, K., Atsushi, I. and Weihua, Q. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*. United State of America: Wiley-VCH, 1999.
- Ucar, S., Karagoz, S., Yanick, J., Saglam, M., Yuksel, M. Copyrolysis of scrap tires with waste lubricant oil. *Fuel Processing Technology* 87 (2005): 53-58.
- Wang, Y. and Yang, R.T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration. *Langmuir* 23 (2007): 3825-3831.
- Wang, H., Prins, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo/ γ -Al₂O₃. *Journal of Catalysis* 258 (2008): 153–164.
- William, P.T., Brindle, A.J. Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 67 (2003): 143-164.
- Williams, P. T. and Bottrill, R. P. Sulfur-polycyclic aromatic hydrocarbons in tyre pyrolysis oil. *Fuel* 74(5) (1995): 736-742.
- Yan, R., Yang, H., Chin, T., Liang, D. T., Chen, H., Zheng, C. Influence of temperature on the distribution of gaseous products from pyrolyzing palm oil wastes. *Combustion and Flame* 142 (2005): 24–32.
- Yu, G., Lu, S., Chen, H., Zhu, Z. Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon. *Carbon* 43 (2005): 2285-2294.

Yu, G., Lu, S., Chen, H., Zhu, Z. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid. *Energy & Fuels* 19 (2005): 447-452.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การคำนวณและข้อมูลการทดลอง

การคำนวณ

1. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนรวม

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของยางรถยนต์ (Dry ash free basis, Daf)} = 100 \times \left[\frac{(W_{Daf} - W_R)}{W_{Daf}} \right]$$

2. การคำนวณร้อยละผลได้ของเหลว

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว (Daf)} = 100 \times \left[\frac{W_{Liq}}{W_{Daf}} \right]$$

3. การคำนวณร้อยละผลได้ของแข็ง

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง (Daf)} = 100 \times \left[\frac{W_R}{W_{Daf}} \right]$$

4. การคำนวณร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\text{ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส (Daf)} = 100 - \text{ร้อยละผลิตภัณฑ์เหลว} - \text{ร้อยละผลิตภัณฑ์ของแข็ง}$$

โดย

 W_{Daf} = น้ำหนักของยางรถยนต์ที่ปราศจากความชื้นและเถ้า

 W_R = น้ำหนักกากของแข็งที่ปราศจากความชื้นและเถ้าหลังล้างด้วยเตตระไฮโดรฟูแรน

 W_{Liq} = น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลว

ตัวอย่างการคำนวณ

ภาวะของการทดลอง

อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

เวลา 10 นาที

อัตราการไหลของแก๊ส 0.1 ลิตรต่อนาที

อัตราส่วนโดยปริมาตรของ N_2/H_2 เป็น 1

การคำนวณ

น้ำหนักยางเริ่มต้น = 50 กรัม

น้ำหนักของยางรถยนต์ที่ปราศจากความชื้นและเถ้า (Dry ash free basis) = 46.95

น้ำหนักน้ำมันเบา = 22.82 กรัม

น้ำหนักน้ำมันหนัก = 6.88 กรัม

น้ำหนักของเหลว = 29.70 กรัม

น้ำหนักกากของแข็ง (Dry basis) = 17.38 กรัม

น้ำหนักกากของแข็งที่ปราศจากความชื้นและเถ้า (Dry ash free basis) = 15.23 กรัม

ร้อยละโดยน้ำหนักของแอฟทาน้ำมันเบา = 78.8

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนรวม} = \frac{100 \times [46.95 - 15.23]}{46.95} = 67.56$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของเหลว} = 100 \times \left[\frac{29.70}{46.95} \right] = 63.26$$

$$\text{ร้อยละผลได้ของแข็ง} = 100 \times \left[\frac{15.23}{46.95} \right] = 32.44$$

$$\text{ร้อยละผลได้แก๊ส} = 100 - 63.26 - 32.44 = 4.3$$

ศูนย์วิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์หีสสมบัติของแข็ง

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

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

หลักการ

นำตัวอย่างของแข็งที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส เพื่อให้ไอน้ำระเหยจากของแข็ง ค่าความชื้นคำนวณได้จากน้ำหนักของของแข็งที่หายไป

เครื่องมือ

1. ตู้อบ
2. ถ้วยกระเบื้อง (Porcelain Crucible) พร้อมฝาปิด
3. โถดูดความชื้น (Desiccator)

วิธีการทดลอง

1. อบถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในตู้อบที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส ประมาณ 30 นาที ทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น ประมาณ 15 นาที ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างของแข็งประมาณ 1 กรัม ใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างของแข็ง
3. นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิประมาณ 105-110 องศาเซลเซียสนาน 1 ชั่วโมง (จนกระทั่งน้ำหนักของตัวอย่างของแข็งคงที่) ทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น
4. ชั่งน้ำหนักถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างของแข็งที่อบแล้วพร้อมฝาปิด บันทึกผล

การคำนวณ

$$M = \frac{(W_1 - W_2)}{W} \times 100$$

เมื่อ M = ร้อยละของปริมาณความชื้น

W_1 = น้ำหนักของถาดอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักของแข็งเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

W_2 = น้ำหนักของธาตุอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิดรวมน้ำหนักของแข็งเริ่มต้นก่อนอบ (กรัม)

W = น้ำหนักของตัวอย่างของแข็ง (กรัม)

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

หลักการ

นำตัวอย่างของแข็งที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร มาให้ความร้อนในเตาเผา (Muffle Furnace) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ ร้อยละปริมาณเถ้าคำนวณจากน้ำหนักที่เหลืออยู่หลังจากเผา

เครื่องมือ

1. เตาเผา
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝา
3. โถดูดความชื้น

วิธีการทดลอง

1. ปิดฝา และเผาถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในโถดูดความชื้น ชั่งน้ำหนัก และบันทึกผล
2. ชั่งตัวอย่างของแข็งประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาทันที บันทึกน้ำหนักตัวอย่างของแข็ง (หรืออาจใช้ตัวอย่างของแข็งที่ผ่านการอบหาความชื้นแล้ว)
3. นำถ้วยกระเบื้องที่มีตัวอย่างของแข็งพร้อมฝา เข้าเตาเผาที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องปิดฝา ค่อย ๆ ให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ทำให้อุณหภูมิของเตาเผาถึง 400-500 องศาเซลเซียส ภายใน 1 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิถึง 750 องศาเซลเซียส เมาของแข็งจนกระทั่งน้ำหนักคงที่
4. นำถ้วยกระเบื้องและฝาดูออกจากเตาเผา ทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้น

การคำนวณ

$$A = \frac{(W_3 - W_4)}{W} \times 100$$

เมื่อ

A	=	ร้อยละของเถ้า
W_3	=	น้ำหนักของครุชิลเปิดพร้อมฝาและเถ้า (กรัม)
W_4	=	น้ำหนักของครุชิลเปิดพร้อมฝา (กรัม)
W	=	น้ำหนักของตัวอย่างของแข็ง (กรัม)

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

หลักการ

นำตัวอย่างของแข็งที่ร่อนผ่านตะแกรงขนาด 250 ไมโครเมตร ให้ความร้อนในเตาเผาแบบท่อ (Tubular Furnace) ปริมาณสารระเหยคำนวณได้จากน้ำหนักของตัวอย่างของแข็งที่หายไป

เครื่องมือ

1. เตาเผาแบบท่อ
2. ครุชิลทำจากนิเกิลพร้อมฝา
3. โถดูดความชื้น

วิธีการทดลอง

1. เผาครุชิลพร้อมฝาในเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที
2. นำออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น จนถึงอุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนักของครุชิลพร้อมฝา บันทึกผล
3. ชั่งตัวอย่างของแข็งประมาณ 1 กรัม ใส่ในถ้วยนิเกิลที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ปิดฝาให้สนิทบันทึกน้ำหนักตัวอย่าง
4. นำถ้วยนิเกิลพร้อมตัวอย่างของแข็งเผาในเตาเผาแบบท่อ ให้ความร้อนแก่ของแข็งที่บริเวณด้านบนของเตาเผาแบบท่อนาน 3 นาที และบริเวณกลางเตาเผาอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส อีก 7 นาที ตามลำดับ
5. นำถ้วยนิเกิลออกจากเตาเผา ทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น ชั่งน้ำหนักของถ้วยนิเกิลพร้อมฝาและของแข็งที่เหลือ บันทึกผล

การคำนวณ

$$V = \left(\frac{W_5 - W_6}{W} \times 100 \right) - M$$

เมื่อ	V	=	ร้อยละของสารระเหย
	M	=	ร้อยละของความชื้น
	W ₅	=	น้ำหนักของครุชีเบิลพร้อมฝาและน้ำหนักของของแข็ง ก่อนเผา (กรัม)
	W ₆	=	น้ำหนักของครุชีเบิลพร้อมฝาและน้ำหนักของของแข็ง หลังเผา (กรัม)
	W	=	น้ำหนักตัวอย่างของแข็งเริ่มต้น (กรัม)

1.4 ปริมาณคาร์บอนคงตัวในตัวอย่างของแข็ง

การคำนวณ

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

2. การหาค่าความร้อนของของแข็ง (Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by Adiabatic Bomb Calorimeter : ASTM D2015)

หลักการ

เผาตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจน ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ภายในบอมบ์จะถ่ายเทให้กับน้ำที่อยู่รอบ ๆ ค่าความร้อนคำนวณได้จากผลคูณของความแตกต่างของอุณหภูมิน้ำ (ก่อนและหลังจุดระเบิด) กับค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ ซึ่งหาได้จากการเผากรดเบนโซอิก (Benzoic acid) ภายใต้ภาวะเดียวกัน

เครื่องมือ

1. Oxygen Bomb Calorimeter

สารเคมี

1. น้ำกลั่น

2. กรดเบนโซอิก (C_6H_5COOH) ควรได้รับมาตรฐานของ National Institute of Standard and Technology
3. เมทิลออเรนจ์ (Methyl Orange) เมทิลเรด (Methyl Red) หรือเมทิลเพอเพิล (Methyl Purple)
4. แก๊สออกซิเจน ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5
5. สารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.0709 นอร์มัล (3.76 กรัมต่อลิตร) สารละลายนี้ปริมาตร 1 มิลลิลิตรมีค่าเท่ากับ 1 แคลอรี
6. น้ำล้างบอมบ์ ละลายสารละลายเมทิลออเรนจ์เข้มข้น 1 มิลลิลิตรในน้ำกลั่น 1 ลิตร

การวิเคราะห์

การหาค่าความจุความร้อนมาตรฐานของบอมบ์แคลอริมิเตอร์

1. ชั่งกรดเบนโซอิกประมาณ 1 กรัม ให้มีความละเอียดถึง 0.0001 กรัม ใส่ในถ้วยใส่ตัวอย่างของเครื่อง
2. ตัดลวด (Fuse Wire) ความยาวประมาณ 10 เซนติเมตร ผูกที่ปลายทั้งสองข้างของส่วนจุดระเบิด ให้ลวดแตะผิวตัวอย่างของแข็งในถ้วย
3. ล้างภายในบอมบ์ให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น และเติมน้ำกลั่นลงในบอมบ์ 1 มิลลิลิตร
4. ประกอบบอมบ์ ปิดฝาให้แน่น อัดแก๊สออกซิเจนมีความดัน 30 บรรยากาศ และต้องเท่ากันทุกครั้ง ระวังอย่าให้ตัวอย่างกระจายจากถ้วยใส่ตัวอย่าง
5. นำบอมบ์ที่อัดแก๊สออกซิเจนแล้ววางลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิ ต่อขั้วไฟฟ้าสำหรับจุดระเบิด
6. เติมน้ำกลั่นลงในถังน้ำที่ปรับอุณหภูมิประมาณ 2000 มิลลิลิตร ปรับอุณหภูมิของน้ำโดยการกวนให้อุณหภูมิกึ่งที่และต่ำกว่าอุณหภูมิกึ่งของห้องประมาณ 1-2 องศาเซลเซียส
7. ทิ้งไว้ 5 นาที เพื่อให้อุณหภูมิกึ่งที่
8. เมื่ออุณหภูมิกึ่งที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิกึ่งเริ่มต้น (T_i) กดปุ่มจุดระเบิด
9. จับเวลาทุก ๆ 1 นาทีจนกระทั่งอุณหภูมิกึ่งที่ บันทึกเป็นอุณหภูมิกึ่งสุดท้าย (T_f)
10. ปิดเครื่องและนำบอมบ์ออกจากเครื่อง ค่อย ๆ ลดความดัน ถ้าภายในมีเขม่าหรือเผาไหม้ไม่หมดให้ทำใหม่
11. ล้างภายในบอมบ์ทุกส่วนด้วยน้ำล้างบอมบ์ที่เตรียมไว้ จนหมดความเป็นกรดและมีปริมาตรประมาณ 250 มิลลิลิตร ไตเตรตน้ำล้างด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมคาร์บอเนต บันทึกปริมาตรที่ใช้

12. วัดความยาวลวดที่เหลือ บันทึกผล

การคำนวณ

$$E = \frac{[(Hg) + e_1 + e_2]}{T}$$

เมื่อ

- E = ค่าความจุความร้อนของเครื่องแคลอริมิเตอร์ (จุลต่อองศาเซลเซียส)
 H = ความร้อนของการเผาไหม้ของกรดเบนโซอิก (จุลต่อกรัม)
 g = น้ำหนักกรดเบนโซอิกที่ใช้ (กรัม)
 e₁ = ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตร เทียบเท่ากับ 10 บีที่ยู
 e₂ = ความยาวลวดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) × ค่าความร้อนของลวด (บีที่ยูต่อเซนติเมตร)
 T = T_f - T_i ผลต่างอุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)

ทำการทดลองเหมือนที่กล่าวมาทุกประการตั้งแต่ข้อ 1-12 โดยเปลี่ยนจากกรดเบนโซอิกเป็นของแข็งแล้วคำนวณค่าความร้อนได้จากสมการต่อไปนี้

$$Q_v(\text{gross}) = \frac{[(TE) - e_1 - e_2 - e_3]}{g}$$

- เมื่อ Q_v(gross) = ค่าความร้อนของของแข็ง (จุลต่อกรัม)
 T = T_f - T_i (องศาเซลเซียส)
 e₁ = ปริมาตรของสารละลายที่ใช้ไตเตรต (มิลลิลิตร) โดย 1 มิลลิลิตร เทียบเท่ากับ 10 จูล
 e₂ = ความยาวลวดที่ถูกเผาไหม้ (เซนติเมตร) × ค่าความร้อนของลวด (จุลต่อเซนติเมตร)
 e₃ = 25×10³ (จูล) × ร้อยละกำมะถัน × น้ำหนักของแข็งที่ใช้ (กรัม)

3. การวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวม (Standard Test Method for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke : ASTM D3172 Method B : Bomb Washing Method)

หลักการ

กำมะถันจากน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์ จะถูกทำให้อยู่ในรูปตะกอนแบเรียมซัลเฟต ($BaSO_4$)

เครื่องมือ

1. เตาเผา (Muffle Furnace)
2. ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด
3. โถดูดความชื้น

สารเคมี

1. น้ำกลั่น
2. แอมโมเนียไฮดรอกไซด์เข้มข้น (conc. NH_4OH) ความถ่วงจำเพาะ 0.90
3. สารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เจือจาง (1+10) โดยผสมแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 10 ส่วนโดยปริมาตร
4. กรดไฮโดรคลอริก (1+1) โดยผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 1 ส่วนโดยปริมาตร
5. สารละลายแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) ละลายแบเรียมคลอไรด์ 100 กรัมในน้ำกลั่นและเจือจางให้ได้ปริมาตร 1 ลิตร
6. สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ($AgNO_3$) ละลายซิลเวอร์ไนเตรต 0.43 กรัมในน้ำกลั่น และปรับปริมาตรสารละลายให้เป็น 100 มิลลิลิตร
7. กระดาษกรองเบอร์ 1 และเบอร์ 42

วิธีการทดลอง

1. นำน้ำที่ได้จากการล้างบอมบ์และไตเตรตแล้วมาปรับให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เจือจาง (จาก pH = 5.5 เป็น pH = 7.0)
2. นำไปต้มจนเดือดแล้วกรองด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 ล้างกระดาษกรองให้ทั่วด้วยน้ำร้อน 5-6 ครั้ง

3. เติมกรดไฮโดรคลอริกที่เตรียมไว้ 1 มิลลิลิตร นำไปต้มและเติมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตรทีละน้อยด้วยปิเปต คนให้ทั่วตลอดเวลา ต้มต่อให้เดือดอีก 15 นาที ตั้งทิ้งไว้ค้างคืนหรืออย่างน้อย 2 ชั่วโมง
4. กรองตะกอนแบเรียมซัลเฟตด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ล้างด้วยน้ำร้อนจนหมดแบเรียมคลอไรด์ (ทดสอบได้ด้วย การหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงในน้ำล้างตะกอน 8-10 มิลลิลิตรแล้วน้ำไม่ขุ่น)
5. นำกระดาษกรองที่มีตะกอนแบเรียมซัลเฟตใส่ถ้วยกระเบื้องที่ทราบน้ำหนักแน่นอน ห่อกระดาษหุ้ม ๆ เพื่อป้องกันตะกอนกระเด็นออกจากถ้วย
6. เเผาที่อุณหภูมิ 800-850 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่ นำออกจากเตาเผา ปิดฝาและทิ้งให้เย็นในโถดูดความชื้น
7. ชั่งน้ำหนักและบันทึกผล

การคำนวณ

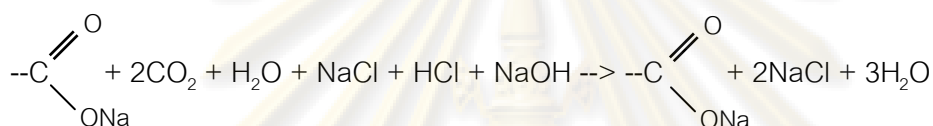
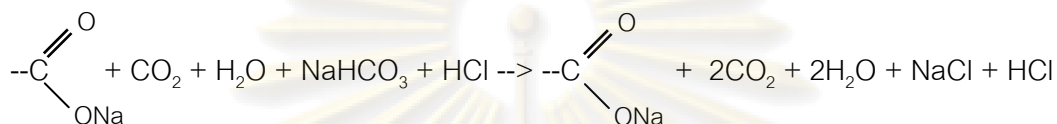
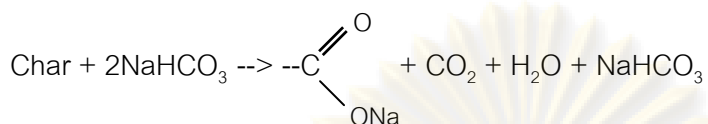
$$\text{ร้อยละกำมะถันรวม} = 13.738 \times (A - B)/C$$

เมื่อ	A	=	น้ำหนักรวมของตะกอนแบเรียมซัลเฟต (BaSO_4) จากตัวอย่างและครุซีเบิล (กรัม)
	B	=	น้ำหนักของครุซีเบิล (กรัม)
	C	=	น้ำหนักของแข็งเริ่มต้น (กรัม)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4. ตัวอย่างการคำนวณด้วยเทคนิค Boehm's titration

4.1 การคำนวณหาหมู่คาร์บอกซิลิกบนพื้นผิวของถ่านชาร์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต



ปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการไตเตรต เท่ากับ 2.90 มิลลิลิตร

$$\begin{aligned} \text{โมลของ HCl ที่เหลือ} &= \text{โมลของ NaOH ที่ใช้ในการไตเตรต} \\ &= \text{ความเข้มข้น} \times \text{ปริมาตร} / 1000 \\ &= (0.01 \times 2.90) / 1000 \\ &= 0.000029 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของ NaHCO}_3 \text{ ที่เหลือ} &= \text{โมลของ HCl เริ่มต้น} - \text{โมลของ HCl ที่เหลือ} \\ &= (0.01 \times 10) / 1000 - 0.000029 \\ &= 0.000071 \text{ โมล} \end{aligned}$$

ถ่านชาร์ 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaHCO₃ 1 โมล

$$\begin{aligned} \text{โมลของ NaHCO}_3 \text{ เริ่มต้น} - \text{โมลของ NaHCO}_3 \text{ ที่เหลือ} &= (0.01 \times 8) / 1000 - 0.000071 \\ &= 0.00009 \text{ โมล} \end{aligned}$$

ถ่านชาร์ 0.2 กรัม มีหมู่คาร์บอกซิลิก 0.00009 โมล

$$\begin{aligned} \text{ถ้าถ่านชาร์ 1 กรัม มีหมู่คาร์บอกซิลิก} &= (0.00009 \times 1) / 0.2 = 0.045 \text{ มิลลิโมล/กรัม} \\ \text{หมู่คาร์บอกซิลิก} &= 0.045 \text{ มิลลิโมล/กรัม} \end{aligned}$$

4.2 การคำนวณหาหมู่คาร์บอกซิลิกและหมู่แอลไทนิคบนพื้นผิวของถ่านชาร์ด้วยสารละลายไฮเดียมคาร์บอเนต

ถ่านชาร์ถูกแทนที่ด้วย 2 หมู่ของ Na_2CO_3 ดังนั้นจะทำปฏิกิริยา 1:3

ปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการไตเตรต เท่ากับ 3.80 มิลลิลิตร

โมลของ HCl ที่เหลือ = โมลของ NaOH ที่ใช้ในการไตเตรต

$$= \text{ความเข้มข้น} \times \text{ปริมาตร} / 1000$$

$$= (0.01 \times 3.80) / 1000$$

$$= 0.000038 \text{ โมล}$$

โมลของ Na_2CO_3 ที่เหลือ = โมลของ HCl เริ่มต้น - โมลของ HCl ที่เหลือ

$$= (0.01 \times 10) / 1000 - 0.000038$$

$$= 0.000062 \text{ โมล}$$

ถ่านชาร์ 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ Na_2CO_3 1 โมล

โมลของ Na_2CO_3 เริ่มต้น - โมลของ Na_2CO_3 ที่เหลือ = $(0.01 \times 8) / 1000 - 0.000062$

$$= 0.000018 \text{ โมล}$$

ถ่านชาร์ 0.2 กรัม มีหมู่คาร์บอกซิลิกและหมู่แอลไทนิค 0.000018 โมล

ถ้าถ่านชาร์ 1 กรัม มีหมู่คาร์บอกซิลิกและหมู่แอลไทนิค $(0.000018 \times 1) / 0.2 = 0.09$

มิลลิโมล/กรัม

$$\text{หมู่แอลไทนิค} = 0.09 - 0.045 = 0.045 \text{ มิลลิโมล/กรัม}$$

4.3 การคำนวณหาหมู่คาร์บอกซิลิก หมู่แอลไทนิคและฟีนอลิกบนพื้นผิวของถ่านชาร์ด้วยสารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์

ถ่านชาร์ถูกแทนที่ด้วย 3 หมู่ของ NaOH ดังนั้นจะทำปฏิกิริยา 1:3

ปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการไตเตรต เท่ากับ 7.70 มิลลิลิตร

โมลของ HCl ที่เหลือ = โมลของ NaOH ที่ใช้ในการไตเตรต

$$= \text{ความเข้มข้น} \times \text{ปริมาตร} / 1000$$

$$= (0.01 \times 7.70) / 1000$$

$$= 0.000077 \text{ โมล}$$

โมลของ NaOH ที่เหลือ = โมลของ HCl เริ่มต้น - โมลของ HCl ที่เหลือ

$$= (0.01 \times 10) / 1000 - 0.000077$$

$$= 0.000023 \text{ โมล}$$

ถ่านซาร์ 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaOH 3 โมล

$$\begin{aligned} \text{โมลของ NaOH เริ่มต้น} - \text{โมลของ NaOH ที่เหลือ} &= (0.01 \cdot 8) / 1000 - 0.000023 \\ &= 0.000057 / 3 = 0.000019 \text{ โมล} \end{aligned}$$

ถ่านซาร์ 0.2 กรัม มีหมู่คาร์บอกซิลิก หมู่แลกโทนิคและฟีนอลิก 0.000019 โมล

$$\begin{aligned} \text{ถ้ำถ่านซาร์ 1 กรัม มีหมู่คาร์บอกซิลิก หมู่แลกโทนิคและฟีนอลิก} & (0.000019 \cdot 1) / 0.2 = \\ & 0.095 \text{ มิลลิโมล/กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{หมู่ฟีนอลิก} = 0.095 - 0.090 = 0.005 \text{ มิลลิโมล/กรัม}$$

4.4 การคำนวณหาหมู่คาร์บอนิลบนพื้นผิวของถ่านซาร์ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต

ถ่านซาร์ถูกแทนที่ด้วย 1 หมู่ของ NaOC_2H_5 ดังนั้นจะทำปฏิกิริยา 1:1

ปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการไตเตรต เท่ากับ 5.52 มิลลิลิตร

$$\begin{aligned} \text{โมลของ HCl ที่เหลือ} &= \text{โมลของ NaOH ที่ใช้ในการไตเตรต} \\ &= \text{ความเข้มข้น} \cdot \text{ปริมาตร} / 1000 \\ &= (0.1 \cdot 5.52) / 1000 \\ &= 0.000552 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{โมลของ NaOC}_2\text{H}_5 \text{ ที่เหลือ} &= \text{โมลของ HCl เริ่มต้น} - \text{โมลของ HCl ที่เหลือ} \\ &= (0.1 \cdot 10) / 1000 - 0.000552 \\ &= 0.000448 \text{ โมล} \end{aligned}$$

ถ่านซาร์ 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ NaOC_2H_5 4 โมล

$$\begin{aligned} \text{โมลของ NaOC}_2\text{H}_5 \text{ เริ่มต้น} - \text{โมลของ NaOC}_2\text{H}_5 \text{ ที่เหลือ} &= (0.1 \cdot 8) / 1000 - 0.000448 \\ &= 0.000352 / 4 = 0.000088 \text{ โมล} \end{aligned}$$

ถ่านซาร์ 0.2 กรัม มีหมู่คาร์บอนิล คาร์บอกซิลิก หมู่แลกโทนิคและฟีนอลิก 0.000088 โมล

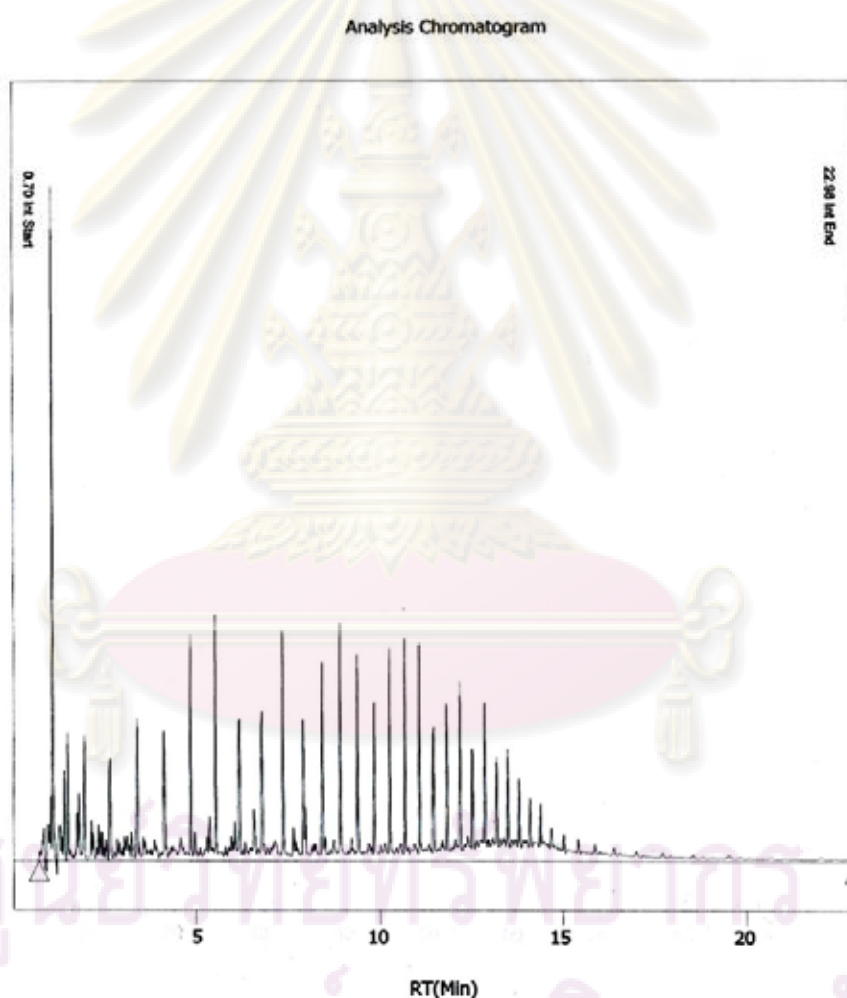
$$\begin{aligned} \text{ถ้ำถ่านซาร์ 1 กรัม มีหมู่คาร์บอนิล คาร์บอกซิลิก หมู่แลกโทนิคและฟีนอลิก} & (0.000088 \cdot 1) / 0.2 = 0.44 \text{ มิลลิโมล/กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{หมู่คาร์บอนิล} = 0.44 - 0.045 - 0.005 - 0.045 = 0.345 \text{ มิลลิโมล/กรัม}$$

ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลว

1. ตัวอย่างโครมาโตแกรมแสดงผลการแยกผลิตภัณฑ์ของเหลว

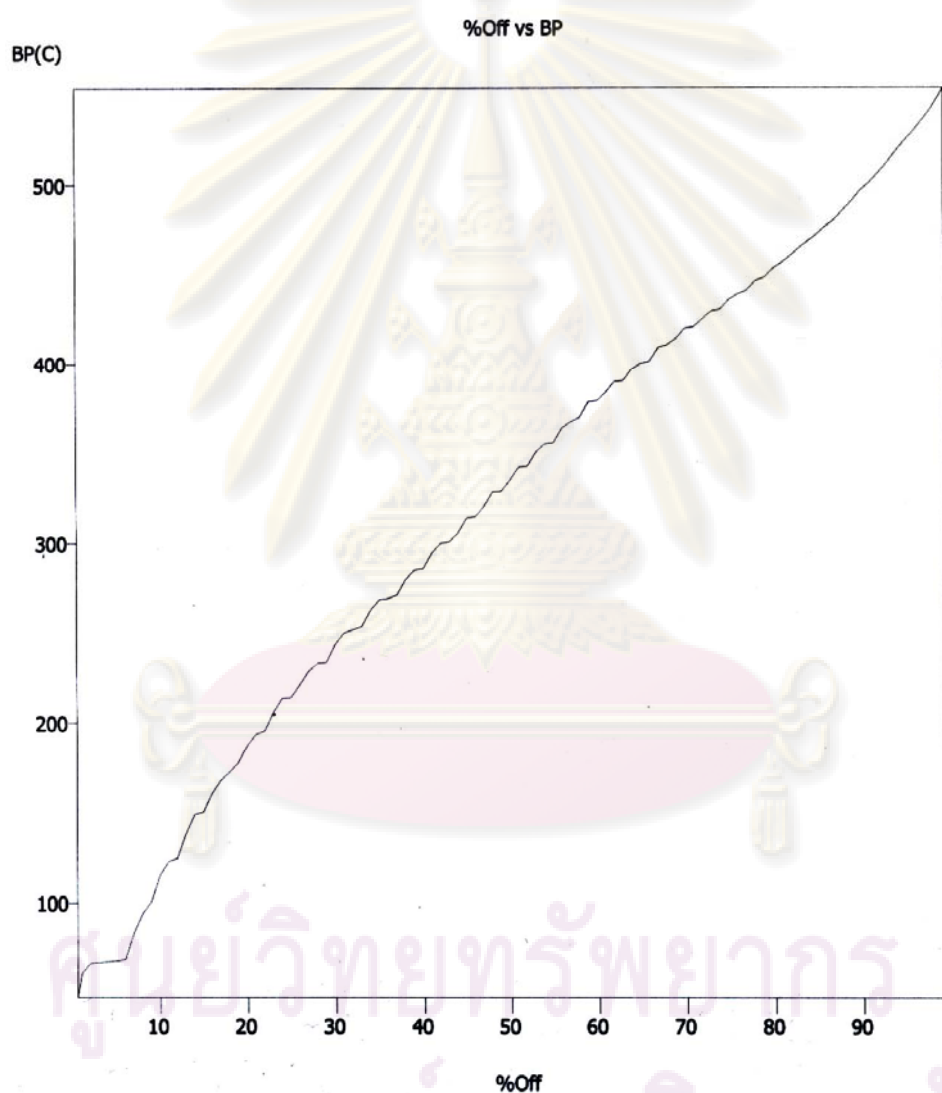
ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะถูกนำมาละลายด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ในอัตราส่วน 1 ต่อ 100 โดยปริมาตร วิเคราะห์ห้องค์ประกอบโดยใช้ Simulated distillation gas chromatograph ตามมาตรฐาน ASTM D 2887 จะได้โครมาโตแกรมดังแสดงในรูปที่ ค1



รูปที่ ค1 ตัวอย่างโครมาโตแกรมการวิเคราะห์น้ำมันดิบจาก Simulated distillation gas chromatograph

2. ตัวอย่างกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือด

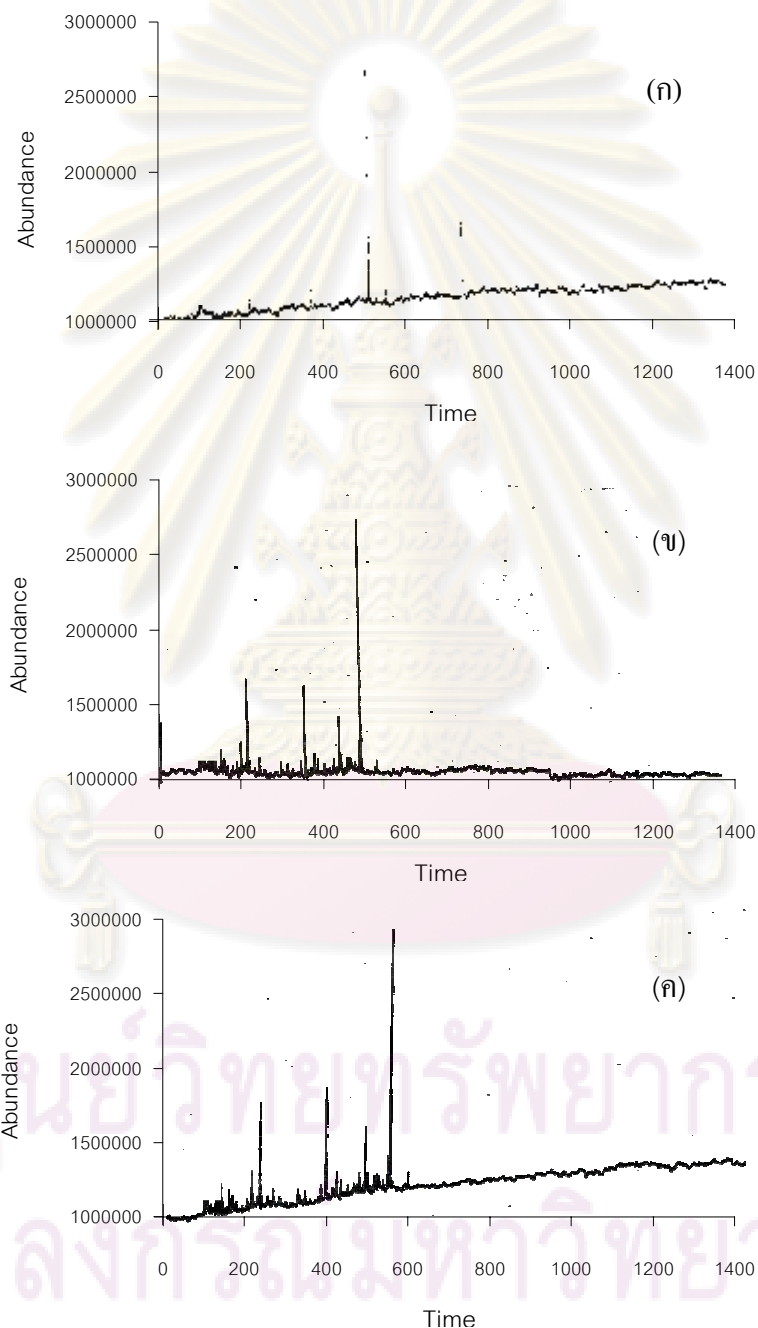
โครมาโทแกรมที่ได้จากการแยกสารด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี จะนำไปเปลี่ยนเป็นกราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดด้วยโปรแกรม Simulated distillation โดยจะทำการเทียบกับกราฟโครมาโทแกรมของสารผสมมาตรฐานตาม ASTM D2887 และโครมาโทแกรมเมื่อไม่มีการฉีดสารใด ๆ (Blank) ดังแสดงในรูปที่ ค2 จากนั้นจึงทำการแบ่งสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวตามช่วงจุดเดือด ตามที่ได้อธิบายในบทที่ 3



รูปที่ ค2 กราฟแสดงการกลั่นตามจุดเดือดของน้ำมันดิบจาก Simulated distillation gas chromatograph

3. ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสเปกโทรสโกปี

โครมาโตแกรมที่ได้จากการแยกสารตามน้ำหนักโมเลกุลด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสเปกโทรสโกปีโดยเปรียบเทียบระหว่างน้ำมันเบาจากไพโรไลซิสยางรถยนต์ แنفทาที่ได้จากการกลั่นน้ำมันเบาและแนฟทาที่ผ่านกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไฮโดรเจน ดังแสดงในรูปที่ ค3



รูปที่ ค3 โครมาโตแกรมขององค์ประกอบต่าง ๆ ของ (ก) น้ำมันเบาจากไพโรไลซิสยางรถยนต์ (ข) แنفทาที่ได้จากการกลั่นน้ำมันเบา และ (ค) แنفทาที่ผ่านกระบวนการออกซิเดทีฟดีซัลเฟอร์ไฮโดรเจน

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวดุษฎี บัณชิตย์ เกิดวันที่ 22 พฤษภาคม 2527 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี
วิทยาศาสตรบัณฑิต เกียรตินิยมอันดับ 2 สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะ
วิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีการศึกษา 2548 และเข้า
ศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2549



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย