

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนรวมและร้อยละผลได้ของเหลว ในกระบวนการสลายตัวของพลาสติกผสมและการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล 2 ระดับ โดยปัจจัยที่นำมาศึกษาสำหรับการสลายตัวของพลาสติกผสมคือ อุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสม และปัจจัยที่นำมาศึกษาสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินลิกไนต์และพลาสติกผสมให้เป็นของเหลวคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม และร้อยละโดยน้ำหนักของพลาสติกผสม ตัวแปรที่ทำการศึกษามี 3 ตัวแปร คือ อุณหภูมิ อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม (HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13) และร้อยละพลาสติกผสมในสารตั้งต้น

ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์สัดส่วนของผลิตภัณฑ์ของเหลวโดยแบ่งตามจุดเดือดและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น ผลการทดลองที่ได้สามารถแสดงผลกระทบของตัวแปรแต่ละตัวแปรต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้ของเหลว สัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส จากนั้นศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของเหลว

4.1 การวิเคราะห์สมบัติของสารตั้งต้น

สมบัติเบื้องต้นของถ่านหินและพลาสติกผสม

ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) ตามมาตรฐาน ASTM ดังแสดงในภาคผนวก ข และผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) ตามมาตรฐาน ASTM D5291-96 ด้วยเครื่อง CHN Analyzer (Leco CHN-2000) ซึ่งวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน แสดงในตารางที่ 4.1 โดยถ่านหินและพลาสติกผสมมีความชื้นเริ่มต้น 18.69% และ 0.15% ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติแบบประมาณและแบบแยกธาตุของถ่านหินและพลาสติกผสม* เริ่มต้น

การวิเคราะห์แบบประมาณ (% dry basis)	ถ่านหิน	พลาสติกผสม*
สารระเหย (Volatile Matter)	59.48	99.50
คาร์บอนคงตัว (Fixed Carbon)	21.33	0.00
เถ้า (Ash)	19.19	0.50
การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (% daf basis)		
คาร์บอน	78.23	88.66
ไฮโดรเจน	4.72	11.34
ไนโตรเจน	3.66	0.00
ซัลเฟอร์ (ASTM D2015-92)	4.72	0.00
ออกซิเจน (ผลต่าง)	8.67	0.00
ค่าความร้อน (MJ/kg)	21.00	ไม่ระบุ

* HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13

จากตารางที่ 4.1 แสดงสมบัติการวิเคราะห์เบื้องต้นของถ่านหินและพลาสติกผสม เมื่อคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนพบว่าอัตราส่วนโดยอะตอมของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนในถ่านหินเป็น 0.72 ในขณะที่อัตราส่วนโดยอะตอมของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนของพลาสติกผสมเป็น 1.53 จะเห็นว่าพลาสติกผสมมีปริมาณไฮโดรเจนมากกว่าถ่านหิน ซึ่งส่งผลดีต่อการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมให้เป็นของเหลว

4.2 การสกัดถ่านหินด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤต

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการศึกษาการสกัดถ่านหินด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤตเบื้องต้น ที่อุณหภูมิ 450 และ 480 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหิน 2:1 และ 10:1 และผลการทดลองที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหิน 6:1

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแทบไม่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยน แต่การเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินทำให้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด จากตารางพบว่าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินเป็น 2:1, 6:1 และ 10:1 ร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นเป็น 22.9 27.8 และ 34.5 ตามลำดับ และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็น 8.5, 11.8 และ 16.3 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากปฏิกิริยาของถ่านหินในน้ำภาวะเหนือวิกฤตคือ น้ำแพร่เข้าไปในเมทริกซ์ (metrix) ของถ่านหินสกัด

ส่วนที่เป็นน้ำมัน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะแพร่สวนทางกับน้ำออกมาและแพร่กระจายในน้ำภาวะเหนือวิกฤต (Cheng et al., 2004) ดังนั้นเมื่อน้ำในระบบเพิ่มมากขึ้นจึงสามารถสกัดส่วนที่เป็นน้ำมันออกมาได้มาก

จากงานวิจัยของ Watanabe และคณะ (Watanabe et al., 1998; Watanabe et al., 2001) พบว่าในการทดลองเกิดปฏิกิริยา water gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ควบคุมไปด้วยเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อพอลิเอทิลีนในการสลายตัวของพอลิเอทิลีนในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ส่งผลให้สมดุลของปฏิกิริยา water gas shift เลื่อนไปทางด้านขวามือ ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนในระบบมากขึ้น โดยที่ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของถ่านหิน ทำให้ถ่านหินสามารถสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ น้ำภาวะเหนือวิกฤตทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยตรงกับพันธะที่อ่อนแอในโครงสร้างของถ่านหินเช่น $-\text{O}-\text{CH}_3$ และ $-\text{O}-\text{R}$ ซึ่งพันธะคาร์บอน-ออกซิเจนเป็นโครงสร้างที่มีมากในโครงสร้างของถ่านหินและค่าการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับความสามารถของน้ำในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Cheng et al., 2004) โดยที่อัตราการไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นหรืออัตราส่วนของน้ำต่อสารตั้งต้น ดังนั้นเมื่อเพิ่มน้ำในการทดลองการสกัดถ่านหินด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤต ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวและค่าการเปลี่ยนรวมเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับผลที่ได้จากงานวิจัยของ Deshpande (Deshpande et al., 1984)

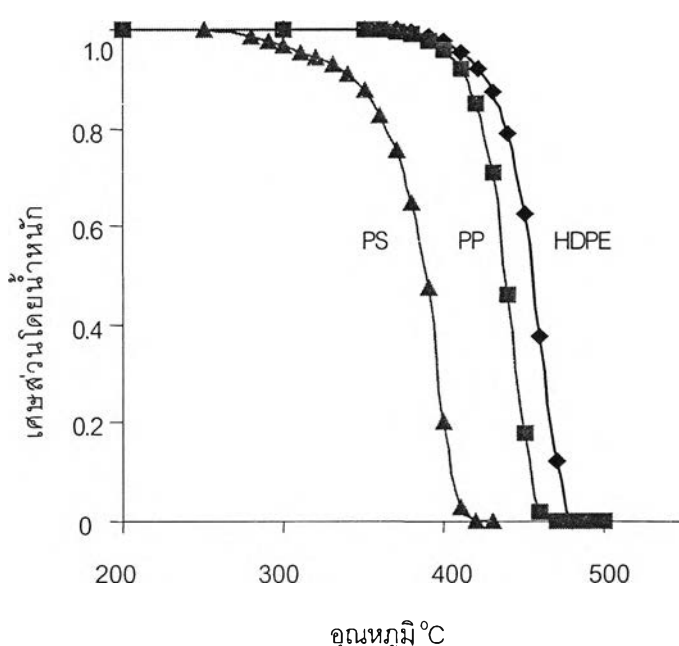
ตารางที่ 4.2 ผลการทดลองเบื้องต้นของการสกัดถ่านหิน

ปัจจัย		ร้อยละ	ร้อยละผลได้
อุณหภูมิ($^{\circ}\text{C}$), A	อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหิน, B	การเปลี่ยน	ของเหลว
450	2:1	22.9	8.5
480	2:1	21.4	6.6
450	10:1	34.5	16.3
480	10:1	31.8	14.7
450	6:1	27.8	11.8

4.3 ผลของชนิดของพลาสติกในการศึกษาการสลายตัวของพลาสติกและการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกให้เป็นของเหลว

4.3.1 ผลการสลายตัวของพลาสติกแต่ละชนิดในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

จากการศึกษาการสลายตัวของพลาสติกทั้ง 3 ชนิด คือ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) พอลิพรอพิลีน (PP) และพอลิสไตรีน (PS) ด้วยการวิเคราะห์ thermal gravimetric เมื่อไพโรไลส์ขณะเพิ่มอุณหภูมิจาก 25–550 องศาเซลเซียส ในอัตราการให้ความร้อนคงที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ในบรรยากาศไนโตรเจน พบว่าพอลิสไตรีนสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าพอลิพรอพิลีนและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 Thermo gravimetric analysis สำหรับพลาสติกแต่ละชนิด

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาการสลายตัวของพลาสติกแต่ละชนิดในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ภาวะเดียวกับภาวะที่ให้ร้อยละผลได้ของเหลวสำหรับการสลายตัวของพลาสติกผสมสูงสุด ดังแสดงในหัวข้อที่ 4.4 คือ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติก 2: 1 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

จากผลการทดลองการสลายตัวของพลาสติกแต่ละชนิด พบว่าพลาสติกพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำให้ผลได้ของเหลวสูงสุดคือร้อยละ 78.3 ในขณะที่พลาสติกพอลิพรอพิลีนให้ผลได้ของเหลวต่ำสุดคือร้อยละ 59.9 ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ก)

เมื่อพิจารณาผลการทดลองควบคู่ไปกับผลจากกราฟ thermal gravimetric ที่แสดงในรูปที่ 4.1 จะได้ว่าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงไม่สามารถสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ บางส่วนยังคงมีลักษณะเหนียวข้นคล้าย wax ทำให้ค่าการเปลี่ยนและผลได้ของ

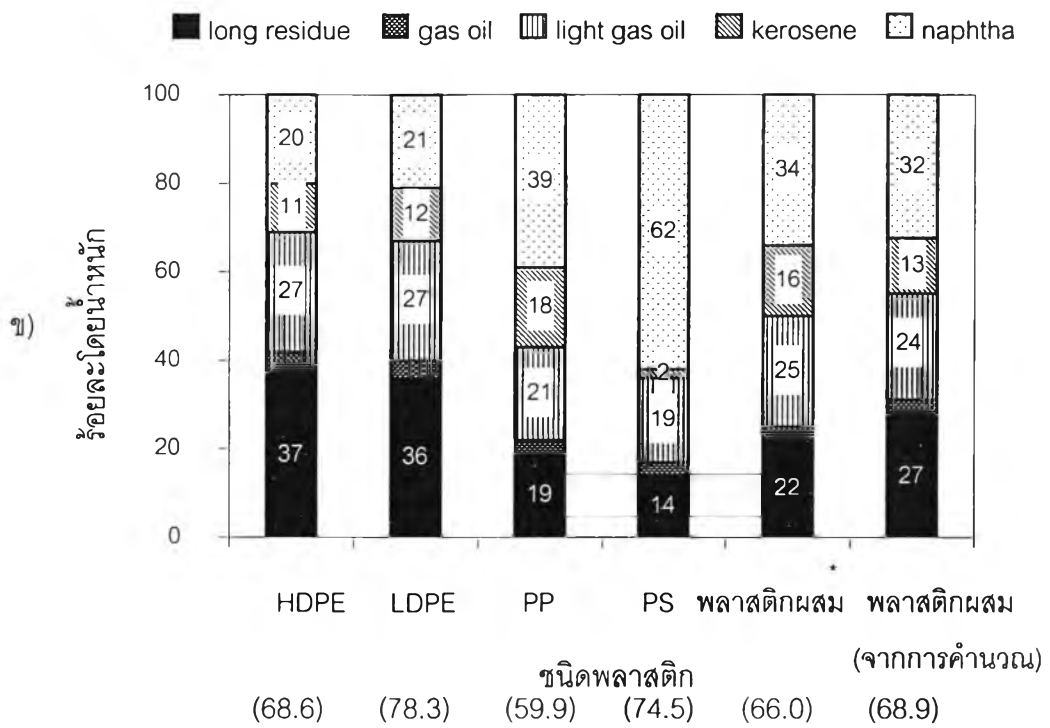
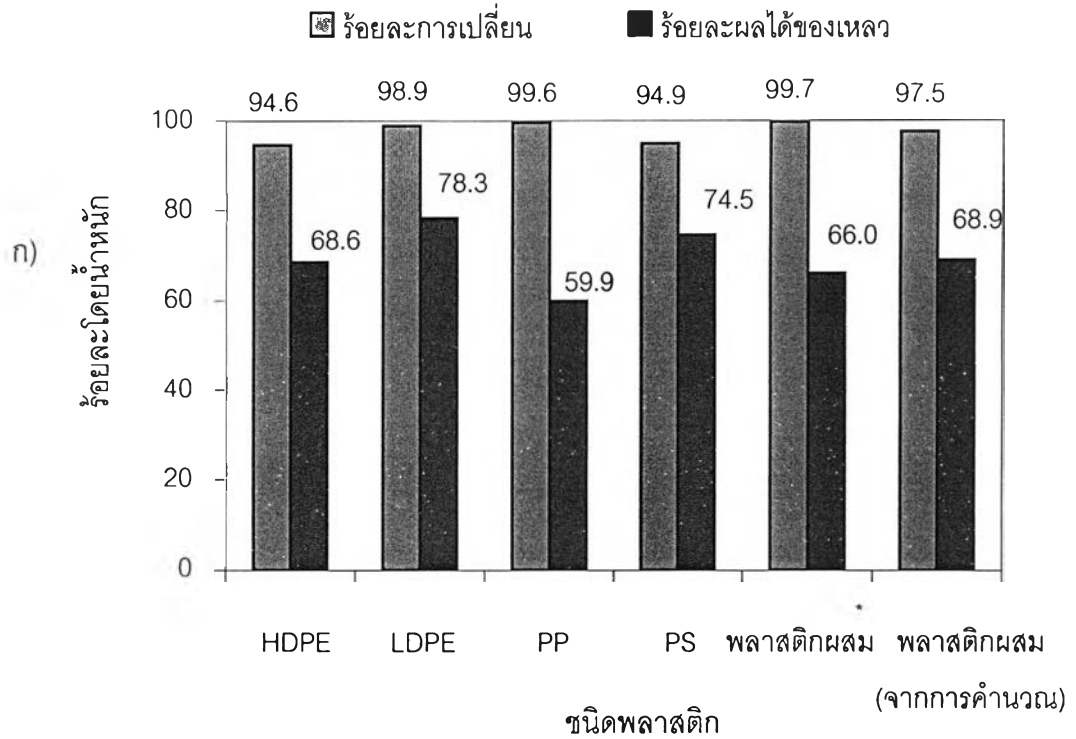
เหลวไม่สูงเท่าที่ควร สอดคล้องกับผลจากการทดลองของ Hwang และคณะ (Hwang et al., 2001) ซึ่งศึกษาการสลายตัวของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิพรอพิลีนในอะซิโตนภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที พบว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงยังคงให้ wax ประมาณ 4% แต่พอลิพรอพิลีนสามารถสลายตัวได้สมบูรณ์

นอกจากนั้นโครงสร้างของคาร์บอนอะตอมในพอลิพรอพิลีนต่อกันเป็นลักษณะตติยภูมิ (tertiary) ในขณะที่พอลิเอทิลีนมีคาร์บอนอะตอมต่อกันแบบทุติยภูมิ (secondary) ด้วยเหตุผลนี้ พันธะคาร์บอน-คาร์บอนในพอลิพรอพิลีนจึงอ่อนแอกว่าในพอลิเอทิลีน จากผลการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของการแตกตัวด้วยความร้อนของพอลิโอฟีน พบว่าพลังงานกระตุ้นของพอลิพรอพิลีนและพอลิเอทิลีนเป็น 58 และ 72 kcal/mol ตามลำดับ (นิรมล, 2547) ดังนั้นที่อุณหภูมิสูงพอลิพรอพิลีนจึงให้ร้อยละผลได้ของเหลวสูงกว่าในขณะที่ย่อยละการเปลี่ยนต่ำกว่าพอลิเอทิลีน เนื่องจากผลิตภัณฑ์ของเหลวบางส่วนเกิดการสลายตัวทางความร้อนต่อไปได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส

สำหรับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำสามารถสลายให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวได้เกือบทั้งหมด และให้ผลได้ของเหลวมากกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ในกรณีของพอลิสไตรีนซึ่งมีหมู่เบนซีนที่เสถียรเกาะอยู่ในโครงสร้างทำให้มีกากของแข็งมาก เมื่อแตกตัวจะเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สน้อย เป็นผลให้การเปลี่ยนไม่สูงมากแต่ผลได้ของเหลวค่อนข้างสูง

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวในรูปที่ 4.2 ข) พบว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำให้ผลใกล้เคียงกัน โดยเป็น long residue เกือบ 40% ไม่รวมส่วนที่เป็น wax ผลของพอลิพรอพิลีนให้น้ำมันที่มีองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันเบา มากกว่าเนื่องจากโครงสร้างของพอลิพรอพิลีนเกาะกันอย่างหลวมๆ ทำให้สามารถสลายตัวง่ายกว่า ในขณะที่พอลิสไตรีนให้องค์ประกอบที่เป็นน้ำมันเบามากที่สุด เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.1 พบว่าพอลิสไตรีนเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำที่สุด คือ 390 องศาเซลเซียส ดังนั้นการทดลองที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อนไปมาก แต่ไม่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส เป็นเพราะโครงสร้างที่เสถียรของหมู่เบนซีนภายในโมเลกุลของพอลิสไตรีน

เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับผลจากการคำนวณ ซึ่งผลจากการคำนวณทั้งร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้ของเหลวและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวแสดงตัวอย่างการคำนวณที่ภาคผนวก ก พบว่าผลได้ของเหลวที่ได้จากการทดลองจริงลดลงจากผลการคำนวณเล็กน้อย ในขณะที่องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มี long residue ลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความคลาดเคลื่อนในการทดลอง เนื่องจากเป็นการทดลองขนาดเล็ก จากผลการคำนวณปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการทดลองคิดเป็นกรัมที่แสดงในภาคผนวก ก นั้น พบว่าผลต่างของ long residue ของผลการทดลองและผลที่ได้จากการคำนวณต่างกันเพียง 0.6 กรัม ทั้งนี้เชื่อว่าเมื่อทำการทดลองขยายขนาดอาจเห็นผลที่เกิดขึ้นชัดเจนกว่านี้



รูปที่ 4.2 ผลของชนิดของพลาสติกต่อกระบวนการสลายตัวของพลาสติก: ก) ร้อยละค่าการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว ข) องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว: อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติก = 2:1 (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)

* HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13

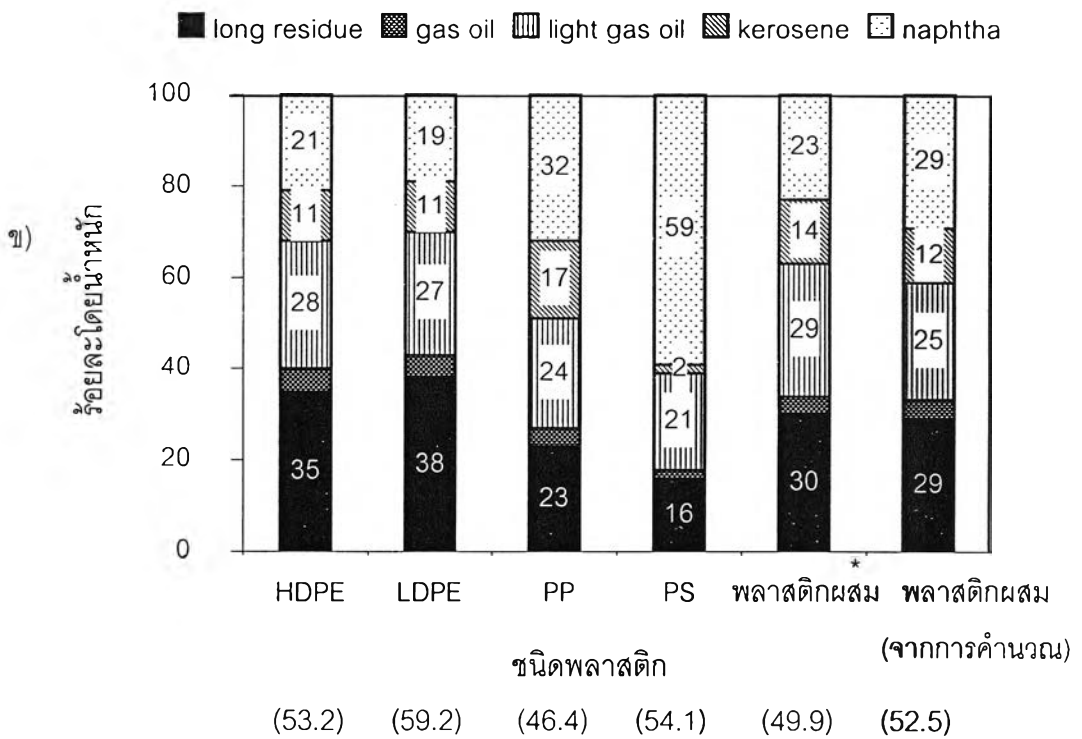
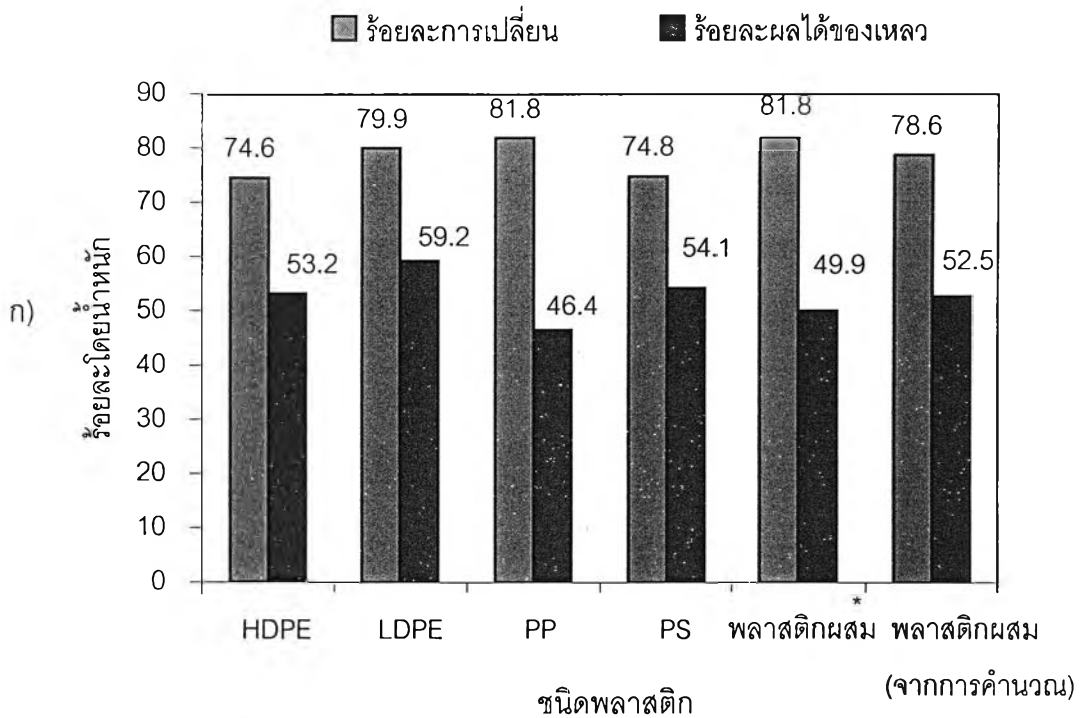
4.3.2 ผลการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกแต่ละชนิดให้เป็นของเหลว

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกแต่ละชนิดในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ภาวะเดียวกับภาวะที่ให้ร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุดสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสม ดังแสดงในหัวข้อ 4.5 คือ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติก 6:1 และร้อยละโดยน้ำหนักของพลาสติก 70 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.3 ก) และผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวแสดงในรูปที่ 4.3 ข) พบว่าร้อยละการเปลี่ยนสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ พอลิพรอพิลีนและพอลิสไตรีน เป็น 74.6, 79.9, 81.8 และ 74.8 ตามลำดับ และร้อยละผลได้ของเหลวคือ 53.2, 59.2, 46.4 และ 54.1 ตามลำดับ ซึ่งแนวโน้มของผลที่ได้เหมือนกับการศึกษาการสลายตัวของพลาสติกแต่ละชนิด นั่นคือพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงให้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวน้อยกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเล็กน้อย

สำหรับองค์ประกอบน้ำมันที่ได้ใกล้เคียงกันโดยมีองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันหนักมากกว่าการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกชนิดอื่น สำหรับพอลิพรอพิลีนซึ่งสามารถสลายตัวได้ง่ายทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนสูงแต่ได้ร้อยละผลได้ของเหลวต่ำ ในขณะที่พอลิสไตรีนซึ่งมีหมู่เบนซีนที่เสถียรเกาะอยู่ในโครงสร้างทำให้มีกากของแข็งมาก ร้อยละการเปลี่ยนต่ำแต่ได้ร้อยละผลได้ของเหลวค่อนข้างมาก และองค์ประกอบของน้ำมันที่ได้มีน้ำมันที่มีโมเลกุลเล็กเป็นองค์ประกอบมาก

สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสม (HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13) ที่ภาวะเดียวกันคือ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6:1 และร้อยละพลาสติกผสม 70 ให้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวคือ 81.8 และ 49.9 ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าเฉลี่ยที่คิดจากผลของพลาสติกแต่ละชนิด นั่นคือ ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวเป็น 78.5 และ 52.4 ตามลำดับ นั่นแสดงว่าการใช้พลาสติกผสมไม่มีการส่งเสริมกันหรือผลลดเมื่อเปรียบเทียบกับแยกพลาสติกเป็นแต่ละชนิด จึงไม่มีความจำเป็นที่จะแยกพลาสติกออกเป็นแต่ละชนิดก่อนที่จะทำการแปรรูปร่วมกับถ่านหิน

เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับผลจากการคำนวณ ซึ่งผลจากการคำนวณทั้งร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้ของเหลวและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวแสดงตัวอย่างการคำนวณที่ภาคผนวก ก พบว่าผลได้ของเหลวและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการทดลองจริงต่างจากผลการคำนวณเล็กน้อย จากการคำนวณปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการทดลองคิดเป็นกรัมที่แสดงในภาคผนวก ก นั้น พบว่าผลต่างของ light gas oil ของผลการทดลองและผลที่ได้จากการคำนวณต่างกันเพียง 0.1 กรัม ทั้งนี้อาจเกิดจากความคลาดเคลื่อนในการทดลอง ซึ่งเชื่อว่าเมื่อทำการทดลองขยายขนาดอาจเห็นผลที่เกิดขึ้นชัดเจนกว่านี้



รูปที่ 4.3 ผลของชนิดของพลาสติกต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติก:

ก) ร้อยละค่าการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว ข) ร้อยละโดยน้ำหนักขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว: อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติก = 6:1 ร้อยละพลาสติก = 70 (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)

* HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13

4.4 การสลายตัวของพลาสติกผสมให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

4.4.1 การทดลองเบื้องต้นของการสลายตัวของพลาสติกผสม

การสลายตัวของพลาสติกผสม (HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13) ในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ได้ทำการทดลองเบื้องต้นเพื่อใช้ในการพิจารณาหาภาวะที่เหมาะสมในการทำการทดลองต่อไป โดยการทดลองเบื้องต้นทำภายใต้สมมติฐานว่าการเปลี่ยนแปลงของผลการทดลองระหว่างช่วงของปัจจัยเป็นเส้นตรง ผลการทดลองที่ได้จากการทดลองเบื้องต้นที่อุณหภูมิ 450 และ 480 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติกผสมที่ 2:1 และ 10:1 แสดงในตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าค่าผลได้ของเหลวอยู่ในช่วงประมาณร้อยละ 40-66 ในขณะที่ค่าการเปลี่ยนแปลงเกินร้อยละ 95 จากการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลองเบื้องต้นพบว่าทั้งอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติกผสมไม่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลง แต่อุณหภูมิมีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติกผสมไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวมากนัก

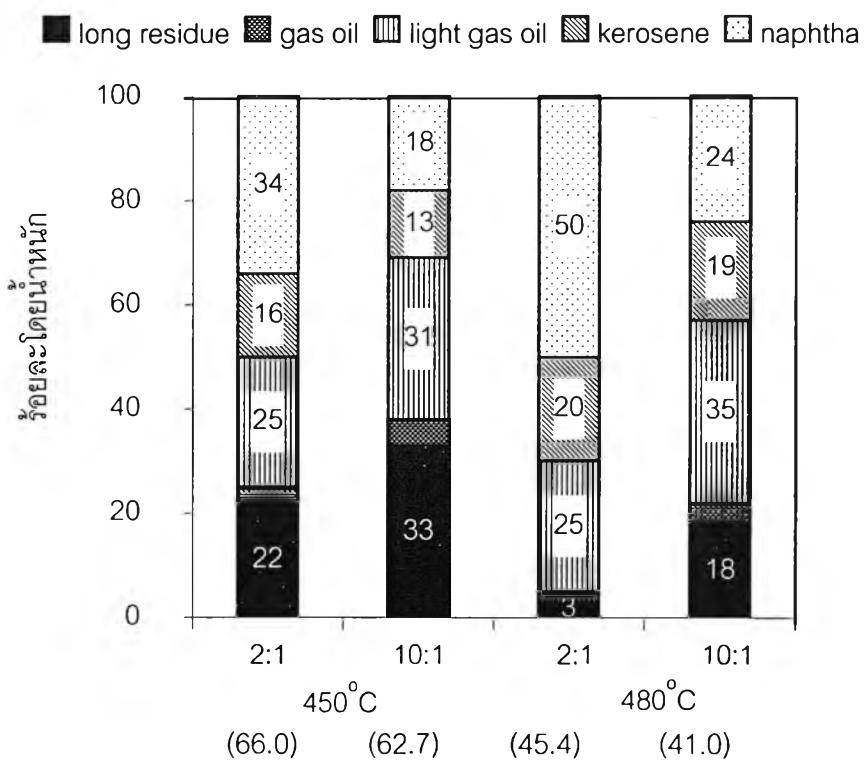
ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการแปรรูปของพลาสติกผสมคือ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสม 2:1 ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงรวมสูงสุดคือ 99 และร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุดคือ 66

เมื่อนำผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ไปวิเคราะห์ การแจกแจงของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวตามจุดเดือด ซึ่งแบ่งเป็น แนฟทา (naphtha) เคโรซีน (kerosene) แก๊สออยล์เบา (light gas oil) แก๊สออยล์ (gas oil) และกากน้ำมัน (long residue) แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าที่อัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสมต่ำให้น้ำมันที่มีองค์ประกอบของน้ำมันเบาสูงกว่าที่อัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสมสูง ในขณะที่อุณหภูมิสูงให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้เป็นน้ำมันเบามากขึ้น ดังจะได้อธิบายในส่วนต่อไป

ตารางที่ 4.3 ร้อยละการเปลี่ยนรวมและร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวแบบไม่รวมความชื้นและเถ้า (daf) สำหรับการทดลองเบื้องต้น ของการสลายตัวของพลาสติกผสม*

อุณหภูมิ (°C), A	ปัจจัย อัตราส่วนของน้ำ ต่อพลาสติกผสม* , B	ร้อยละ การเปลี่ยน	ร้อยละ ผลได้ของเหลว
450	2:1	99.7	66.0
480	2:1	99.7	45.4
450	10:1	96.2	62.7
480	10:1	99.5	41.0

* HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13



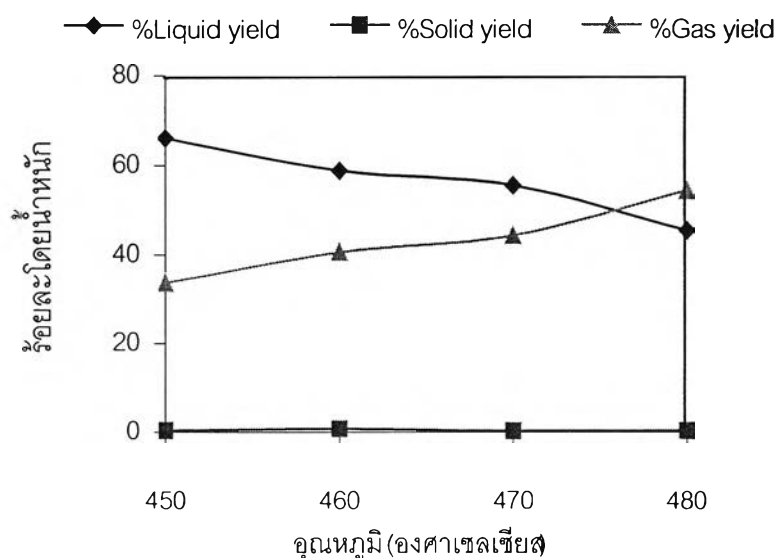
รูปที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสมและอุณหภูมิต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)

4.4.2 ผลของอุณหภูมิต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของพลาสติกผสม

สำหรับการแปรปรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมศึกษาที่อัตราส่วนน้ำต่อพลาสติกผสม (HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13) 2:1 รูปที่ 4.5 เป็นผลของอุณหภูมิต่อการแจกแจงตัวผลิตภัณฑ์พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 450 องศาเซลเซียส ไปเป็น 480 องศาเซลเซียส ร้อยละของเหลวลดลงจากร้อยละ 66.0 เป็นร้อยละ 45.4 โดยที่กากของแข็งมีปริมาณน้อยมากจนไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งที่อุณหภูมิสูงทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดการสลายตัวทางความร้อน (thermal cracking) ของไฮโดรคาร์บอนสายยาวแตกตัวไปเป็นอนุภาคมูลอิสระ ซึ่งอนุภาคมูลอิสระเหล่านี้ถูกทำให้เสถียรด้วยไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในระบบและกลายเป็นไฮโดรคาร์บอนสายสั้นลงและแก๊ส ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Su (Su et al., 2004) ที่ศึกษาการสลายตัวของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงในน้ำภาวะเหนือวิกฤต พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ทำให้อัตราผลได้ของเหลวลดลง

ผลที่น่าสังเกตคือ การสลายตัวของพลาสติกทำได้ใกล้เคียง 100% ในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง เนื่องจากตั้งแต่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส พลาสติกสามารถสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ โดยสามารถดูได้จากกราฟ Thermo gravimetric analysis ดังแสดงในรูปที่ 4.1 หัวข้อ 4.3.1 ดังนั้นการเปลี่ยนอุณหภูมิหรืออัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติกผสมจึงไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน แต่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลว

จากรูปที่ 4.4 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 450 องศาเซลเซียส ไปเป็น 480 องศาเซลเซียส ทำให้มีการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเพิ่มขึ้น สังเกตได้จาก long residue ที่ลดลงจากร้อยละ 22 ไปเป็นร้อยละ 3 และผลรวมของ kerosene และ naphtha เพิ่มขึ้น

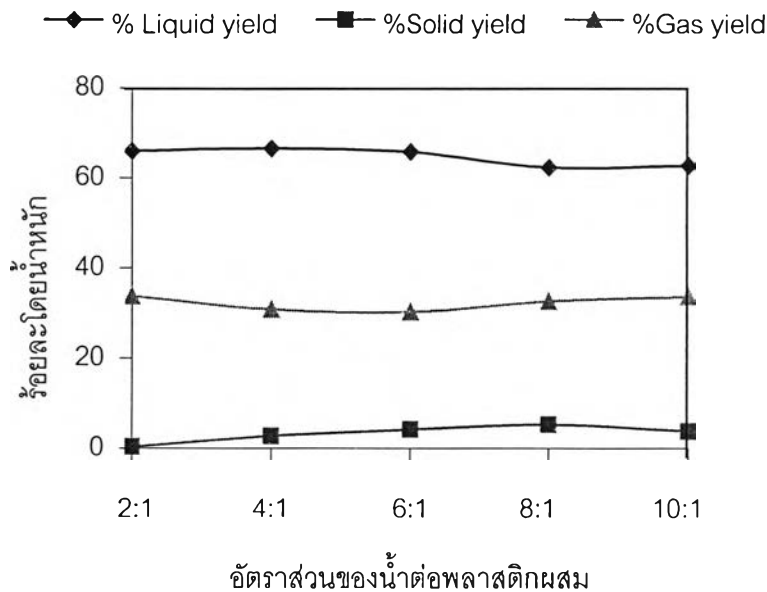


รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิต่อกระบวนการสลายตัวของพลาสติกผสม: อัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสม = 2:1

4.4.3 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติกผสม

สำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสม(HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13) ศึกษาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส รูปที่ 4.6 แสดงผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำและพลาสติกผสมที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส พบว่าที่อัตราส่วนน้ำต่อพลาสติกผสมสูงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงจากร้อยละ 66 เป็นร้อยละ 62 ที่อัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสม 2:1 และ 10:1 ตามลำดับ ซึ่งถือว่าเล็กน้อยในเชิงปริมาณ

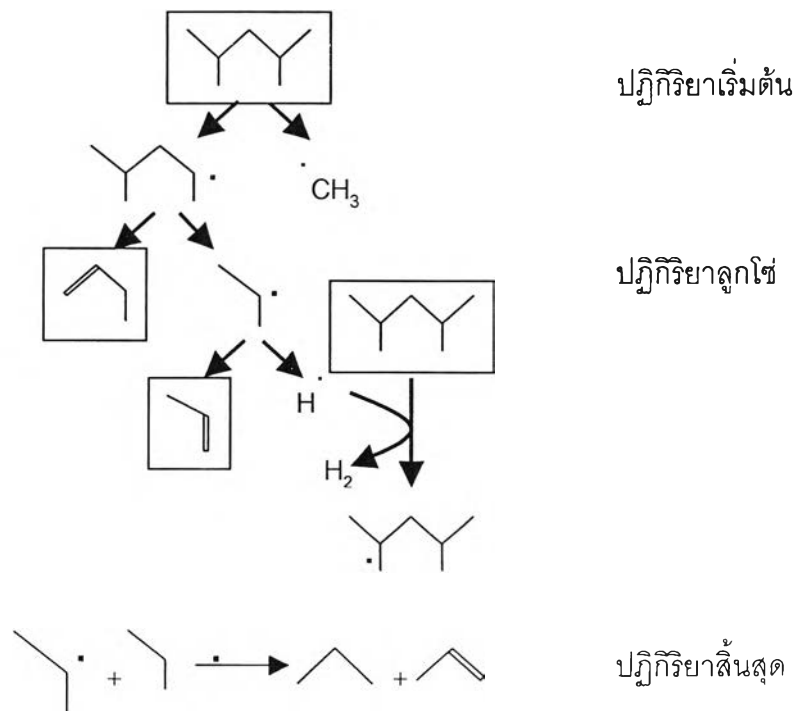
แต่เมื่อมองในแง่ของการเปลี่ยนแปลงของกากของแข็ง พบว่ากากของแข็งเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.3 ไปเป็นร้อยละ 4 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสมจาก 2:1 เป็น 10:1 ตามลำดับ และผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากรูปที่ 4.4 ที่แสดงในหัวข้อ 4.4.1 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสม ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันหนักเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ลดลงนั้นอยู่ในรูปของกากของแข็ง หมายความว่า การเพิ่มอัตราส่วนน้ำต่อพลาสติกผสมทำให้กากของแข็งเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.6 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสมต่อกระบวนการสลายตัวของพลาสติกผสม: อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

ผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นเกิดจากผลของ cage effect (Akiya et al., 2002; Ederer et al., 1999; Moriya et al., 1999) คือโมเลกุลของน้ำที่ภาวะเหนือวิกฤตซึ่งพันธะไฮโดรเจนอ่อนแอและสูญเสียพันธะไฮโดรเจนบางส่วน จะอยู่ล้อมรอบโมเลกุลของสารเชิงซ้อนที่ถูกกระตุ้น (activated complex) ซึ่งเกิดระหว่างขั้นตอนแรกของการเกิดปฏิกิริยาและชนกัน ทำให้พลังงานของสารเชิงซ้อนที่ถูกกระตุ้นลดลงและแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระยากขึ้น

รูปที่ 4.7 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฟโรไลซิสของแบบจำลองของพอลิพروفิลีน ตามขั้นตอนปกติที่ไม่มีน้ำในระบบ แต่เมื่อใช้น้ำภาวะเหนียววิกฤต cage effect จะเกิดขึ้นตามมา โดยเกิดในขั้นตอนปฏิกิริยาเริ่มต้น ซึ่งทำให้พอลิพروفิลีนแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระที่จะเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาลูกโซ่ต่อไปยากขึ้น ดังนั้นเมื่ออนุมูลอิสระเกิดน้อยลง ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอนสายสั้นจึงเกิดยากขึ้น ทำให้ผลิตภัณฑ์โมเลกุลเบาและแก๊สเกิดน้อยลง เมื่อน้ำที่อยู่ล้อมรอบเพิ่มขึ้น ความถี่ในการชนของน้ำและสารตั้งต้นจะเพิ่มขึ้น ทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นถูกลดความว่องไวลง (deactivate) เพราะพลังงานภายในถูกถ่ายโอนให้น้ำ นั่นหมายความว่าเมื่อเพิ่มความหนาแน่นของน้ำ (หรืออัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสม) อัตราการสลายพันธะหรืออัตราการไฟโรไลซิสลดลง ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากและส่วนที่เป็น wax จึงเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Moriya และคณะ (Moriya et al., 1999) แต่ข้อดีของ cage effect คือ การรวมตัวกันของอนุมูลอิสระ (radical recombination) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาขั้นตอนแรกนั้นถูกควบคุมโดยการแพร่ (diffusion-controlled reaction) ผ่านโมเลกุลของน้ำที่อยู่ล้อมรอบ ทำให้อัตราการเกิดซาร์และ polycondensate น้อย ในขณะที่เดียวกันอนุมูลอิสระขนาดเล็กที่แตกตัวออกมาแล้วซึ่งเปรียบเทียบกับอนุมูลอิสระในรูปที่ 4.7 ไม่กลับมาทำปฏิกิริยากัน และถูกทำให้เสถียรด้วยโมเลกุลแก๊สที่มีอยู่ในระบบเช่น ไฮโดรเจน หรือทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) กับโมเลกุลของน้ำที่อยู่ล้อมรอบต่อไป



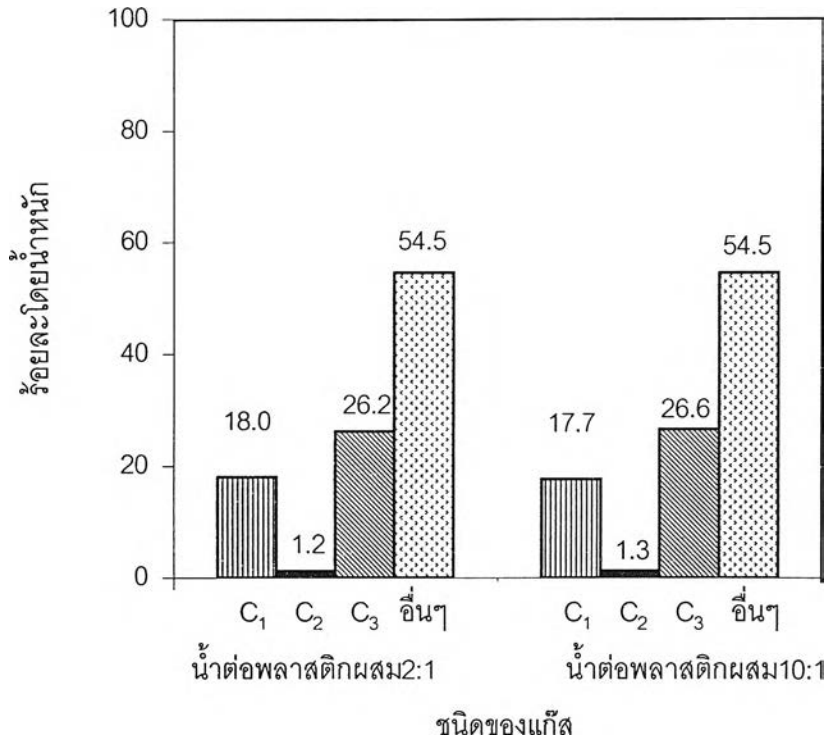
รูปที่ 4.7 กลไกการเกิดไฟโรไลซิสของแบบจำลองของพอลิพروفิลีน (Schobert, 1991)

เมื่อกลับมาพิจารณาที่ตาราง 4.3 พบว่าที่อุณหภูมิ 480 องศาเซลเซียส การเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติกผสมจาก 2:1 เป็น 10:1 ทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวลดลงจาก 45.4 ไปเป็น 41.0 ตามลำดับ ในขณะที่ร้อยละการเปลี่ยนใกล้เคียงกันซึ่งต่างจากที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส คาดว่าเนื่องจากอุณหภูมิที่สูงจนทำให้พลาสติกสามารถสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ จึงทำให้ cage effect ไม่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแต่ยังคงมีผลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมัน ดังแสดงในรูปที่ 4.4 สำหรับร้อยละผลได้ของเหลวที่ลดลงนั้นพิจารณาจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาของการสลายตัวของพลาสติกในน้ำภาวะเหนือวิกฤต เมื่อพลาสติกได้รับความร้อนจะละลายอยู่ในรูปของเฟสหลอมเหลว (molten phase) (Watanabe et al., 1998) จนถึงภาวะเหนือวิกฤตส่วนที่หลอมเหลวของพลาสติกสามารถแพร่กระจายเข้าสู่เฟสของน้ำภาวะเหนือวิกฤตได้และเกิดปฏิกิริยาลำดับที่ 2 ต่อไปได้แก๊สที่เป็นไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้น

จากผลของทั้งสองปฏิกิริยาคือ การสลายตัวทางความร้อนและ cage effect ที่เกิดควบคู่กันนั้น ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีส่วนที่ถูกสลายกลายเป็นแก๊สเพิ่มขึ้นแต่ยังคงมีส่วนที่สลายตัวไปไม่มากและอยู่ในรูปของน้ำมันหนักเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสม

4.4.4 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส

ส่วนนี้เป็นการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้การจากทดลองที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติกผสม 2:1 และ 10:1 รูปที่ 4.8 เป็นผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่อง GC/TCD พบว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่ของผลิตภัณฑ์แก๊สคือ แก๊สไฮโดรคาร์บอนเช่น โพรเพนและมีเทน ซึ่งมาจากการสลายตัวของพลาสติกผสม โดยที่แก๊สที่รวมอยู่ในแก๊สอื่นๆ ได้แก่ ไนโตรเจน ไฮโดรเจน แก๊สไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ C_{4-6} เป็นต้น เมื่อเปรียบเทียบระหว่างองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ของทั้งสองการทดลองที่อัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสม พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติกผสมให้องค์ประกอบที่เป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอนไม่แตกต่างกัน แสดงว่าการเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสมที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ไม่มีผลต่อผลิตภัณฑ์แก๊ส แต่มีผลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้



รูปที่ 4.8 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สสำหรับกระบวนการสลายตัวของพลาสติกผสม: อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส

4.5 การแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

4.5.1 การออกแบบการทดลองแบบ 2³ แฟกทอเรียล

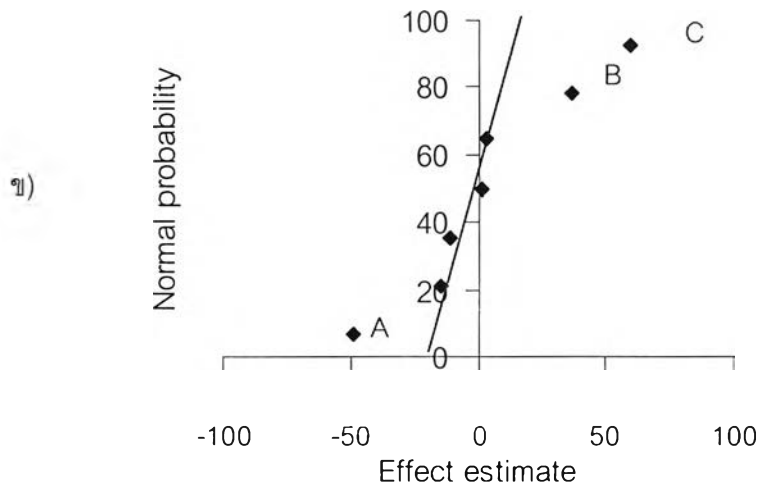
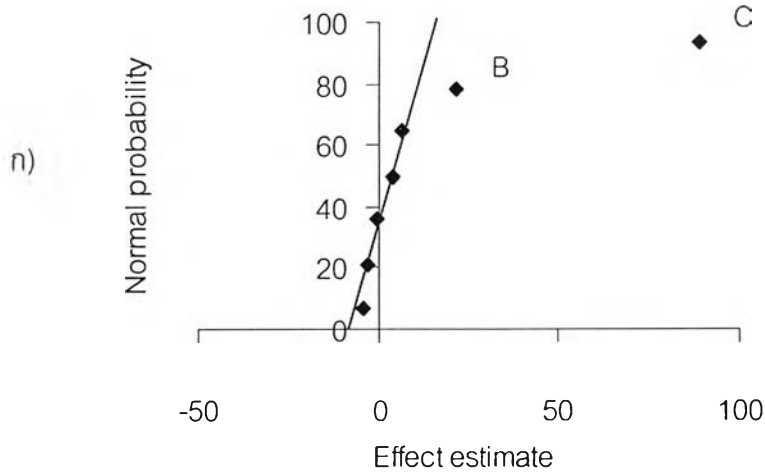
ในส่วนนี้ศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งสันนิษฐานว่าพลาสติกผสมสามารถให้ไฮโดรเจนแก่ระบบได้เนื่องจากมีอัตราส่วนโดยอะตอมสูงกว่าของถ่านหินและน้ำภาวะเหนือวิกฤตมีประสิทธิภาพในการถ่ายโอนความร้อนให้แก่สารตั้งต้นและลดผลกระทบเนื่องจากพฤติกรรมวัฏภาคได้ โดยตัวแปรที่สนใจในการศึกษาคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม และร้อยละพลาสติกผสมในสารตั้งต้น

ผลการทดลองสำหรับการออกแบบการทดลองแบบ 2³ แฟกทอเรียลแสดงในตารางที่ 4.4 จากผลการทดลองที่ได้พบว่าค่าผลได้ของเหลวอยู่ในช่วงร้อยละ 13-49 และร้อยละการเปลี่ยนอยู่ในช่วง 54-83

ตารางที่ 4.4 ผลการทดลองของการออกแบบการทดลองแบบ 2^3 แฟกทอเรียล ของการแปรรูปร่างของถ่านหินและพลาสติกผสม (HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13)

การออกแบบแฟกทอเรียล	ปัจจัย			ร้อยละการเปลี่ยนแปลง	ร้อยละผลได้ของเหลว
	อุณหภูมิ (°C), A	อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม, B	ร้อยละโดยน้ำหนักของพลาสติกผสม, C		
(1)	450	2:1	40	54.1	22.0
a	480	2:1	40	55.4	13.1
b	450	10:1	40	59.3	37.1
ab	480	10:1	40	62.9	25.4
c	450	2:1	70	77.9	44.1
ac	480	2:1	70	77.9	28.0
bc	450	10:1	70	81.3	48.5
abc	480	10:1	70	83.1	34.6

การวิเคราะห์ข้อมูลเพื่อศึกษาอิทธิพลของแต่ละตัวแปรของกระบวนการ ในกรณีนี้ทำได้โดยสร้างกราฟความน่าจะเป็นแบบปกติของค่าประมาณของผล แสดงดังรูปที่ 4.9 ก) และ 4.9 ข) สำหรับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว ตามลำดับ เพื่อกรองผลการวิเคราะห์ส่วนหนึ่ง ซึ่งปัจจัยที่เบี่ยงเบนออกจากเส้นตรงคือปัจจัยที่มีผลต่อผลการทดลอง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปัจจัยที่มีผลต่อผลการทดลองคือ B หรืออัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม และ C ร้อยละพลาสติกผสม สำหรับร้อยละการเปลี่ยนแปลง และปัจจัยทั้งสามตัวมีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลว โดยเมื่อพิจารณาจากตารางที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม และร้อยละพลาสติกผสมในสารตั้งต้น มีผลเป็นบวกต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว กล่าวคือเมื่อเพิ่มอัตราส่วนน้ำและอัตราส่วนของพลาสติกผสมทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิมีผลเป็นลบต่อร้อยละผลได้ของเหลว คือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวลดลง แต่ไม่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ โดยสังเกตว่าไม่มีผลของอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยใดๆ ที่มีผลต่อทั้งร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว



รูปที่ 4.9 ความน่าจะเป็นแบบปกติของค่าประมาณของผลสำหรับการแปรปรวมของถ่านหินและพลาสติกผสม: ก) สำหรับร้อยละการเปลี่ยน ข) สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว: A = อุณหภูมิ, B= อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม, C= ร้อยละพลาสติกผสม

หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์ผลซ้ำด้วยตารางความแปรปรวน ดังแสดงในตารางที่ 4.5 ก) และ 4.5 ข) เพื่อยืนยันการตีความหมายของผลที่ได้จากการสร้างกราฟความน่าจะเป็นแบบปกติ ซึ่งค่า error ในตารางมาจากการตัดผลของปัจจัยหลักและอันตรกิริยาบางตัวออก โดยพิจารณา ร่วมกับกราฟความน่าจะเป็นแบบปกติที่แสดงในข้างต้น พบว่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม และร้อยละพลาสติกผสมในสารตั้งต้น มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่อุณหภูมิมีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวเพียงอย่างเดียว ตรงกับการวิเคราะห์โดยใช้กราฟความน่าจะเป็นแบบปกติ

ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการศึกษาการแปรปรวมของถ่านหินและพลาสติกผสม (A = อุณหภูมิ, B = อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม, C = ร้อยละพลาสติกผสม)

ก) สำหรับร้อยละการเปลี่ยน

Source of Variation	Sum of Square	Degrees of Freedom	Mean Square	F ₀
A	5.23	1	5.23	4.72
B	56.81	1	56.81	51.35*
C	978.37	1	978.37	883.39*
BC	2.07	1	2.07	1.87
error	3.32	3	1.11	
Total	1045.86	7		

ข) สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว

Source of Variation	Sum of Square	Degrees of Freedom	Mean Square	F ₀
A	319.67	1	319.67	67.09*
B	185.76	1	185.76	38.99*
C	416.59	1	416.59	87.43*
BC	33.91	1	33.91	7.12
error	33.91	3	4.76	
Total	989.90	7		

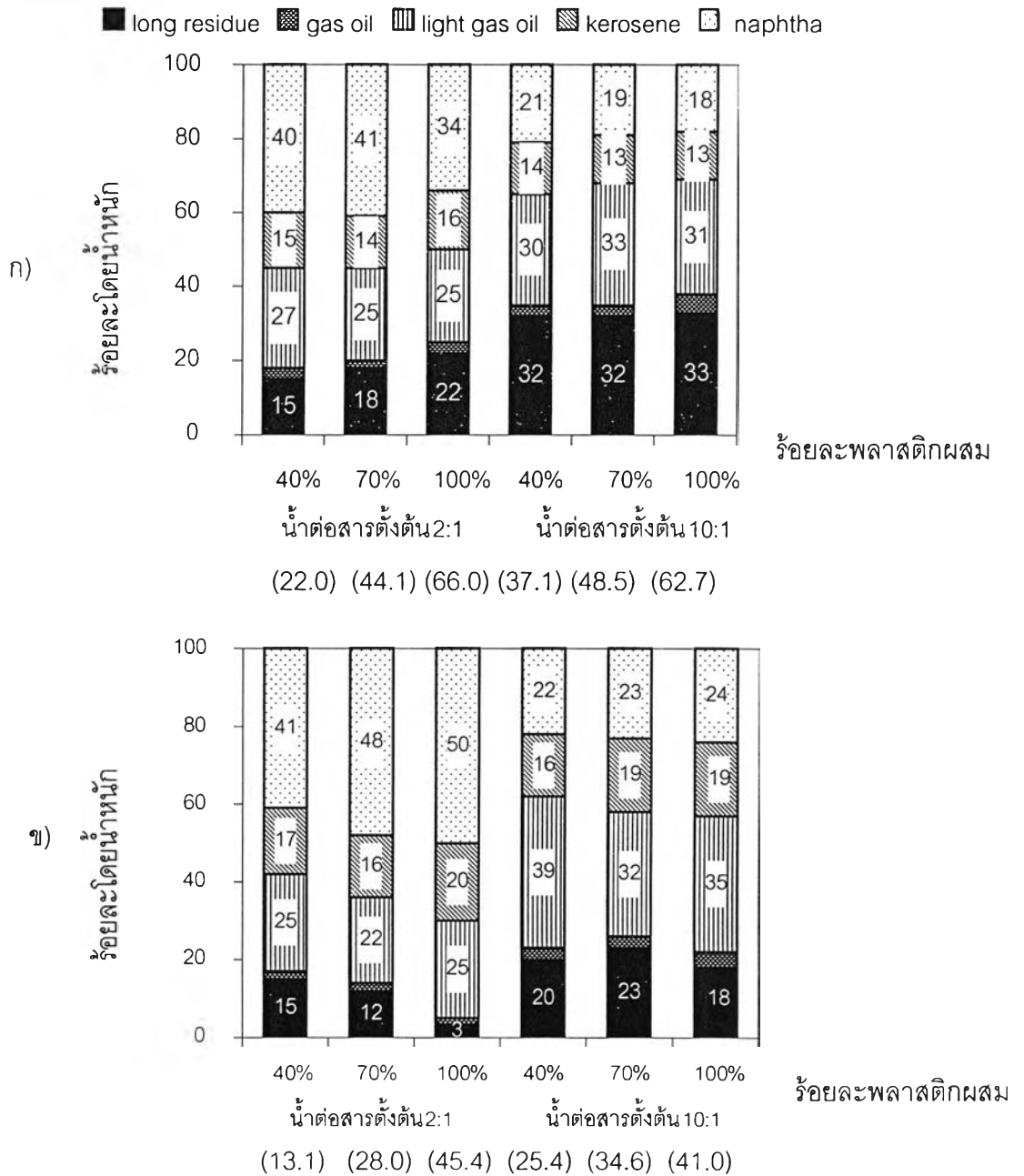
* มีความสำคัญใน F-test ที่มีความน่าเชื่อถือ 95%, $F_{0.05,1,3} = 10.13$ ($F_0 > F_{0.05,1,3}$)

รูปที่ 4.10 ก) และ 4.10 ข) เป็นผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวตามการแจกแจงจุดเดือด พบว่าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ร้อยละพลาสติกผสมอาจมีผลต่อองค์ประกอบทางโครงสร้างของน้ำมันแต่ไม่มีผลต่อองค์ประกอบตามการแจกแจงจุดเดือด เป็นผลมาจากพลาสติกผสมยังไม่สามารถสลายตัวจนให้น้ำมันโมเลกุลเบาได้ดีพอ แต่ที่อุณหภูมิ 480 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มร้อยละพลาสติกผสม ทำให้น้ำมันที่ได้มีองค์ประกอบเป็นน้ำมันโมเลกุลเบามากขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง น้ำมันในส่วนที่ได้จากพลาสติกผสมที่มีโครงสร้างไม่ซับซ้อน สลายตัวให้น้ำมันโมเลกุลเบาได้ง่ายกว่าน้ำมันที่ได้จากถ่านหินที่มีโมเลกุลเป็นแอมโรมาติกมาก

อย่างไรก็ตามผลของการแจกแจงตัวอาจไม่ชัดเจนเมื่อพิจารณาเพียงองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว แต่เมื่อพิจารณาจากการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์รวม ดังที่แสดงในภาคผนวก ข จะเห็นว่า แนวโน้มของการแจกแจงของผลิตภัณฑ์รวมเป็นไปในทิศทางเดียวกัน นั่นคือเมื่อร้อยละของพลาสติกผสมเพิ่มขึ้นกากของแข็งจะลดลง เนื่องจากพลาสติกสามารถสลายตัวได้ง่ายกว่าถ่านหิน ซึ่งกากของแข็งที่เห็นมาจากถ่านหินแทบทั้งหมด โดยที่อุณหภูมิต่ำ การสลายตัว

ของพลาสติกยังไม่ดีนัก ความแตกต่างของผลิตภัณฑ์แก๊สจึงน้อย แต่อุณหภูมิสูงเมื่อเพิ่มร้อยละของพลาสติกผสม พบว่าแก๊สเพิ่มขึ้น ซึ่งมาจากการสลายตัวของพลาสติกและผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เพิ่มมากขึ้น

การเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสมทำให้องค์ประกอบที่เป็นน้ำมันหนักในผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับการศึกษาการสลายตัวของพลาสติกผสม

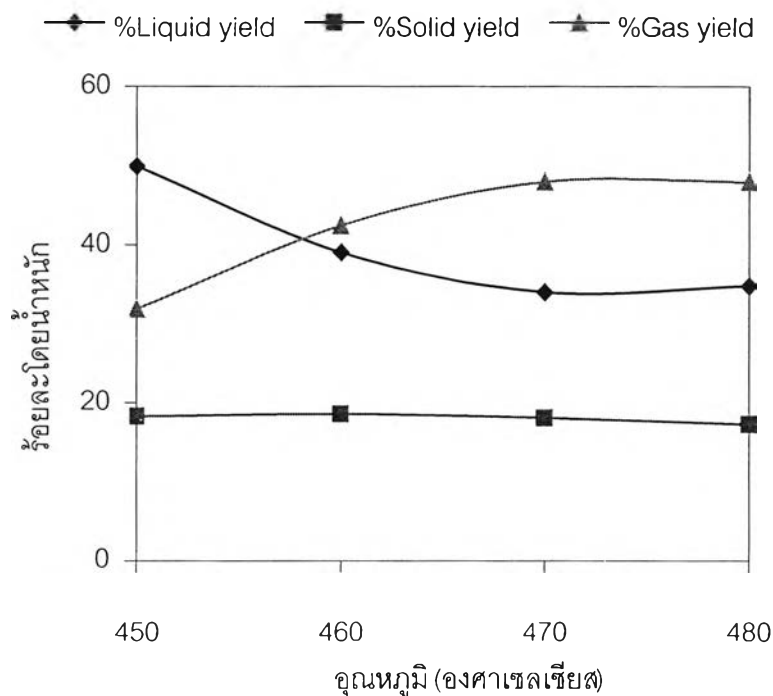


รูปที่ 4.10 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสมและร้อยละพลาสติกผสมต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว: ก) อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ข) อุณหภูมิ 480 องศาเซลเซียส (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)

4.5.2 ผลของอุณหภูมิต่อการผลิตก๊าซจากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสม

การศึกษาผลของอุณหภูมิที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6:1 และร้อยละของพลาสติกผสม 70 ที่ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ รูปที่ 4.11 แสดงผลของอุณหภูมิต่อการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 450 ไปเป็น 480 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเปลี่ยนแปลงจาก 81.8 เป็น 82.8 ซึ่งจะเห็นว่าแทบไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ร้อยละผลได้ของเหลวลดลงจาก 49.9 เป็น 34.9 โดยที่ผลของกากของแข็งไม่มีการเปลี่ยนแปลง แสดงว่าในช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลอง น้ำภาวะเหนือวิกฤตสามารถสกัดส่วนที่เป็นผลิตภัณฑ์ออกมาได้อย่างสมบูรณ์สำหรับกรณีของการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสม และให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงสุดที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงเนื่องจากเกิดการสลายตัวทางความร้อนทำให้อนุมูลอิสระเพิ่มมากขึ้น ซึ่งอนุมูลอิสระเหล่านี้ถูกเติมไฮโดรเจนที่มีอยู่ในระบบทำให้เป็นโมเลกุลเสถียรและกลายเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้น

รูปที่ 4.10 แสดงองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิ 450 และ 480 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6:1 พบว่าการกระจายตัวของสัดส่วนผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ทั้งนี้เนื่องจากอิทธิพลของการแตกตัวด้วยความร้อน



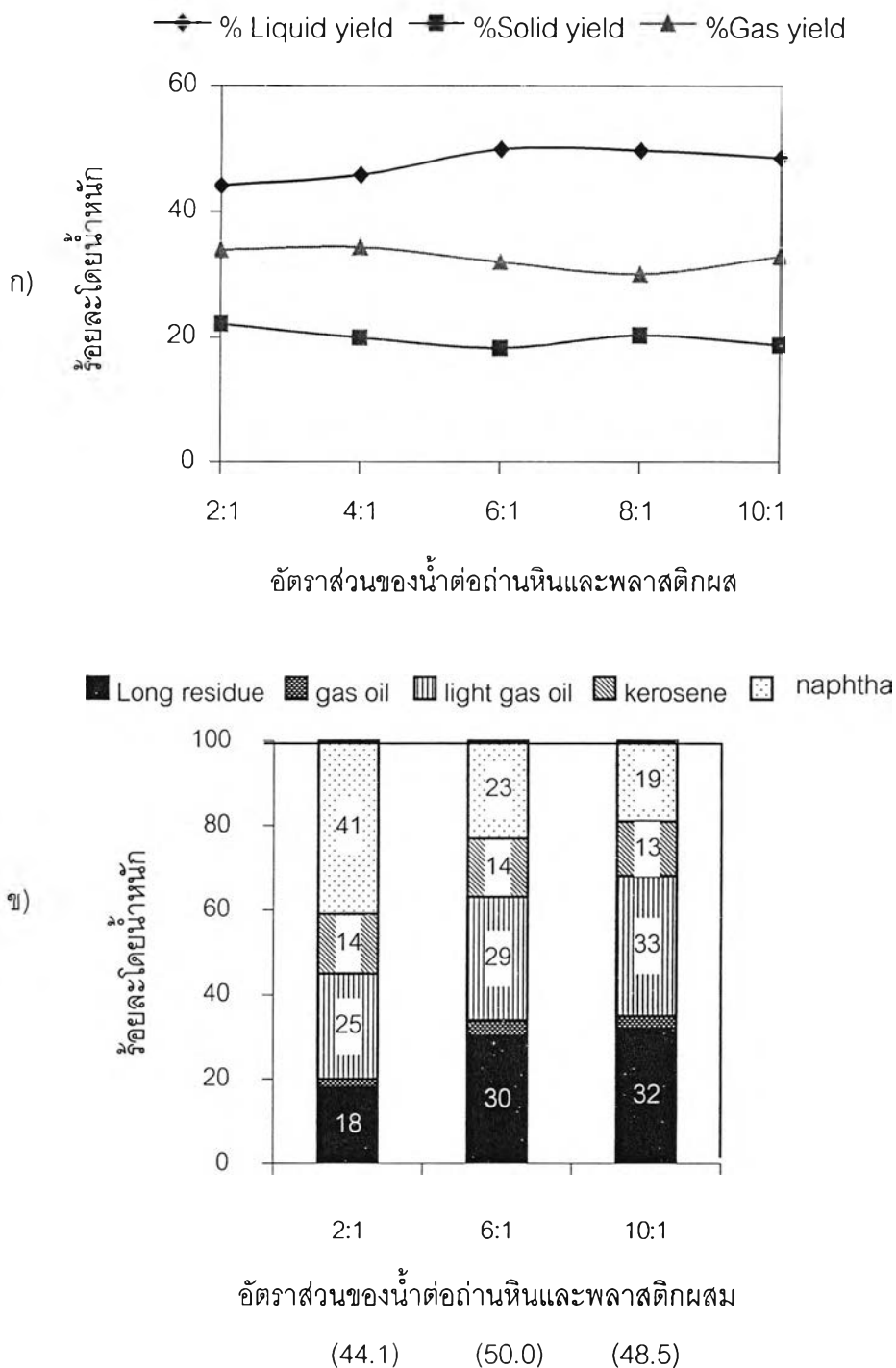
รูปที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิต่อการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสม: อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม = 6:1 ร้อยละของพลาสติกผสม = 70

4.5.3 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม

สำหรับการแปรรูปถ่านหินและพลาสติกผสม (HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13) ที่ร้อยละพลาสติกผสม 70 และอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส รูปที่ 4.12 ก) แสดงผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสมต่อร้อยละผลิตภัณฑ์และการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์ พบว่าให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงสุดที่ 6:1 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนมีแนวโน้มโดยรวมของผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น ซึ่งต่างจากผลจากการศึกษาการสลายตัวของพลาสติกผสม เนื่องจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน โดยที่ปฏิกิริยาของถ่านหินในน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้นเป็นดังที่ได้อธิบายในหัวข้อ 4.2 นั่นคือ น้ำภาวะเหนือวิกฤตแพร่เข้าไปในโครงสร้างของถ่านหินสกัดส่วนที่เป็นน้ำมัน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะแพร่ส่วนทางกับน้ำออกมาและแพร่กระจายในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ดังนั้นเมื่อน้ำในระบบเพิ่มมากขึ้นจึงสามารถสกัดส่วนที่เป็นน้ำมันออกมาได้มาก ดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินเป็น 2:1, 6:1 และ 10:1 ร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นเป็น 22.9, 27.8 และ 34.5 ตามลำดับ และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเป็น 8.5, 11.8 และ 16.3 ตามลำดับนอกจากนั้นการใช้น้ำภาวะเหนือวิกฤตยังเกิดปฏิกิริยา water gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ควบคู่ไปด้วย เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสมส่งผลให้สมดุลของปฏิกิริยา water gas shift เลื่อนไปทางด้านขวามือทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจนในระบบมากขึ้น โดยที่ไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของถ่านหิน ทำให้ถ่านหินสามารถสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ น้ำภาวะเหนือวิกฤตทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยตรงกับพันธะที่อ่อนแอในโครงสร้างของถ่านหิน โดยที่อัตราไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาแน่นหรืออัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม

ไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นในระบบสามารถทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของถ่านหินมีความเสถียร ดังนั้นเมื่อมองภาพรวมของร้อยละผลได้ของเหลวและค่าร้อยละการเปลี่ยนของการแปรรูปรวมของถ่านหินและพลาสติกผสมจึงเพิ่มขึ้น โดยอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสมที่เหมาะสม คือ 6:1

เมื่อพิจารณาร่วมกับผลวิเคราะห์การแจกแจงตัวขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่แสดงดังรูปที่ 4.12 ข) แล้ว พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม จาก 2:1 เป็น 6:1 ผลให้ naphtha ลดลงจากร้อยละ 41 เป็น 23 แต่ น้ำมันที่มีส่วนประกอบเป็นน้ำมันหนักมากขึ้น กล่าวคือ ผลรวมของ light gas oil, gas oil และ long residue เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 45 เป็น 63 ซึ่งส่วนหนึ่งน่าจะเป็นส่วนที่สกัดได้จากถ่านหินนั่นเอง

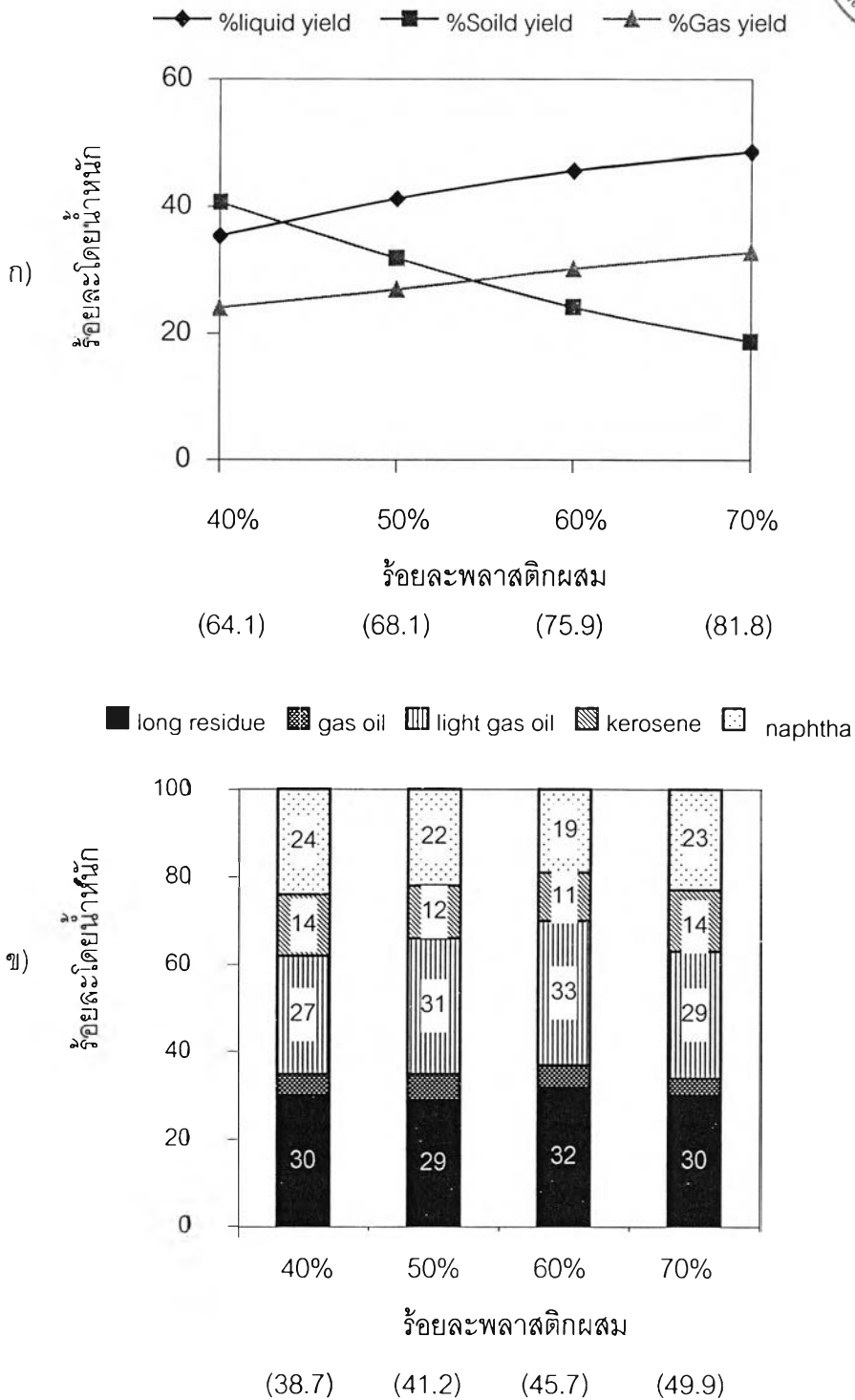


รูปที่ 4.12 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสมต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของ ถ่านหินและพลาสติกผสม: ก) ร้อยละของผลิตภัณฑ์ ข) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของ เหลว: อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส ร้อยละของพลาสติกผสม = 70 (ในวงเล็บ: ร้อย ละผลได้ของเหลว)

4.5.4 ผลของร้อยละโดยน้ำหนักของพลาสติกผสม

สำหรับการแปรรูปถ่านหินและพลาสติกผสม (HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13) ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อสารตั้งต้น 6:1 รูปที่ 4.13 ก) และ 4.13 ข) แสดงผลของร้อยละโดยน้ำหนักของพลาสติกผสมที่มีต่อการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลว พบว่าผลได้ของแก๊ส ของเหลวและกากของแข็งมีแนวโน้มเป็นเชิงเส้น โดยเมื่อเพิ่มร้อยละพลาสติกผสมจาก 40% ไปเป็น 70% ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นจาก 64.1 ไปเป็น 81.8 และร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นจาก 38.7 ไปเป็น 49.9 ในขณะที่แก๊สเพิ่มขึ้นเช่นกัน จากร้อยละ 25.4 ไปเป็นร้อยละ 31.9

เมื่อพิจารณาจากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวเห็นว่าปริมาณพลาสติกผสมในสารตั้งต้นไม่มีผลต่อการแจกแจงตัวขององค์ประกอบของน้ำมันเช่นเดียวกับผลที่สังเกตได้ในรูปที่ 4.10 ก) โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 2:1 และ 10:1 โดยองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้โดยประมาณคือ gasoline ร้อยละ 20 kerosene ร้อยละ 12 light gas oil ร้อยละ 30 gas oil ร้อยละ 8 และ long residue คิดเป็นร้อยละ 30 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากน้ำภาวะเหนียววิกฤตทำให้สารระเหยที่สกัดได้จากถ่านหินมีโมเลกุลเล็กจนอยู่ในช่วงการแจกแจงจุดเดือดเดียวกับการสลายตัวของพลาสติกผสม จึงสรุปได้ว่าการเพิ่มร้อยละของพลาสติกผสมไม่มีผลต่อการแจกแจงตัวของผลิตภัณฑ์และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้



รูปที่ 4.13 ผลของร้อยละพลาสติกผสมต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสม:
 ก) ร้อยละของผลิตภัณฑ์ (ในวงเล็บ: ร้อยละการเปลี่ยน) ข) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์
 ของเหลว: อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของถ่านหินและพลาสติกผสม = 6:1 (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)

4.5.5 ผลการวิเคราะห์กากของแข็ง

สำหรับกากของแข็งที่ได้จาก 8 การทดลองในช่วงการออกแบบการทดลองตอนเริ่มแรกนั้น นำมาวิเคราะห์องค์ประกอบแบบประมาณได้ดังตารางที่ 4.6 โดยเปรียบเทียบกับถ่านหินก่อนทำการทดลอง จากผลการวิเคราะห์ที่ได้พบว่าปริมาณเถ้าของกากของแข็งใกล้เคียงกับปริมาณเถ้าของถ่านหินก่อนทำการทดลอง ในขณะที่สารระเหยลดลงมาก นอกจากนั้นยังเป็นที่น่าสังเกตว่าเมื่ออัตราส่วนน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสมเพิ่มมากขึ้นสารระเหยที่คงเหลืออยู่ในกากของแข็งยิ่งลดลง ดังนั้นสามารถอภิปรายได้ว่าการแปรปรวนร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมในน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้น สามารถสกัดส่วนที่เป็นสารระเหยออกมาได้เป็นอย่างดี

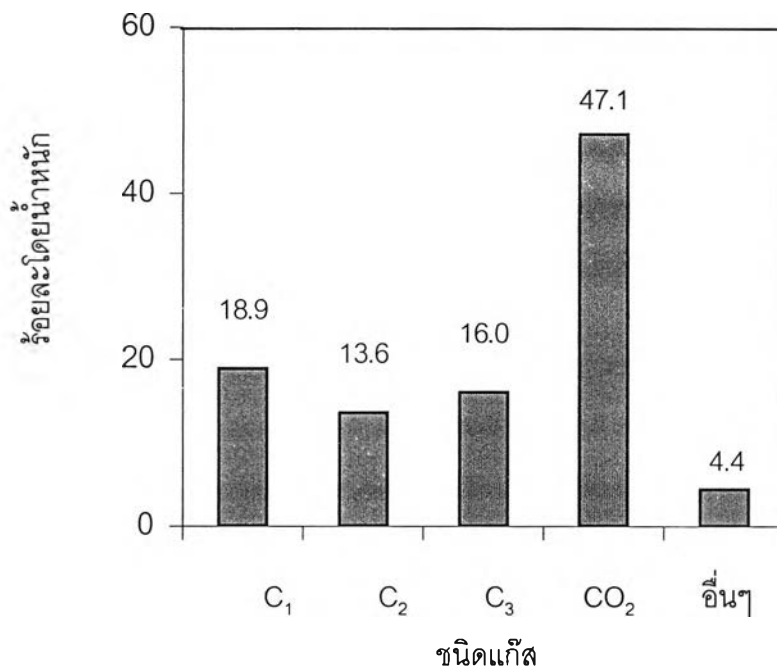
ผลการทดลองของ Cheng (Cheng et al., 2004) พบว่าการไพโรไลส์ของถ่านหินลิกไนต์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตให้ร้อยละการเปลี่ยนใกล้เคียงกับปริมาณสารระเหยในถ่านหินเริ่มต้น นอกจากนั้นยังพบว่าอัตราส่วนของไฮโดรเจนต่อคาร์บอนอะตอมของกากของแข็งลดลงมากเมื่อเทียบกับถ่านหินก่อนทำการทดลอง ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤตสกัดส่วนที่มีอัตราส่วนไฮโดรเจนต่อคาร์บอนอะตอมสูงออกจากถ่านหินได้ดี จึงสรุปว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤตสามารถสกัดส่วนที่เป็นสารระเหยออกจากถ่านหินได้เป็นส่วนใหญ่

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์แบบประมาณของกากของแข็ง

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนน้ำต่อถ่านหิน และพลาสติกผสม	ร้อยละพลาสติกผสม	เถ้า	สารระเหย	คาร์บอนคงตัว
450	2:1	40	19.78	14.3	65.9
		70	18.3	10.5	71.2
	10:1	40	19.1	7.9	75.8
		70	18.5	5.9	78.7
480	2:1	40	19.5	13.7	67.2
		70	19.1	15.3	66.4
	10:1	40	21.3	7.9	74.3
		70	18.8	8.7	76.6
ถ่านหินก่อนทำการทดลอง			19.2	59.5	21.3

4.5.6 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส

สำหรับการศึกษาการแปรปรูปรวมของถ่านหินและพลาสติกผสมในน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม (HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13) 6: 1 และร้อยละของพลาสติกผสม 70 ภายใต้บรรยากาศ ไนโตรเจน รูปที่ 4.14 แสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊ส ด้วยเครื่อง GC/TCD พบว่าองค์ ประกอบส่วนใหญ่เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ รองลงมาคือมีเทน โพรเพนและอีเทน ตามลำดับ สำหรับแก๊สอื่นๆได้แก่ ไนโตรเจน ไฮโดรเจน แก๊สไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ C₄₋₆ คาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สที่ไม่สามารถระบุชนิดได้ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นไดไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมาจากการแตกตัวหมู่คาร์บอกซิลที่มีอยู่ในโครงสร้างของถ่านหิน นอกจากนี้ ออกซิเจนบางส่วนในถ่านหิน (จากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ ถ่านหินมีออกซิเจนร้อยละ 8.67) เกิดการออกซิไดส์กับไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากการสลายตัวของถ่านหินและพลาสติกผสมทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ปริมาณเล็กน้อย



รูปที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สสำหรับการแปรปรูปรวมของถ่านหินและพลาสติกผสม: อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม = 6: 1 ร้อยละของพลาสติกผสม = 70

4.5.7 ผลการส่งเสริมกันแบบทวิคูณ

ผลการส่งเสริมกันแบบทวิคูณของการแปรปรวนของถ่านหินและพลาสติกผสมให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต แสดงในรูปแบบร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของเหลว ดังตารางที่ 4.7 และ 4.8 โดยผลการส่งเสริมกันแบบทวิคูณที่ได้จากการคำนวณแสดงตัวอย่างการคำนวณไว้ในภาคผนวก ก

การกำหนดว่าเป็นผลการส่งเสริมกันแบบทวิคูณ ผลลด หรือไม่มีผล ทำได้จากการนำผลต่างระหว่างผลการทดลองและค่าคำนวณมาเปรียบเทียบกับสองเท่าของค่า mean square ของ error ที่ได้จากการนำค่าที่ได้จากการคำนวณ ทั้งร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว มาวิเคราะห์ความแปรปรวน ซึ่งแสดงผลการวิเคราะห์ไว้ในตาราง ข1 ก) และ ข) กล่าวคือ ถ้าผลต่างระหว่างผลการทดลองและค่าคำนวณของแต่ละภาวน้อยกว่าสองเท่าของค่า mean square ของ error แสดงว่าไม่มีผล ในขณะที่ถ้าผลต่างระหว่างผลการทดลองและค่าคำนวณของแต่ละภาวนอกจากสองเท่าของค่า mean square ของ error แสดงว่ามีผลส่งเสริมหรือผลลด แล้วแต่ว่าผลต่างที่เกิดขึ้นจะเป็นบวกหรือลบ ตามลำดับ

โดยที่ สองเท่าของค่า mean square ของ error ที่ได้จากการนำค่าที่ได้จากการคำนวณมาวิเคราะห์ความแปรปรวนเป็นดังนี้ (ในวงเล็บคือค่า mean square ของ error ที่ได้ก่อนคูณสอง ซึ่งเป็นตัวเลขที่แสดงในตาราง ข1)

- สำหรับร้อยละการเปลี่ยน = 0.86 (0.43)
- สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว = 4.30 (2.15)

จากตารางพบว่าทั้งร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6:1 ที่ร้อยละพลาสติกผสมต่างๆ เกิดผลการส่งเสริมกันแบบทวิคูณเกือบทั้งหมด มีเพียงแค่ร้อยละการเปลี่ยนที่ได้จากทดลองที่ร้อยละพลาสติกผสม 60 และ 70 เท่านั้นที่ไม่เกิดผลส่งเสริม เนื่องจากปริมาณไฮโดรเจนที่เพิ่มมากขึ้นในระบบซึ่งเป็นผลจากการสลายตัวของพลาสติกผสม ดังแสดงในรูปที่ 4.7 และปฏิกิริยา water-gas shift ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากถ่านหิน ไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นเหล่านี้เข้าไปทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นระหว่างการแปรรูปให้เป็นของเหลว (ทั้งจากปฏิกิริยาไพโรไลซิส และไฮโดรไลซิส) เสถียร และไม่กลับไปทำปฏิกิริยากัน จึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสูงขึ้นและได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สและของเหลวเพิ่มขึ้น

แต่เมื่อพิจารณาผลการส่งเสริมกันแบบทวิคูณของร้อยละการเปลี่ยน และร้อยละผลได้ของเหลวที่ภาวะอื่นๆ ดังแสดงเพิ่มเติมในตารางที่ 4.7 และ 4.8 พบว่ามีเพียงร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6:1 และ 10:1

บางการทดลองเท่านั้นที่มีผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณ แสดงให้เห็นว่าการเกิดผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณของร้อยละผลได้ของเหลวนั้น ขึ้นกับอัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสมด้วย นั่นคือที่อัตราส่วนน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสมเป็น 2:1 ไม่เกิดผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณ เนื่องจากไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นทำให้อนุมูลอิสระโมเลกุลเล็กเสถียรและไม่สามารถกลับมาทำปฏิกิริยากันได้เป็นผลให้แก๊สเพิ่มขึ้น ในขณะที่อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6:1 เกิดผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณอย่างเห็นได้ชัด อาจเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และสามารถสกัดส่วนที่เป็นสารระเหยออกมาได้มากขึ้นซึ่งชดเชยกับส่วนที่หายไปเป็นแก๊สได้ ในขณะที่เดียวกันผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแปรปรู่มของถ่านหินและพลาสติกผสมก็ไม่มีส่วนประกอบที่เป็นน้ำมันหนักมากจนเกินไปอันเนื่องมาจากผลของ cage effect ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ข) และผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่แพร่เข้าสู่เฟสของน้ำเหนือวิกฤตและเกิดปฏิกิริยาขั้นที่สองมากจนเกินไป แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสมเป็น 10:1 พบว่าผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณส่งผลไม่ค่อยชัดเจน เนื่องจากไฮโดรเจนที่เกิดจากปฏิกิริยา water-gas shift มีปริมาณมากเกินไป และผลิตภัณฑ์บางส่วนสามารถแพร่เข้าสู่เฟสของน้ำภาวะเหนือวิกฤตเพิ่มขึ้นและเกิดปฏิกิริยาขั้นที่สองต่อไป

การเพิ่มของไฮโดรเจนอีกทางหนึ่งนอกจากการสลายตัวของพลาสติกผสมและปฏิกิริยา water gas shift ของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดจากถ่านหิน คือ ถ่านหินสามารถเป็นแหล่งไฮโดรเจนได้ ซึ่ง แสดงให้เห็นในกระบวนการแปรรูปถ่านหินให้เป็นของแข็งในงานวิจัยของ Dominguez (Dominguez et al., 2001) จากวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการไพโรไลซิสของถ่านหินและพลาสติกที่อัตราการให้ความร้อนที่ $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ พบว่าการเติมพลาสติกเข้าไปทำให้ปริมาณสารระเหยที่ได้เพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 450-500 องศาเซลเซียส เนื่องจากพลาสติกในระบบที่มีถ่านหินจะปลดปล่อยสารระเหยออกมาในช่วงการไพโรไลซิสเฉพาะชนิดของพลาสติกนั้นๆ น้อยมาก แต่จะปลดปล่อยสารระเหยออกมาในช่วงที่ถ่านหินเกิดขึ้นตอนการกลายเป็นของเหลว (Coal fluidity) แทน ซึ่งเมื่อสารระเหยถูกปลดปล่อยออกมาจากพลาสติกในช่วงอุณหภูมินี้ อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจากพลาสติกจะดึงไฮโดรเจนจากถ่านหินมาทำให้ตัวเองเสถียร เท่ากับว่าถ่านหินเป็นแหล่งไฮโดรเจนให้แก่กระบวนการอีกทางหนึ่ง และทำให้สมบัติความเป็นเทอร์โมพลาสติกของถ่านหินลดลง

ดังนั้นเมื่อน้ำมีปริมาณน้อยมากจนไม่สามารถสังเกตเห็นผลของปฏิกิริยาที่เกิดจากน้ำได้ เช่น การใช้อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสมเป็น 2:1 สิ่งที่เกิดขึ้นจึงควรคล้ายกับผลที่ได้จากการไพโรไลซิสของถ่านหินและพลาสติกผสมดังงานวิจัยของ Dominguez อย่างไรก็ตามผลที่ได้จากการคำนวณผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณแสดงให้เห็นว่าการแปรปรู่มของถ่านหินและพลาสติกผสมในบางภาวะทำให้ความว่องไวทางเคมีเพิ่มขึ้นและให้ค่าการเปลี่ยนรวมสูงขึ้น

ตารางที่ 4.7 ผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณของร้อยละการเปลี่ยนแปลง

อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	อัตราส่วนน้ำต่อ ถ่านหินและ พลาสติกผสม	ร้อยละ พลาสติก ผสม	ร้อยละการ เปลี่ยนแปลงรวมจาก การคำนวณ	ร้อยละการ เปลี่ยนแปลงรวมจาก การทดลอง	ผลต่างระหว่าง ค่าคำนวณและ ผลการทดลอง	ผลการส่งเสริมกัน แบบทวีคูณ	
450	2:1	40	53.6	54.1	0.5	0	
		70	76.7	77.9	1.2	+	
		6:1	0		27.8		
		40	53.7	64.1	10.4	+	
		50	60.9	68.2	7.3	+	
	10:1	60	67.9	75.9	8	+	
		70	74.9	81.8	6.9	+	
		100		95.9			
		40	59.2	59.3	0.1	0	
		70	77.7	81.3	3.6	+	
480	2:1	40	52.7	55.4	2.7	+	
		70	76.2	77.9	1.7	+	
	10:1	40	58.9	62.9	4	+	
		70	79.2	83.1	3.9	+	

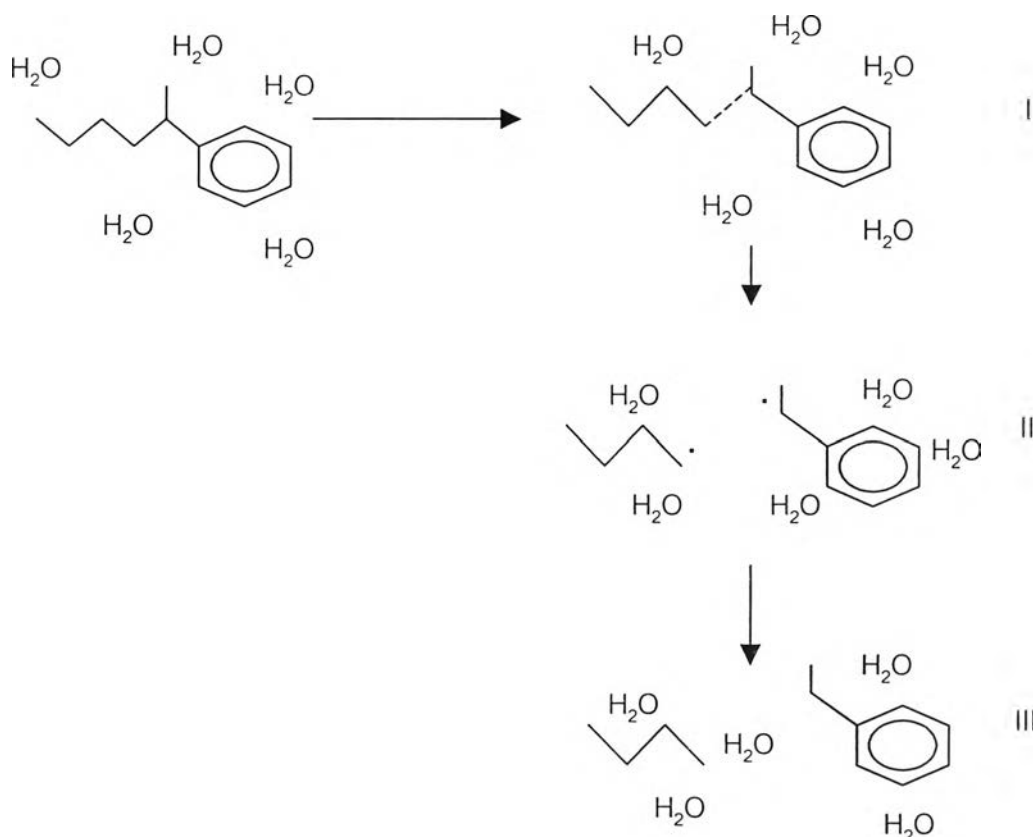
ตารางที่ 4.8 ผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณของร้อยละผลได้ของเหลว

อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	อัตราส่วนน้ำต่อ ถ่านหินและ พลาสติกผสม	ร้อยละ พลาสติก ผสม	ร้อยละผลได้ของ เหลวจากการ คำนวณ	ร้อยละผลได้ ของเหลวจาก การทดลอง	ผลต่างระหว่าง ผลการทดลอง และค่าคำนวณ	ผลการส่งเสริมกัน แบบทวีคูณ
450	2:1	40	31.5	22.0	-9.5	-
		70	48.8	44.1	-4.7	-
	6:1	0		11.7		
		40	33.4	38.7	5.3	+
		50	38.8	41.2	2.4	+
		60	44.2	45.7	1.5	0
		70	49.6	49.9	0.3	0
	10:1	100		65.8		
		40	34.9	37.1	2.2	0
		70	48.8	48.5	-0.3	0
480	2:1	40	22.2	13.1	-9.1	-
		70	33.8	28.0	-5.8	-
	10:1	40	25.2	25.4	0.2	0
		70	33.1	34.6	1.5	0

+ คือ ผลส่งเสริม - คือ ผลลด 0 คือ ไม่มีผล

4.5.7 สรุปผลของแต่ละปัจจัยที่มีต่อการทดลอง

ส่วนนี้เป็นการสรุปผลของปัจจัยต่างๆ และปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นระหว่างการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมในน้ำภาวะเหนือวิกฤต โดยผลของปัจจัยต่างๆ สามารถอธิบายอีกครั้งได้จากแผนภาพดังแสดงในรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 แบบจำลองขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นในน้ำภาวะเหนือวิกฤต

จากรูปอธิบายแต่ละขั้นตอนได้ดังนี้

I เป็นขั้นตอนที่เกิดสารประกอบที่ถูกกระตุ้นหรืออาจเรียกได้ว่าเป็นผลิตภัณฑ์เริ่มแรกจากการได้รับความร้อนในไพโรไลซิส ซึ่งผลของ cage effect ทำให้สารที่เกิดขึ้นชนกับโมเลกุลของน้ำพลังงานจึงลดลงและพันธะไม่สามารถแตกออกเป็นอนุมูลได้ (อัตราการไพโรไลซิสลดลง) และยังเป็นสาเหตุให้เกิดน้ำมันที่มีโมเลกุลใหญ่ ส่วนโมเลกุลที่มีคาร์บอนอิมิตัวต่อกับ Heteroatom ที่เป็นหมู่ฟังก์ชันเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำ (Akiya et al., 2002; Ederer et al., 1999; Moriya et al., 1999)

II สามารถแบ่งออกได้เป็นสองทางคือ อนุมูลอิสระถูกล้อมรอบด้วยน้ำ และไม่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำ

- ในกรณีที่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำเกิดปฏิกิริยากับน้ำ
- กรณีที่ไม่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำซึ่งมีปริมาณน้อยกว่าที่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำ ส่วนหนึ่งถูกทำให้เสถียรด้วยไฮโดรเจน และส่วนที่เหลือกลับมาทำปฏิกิริยากัน (Ederer et al., 1999)

III ผลิตรกณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาขั้นที่สองต่อไป

ผลของตัวแปรต่างๆ สามารถอธิบายควบคู่ไปกับรูปที่ 4.15 ได้ดังนี้

1. ผลของอุณหภูมิต่อการสลายตัวของพลาสติกผสมและการสกัดน้ำมันจากถ่านหิน

อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นช่วยเร่งขั้นตอนที่ I พลังงานที่สารตั้งต้นได้รับมากกว่าพลังงานกระตุ้นทำให้สามารถเกิดเป็นอนุมูลอิสระและเกิดผลิตรกณฑ์ต่อไปได้ง่ายขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งผลิตรกณฑ์ที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิสูงมีองค์ประกอบเป็นน้ำมันและแก๊สโมเลกุลเล็กกว่าผลการทดลองที่ได้จากอุณหภูมิต่ำ

2. ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อสารตั้งต้น

ผลของปริมาณน้ำในระบบทำให้เกิดการแข่งขันของปฏิกิริยาต่างๆในระบบ คือ

- เกิด cage effect มากขึ้นในขั้นตอนที่ I (Moriya et al., 1999) เป็นผลให้ร้อยละการเปลี่ยนต่ำ น้ำมันที่ได้มีองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันหนักสูง
- เกิดปฏิกิริยา water-gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$) มากขึ้น (Watanabe et al., 1998; Watanabe et al., 2001) ทำให้ปริมาณไฮโดรเจนในระบบเพิ่มขึ้น เป็นผลให้อนุมูลอิสระที่ได้มีโอกาสถูกทำให้เสถียรมากขึ้น แทนที่จะกลับมาทำปฏิกิริยากัน แต่ในขณะเดียวกันผลิตรกณฑ์บางตัวก็ถูกทำให้เสถียรก่อนกลายเป็นแก๊สได้ จึงทำให้ได้แก๊สเพิ่มหรือทำให้น้ำมันมีองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันหนักได้เช่นกัน (Sharma et al., 1998)
- ผลิตรกณฑ์ที่ได้สามารถแพร่เข้าสู่เฟสของน้ำภาวะเหนือวิกฤตได้เพิ่มขึ้น (Watanabe et al., 1998; Watanabe et al., 2001) เป็นผลให้น้ำมันเบาและแก๊สเพิ่มขึ้น
- น้ำเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับสารตั้งต้นในขั้นตอนที่ I และ II เพิ่มขึ้น

ผลจากปฏิกิริยาทั้งหมดเมื่อเทียบจากผลการทดลองพบว่าน้ำมันที่ได้มีองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันหนักมากและร้อยละการเปลี่ยนลดลง ซึ่งอาจเป็นผลของ cage effect ที่เหนือกว่าปฏิกิริยาอื่น

3. ผลของการผสมถ่านหินและพลาสติกผสมในการทดลอง

- เมื่อพิจารณาว่าการเติมพลาสติกลงในถ่านหิน เป็นการเพิ่มไฮโดรเจนให้แก่ระบบ เนื่องจากการสลายตัวของพลาสติกหรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนให้แก๊สไฮโดรเจน

(Su et al., 2004; Watanabe et al., 1998; Watanabe et al., 2001) ทำให้อนุมูลอิสระสามารถถูกทำให้เสถียรก่อนที่จะกลับมาทำปฏิกิริยากันเอง ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของถ่านหินเพิ่มขึ้น

- เมื่อพิจารณาว่าการเติมถ่านหินลงในพลาสติก เป็นการเพิ่มไฮโดรเจนด้วยเช่นกัน เนื่องจากการไพโรไลส์ถ่านหินทำให้ได้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และเกิดปฏิกิริยา water-gas shift ขึ้นในระบบที่มีน้ำปริมาณมากเกินพอ (Cheng et al., 2004) ซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์โมเลกุลเล็กที่เกิดขึ้นมีโอกาสถูกทำให้เสถียรมากขึ้น ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเพิ่มขึ้น โดยไม่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของพลาสติกผสม เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลอง พลาสติกผสมสามารถสลายตัวได้เกือบ 100%

ผลของไฮโดรเจนที่เพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการผสมถ่านหินและพลาสติกผสมจึงทำให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงกว่าการคำนวณ แต่ในขณะเดียวกันปริมาณแก๊สก็เพิ่มขึ้นจากการคำนวณเช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลของ Sharma (Sharma et al., 1998) ซึ่งผลการส่งเสริมกันแบบทวีคูณที่เสนอในหัวข้อ 4.5.6 แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์และผลิตภัณฑ์แก๊สนั้นต้องพิจารณาร่วมกับอัตราส่วนของน้ำต่อสารตั้งต้นด้วย

4.6 การแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

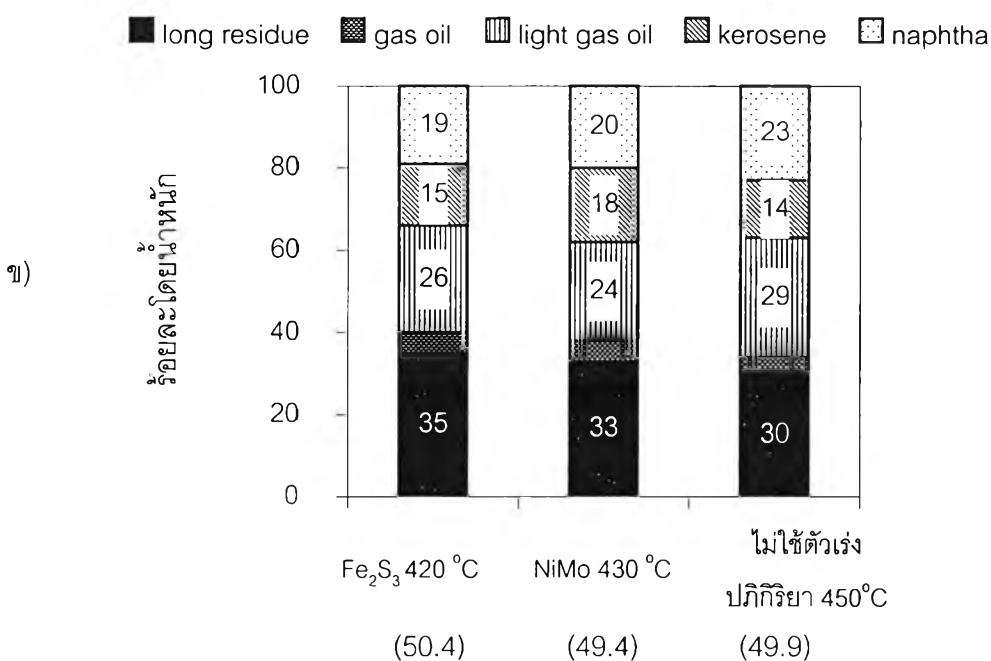
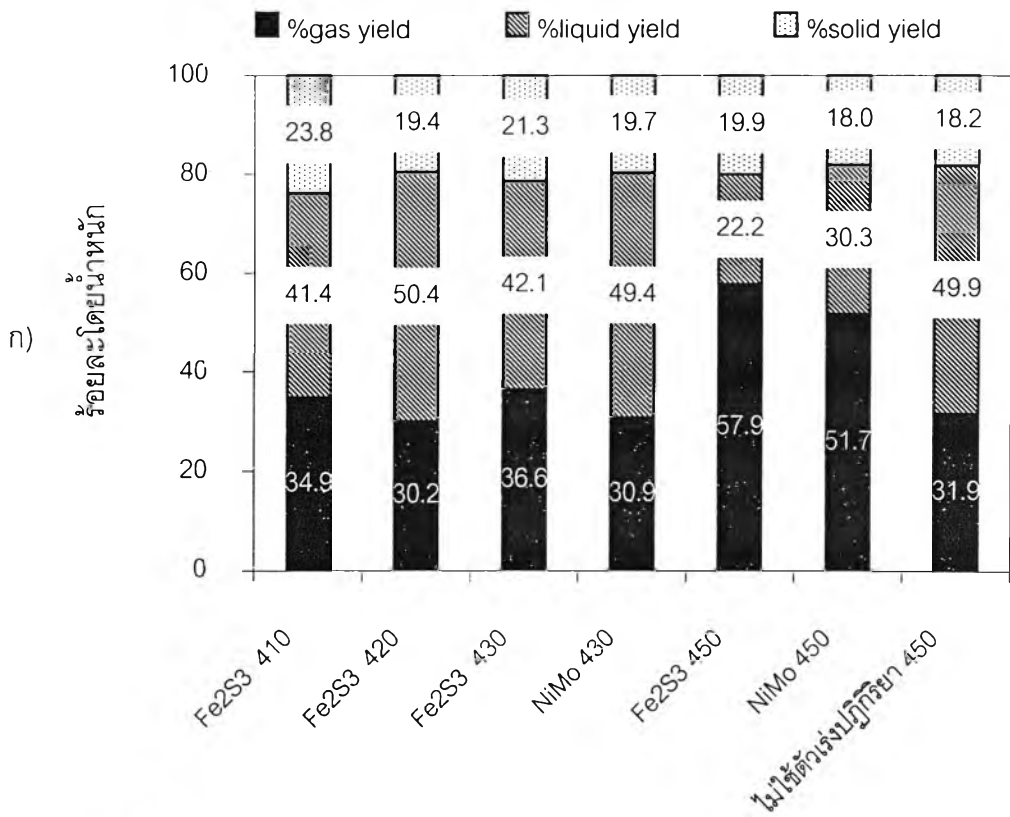
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ร้อยละ 2.5 บนถ่านหิน (Liu et al., 1996) และนิกเกิลโมลิบดีนัม (นิกเกิลร้อยละ 0.2 และโมลิบดีนัมร้อยละ 0.6 บนถ่านหิน) (Artanto et al., 2000; Amestica and Wolf, 1986) ซึ่งเตรียมโดยวิธีอิมเพกเนต โดยทำการทดลองที่ภาวะเดียวกับภาวะที่ให้ร้อยละผลได้ของเหลวสูงสุดสำหรับการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมในน้ำภาวะเหนือวิกฤต คือ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6:1 และร้อยละพลาสติกผสม 70 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.16 ก) พบว่าที่ 450 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดให้ร้อยละการเปลี่ยนเป็น 80 และ 82 สำหรับไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ และนิกเกิลโมลิบดีนัม ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละการเปลี่ยน 81.78) แต่ให้ร้อยละผลได้ของเหลวเป็น 22 และ 30 สำหรับไอร์ออน (III) ซัลไฟด์ และนิกเกิลโมลิบดีนัม ตามลำดับ ซึ่งน้อยกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละผลได้ของเหลว 50) แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการสลายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันต่อไปเป็นน้ำมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและแก๊สเพิ่มขึ้น

สำหรับการทดลองต่อไปโดยลดอุณหภูมิลงเป็น 410, 420 และ 430 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกซิด (III) ซัลไฟด์ และ 430 องศาเซลเซียส ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดีนัม พบว่าอุณหภูมิที่ทำให้ร้อยละผลได้ของเหลวมีค่าใกล้เคียงกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเป็น 420 และ 430 องศาเซลเซียส สำหรับไฮดรอกซิด (III) ซัลไฟด์ และนิกเกิลโมลิบดีนัม ตามลำดับ สำหรับที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ของไฮดรอกซิด (III) ซัลไฟด์ สังเกตว่าให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ลดลง นั้นหมายความว่าที่อุณหภูมินี้ความร้อนในกระบวนการยังไม่เพียงพอต่อการแตกตัวของ ถ่านหินและพลาสติกผสม จึงส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงรวมและร้อยละผลได้ของเหลวลดลง ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถช่วยลดอุณหภูมิของกระบวนการแปรรูปร่วม ช่วยประหยัดพลังงานและลดต้นทุนของกระบวนการ ซึ่งผลการทดลองคล้ายกับผลของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 ในงานวิจัยของ Luo (Luo and Curtis, 1996)

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่นแสดงดังรูปที่ 4.16 ข) พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำให้สามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาได้ โดยที่องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันหนักเพิ่มขึ้นจากการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กน้อย

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจใช้สำหรับร้อยละถ่านหินสูงกว่า 50 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการเพิ่มร้อยละผลได้ของเหลวสำหรับการแปรรูปถ่านหิน แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อการเพิ่มร้อยละผลได้ของเหลวของพลาสติกผสม ซึ่งควรศึกษากับกรณีพลาสติกผสมร้อยละ 40 ที่อุณหภูมิช่วง 420-450 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6:1



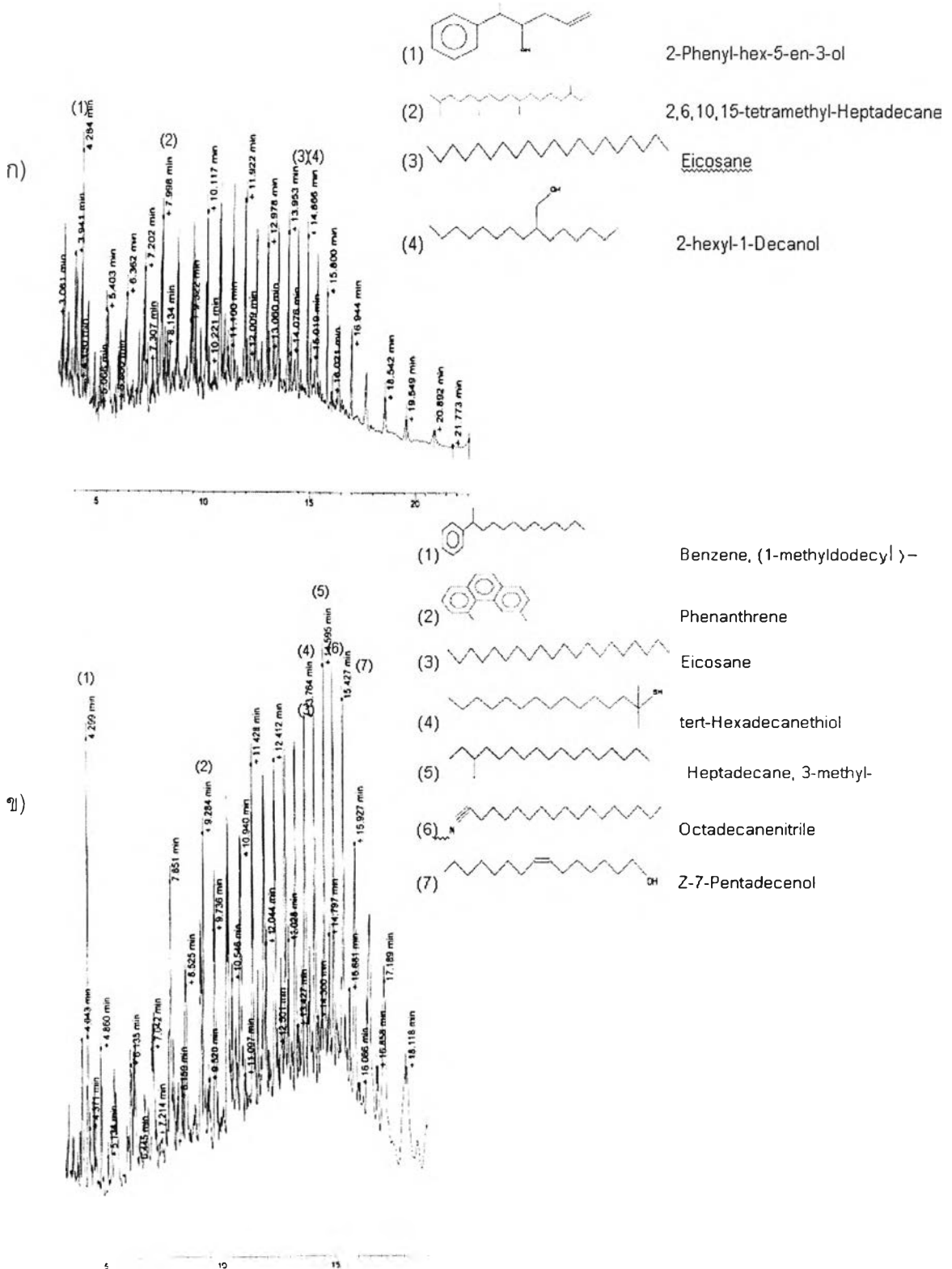
รูปที่ 4.16 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสม: ก) ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลว ข) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว: อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6:1 ร้อยละพลาสติกผสม = 70 (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)

4.7 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย GC/MS

ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย GC/MS ผลิตภัณฑ์ของเหลวละลายในคาร์บอนไดออกไซด์ในอัตราส่วน 1 ใน 100 ส่วน โดยปริมาตร วิเคราะห์ตามภาวะที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.4.6 ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวสำหรับการทดลองการสลายตัวของพลาสติกผสม ที่ภาวะอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติกผสม (HDPE/LDPE/PP/PS = 27/25/35/13) 2:1 แสดงดังรูปที่ 4.17 ก) พบว่าองค์ประกอบที่สำคัญได้แก่ 2-Phenyl-hex-5-en-3-ol 2,6,10,15-tetramethyl-Heptadecane Eicosane 2-hexyl-1-Decanol เป็นต้น

สำหรับผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเหลวของการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสม ที่ภาวะ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6:1 และร้อยละพลาสติกผสม 70 ผลแสดงดังรูปที่ 4.17 ข) พบว่าองค์ประกอบที่สำคัญได้แก่ 1-methyldodecyl-Benzene Phenanthrene Eicosane tert-Hexadecanethiol 3-methyl-Heptadecane Octadecanenitrile Z-7-Pentadecenol

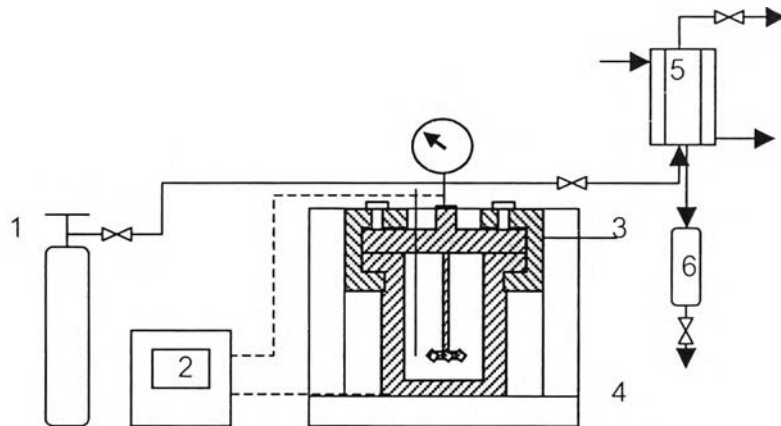
น้ำมันที่ได้จากทั้งสองการทดลองมีไฮโดรคาร์บอนเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ และสารประกอบที่เป็นแอลกอฮอล์อยู่ด้วย ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำ องค์ประกอบของน้ำมันที่ได้จากการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมมีสารที่มีวงเบนซินต่อกัน เช่น Phenanthrene ซึ่งมาจากถ่านหิน นอกจากนั้นยังมีสารที่มีองค์ประกอบของไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในขณะที่ 2-Phenyl-hex-5-en-3-ol ซึ่งเป็นสารที่มีวงเบนซินเช่นกันแต่พบในน้ำมันที่ได้จากการสลายตัวของพลาสติกผสมมาจากพอลิสไตรีน ส่วน Eicosane ที่พบในน้ำมันที่ได้จากทั้งสองการทดลองนั้นมาจากพลาสติกประเภทพอลิเอทิลีนที่มีอยู่ในพลาสติกผสม



รูปที่ 4.17 GC/MS โครมาโทแกรมขององค์ประกอบต่างๆของผลิตภัณฑ์ของเหลว: ก) สำหรับการสลายตัวของพลาสติกผสม: อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำต่อพลาสติกผสม = 2:1 ข) สำหรับการแปรปรวมของถ่านหินและพลาสติกผสมให้เป็นของเหลว: อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6:1 ร้อยละพลาสติกผสม 70

4.8 การสลายตัวของพลาสติกผสมและการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการต่อเติมส่วนของการควบแน่น

ในการศึกษาการสลายตัวของพลาสติกผสมและการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมในน้ำภาวะเหนือวิกฤตนั้น ได้ทำการต่อเติมเครื่องปฏิกรณ์ให้มีส่วนของการควบแน่นและส่วนเก็บของเหลว ดังแสดงในรูปที่ 4.18 เพื่อดึงแก๊สออกจากระบบทันทีหลังจากสิ้นสุดเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาตามที่กำหนดไว้ไม่ให้ทำปฏิกิริยาต่อ แก๊สที่ออกมาจะเข้าสู่ส่วนการควบแน่นด้านบนของเหลวที่เกิดจากการควบแน่นของแก๊สไหลลงด้านล่างและเก็บไว้ในส่วนเก็บของเหลว ซึ่งวิธีการทดลองจะเพิ่มจากหัวข้อ 3.4.5 คือ เมื่อสิ้นสุดเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ปิดใบกวนและลดอุณหภูมิพร้อมกับค่อยๆ เปิดวาล์ว ให้แก๊สไหลไปที่ส่วนควบแน่น สังเกตว่าความดันจะลดลงอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นจะลดช้าลง เปิดวาล์วทิ้งไว้จนกระทั่งอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ประมาณ 30 องศาเซลเซียสจึงปิดและเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้ตามปกติ รวมทั้งใช้เตตระไฮโดรฟูแรนชะผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในส่วนควบแน่นและส่วนเก็บของเหลวด้วย ทั้งนี้การไล่อากาศออกด้วยแก๊สไนโตรเจนนั้น จะทำกับส่วนควบแน่นและส่วนเก็บของเหลวด้วย



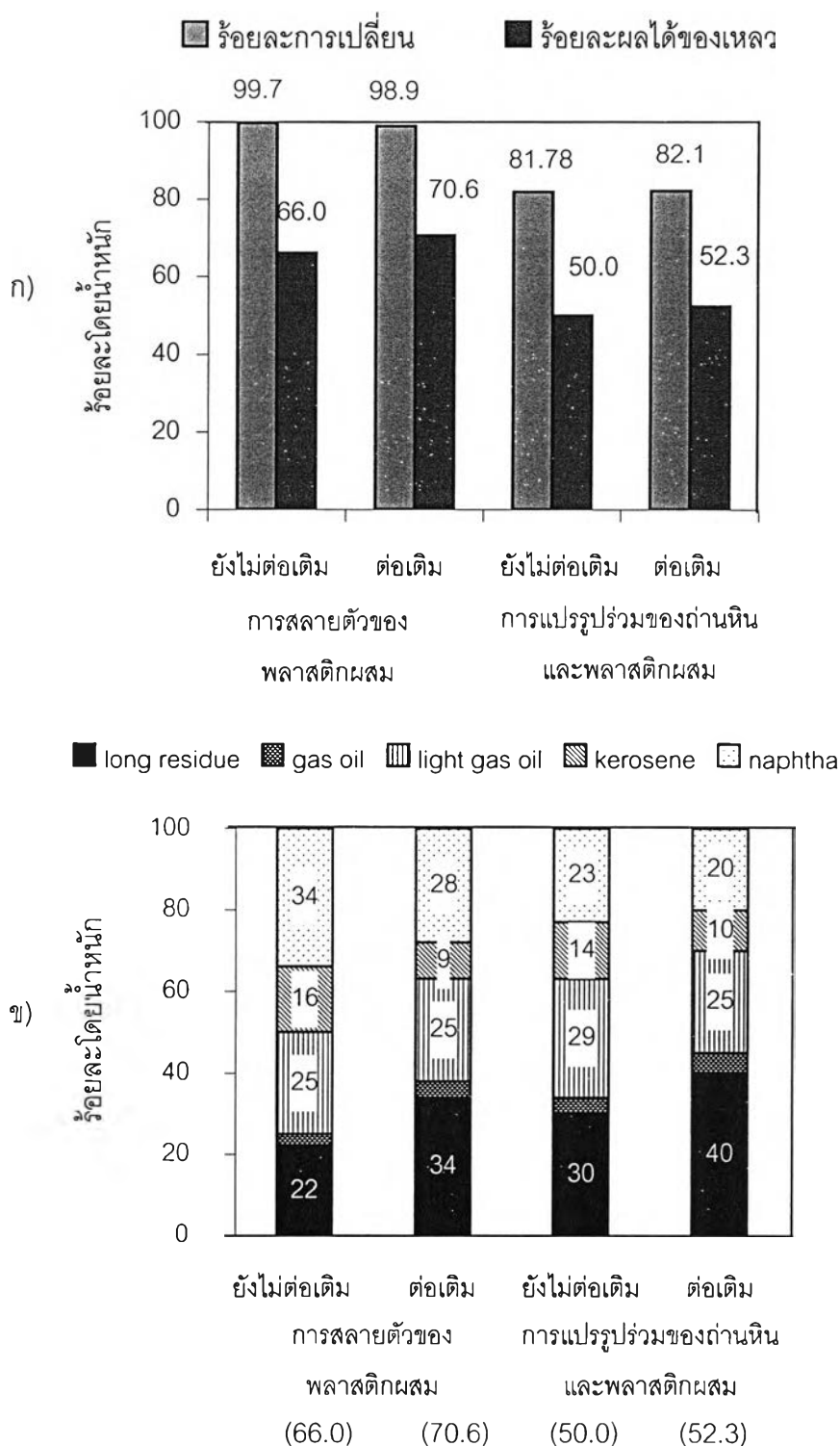
รูปที่ 4.18 เครื่องปฏิกรณ์หลังต่อเติมส่วนควบแน่นและส่วนเก็บของเหลว

- | | |
|-------------------------------|--|
| 1. ถังแก๊สไนโตรเจน | 2. เครื่องควบคุมอุณหภูมิและความเร็วใบกวน |
| 3. เครื่องปฏิกรณ์ | 4. เตาความร้อน (Heater) |
| 5. เครื่องควบแน่น (Condenser) | 6. ส่วนเก็บของเหลว |

สำหรับการทดลองการสลายตัวของพลาสติกผสมในน้ำภาวะเหนือวิกฤตกับเครื่องปฏิกรณ์ที่ต่อเติมแล้วนั้น ภาวะที่ใช้คือ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติกผสม 2: 1 ในบรรยากาศไนโตรเจน และภาวะที่ใช้ในการทดลองการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมในน้ำภาวะเหนือวิกฤต คือ อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6: 1 และร้อยละโดยน้ำหนักพลาสติกผสม 70 ในบรรยากาศไนโตรเจน ผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.19 ก) จะเห็นว่าร้อยละการเปลี่ยนของการทดลองที่ยังไม่มีการต่อเติมเครื่องปฏิกรณ์และต่อเติมเครื่องปฏิกรณ์แล้วมีค่าใกล้เคียงกันทั้งการสลายตัวของพลาสติกผสมและการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสม คือ ประมาณ 99% และ 82% ตามลำดับ แต่ร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นประมาณ 3-4% รูปที่ 4.19 ข) แสดงผลขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้เมื่อมีการต่อเติมเครื่องปฏิกรณ์ พบว่าน้ำมันที่ได้มีองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันมากขึ้น แสดงว่าการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่สองลดลงเมื่อดึงแก๊สออกแล้ว โดยแก๊สในที่นั้นนอกจากจะหมายถึงแก๊สและน้ำมันที่เป็นผลิตภัณฑ์แล้วยังรวมถึงน้ำด้วยซึ่งเมื่อถูกดึงออกมาจากเครื่องปฏิกรณ์แล้วอุณหภูมิจะลดลงอย่างรวดเร็ว ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่อไปมีเพียงแค่การไพโรไลซิสของน้ำมันที่เหลือในเครื่องปฏิกรณ์นั่นเอง

4.9 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนรวมและร้อยละผลได้ของเหลวกับงานวิจัยอื่น

จากการศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพลาสติกผสมให้เป็นของเหลวในน้ำภาวะเหนือวิกฤต ได้ทำการเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวที่ได้จากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยอื่นที่ศึกษาการแปรรูปร่วมของถ่านหินและพอลิเมอร์ในน้ำภาวะเหนือวิกฤตและในตัวทำละลายต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.9 พบว่างานวิจัยอื่นๆที่ใช้ตัวทำละลายที่สามารถให้ไฮโดรเจนในการทำให้อนุมูลอิสระเสถียรได้และการอัดแก๊สไฮโดรเจนให้ผลได้ของเหลวสูงกว่างานวิจัยนี้ แต่ร้อยละการเปลี่ยนใกล้เคียงกัน และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Gimouhopoulos et al. (1998) เมื่อไม่ใช้ตัวทำละลาย ให้ร้อยละผลได้ของเหลวและร้อยละการเปลี่ยนน้อยกว่าที่ได้จากงานวิจัยนี้มาก และในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาก็ยังคงให้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากงานวิจัยนี้ แสดงให้เห็นว่าน้ำภาวะเหนือวิกฤตสามารถสกัดส่วนที่เป็นน้ำมันออกมาได้เกือบสมบูรณ์ แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้กลายเป็นแก๊สมากกว่าที่จะยังอยู่ในรูปของเหลว และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น ดังนั้นเมื่อเทียบกับการไม่ใช้ตัวทำละลาย น้ำภาวะเหนือวิกฤตให้ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ของเหลวมากกว่าและใช้ระยะเวลาของปฏิกิริยาสั้นกว่าทั้งการใช้สารละลายที่สามารถให้ไฮโดรเจนได้และการไม่ใช้สารละลาย



รูปที่ 4.19 ผลการต่อเติมส่วนการควบแน่นให้แก่เครื่องปฏิกรณ์ต่อกระบวนการสลายตัวของพลาสติกผสมและการแปรรูปรวมของถ่านหินและพลาสติกผสม: ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของเหลว ข) องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว: อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำต่อพลาสติกผสม 2:1 (6:1 สำหรับการแปรรูปรวมของถ่านหินและพลาสติกผสม) ร้อยละพลาสติกผสม 70 (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)

ตารางที่ 4.9 การเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนรวมและร้อยละผลได้ของเหลวของงานวิจัยอื่นกับงานวิจัยนี้

ผู้วิจัย	ภาวะในการทดลอง	ผลการทดลอง
Gimouhopoulos et al. (1998)	อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที อัตราส่วนถ่านหินต่อ HDPE ต่อ PS 1:0.5:0.5 ตัวทำละลายเดเคนต่อโทลูอิน 60:40 ปริมาตร 5 มิลลิลิตร ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 800 psig ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ 200 มิลลิลิตร ตัวเร่งปฏิกิริยา ZrO_2/Al_2O_3 1 กรัม	- กรณีใช้ตัวทำละลาย ร้อยละการเปลี่ยนรวม 80 ร้อยละผลได้ของเหลว 70 - กรณีไม่ใช้ตัวทำละลาย ร้อยละการเปลี่ยนรวม 37 ร้อยละผลได้ของเหลว 30
Wang et al. (2003)	อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที อัตราส่วนถ่านหินต่อพลาสติกผสม 1:1 อัตราส่วนสารตั้งต้นต่อเตตระลิน 2:3 ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 10 เมกะพาสคัล ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ FAMo* ร้อยละ 1.0 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์	ร้อยละผลได้ของเหลว 69
นิรมล (2547)	อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที อัตราส่วนถ่านหินต่อพลาสติกผสม 3:7 อัตราส่วนสารตั้งต้นต่อเตตระลิน 3:2 ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 0 Psig. ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์	ร้อยละการเปลี่ยน 89.43 ร้อยละผลได้ของเหลว 63.42
ศศิธร (2548)	อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เวลา 1 นาที อัตราส่วนถ่านหินต่อพลาสติกผสม 3:7 อัตราส่วนโดยน้ำหนักน้ำต่อถ่านหินและพลาสติกผสม 6:1 ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 0 Psig ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์	ร้อยละการเปลี่ยนรวม 82 ร้อยละผลได้ของเหลว 50

*FAMo = Fly ash of molybdenum concentrated calcined