

การจัดพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสจากยางรถยนต์เหลือทิ้ง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REMOVAL OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN PYROLYSIS OIL FROM
WASTE TIRE



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Fuel Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2019
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การจัดพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิส
โดย	จากยางรถยนต์เหลือทิ้ง
สาขาวิชา	น.ส.สุรียาญจน์ กิ่งพุทธพงษ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
	รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิญาชีระนันท์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวงษ์)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิญาชีระนันท์)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ)	

CHULALONGKORN UNIVERSITY

สุรียาญณ์ กิ่งพุทธพงษ์ : การขจัดพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสจากยางรถยนต์เหลือทิ้ง. (REMOVAL OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN PYROLYSIS OIL FROM WASTE TIRE) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.นพิตา ทิณชี่ระนันท์

น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์เหลือทิ้ง (waste tire pyrolysis oil, WTPO) ประกอบไปด้วยสารประกอบพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) ประมาณ 10% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับปริมาณ WTPO โดย PAHs ที่พบมากที่สุด คือ แนฟทาลีน ซึ่งมีความเป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม นี่จึงเป็นข้อจำกัดที่ทำให้ไม่สามารถนำ WTPO ไปใช้ในเครื่องยนต์ได้ ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการกำจัดแนฟทาลีนซึ่งเป็นแบบจำลองของ PAHs ผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่มีและไม่มีตัวสนับสนุนโมลิบดีนัม (Mo) ทังสเตน (W) หรือ แพลตินัม (Pt) สำหรับภาวะที่ศึกษาในการไฮโดรจิเนชัน ได้แก่ ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น (10-40 บาร์) อุณหภูมิ (250-400 องศาเซลเซียส) และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (2-8 ชม.) ก่อนทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาลดขั้น (reduction) แบบอิน-ซิตู (in-situ) ที่ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชม. ในกรณีที่ไม่มีตัวสนับสนุน Ni ปริมาณ 1-30% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับตัวรองรับถูกเตรียมลงบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล และค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนถูกวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี ตัวตรวจวัดชนิดเฟลมไอออนเซชัน (GC-FID) พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ Ni 20% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับตัวรองรับให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนสูงสุดที่ 29.5% โดยภาวะที่ใช้คือความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง ในกรณีมีตัวสนับสนุน ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo NiW และ NiPt ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนสูงสุดที่ 44.7 46.4 และ 55.8% เมื่ออัตราส่วนเชิงอะตอมของตัวสนับสนุนเป็น 0.27 0.05 และ 0.37 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา Ni และ NiPt ไม่สามารถทนต่อสารประกอบกำมะถัน จึงไม่สามารถทำไฮโดรจิเนชันใน WTPO ได้ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiW ที่อัตราส่วนเชิงอะตอมของตัวสนับสนุนที่ 0.27 และ 0.05 ตามลำดับ จึงถูกเลือกมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ PAHs ใน WTPO จริงจากผลการทดลองพบว่าไฮโดรจิเนชันของ WTPO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiW สามารถลด PAHs ใน WTPO จาก 59.3% เหลือ 18.0% และ 36.6% ตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5972084823 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORD: Waste tire pyrolysis oil, polycyclic aromatic hydrocarbon, naphthalene
hydrogenation

Sureekan Kingputtpong : REMOVAL OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN
PYROLYSIS OIL FROM WASTE TIRE. Advisor: Assoc. Prof. NAPIDA HINCHIRANAN, Ph.D.

Waste tire pyrolysis oil (WTPO) contains the huge volume of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) ca. 10 wt% based on WTPO content. Naphthalene, a family of PAHs most commonly found in the WTPO, are claimed as toxic components for organism and environment. This limits the use of untreated WTPO in the combustion engines. In this research, the catalytic hydrogenation was applied for removing naphthalene used as the model compounds of PAHs. Nickel supported on gamma alumina ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) with and without the addition of molybdenum (Mo), tungstate (W) or platinum (Pt)-promoter was selected as the catalyst for this process. For the effect of hydrogenation parameters; initial H_2 pressure (10-40 bar) temperature (250-400 °C) and reaction times (2-8 h) on the catalytic activity were investigated. Before hydrogenation process, the catalysts were *in-situ* reduced under 30 bar initial H_2 pressure at 400 °C for 2 h. Without the addition of promoter, 1-30 wt% Ni-active metal was deposited onto the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared via hydrothermal process. The maximum naphthalene conversion detected by gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID) was achieved to 29.5% when 20 wt% Ni loading was applied under 30 bar initial H_2 pressure at 350 °C for 4 h. In the case of promoter addition, the naphthalene conversion obtained from NiMo, NiW and NiPt catalyst increased the naphthalene conversion to 44.7%, 46.4% and 55.8%, respectively when the Mo-, W- and Pt-promoter were loaded onto the catalyst with atomic ratio of 0.27, 0.05 and 0.37, respectively. However, Ni and NiPt catalyst were less tolerant to organosulfurous compounds, which could be found in the WTPO. Thus, the NiMo and NiW catalysts containing the promoter atomic ratio at 0.27 and 0.05 were selected for catalyzing the hydrogenation of PAHs in the real WTPO. The experimental results showed that the hydrogenation of WTPO using NiMo and NiW catalysts could decrease the PAHs in WTPO from 59.3% to 18.0% and 36.6%, respectively.

Field of Study: Fuel Technology

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เรื่อง การจัดพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสจากยางรถยนต์เหลือทิ้ง ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยต้องขอขอบคุณบุคคลที่ได้ให้ความสนับสนุนและช่วยเหลือในงานวิจัยครั้งนี้ ดังต่อไปนี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา วิทยุชिरะนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่คอยให้คำปรึกษาและคำแนะนำต่างๆ รวมถึงให้ความช่วยเหลือในทุกๆด้าน ทั้งยังคอยเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัย

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรุสศรีวิชัย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชนาธิป สามารถ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์จากนอคมหาวิทยาลัย ที่กรุณาสละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ ทุนอุดหนุนการศึกษาสำหรับผู้ช่วยวิจัยระดับปริญญาโทจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (PETROMAT) และมูลนิธิกระจกอาซาฮี (The Asahi Glass Foundation) ที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอขอบคุณคณาจารย์ และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัยอย่างดีมาโดยตลอด ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ทุกคนในกลุ่มวิจัย รวมถึงบุคคลทั้งในภาควิชาและนอกภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ความช่วยเหลือ ตลอดจนให้กำลังใจในการทำงานวิจัยมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา พี่น้องและครอบครัว ที่สนับสนุนทุกสิ่งอย่างและคอยเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยจนผู้วิจัยสำเร็จการศึกษาไปได้ด้วยดี

สุรীগาญจน์ กิ่งพุทธพงษ์

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 ยางรถยนต์.....	6
2.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของยางรถยนต์.....	6
2.1.2 ส่วนประกอบของยางรถยนต์ [16].....	11
2.2 การใช้ประโยชน์ยางรถยนต์เหลือทิ้ง.....	12
2.3 ไพโรไลซิส [20].....	13
2.3.1 กระบวนการไพโรไลซิสแบบช้า.....	14
2.3.2 กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว.....	15

2.4	น้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากยางรถยนต์ (waste tire pyrolysis oil).....	15
2.4.1	ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิส [22].....	15
2.4.2	กรรมวิธีในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน.....	17
2.5	ไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) [28].....	19
	ตัวเร่งปฏิกิริยาวีรพันธุ์-เอกพันธุ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธุ์ แต่ไม่รวมตัวเป็นวัฏภาคเดียวกัน กับสารตั้งต้น เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ เช่น กลุ่มเอนไซม์ (enzyme).....	21
2.6	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 3	เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	25
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	25
3.2	สารเคมีที่ใช้.....	27
3.3	ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	28
3.3.1	การเตรียมและการแยกองค์ประกอบ (fractionation) ของ WTPO.....	28
3.3.2	การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
3.3.3	ไฮโดรจิเนชันของ PAHs จำลองและ WTPO.....	31
3.3.4	การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
3.3.5	วิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์.....	36
3.3.6	การวิเคราะห์โค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากไฮโดรจิเนชัน.....	38
3.3.7	การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของแนฟทาลีน ผลได้ผลิตภัณฑ์ และระดับการ ไฮโดรจิ เนชัน.....	39
บทที่ 4	ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	41
4.1	การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
4.1.1	พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
4.1.2	ขนาดผลึกของโลหะบนของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	43
4.1.3	ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	46

4.1.4	ความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา	49
4.2	องค์ประกอบ WTPO	52
4.3	ไฮโดรเจนชั้นของแนฟทาลีน	54
4.3.1	ผลของปริมาณนิกเกิลบนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา	54
4.3.2	ผลของชนิดและปริมาณของตัวสนับสนุน	57
4.3.4	ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	65
4.3.5	ผลของอุณหภูมิ.....	67
4.3.6	ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น	68
4.3.7	ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา	69
4.3.8	ไฮโดรเจนชั้นของอนุพันธ์แนฟทาลีน	71
4.4	ผลการไฮโดรเจนชั้นของน้ำมันไฟโรไลซิสจากยางรถยนต์จริง	72
4.4.1	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการไฮโดรเจนชั้นของน้ำมันไฟโรไลซิสจากยางรถยนต์จริง... ..	72
บทที่ 5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	78
5.1	สรุปผลการทดลอง.....	78
5.1.1	สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	78
5.1.2	การแยกองค์ประกอบน้ำมันที่ได้จากการไฟโรไลซิสยางรถยนต์เหลือทิ้ง	79
5.1.3	ผลการไฮโดรเจนชั้นของแนฟทาลีน	79
5.1.4	ไฮโดรเจนชั้น PAHs ใน WTPO เร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo-0.27 และ NiW-0.05.....	80
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	81
ภาคผนวก ก.	การคำนวณการเตรียมตัวรองรับ	82
ภาคผนวก ข.	การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	83
ภาคผนวก ค.	การคำนวณ.....	85
ภาคผนวก ง.	ข้อมูลการทดลอง.....	90
บรรณานุกรม.....		98



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ γ -Al ₂ O ₃ ที่มีปริมาณ Ni และตัวสนับสนุนต่างกัน	42
ตารางที่ 4.2 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
ตารางที่ 4.3 ปริมาณองค์ประกอบ PAHs ที่พบใน WTPO	53
ตารางที่ 4.4 ความคงทนต่อสารประกอบกำมะถันของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	64
ตารางที่ 4.5 ผลของการไฮโดรจีเนชัน 1,4 ไดเมทิลแนฟทาลีน และ 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลีน.....	72
ตารางที่ 4.6 ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำไฮโดรจีเนชัน WTPO.....	73
ตารางที่ 4.7 PAHs ที่พบใน WTPO ก่อนและหลังการทำไฮโดรจีเนชันและการแยกองค์ประกอบด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี.....	75

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ	6
รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของยางสไตรีนบิวตาไดอีน	8
รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของยางพอลิบิวตาไดอีน	8
รูปที่ 2.4 การเกิดพันธะเชื่อมโยงในโมเลกุลยาง [22]	10
รูปที่ 2.5 ผลึกภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส	14
รูปที่ 2.6 การเกิด PAHs ผ่านปฏิกิริยา diels-alder aromatization [25]	18
รูปที่ 2.7 ไฮโดรจิเนชัน ไฮโดรแครกกิง และการเปิดวงของแนฟทาลีน [27]	19
รูปที่ 2.8 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของสารประกอบแอลคีนไปเป็นสารประกอบแอลเคน [28]	20
รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยา diels-alder aromatization ผ่านโอเลฟินส์ (olefins) [5]	22
รูปที่ 2.10 ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ในปฏิกิริยาที่ไม่ ประกอบและประกอบไปด้วยสารประกอบกำมะถัน [13]	23
รูปที่ 2.11 ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo NiMoW และ NiMo/V- Al ₂ O ₃ [14]	24
รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูงชนิดกะ รุ่น Parr 4848	26
รูปที่ 3.2 เครื่องไพโรไลซิสแบบท่อ	28
รูปที่ 3.3 คอลัมน์โครมาโทกราฟีที่ใช้ในการแยกองค์ประกอบใน WTPO	29
รูปที่ 3.4 เครื่องยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP-2020	33
รูปที่ 3.5 เครื่องยี่ห้อ BELCAT-Basic Chemisorption analyzer รุ่น BELCAT II	34
รูปที่ 3.6 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance	35
รูปที่ 3.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโทรเมทรี รุ่น Shimadzu-2010	37
รูปที่ 3.8 GC-FID ยี่ห้อ Agilent Technology รุ่น 7820A	38
รูปที่ 3.9 เครื่อง TGA ยี่ห้อ LECO รุ่น TGA701	38

รูปที่ 3.10 กราฟมาตรฐานในการหาค่าความเข้มข้นของสารละลายแนฟทาลีนที่เหลือภายหลังการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน..... 39

รูปที่ 4.1 ไอโซเทอร์มการดูดซับ-การคายไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Ni/ γ -Al₂O₃ ที่มีปริมาณ Ni ที่แตกต่างกัน และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ γ -Al₂O₃ ที่มีตัวสนับสนุนต่างๆ โดยอัตราส่วนเชิงอะตอมของตัวสนับสนุนเท่ากับ 0.05 0.27 และ 0.37 และมีผลรวมของโลหะ Ni กับตัวสนับสนุนเท่ากับ 20% โดยน้ำหนักเทียบกับ γ -Al₂O₃ : (b) NiMo/ γ -Al₂O₃ (c) NiW/ γ -Al₂O₃ และ (d) NiPt/ γ -Al₂O₃..... 41

รูปที่ 4.2 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD patterns) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ γ -Al₂O₃ (a) ก่อนและหลังการเติมตัวสนับสนุนที่อัตราส่วนเชิงอะตอมต่างๆ (b) NiMo-0.05 (c) NiMo-0.27 (d) NiMo-0.37 (e) NiW-0.05 (f) NiW-0.27 (g) NiW-0.37 (h) NiPt-0.05 (i) NiPt-0.27 และ (j) NiPt-0.37. 44

รูปที่ 4.3 รูปแบบ NH₃-TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Ni/ γ -Al₂O₃ ก่อนและหลังการเติมตัวสนับสนุนที่อัตราส่วนเชิงอะตอมต่างๆ (b) NiMo-0.05 (c) NiMo-0.27 (d) NiMo-0.37 (e) NiW-0.05 (f) NiW-0.27 (g) NiW-0.37 (h) NiPt-0.05 (i) NiPt-0.27 และ (j) NiPt-0.37..... 46

รูปที่ 4.4 รูปแบบ H₂-TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Ni/ γ -Al₂O₃ ก่อนและหลังการเติมตัวสนับสนุนที่อัตราส่วนเชิงอะตอมต่างๆ (b) NiMo-0.05 (c) NiMo-0.27 (d) NiMo-0.37 (e) NiW-0.05 (f) NiW-0.27 (g) NiW-0.37 (h) NiPt-0.05 (i) NiPt-0.27 และ (j) NiPt-0.37..... 50

รูปที่ 4.5 โคโรมาโตแกรมของ GC-MS ของ WTPO ก่อนการแยกองค์ประกอบ..... 52

รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ PAHs ใน WTPO ที่ผ่านการแยกองค์ประกอบด้วยเทคนิค GC-MS..... 53

รูปที่ 4.7 กลไกการเกิดเตตระลินและเดคาลิน 54

รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณโลหะกัมมันต์ต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีน 55

รูปที่ 4.9 โคโรมาโตแกรมที่ได้จาก GC-MS สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ γ -Al₂O₃ ที่มีปริมาณ Ni ในช่วง 5-30% โดยน้ำหนักเทียบกับตัวรองรับ 57

รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณตัวสนับสนุน Mo ต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีน 58

รูปที่ 4.11 โคโรมาโตแกรมที่ได้จาก GC-MS สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.27..... 59

รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณตัวสนับสนุน W ต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีน 60

รูปที่ 4.13 โคโรมาโตแกรมที่ได้จาก GC-MS สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiW ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.05..... 61

รูปที่ 4.14 ผลของปริมาณตัวสนับสนุน Pt ต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีน	62
รูปที่ 4.15 โครมาโตแกรมที่ได้จาก GC-MS สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiPt ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.37.....	63
รูปที่ 4.16 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีนเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo-0.27	66
รูปที่ 4.17 ผลของอุณหภูมิต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีนเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo-0.27	67
รูปที่ 4.18 ผลของความดันต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีนเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo-0.27.....	69
รูปที่ 4.19 ผลของเวลาต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีนเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo-0.27	70
รูปที่ 4.20 โครงสร้างทางเคมีของ 1,4 ไดเมทิลแนฟทาลีน และ 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลีน.....	71
รูปที่ 4.21 WTPO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiW	73
รูปที่ 4.22 โครมาโตแกรมของ GC-MS สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากไฮโดรจิเนชันของ WTPO และ แยกองค์ประกอบด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี (a) ก่อนทำปฏิกิริยา และหลังไฮโดรจิเนชันด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยา (b) NiMo-0.27 และ (c) NiW-0.05	74

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พลังงานมีอิทธิพลต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ ความต้องการด้านพลังงานที่ได้จากเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ (fossil fuel) เช่น ถ่านหิน (coal) น้ำมัน (oil) และแก๊สธรรมชาติ (natural gas) ต่างก็มีแนวโน้มของความต้องการที่เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของประชากรและการขยายตัวทางเศรษฐกิจ ส่งผลให้ปริมาณของเชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ตามแหล่งพลังงานลดลงมาก ยิ่งไปกว่านั้นเชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ยังมีราคาที่สูงขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงมีการศึกษาพลังงานทางเลือก ซึ่งเป็นทางเลือกหนึ่งที่สำคัญในการผลิตพลังงาน โดยในงานวิจัยนี้สนใจในการนำขยะมาแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงเหลวหรือน้ำมัน (waste to oil) [1] ซึ่งขยะที่ถูกนำมาใช้ คือ ยางรถยนต์ เนื่องจากในแต่ละปีมีปริมาณยางรถยนต์ที่ถูกทิ้งเป็นของเสียจำนวนมาก ตามการคมนาคมที่ขยายตัวอย่างรวดเร็ว โดยในประเทศไทยมีรถที่จดทะเบียนสะสมถึง ณ วันที่ 31 ธันวาคม พ.ศ. 2560 รวมทั้งสิ้น 37,059,245 คัน [2] คิดเป็นปริมาณยางรถยนต์ที่เปลี่ยนทิ้งในแต่ละปีไม่น้อยกว่า 8 แสนตัน ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากยางรถยนต์เป็นขยะที่ย่อยสลายยากและกำจัดได้ยากเช่นกัน โดยการกำจัดยางรถยนต์เหล่านี้จะใช้วิธีการเผาหรือการฝังกลบ แต่วิธีการเหล่านี้ก็ไม่เป็นที่ยอมรับเนื่องจากการฝังกลบจะสิ้นเปลืองพื้นที่และเป็นการสะสมมลพิษในดิน แต่หากใช้วิธีการเผาแล้วยังปล่อยมลพิษจำนวนมากสู่ชั้นบรรยากาศ เช่น สารประกอบพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) รวมถึงแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงเป็นแนวคิดในการแปรรูปยางรถยนต์เหลือทิ้งไปเป็นเชื้อเพลิงเหลว เนื่องจากยางรถยนต์สามารถถูกใช้เป็นพลังงานทางเลือกได้ เพราะมีองค์ประกอบที่เป็นไฮโดรคาร์บอนประมาณ 50-60% และมีค่าความร้อนสูงถึง 41-44 เมกะจูล/กิโลกรัม ซึ่งเทียบเท่ากับน้ำมันเชื้อเพลิง [3]

การแปรรูปยางรถยนต์เป็นเชื้อเพลิงด้วยกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) เป็นเทคโนโลยีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยนำยางรถยนต์มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงปานกลาง (300–900 องศาเซลเซียส) ในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจนเพื่อทำให้ขยะยางแตกตัวกลายเป็นเชื้อเพลิงเหลว [4] แต่น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ (waste tire pyrolysis oil, WTPO) ยังไม่สามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ได้จริง เนื่องจากมีสารประกอบกำมะถันที่เกิดจากการสลายตัวของสารเคมีที่ใช้

ในกระบวนการวัลคาไนเซชัน (vulcanization) ในการคงรูปให้ยางรถยนต์ และมีสารประกอบ PAHs ปริมาณ 10% โดยน้ำหนักของ WTPO [5] โดยทั่วไป PAHs เป็นสารเคมีที่มีความเป็นพิษเรื้อรัง ก่อให้เกิดมะเร็ง เส้นเลือดหัวใจตีบตัน ทำให้เด็กมีพัฒนาการทางสมองช้า และยังเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม [6] PAHs ประกอบด้วยวงแอรอแมติกจำนวน 2-4 วง เช่น แนฟทาลีน (naphthalene) ไบฟีนิล (biphenyl) ฟลูออรีน (fluorene) ฟีนแอนทีน (phenanthrene) อะซีนแนฟทีน (acenaphthene) แอนทราซีน (anthracene) และไพรีน (pyrene) [7] เป็นต้น ซึ่ง PAHs เหล่านี้ เกิดจากปฏิกิริยา diels-alder aromatization ([4+2] cycloaddition) ของไดอีน (diene) กับแอลคีน (alkene) ในระหว่างการไพโรไลซิส ซึ่งอุณหภูมิมีผลโดยตรงต่อการเกิด PAHs [8] สำหรับการกำจัดสารประกอบกำมะถัน ใน WTPO พบว่าสามารถกำจัดสารประกอบกำมะถันได้ผ่านกระบวนการไฮโดรดีซัลไฟไรเซชัน (hydrodesulfurization, HDS) [9] แต่สำหรับการกำจัดสารประกอบ PAHs ใน WTPO ยังไม่มีรายงานที่ได้รับการยืนยัน

การกำจัด PAHs มีหลายวิธี เช่น กระบวนการบำบัดเชิงความร้อน (thermal treatment) การสลายตัวเชิงแสง (photodegradation) หรือออกซิเดชันเชิงเคมี (chemical oxidation) แต่วิธีการเหล่านี้ให้อัตราการสลายตัวช้า และต้องใช้พลังงานเป็นจำนวนมากในการสลายพันธะ [10] นอกจากนี้สารมัธยันตร์ (intermediate) ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเชิงเคมียังมีความเป็นพิษที่สูงกว่า PAHs ตั้งต้นอีกด้วย [11] ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) จึงเป็นปฏิกิริยาที่น่าสนใจ เนื่องจากได้สารตัวกลางที่มีความเป็นพิษต่ำและสามารถใช้ในการเพิ่มค่าซีเทน (cetane number) ในน้ำมันได้ โดยปกติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันประกอบด้วยโลหะมีสกุล (noble metals) เช่น แพลทินัม (platinum, Pt) พาลาเดียม (palladium, Pd) โรเดียม (rhodium, Rh) รูเทเนียม (ruthenium, Ru) หรือโลหะคู่ผสม (bimetallic) เช่น แพลทินัม-แพลเลเดียม (platinum-palladium, Pt-Pd) ซึ่งโลหะที่กล่าวมาี้มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่ดีและมีความว่องไวสูง แต่มีราคาแพงจึงไม่สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมที่ต้องคำนึงถึงต้นทุนของกระบวนการผลิตได้ ทำให้ต้องเลือกใช้โลหะชนิดอื่นที่มีราคาถูกกว่า เช่น นิกเกิล (Ni) ซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาที่ดีและมีความสามารถในการเติมไฮโดรเจนให้กับวงแอรอแมติก อย่างไรก็ตามในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากยางรถยนต์เหลือทิ้งไม่ได้ประกอบไปด้วย PAHs เพียงอย่างเดียวแต่ยังประกอบไปด้วยสารประกอบกำมะถัน (1-1.4 %โดยน้ำหนักของ WTPO) [9] ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจำเป็นต้องทนทานต่อสารประกอบกำมะถันด้วย ทำให้ต้องมีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมตัวสนับสนุน

(promoter) เช่น โมลิบดีนัม (Mo) ทังสเทน (W) และ Pt เนื่องจากโลหะโมลิบดีนัมและทังสเทนมีสมบัติในการกำจัดสารประกอบกำมะถันผ่านปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟด์เฟส [9, 12] ขณะที่ Pt มีความทนทานต่อสารประกอบกำมะถันเล็กน้อย (3,000 ppm) [13] นอกจากนี้การเติมตัวสนับสนุนยังช่วยในกระบวนการไฮโดรจิเนชันได้อีกด้วย [14] ในส่วนของตัวรองรับเลือกใช้เป็นแกมมา-อะลูมินา (γ -Al₂O₃) เนื่องจากตำแหน่งกรด (acid sites) มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและมีรูพรุนบนพื้นผิวสูงทำให้โลหะกัมมันต์สามารถเกาะตัวบนพื้นที่ผิวได้มาก [15]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายในการกำจัด PAHs ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลและศึกษาบทบาทของตัวสนับสนุน Mo W และ Pt ต่อศักยภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและความต้านทานต่อสารประกอบกำมะถันของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนแกมมา-อะลูมินา (Ni / γ -Al₂O₃) โดยการศึกษาจะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ การศึกษาไฮโดรจิเนชันของเนฟทาลีนซึ่งใช้เป็นสารจำลอง PAHs ที่พบใน WTPO เนื่องจาก PAHs ที่พบมากที่สุด ใน WTPO คือ ไบฟีนิลและอนุพันธ์ของเนฟทาลีน และนำภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากขั้นตอนแรกมาใช้ในการกำจัด PAHs ใน WTPO จริง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ต่อการกำจัด PAHs จำลองด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วย Ni/ γ -Al₂O₃ ได้แก่ ชนิดและปริมาณของตัวสนับสนุน Mo W และ Pt อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.2 เพื่อศึกษาการกำจัด PAHs ที่พบใน WTPO จริง โดยใช้ภาวะที่เหมาะสมในข้อที่ 1.2.1

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการกำจัด PAHs ใน WTPO ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วย Ni/ γ -Al₂O₃

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.4.1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ และการปรับปรุงคุณภาพของ WTPO ด้วยกระบวนการไฮโดรจิเนชัน
- 1.4.2. สร้างเครื่องปฏิกรณ์และติดตั้งระบบสำหรับการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้ว
- 1.4.3. ไพโรไลซิสยางรถยนต์เพื่อให้ได้ WTPO และแยกองค์ประกอบ (fractionation) ของ WTPO ด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟี (column chromatography) โดยใช้เพนเทน (pentane) และเบนซีน (benzene) ในการชะ (leaching) [5]
- 1.4.4. วิเคราะห์ WTPO ก่อนและหลังการแยกองค์ประกอบด้วย gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)
- 1.4.5. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/V-Al₂O₃ แบบมีและไม่มี การเติมตัวสนับสนุนด้วยวิธีฝังตัวแบบเอิบชุ่ม (incipient wetness impregnation)
- 1.4.6. วิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่
 - 1.4.6.1 อุณหภูมิการเกิดรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจน (temperature-programmed reduction, TPR)
 - 1.4.6.2 ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (NH₃-temperature-programmed desorption, NH₃-TPD)
 - 1.4.6.3 พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุน (surface area and pore size analyzer)
 - 1.4.6.4 การกระจายตัวของโลหะบนพื้นที่ผิวและขนาดผลึกของโลหะด้วยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction, XRD)
- 1.4.7. ทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลินซึ่งใช้เป็นสารจำลองของ PAHs ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (batch reactor) โดยนำแนฟทาลินมาละลายในเดคเคน (decane) ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ศึกษาปัจจัยต่างๆ ดังนี้
 - 1.4.7.1 ปริมาณของโลหะนิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา (% โดยน้ำหนัก): 0 – 30
 - 1.4.7.2 อัตราส่วนเชิงอะตอมของตัวสนับสนุน $\left[\frac{\text{promoter}}{\text{promoter} + \text{Ni}} \right]$: 0 - 0.37
 - 1.4.7.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนักเทียบกับแนฟทาลิน): 1– 20
 - 1.4.7.4 ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นของปฏิกิริยา (บาร์): 10-40

- 1.4.7.5 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส): 250 - 400
- 1.4.7.6 เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง): 2 - 8
- 1.4.7.7 ปริมาณสารประกอบกำมะถันในสารละลายแนฟทาลีน (ppm): 1,400 – 10,000
- 1.4.7.8 ชนิดของอนุพันธ์แนฟทาลีน: 2,6-ไดเมทิลแนฟทาลีน (2,6-dimethyl naphthalene) และ 1,4-ไดเมทิลแนฟทาลีน (1,4-dimethyl naphthalene)
- 1.4.8 วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากข้อ 1.4.7 ด้วย gas chromatography (GC) ชนิด FID และ GC-MS
- 1.4.9 ศึกษาไฮโดรจิเนชันของ WTPO และแยกส่วน WTPO ภายหลังจากไฮโดรจิเนชันด้วยวิธีคอลัมน์โครมาโทกราฟีโดยใช้เพนเทน และเบนซีนในการชะและนำส่วนของเบนซีนมาหาองค์ประกอบด้วยเทคนิค GC-MS
- 1.4.10 วิเคราะห์ปริมาณโค้ก (coke) ที่เกาะบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (thermal gravimetric analysis, TGA)
- 1.4.11 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการวิจัย และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

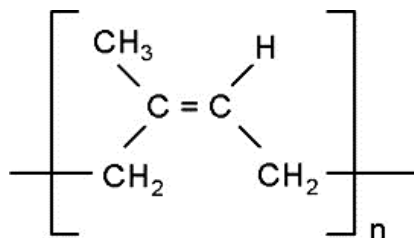
2.1 ยางรถยนต์

ยางรถยนต์เป็นนวัตกรรมที่มีการพัฒนาทางด้านวัสดุและด้านการออกแบบที่น่าสนใจมาก แรกเริ่มยางรถยนต์ถูกทำจากยางธรรมชาติทั้งหมด ต่อมาจึงค่อยๆเปลี่ยนแปลงเป็นวัสดุกลุ่มหนึ่ง เรียกว่า คอมโพสิต (composite) โดยยางรถยนต์ประกอบไปด้วยยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) 14% ยางสังเคราะห์ชนิดต่างๆ 27% เช่น ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (styrene-butadiene rubber, SBR) ยางบิวทาไดอีน (butadiene rubber, BR) คาร์บอนแบล็ก (carbon black) 28% น้ำมัน (processing oil) 10% ฝุ่น 4% เส้นลวดเหล็ก 10% และสารเติมแต่งอื่นๆ 7% จะเห็นได้ว่า ยางรถยนต์มีองค์ประกอบมากมาย [16]

2.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของยางรถยนต์

2.1.1.1 ยางธรรมชาติ [17]

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีว่า ซิส-1, 4-พอลิไอโซพรีน (polyisoprene, C_5H_8) ซึ่งได้จากหน่วยของไอโซพรีนต่อกันแบบหัวต่อหาง (head to tail) ลักษณะของ *cis*-configuration แสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติมีโครงสร้างของสายโซ่โมเลกุลประกอบไปด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจน ทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติไม่ทนน้ำมันปิโตรเลียมหรือน้ำมันพืช แต่เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี อีกทั้งสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติต่อกันเป็นสายยาวแบบเส้นตรงทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวหักงอได้ง่าย จึงส่งผลให้ยางธรรมชาติสามารถยืดหยุ่นได้ดี อีกทั้งใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) เท่ากับ $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งต่ำกว่ายางสังเคราะห์อื่นๆ ยกเว้นยางบิวทาไดอินและยางซิลิโคนเท่านั้น นอกจากนี้ความสม่ำเสมอในโครงสร้างโมเลกุลทำให้ยางธรรมชาติสามารถตกผลึกได้ เมื่อถูกยืดทำให้มีความต้านทานต่อแรงดึงสูงมาก และทำให้ค่าความแข็งแรงของยาง (green strength) สูง และมีแรงตึง (tack) ดี ในสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ทำให้สามารถวัลคาไนซ์ได้ด้วยกำมะถันและง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพมีน้ำหนักโมเลกุล (M_w) ค่อนข้างสูง ประมาณ 1.2×10^6 กรัม/โมล และพบว่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (M_w / M_n) อยู่ในช่วง 3.0- 10.0

2.1.1.2 ยางสังเคราะห์

- ยางสไตรีนบิวทาไดอิน [18]

ยางสไตรีนบิวทาไดอิน (styrene butadiene, SBR) เป็นยางสังเคราะห์ที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในหลากหลายอุตสาหกรรม มีสมบัติใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ โครงสร้างทางเคมีของยาง SBR ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ประกอบด้วยมอนอเมอร์ของสไตรีน (styrene monomer) และมอนอเมอร์ของบิวทาไดอิน (butadiene monomer) โดยมอนอเมอร์ของบิวทาไดอินจะอยู่ในรูปของ *cis*-1,4 ประมาณ 9% *tran*-1,4 ประมาณ 54.5% และที่เหลืออีก 13% อยู่ในรูปของโครงสร้างแบบ 1,2-structure) ปริมาณของสไตรีนอยู่ในช่วง 23-40% ในขณะที่สังเคราะห์ยาง SBR จะมีปฏิกิริยาในระหว่างการสังเคราะห์ 2 รูปแบบคือ พอลิเมอร์ไรเซชันในรูปแบบของอิมัลชัน (emulsion polymerization) และสารละลาย (solution polymerization) โดยสายโมเลกุลของยาง SBR มีการจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้ไม่สามารถตกผลึกได้เมื่อถูกยืด ยางจึงมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงต่ำ เวลาใช้งานจึงจำเป็นต้องใช้สารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงสมบัติของยาง ยาง SBR

2.1.1.3 ผงเขม่าดำ [20]

ผงเขม่าดำ (carbon black) เป็นเขม่าสีดำที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสในวัฏภาคแก๊สและการเผาไหม้บางส่วน (controlled vapor-phase pyrolysis and partial combustion) ของเชื้อเพลิงประเภทไฮโดรคาร์บอน โดยอาจเกิดปนกันอยู่กับสารกลุ่มฟูลเลอรีน (fullerene) ซึ่งเป็นโครงสร้างโมเลกุลของคาร์บอน 60 อะตอมเชื่อมต่อกันเป็นรูปทรงกลม [21] ผงเขม่าดำมีหลายชนิด บางชนิดมีขนาดนาโน แต่บางชนิดเป็นส่วนผสมของอนุภาคขนาดนาโนและอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าบ้าง สามารถแบ่งผงเขม่าดำออกได้เป็นกลุ่มใหญ่ๆ 5 กลุ่มตามระบบของ IUPAC ได้แก่

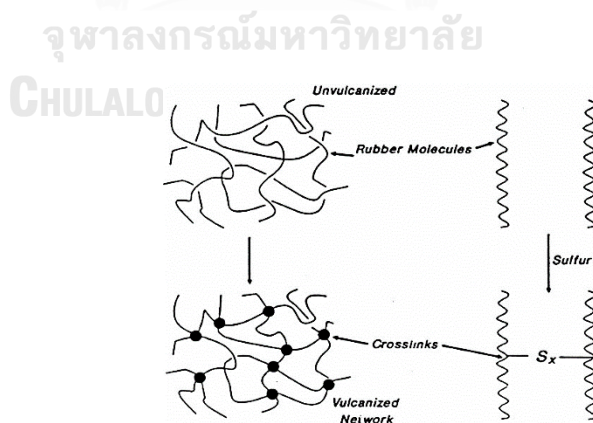
1. แชนแนลแบล็ค (channel black) มีลักษณะเป็นอนุภาคสีดำที่ได้จากการขุดตะแกรงเหล็ก (iron channel) ซึ่งเป็นตัวรองรับคราบเขม่าที่เกิดจากการฟลักซ์และควีนไฟ ออกจากหัวฉีดเชื้อเพลิง แชนแนลแบล็คมีขนาดอนุภาคปฐมภูมิประมาณ 10-30 นาโนเมตร และมีขนาดของกลุ่มมวลประมาณ 50-200 นาโนเมตร
2. เฟอร์นาซแบล็ค (furnace black) มีลักษณะเป็นอนุภาคสีดำที่เกิดในเตาเผาบน้ำมัน (oil furnace หรือ refractory chamber) หรือไฮโดรคาร์บอนในสถานะที่เป็นไอ มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิประมาณ 10-400 นาโนเมตร และมีขนาดของกลุ่มมวลประมาณ 50-400 นาโนเมตร
3. แอเซทิลีนแบล็ค (acetylene black) มีลักษณะเป็นอนุภาคสีดำที่ได้จากการเผาย่อยสลาย แก๊สแอเซทิลีนในภาวะอับอากาศ อนุภาคที่เกิดขึ้นมีการนำไฟฟ้าที่ดี จึงเหมาะสำหรับใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตถ่านไฟฉาย แอเซทิลีนแบล็คมีขนาดอนุภาคปฐมภูมิประมาณ 30-50 นาโนเมตร และมีขนาดของกลุ่มมวลประมาณ 350-400 นาโนเมตร
4. แลมป์แบล็ค (lamp black) มีลักษณะเป็นอนุภาคสีดำที่ได้จากการเผาบน้ำมัน (oil) โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารสกัดจากน้ำมันดิน (coal tar creosote) โดยเผาในถาดแบนภายในเตาเผาที่ควบคุมอากาศเพื่อให้ได้ควันดำ มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิประมาณ 60-200 นาโนเมตร และมีขนาดของกลุ่มมวลประมาณ 300-600 นาโนเมตร

5. เทอร์มัลแบล็ค (thermal black) มีลักษณะเป็นอนุภาคสีดำที่ได้จากการเผาย่อยสลายแก๊สธรรมชาติ (natural gas) ในภาวะอับอากาศ โดยพ่นเชื้อเพลิงดังกล่าวลงบนผิวของเตาที่ร้อน (heated refractory) มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิประมาณ 120-500 นาโนเมตร และมีขนาดของกลุ่มมวลประมาณ 400-600 นาโนเมตร

ผงเขม่าดำเป็นวัสดุนาโนที่ถูกนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมมากที่สุดในโลก ในปี พ.ศ. 2453 เริ่มมีการผสมผงเขม่าดำซึ่งบางส่วนมีขนาดนาโนเข้าไปในยางรถยนต์เพื่อไม่ให้ยางสึกเร็ว และมีผลพลอยได้ในการทำให้ยางรถยนต์เกาะถนนได้ดีขึ้น

2.1.1.4 สารวัลคาไนซ์ [22]

กระบวนการวัลคาไนเซชัน (vulcanization) คือ กระบวนการเปลี่ยนแปลงยางที่อยู่ ในสภาพไม่คงตัวให้เป็นอย่างที่รักษารูปทรงได้ในลักษณะยืดหยุ่น (elastic) หรือแข็งตึง (stiffness) โดยการใช้สารวัลคาไนซ์ (vulcanizing agents) ซึ่งเป็นสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงของโมเลกุลตรงจุดที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา สารวัลคาไนซ์ที่สำคัญ คือ กำมะถัน ซึ่งเป็นสารตัวแรกที่ใช้วัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ เมื่อนำกำมะถันใส่เข้าไปในยางธรรมชาติแล้ว นำยางนั้นมาให้ความร้อนจะเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ทำให้ยางมีสมบัติดีขึ้น คือ เมื่อร้อนไม่เหลวและเมื่อเย็นก็ไม่แข็งตัว ไม่เหนียว ไม่ละลายในตัวทำละลาย เป็นต้น



รูปที่ 2.4 การเกิดพันธะเชื่อมโยงในโมเลกุลยาง [22]

2.1.1.5 สารเติมแต่งอื่นๆ (additive others)

- น้ำมัน (oil) เป็นน้ำมันที่ได้จากปิโตรเลียมช่วยลดต้นทุนการผลิตและช่วยผสมสารเติมแต่งอื่นๆ ให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันกับยาง
- พลาสติกไซเซอร์หรือสารทำให้นิ่ม (plasticizers or softeners) เป็นสารที่ใส่เข้าไปในยางเพื่อช่วยในด้านการผสมเพิ่มความยืดหยุ่น และช่วยให้ยางติดกันได้ง่าย
- สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (ageing resistors) เช่นสารแอนติออกซิแดนท์ สารแอนติโอโซนแนนท์ และสารอื่นๆ ที่ช่วยป้องกันยางจากการเสื่อมสภาพในขณะที่ใช้งานหรือตั้งทิ้งไว้
- เส้นใย และเหล็ก (fiber and steel) มีส่วนช่วยเสริมแรงให้กับยางรถยนต์

2.1.2 ส่วนประกอบของยางรถยนต์ [16]

- 2.1.2.1 เข็มขัดรัดหน้ายาง (steel belts) ประกอบไปด้วยลวดใยเหล็กเส้นเล็กละเอียดถักทอเป็นผืนหุ้มด้วยเนื้อยาง มีความกว้างครอบคลุมพื้นที่หน้ายาง รัดโครงร่างไว้โดยรอบ โดยแต่ละชั้นวางสลับไขว้กัน
- 2.1.2.2 เส้นลวดขอบยาง (bead wire) ประกอบด้วยมัดลวดโลหะชนิดทนแรงดึงสูง (high tensile-strength) จำนวนระหว่าง 10-150 เส้น เส้นลวดเหล่านี้ทำหน้าที่รัดขอบยางให้ติดกับกระทะล้ออย่างแน่นหนา
- 2.1.2.3 แก้มยาง (side wall) ทำหน้าที่ปกป้องด้านข้างขอบโครงยางจากการกระแทก หรือเสียดสีกับพุดบาท โดยใช้วัสดุหลายชนิด เช่น ยางธรรมชาติ ยางผสมยางธรรมชาติ กับยางสไตรีนบิวทาไดอีน
- 2.1.2.4 หน้ายาง (tread) เป็นพื้นที่ส่วนเดียวของยางรถยนต์ที่สัมผัสผิวถนนขณะใช้งาน หน้ายางจึงต้องทนการสึกหรอ ดังนั้นผู้ผลิตจึงใช้ยางมากกว่า 1 ชนิดในการผลิต เช่น หน้ายางที่ทำจากยางธรรมชาติ 80% และยางโพลีบิวทาไดอีน 20% จะทำให้ยางยึดเกาะถนนได้ดียามถนนเปียก แต่หากใช้งานในสภาพอากาศหนาว เนื้อยางจะค่อนข้างแข็ง
- 2.1.2.5 ดอกยาง (tread pattern) ทำหน้าที่ช่วยยึดเกาะถนนหรือการชะลอให้ดี

- 2.1.2.6 โครงชั้นยาง (carcass) ประกอบด้วยวัสดุเป็นแผ่นใยสังเคราะห์หุ้มด้วยเนื้อยาง ช่วยให้ยางแข็งแรง ซึ่งวัสดุที่ใช้ในการผลิตมีจุดเด่นที่ต่างกัน เช่น เรยอน (rayon) พอลิเอไมด์ (polyamide) เป็นต้น
- 2.1.2.7 ชั้นยางด้านใน (inner liners) เป็นยางที่ทำหน้าที่เก็บกักลม วัสดุที่ใช้จึงป้องกันการซึมผ่านของแก๊สได้ดี เช่น ยางธรรมชาติ หรือยางธรรมชาติผสมยางฮาโลจีเนตบิวทิล เป็นต้น

2.2 การใช้ประโยชน์ยางรถยนต์เหลือทิ้ง

ยางรถยนต์เหลือทิ้งมีปริมาณมากตามการคมนาคมที่ขยายตัวอย่างรวดเร็ว ยางรถยนต์เก่าที่ถูกทิ้งในประเทศสหรัฐอเมริกาแต่ละปีมีมากถึง 280 ล้านเส้น และเมื่อรวมกับปริมาณสะสมจากอดีตถึงปัจจุบันมีมากกว่า 2-3 พันล้านเส้น ส่วนในประเทศไทยมียางรถยนต์เก่าเกิดขึ้น 56.7-170 ล้านเส้นต่อปี หรือประมาณ 1.7 ล้านตัน [23] ซึ่งยางรถยนต์เหล่านี้ก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมเนื่องจากยางรถยนต์เป็นขยะที่ย่อยสลายยากและกำจัดได้ยากเช่นกัน การกำจัดยางรถยนต์อย่างถูกวิธี คือ ทำให้ขยะยางรถยนต์กลับมามีประโยชน์หรือใช้งานใหม่ได้อีกครั้ง (อาจอยู่ในรูปผลิตภัณฑ์เดิมหรือผลิตภัณฑ์ใหม่) เรียกว่า รีไซเคิล (recycle) ในทางปฏิบัติแล้วการรีไซเคิลทำได้หลายวิธี เช่น การนำไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์อื่นเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ การนำไปเป็นเชื้อเพลิงในอุตสาหกรรมบางประเภทและการนำไปผ่านกระบวนการย่อยสลายด้วยความร้อน (pyrolysis) เพื่อให้ได้ส่วนประกอบดั้งเดิมของผลิตภัณฑ์เก่ากลับมา เป็นต้น การนำไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์อื่นเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ เช่น การนำยางล้อเก่าไปทำเฟอร์นิเจอร์ กระถางต้นไม้ หรือการนำโครงล้อยางที่ผ่านการใช้งานแล้วแต่ยังคงสภาพดีไปหล่อดอกเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่แต่ไม่ได้รับการยอมรับเนื่องจากปัญหาด้านความปลอดภัย เป็นต้น ส่วนการนำขยะยางกลับไปแปรรูปใหม่เพื่อทำยางล้อนั้นได้ยาก เพราะต้องทำลายโครงสร้างตาข่าย 3 มิติที่เกิดจากวัลคาไนเซชัน นอกจากนี้การกำจัดยางรถยนต์ที่นิยมใช้มีวิธีการเผาและการฝังกลบ แต่วิธีการเหล่านี้ก็ไม่เป็นที่ยอมรับเนื่องจากการฝังกลบจะสิ้นเปลืองพื้นที่และเป็นการสะสมมลพิษในดิน แต่หากใช้วิธีการเผาแล้วยังปล่อยมลพิษจำนวนมากสู่ชั้นบรรยากาศ เช่น สารประกอบพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) รวมถึงแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์

ทั้งนี้ จะเห็นได้ว่าการนำยางรถยนต์กลับมาใช้ใหม่นั้นไม่ปลอดภัย อีกทั้งการกำจัดโดยทั่วไปก็มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของมนุษย์ ดังนั้นการนำยางรถยนต์มาแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงเหลวจึงเป็นทางเลือกที่ดีในการกำจัดยางรถยนต์เหลือทิ้ง ทั้งยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับยางรถยนต์เหลือทิ้งอีกด้วย อีกทั้งยางรถยนต์ยังประกอบไปด้วยยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ปริมาณมาก ซึ่งยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์เป็นสารประกอบสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน โดยในยางรถยนต์มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนประมาณ 50-60% [3] เมื่อทำการสลายสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนให้มีขนาดเล็กลงผ่านกระบวนการให้ความร้อนจะได้สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของน้ำมัน ซึ่งกระบวนการสลายสายโซ่นี้นิยมใช้ 3 กระบวนการ [23] คือ

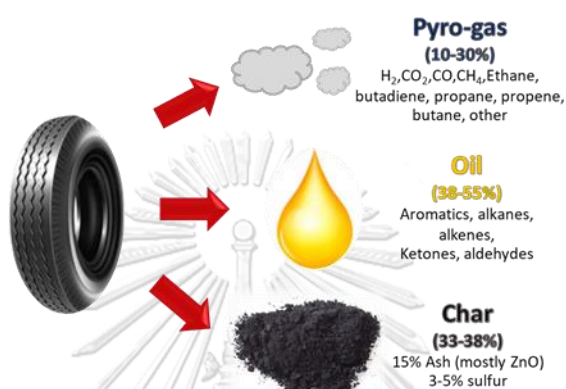
1. ไพโรไลซิส (Pyrolysis) คือการย่อยสลายโมเลกุลด้วยความร้อนในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนเพื่อผลิตแก๊สและน้ำมัน
2. แก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) คือการย่อยสลายโมเลกุลด้วยความร้อนเพื่อผลิตแก๊สสังเคราะห์ คือ แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์
3. ลิควิแฟคชัน (Liquefaction) คือการย่อยสลายโมเลกุลด้วยความร้อนร่วมกับการใช้ตัวทำละลาย

กระบวนการผลิตและภาวะที่แตกต่างกันทำให้การไพโรไลซิสจะให้แก๊สและน้ำมันเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ส่วนกระบวนการแก๊สซิฟิเคชันจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นแก๊สสังเคราะห์ไฮโดรเจนร่วมกับคาร์บอนมอนอกไซด์ สำหรับการทำลิควิแฟคชันต้องมีการเติมตัวทำละลายเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อให้ได้น้ำมันเป็นผลิตภัณฑ์หลัก แต่กระบวนการที่มีการนำมาใช้มากที่สุด คือ กระบวนการไพโรไลซิส (คิดเป็นสัดส่วนประมาณ 74.3%) เนื่องจากทำได้ง่ายกว่ากระบวนการอื่นๆ จึงเหมาะสมที่จะนำมาแปรรูปเป็นเชื้อเพลิงเหลว และเชื้อเพลิงเหลวที่ได้ยังมีค่าความร้อนสูงถึง 41-44 เมกะจูล/กิโลกรัม ซึ่งเทียบเท่ากับน้ำมันเชื้อเพลิง [3]

2.3 ไพโรไลซิส [20]

กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) คือ กระบวนการทางเคมีความร้อนที่เปลี่ยนรูปของชีวมวล พลาสติก รวมถึงยางที่ใช้แล้วในที่อยู่อาศัยเป็นเชื้อเพลิงที่มีค่าทางความร้อนสูงขึ้น ได้แก่ ถ่าน (charcoal) น้ำมัน (pyrolysis oil) และแก๊สไม่กลั่นตัว (non-condensable gas) ดังแสดงใน

รูปที่ 2.5 โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียสในภาวะที่ไม่มีออกซิเจน โดยสัดส่วนของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิสขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ ได้แก่ ภาวะในการทำปฏิกิริยา ลักษณะของวัตถุดิบที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ชนิดของเครื่องปฏิกรณ์ เป็นต้น กระบวนการไพโรไลซิสแบ่งออกเป็นสองประเภท คือ ไพโรไลซิสแบบช้า (slow pyrolysis) และไพโรไลซิสแบบเร็ว (fast pyrolysis)



รูปที่ 2.5 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส

2.3.1 กระบวนการไพโรไลซิสแบบช้า

กระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าเป็นกระบวนการที่มีการทำปฏิกิริยาในอุณหภูมิระหว่าง 400-600 องศาเซลเซียส มีอัตราการให้ความร้อนต่ำ (น้อยกว่า 10 องศาเซลเซียส/นาที) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของวัตถุดิบที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีขนาดใหญ่กว่า 2 มิลลิเมตร ผลิตภัณฑ์จากไพโรไลซิสแบบช้ามีสัดส่วนเป็นของเหลว 30-50% และถ่าน 25-35% ไพโรไลซิสแบบช้ายังสามารถแบ่งออกเป็น 2 กระบวนการย่อย คือ คาร์บอนไนเซชันไพโรไลซิส (carbonization pyrolysis) และไพโรไลซิสแบบดั้งเดิม (conventional pyrolysis) คาร์บอนไนเซชันไพโรไลซิสเป็นกระบวนการที่ให้ความร้อนในระยะเวลานาน โดยใช้เวลาประมาณหนึ่งวัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นถ่านสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงในการทำอาหาร ส่วนผลิตภัณฑ์แก๊สจะถูกปลดปล่อยออกสู่บรรยากาศ ส่วนกระบวนการไพโรไลซิสแบบดั้งเดิมเป็นกระบวนการที่ใช้เวลาให้ความร้อนน้อยกว่า คือ 15-30 นาที ได้ผลิตภัณฑ์ครบทั้งสามสถานะ คือ ถ่าน น้ำมัน และแก๊สไม่กลั่นตัว เนื่องจากกระบวนการไพโรไลซิสแบบช้าได้ผลิตภัณฑ์ในส่วนของน้ำมันในปริมาณน้อย ดังนั้น

น้ำมันส่วนใหญ่จึงถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้ อย่างไรก็ตามสามารถแยกสารเคมีบางชนิดออกจากส่วนมีซัว หรือส่วนที่ละลายน้ำของน้ำมันได้ โดยสารเคมีที่สามารถสกัดได้จากน้ำมันในส่วนนี้ ได้แก่ แอซิโตน คีโตน เมทานอล กรดฟอร์มิก และกรดแอสติก เป็นต้น

2.3.2 กระบวนการไพโรไลซิสแบบเร็ว

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

2.4 น้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากยางรถยนต์ (waste tire pyrolysis oil)

2.4.1 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิส [22]

2.4.1.1 ของแข็ง

ของเสียประเภทของแข็งที่เกิดขึ้นมักเป็นพวกสารประกอบอนินทรีย์ เช่น เถ้า โดยในกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์มักเกิดเถ้าประมาณ 3-5% ที่ไม่สามารถเปลี่ยนไปเป็นพลังงานได้อีก และเถ้าก็มักมีโลหะกลุ่มเหล็กเป็นองค์ประกอบ ซึ่งอาจนำเถ้าดังกล่าวไปผ่านกระบวนการคัดแยกโลหะกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ได้ ส่วนซาร์ที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง จึงไม่ถูกพิจารณาให้เป็นของเสีย นอกจากนั้นของเสียประเภทของแข็งอาจมาจากขั้นตอนของการบำบัดมลพิษทางอากาศ เช่น แผ่นเมมเบรนที่เสื่อมสภาพ ซึ่งอาจกำจัดโดยวิธีฝังกลบหรือเผาทิ้ง ผุ่นที่ถูกดักจับได้อาจใช้วิธีฝังกลบ หากมีสารปนเปื้อนที่เป็นอันตรายก็จะต้องนำไปทำการปรับเสถียรภาพและกำจัดในหลุมฝังกลบขยะอันตราย

2.4.1.2 ของเหลว

ของเหลวที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์ เช่น น้ำมันสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ แต่อาจจะต้องไปผ่านกระบวนการกำจัดสารปนเปื้อนและปรับปรุงคุณภาพ เพื่อช่วยลดมลภาวะที่เกิดจากการนำน้ำมันดังกล่าวไปใช้เป็นแหล่งพลังงาน และช่วยให้น้ำมันมีคุณภาพดีขึ้น เช่น การกำจัดกำมะถันในน้ำมันด้วยกระบวนการไฮโดรทรีต (hydrotreating) (สำหรับน้ำมันเบา) หรือกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (สำหรับน้ำมันหนัก) การกำจัดความเป็นกรดของน้ำมันโดยใช้สารละลายต่าง นอกจากนั้นของเสียประเภทของเหลวอาจมาจากขั้นตอนของการบำบัดมลพิษทางอากาศ ซึ่งให้ใช้วิธีบำบัดที่เหมาะสมกับลักษณะน้ำเสียที่เกิดขึ้น ส่วนน้ำเสียที่มาจากขั้นตอนการควบแน่น (Condenser) ที่มีการใช้น้ำเป็นตัวหล่อเย็น (Cooling water) ก็สามารถหมุนเวียนกลับมาใช้ใหม่ได้

2.4.1.3 แก๊ส

แก๊สที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์โดยหลักๆ มักประกอบด้วย ออกไซด์ของไนโตรเจน ออกไซด์ของซัลเฟอร์ แก๊สไฮโดรคาร์บอน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ ฝุ่น ไตออกซินและฟูราน ซึ่งการกำจัดออกไซด์ของไนโตรเจนอาจใช้ Selective non-catalytic reduction (SNCR) หรือ Selective catalytic reduction (SCR) การกำจัดออกไซด์ของซัลเฟอร์ แก๊สไฮโดรคาร์บอน คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ อาจใช้หอดูดซับประเภทบำบัดอากาศแบบเปียก (wet scrubber) หรือการดูดซับ การกำจัดฝุ่นอาจใช้ห้องดักฝุ่น ถูกรอง หรือบำบัดอากาศ (scrubber) ส่วนการกำจัดไตออกซินและฟูรานอาจใช้ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) ในการดูดซับโดยการพ่นผงถ่านเข้าไปในกระแสแก๊ส

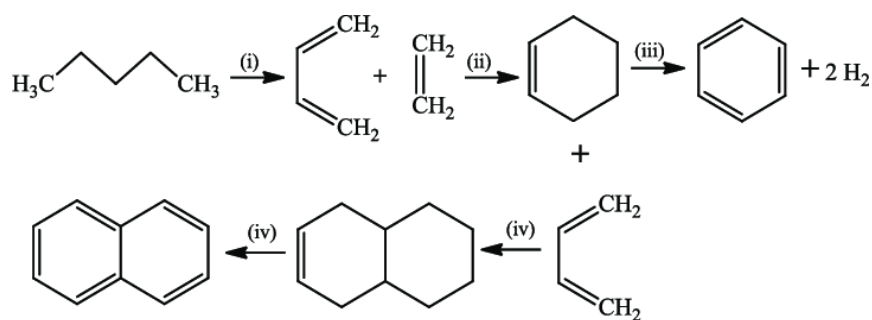
2.4.1.4 กลิ่น

โดยปกติถ้ากระบวนการผลิตถูกออกแบบมาอย่างดีจะไม่มีกลิ่นรบกวน และไม่ก่อให้เกิดกลิ่น แต่ด้วยผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากกระบวนการ ได้แก่ แก๊สและน้ำมันก็มักมีกลิ่นเฉพาะตัวอยู่แล้ว ซึ่งอาจเป็นกลิ่นเหม็นฉุนของน้ำมัน กลิ่นจากสารประกอบซัลเฟอร์และสารแอโรแมติก กลิ่นจากแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้ โดยปกติการบำบัดแก๊สเสียที่เกิดไม่ว่าจะด้วย

วิธีการดูดซับ หรือวิธีการเผาทั้งก็สามารถกำจัดกลิ่นของแก๊สไปในตัว แต่บางครั้งกลิ่นที่เกิดขึ้น อาจต้องได้รับการบำบัดด้วยวิธีที่เฉพาะเจาะจง เช่น การออกซิเดชันด้วยโอโซน เนื่องจาก โอโซนเป็นสารออกซิไดซ์อย่างแรงจึงทำให้กลิ่นเจือจางลงหรือหมดไปได้ในบางครั้งอาจใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในการออกซิเดชันได้หรือกำจัดกลิ่นโดยวิธีทางชีวภาพ เช่น การใช้เครื่อง กรองชีวภาพ เป็นต้น

2.4.2 กรรมวิธีในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน

เนื่องจากน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสของรถยนต์ (WTPO) ประกอบไปด้วยสารปนเปื้อน อื่นๆ เช่น สารประกอบกำมะถันจากการปรับปรุงคุณภาพของรถยนต์ และสารประกอบพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbon) จากปฏิกิริยา diels-alder aromatization ในขั้นตอนการไพโรไลซิส [5] ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งสารประกอบ PAHs มีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม จากรายงานขององค์การอนามัยโลก (World Health Organization, WHO) [6] พบว่าสารประกอบ PAHs มีความเป็นพิษ ซึ่งสารประกอบนี้สามารถ เข้าสู่ร่างกายได้หลายวิธีการ สารประกอบ PAHs ในกลุ่มของแนฟทาลีน (naphthalene) อนุพันธ์ ของแนฟทาลีน เช่น เมทิลแนฟทาลีน (methylnaphthalene) ไดเมทิลแนฟทาลีน (dimethylnaphthalene) แอซีแนฟทีน (acenaphthene) แอนทราซีน (anthracene) และ ไพรีน (pyrene) เป็นต้น สามารถปนเปื้อนได้ง่ายทางอากาศ เมื่อมนุษย์ได้รับสารประกอบ PAHs เข้าไปจะเกิดการสะสมเรื้อรังก่อเป็นมะเร็ง หลอดเลือดตีบตัน และทำให้พัฒนาการทางสมองใน เด็กช้าลง อีกทั้งสารประกอบ PAHs ที่ปนเปื้อนในธรรมชาติยังส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมในหลายๆ ด้าน เช่น ในด้านการเกษตร สารประกอบ PAHs สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของพืช และสำหรับ สารประกอบกำมะถัน เนื่องจากกำมะถันที่ปนอยู่ในเนื่อน้ำมันมักจะอยู่ในรูปของแก๊ส ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (hydrogen sulfide) ซึ่งมีคุณสมบัติในการกัดกร่อน และเป็นสารที่มีพิษ นอกจากนี้จากรายงานของสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงของกรมธุรกิจพลังงาน [24] รายงานว่า น้ำมันยูโร 4 (คุณภาพตามมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรปลำดับ 4) ต้องมีปริมาณ PAHs ไม่เกิน 11% โดยน้ำหนัก และสารประกอบกำมะถันไม่เกิน 50 ส่วนในล้านส่วน (ppm) สำหรับน้ำมัน ดีเซล ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องปรับปรุงคุณภาพน้ำมันดังนี้



รูปที่ 2.6 การเกิด PAHs ผ่านปฏิกิริยา diels-alder aromatization [25]

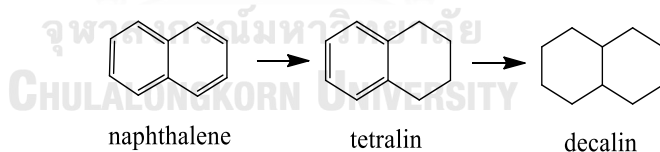
2.4.2.1 การกำจัดกำมะถัน

กระบวนการในการบำบัดกำมะถันในน้ำมันที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือ กระบวนการบำบัดกำมะถันโดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนหรือที่เรียกว่า ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (hydrodesulfurization) [9] ทำปฏิกิริยากับกำมะถันโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมักใช้โลหะ นิกเกิลและโมลิบดีนัมหรือทังสแตนเคลือบบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่โมลิบดีนัม (Mo) และทังสแตน (W) มีความสามารถในการต้านทานและกำจัดสารประกอบกำมะถัน มีผลงานวิจัยหลายเรื่องได้กล่าวถึงการบำบัดปริมาณกำมะถันด้วยวิธีดังกล่าว คือ NiMo/ γ - Al_2O_3 มีความสามารถในการกำจัดสารประกอบกำมะถันในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จาก ยางรถยนต์เหลือทิ้งจาก 1.15% โดยน้ำหนัก (11,500 ppm) เป็น 0.14% โดยน้ำหนัก (ลดลงไป 87.8%) [9] และ NiW บนตัวรองรับซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous silica) สามารถทนต่อไดเบนโซไทโอเฟน (dibenzothiophene) ซึ่งเป็น อนุพันธ์ของสารประกอบกำมะถันที่ความเข้มข้น 300 ส่วนในล้านส่วน (ppm) ได้นานถึง 6 ชั่วโมงในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน [12]

2.4.2.2 การกำจัด PAHs

PAHs ในน้ำมันเกิดขึ้นระหว่างการไพโรไลซิสยางรถยนต์เหลือทิ้งและเป็น ข้อจำกัดที่ทำให้น้ำมันไม่สามารถนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ [26] เนื่องจาก PAHs เป็น อันตรายต่อมนุษย์ ก่อให้เกิดมะเร็ง เส้นเลือดตีตัน ทำให้เด็กมีพัฒนาการทางสมองช้า และยังเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม [8] อีกทั้งยังก่อให้เกิดการอุดตันในเครื่องยนต์ประเภท

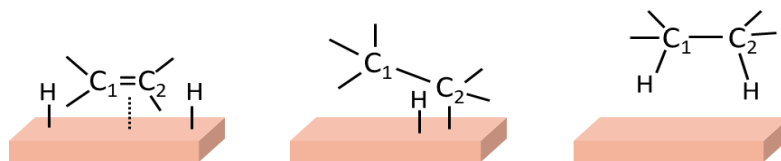
คอมมอนเรล (commonrail engines) จากรายงานที่ผ่านมาพบว่าปริมาณของ PAHs ในน้ำมันไฟโรไลซิสจากยางรถยนต์เหลือทิ้งมีอยู่ประมาณ 10% โดยน้ำหนัก [5] ในการกำจัด PAHs มีหลายวิธี เช่น กระบวนการบำบัดเชิงความร้อน (thermal treatment) การสลายตัวเชิงแสง (photodegradation) หรือออกซิเดชันเชิงเคมี (chemical oxidation) แต่วิธีเหล่านี้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า และต้องใช้พลังงานในการสลายพันธะสูง [10] นอกจากนี้สารตัวกลางที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันมีความเป็นพิษที่สูงกว่า PAHs ตั้งต้นอีกด้วย [11] ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) จึงเป็นปฏิกิริยาที่น่าสนใจเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรจิเนตมีความเป็นพิษต่ำ และการเกิดไฮโดรจิเนชันจะเกิดควบคู่กับไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) และการเปิดวง (ring opening) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสายโซ่ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่าเดิม หรือเกิดไฮโดรแครกกิงได้ผลิตภัณฑ์เป็นวงแฉะโรแมติกที่มีความเสถียรสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.7 [27] โดยปกติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ประกอบด้วยโลหะมีสกุล (noble metal catalysts) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) โรเดียม (Rh) แต่ไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากมีราคาแพง จึงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะไม่มีสกุล (non-noble metal catalysts) ซึ่งมีราคาถูกและหาได้ง่าย เช่น นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) เป็นต้น



รูปที่ 2.7 ไฮโดรจิเนชัน ไฮโดรแครกกิง และการเปิดวงของแนฟทาลีน [27]

2.5 ไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) [28]

ไฮโดรจิเนชันเป็นปฏิกิริยาการเพิ่มไฮโดรเจนให้กับสารที่มีโครงสร้างเป็นโมเลกุลไม่อิ่มตัว คือ มีพันธะคู่หรือพันธะสามในโมเลกุล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยานี้แบ่งออกเป็น 3 ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ได้แก่



รูปที่ 2.8 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของสารประกอบแอลคีนไปเป็นสารประกอบแอลเคน [28]

- ขั้นที่ 1 โมเลกุลของไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้น (reactant) ซึ่งสารตั้งต้นในที่นี้ คือ สารประกอบแอลคีน (alkene) ซึ่งพันธะคู่จะถูกดูดซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยพันธะไพ (pi bond)
- ขั้นที่ 2 ไฮโดรเจนอะตอมจะสร้างพันธะกับตัวทำปฏิกิริยาที่อะตอมคาร์บอนตัวที่ 1
- ขั้นที่ 3 คาร์บอนตัวที่ 2 จะสร้างพันธะกับไฮโดรเจนอะตอมอีกตัวหนึ่ง ได้สารประกอบอิ่มตัวที่เรียกว่าสารประกอบแอลเคน (alkane) และสารประกอบแอลเคนจะหลุดจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเวลาต่อมา ซึ่งไฮโดรเจนอะตอมที่เกิดขึ้นจะอยู่ด้านเดียวกันของพันธะคู่ (syn addition) เสมอ

ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน มี 3 ชนิดด้วยกัน คือตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (homogeneous) และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์-เอกพันธุ์ สำหรับโลหะและโลหะออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายชนิด เช่น นิกเกิล (nickel) ทองแดง (copper) โคบอลต์ (cobalt) โครเมียม (chromium) สังกะสี (zinc) เหล็ก (iron) และกลุ่มแพลตินัม (platinum group) ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเชิงพาณิชย์ [29]

2.5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ค่าใช้จ่ายในการผลิตต่ำ และลดปัญหาการสลายตัวของผลผลิตเนื่องจากปฏิกิริยาอยู่ในภาวะปกติ เช่น ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิห้อง ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาไม่แพง แต่มีข้อเสีย เช่น แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ยาก เนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน และหลังขั้นตอนการแยกอาจต้องเพิ่มวิธีการจัดการกับของเสีย

2.5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวิวัฒนาการแตกต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยามักเป็นของแข็ง เช่น โลหะ และซีโอไลต์ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ใช้กลไกการดูดซับ (adsorption) และการคายซับ (desorption) โดยตัวทำปฏิกิริยาจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ (active site) และเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกคายออกจากตำแหน่งกัมมันต์ เพื่อให้ตัวทำปฏิกิริยาเข้ามาดูดซับบนพื้นผิวแล้วเกิดปฏิกิริยาต่อไป ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ดีต้องมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นได้ดี แต่ดูดซับผลิตภัณฑ์ได้น้อย

2.5.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์-เอกพันธุ์

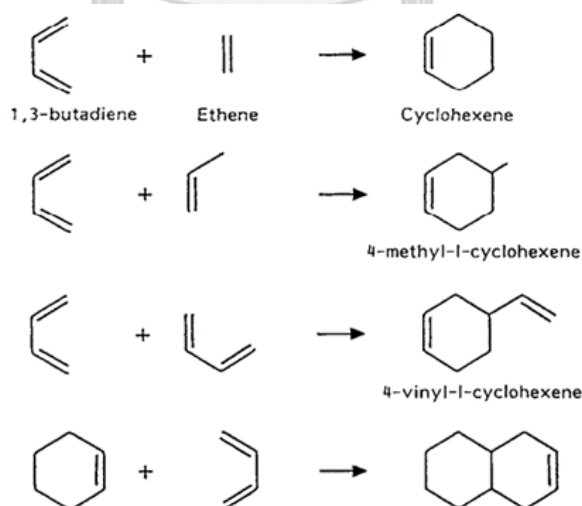
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์-เอกพันธุ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธุ์ แต่ไม่รวมตัวเป็นวิวัฒนาการเดียวกับสารตั้งต้น เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ เช่น กลุ่มเอนไซม์ (enzyme)

โดยในงานวิจัยนี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่าย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะ 2 ชนิด (bimetallic) เนื่องจากการกำจัด PAHs ใน WTPO นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องสามารถไฮโดรจิเนต PAHs ได้แล้ว ยังจำเป็นต้องต้านทานสารประกอบกำมะถันภายใน WTPO ได้อีกด้วย ซึ่งสารประกอบกำมะถันสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดพิษ, poisoning) [30] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ที่มีตัวสนับสนุนเป็นโมลิบดีนัม (molybdenum, Mo) (tungsten, W) และ (platinum, Pt) เนื่องจาก Ni มีความสามารถที่ดีในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน อีกทั้งยังมีราคาที่ไม่แพง นอกจากนี้ตัวสนับสนุน Mo, W และ Pt ยังมีความสามารถในการทนต่อสารประกอบกำมะถันอีกด้วย [9, 12, 13]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

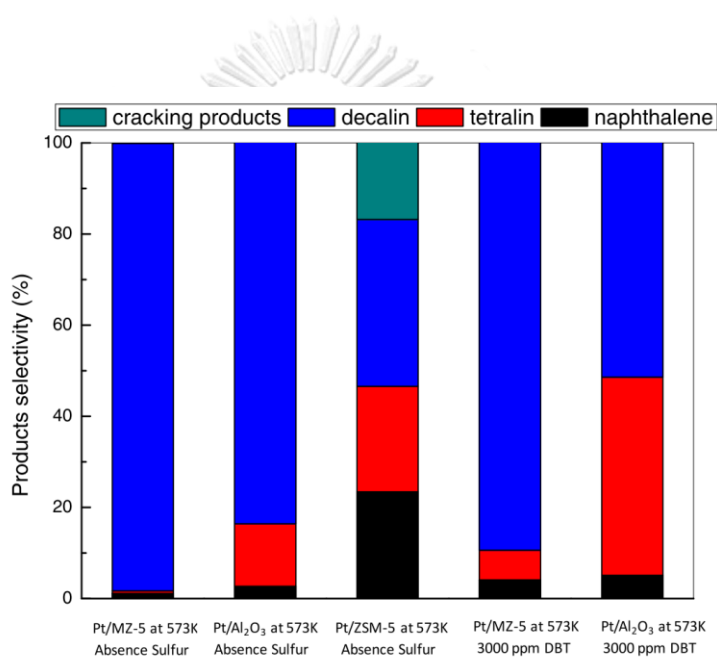
Williams และ Taylor [5] ศึกษา PAHs ในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสของรถยนต์เหลือทิ้ง โดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) และวัดปริมาณองค์ประกอบที่เกิดขึ้นในน้ำมันไพโรไลซิสด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีชนิดเปลวไอออนไนเซชัน (gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID) พบว่า PAHs ในน้ำมันไพโรไลซิสมีปริมาณสูงถึง 10% โดยน้ำหนัก ซึ่ง PAHs เกิดขึ้นจากการแตกตัวในภายหลัง (post-cracking) ในขั้นตอนการไพโรไลซิส และจะมีปริมาณ PAHs เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ เนื่องจากปฏิกิริยา diels-alder aromatization ผ่านโอเลฟินส์ (olefins) จะเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.9

Choi และคณะ [27] พบว่าการกำจัดวงแโรแมติกชนิด 2 วง (แนฟทาลีนและแอลคิลแนฟทาลีน) จะผ่าน 2 กระบวนการ คือ ไฮโดรจิเนชัน และไฮโดรแครกกิง (hydrocracking) ภายใต้ความดันสูงปานกลาง (30-40 บาร์) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ NiW/ γ -Al₂O₃ พบว่ามีระดับการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีน (naphthalene conversion) 97.8% โดยมีค่าการเลือกเกิดเป็นเตตราลิน (tetralin) 80.3% และได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของเหลวเป็นเตตราลิน 78.6% เดคาลิน (decalin) 19.2% และแนฟทาลีน 2.2% โดยน้ำหนัก



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยา diels-alder aromatization ผ่านโอเลฟินส์ (olefins) [5]

Tao และคณะ [13] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแนฟทาซีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมบนตัวรองรับซีโอไลต์ (Pt/ZSM-5 และ Pt/MZ-5) และอะลูมินา (Al_2O_3) นอกจากนี้ยังศึกษาความทนทานต่อสารประกอบกำมะถันของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.10 จากงานวิจัยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MZ-5 และ Pt/ Al_2O_3 สามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันกับแนฟทาซีนไปเป็นเตคาลินได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ZSM-5 โดยค่าการเลือกเกิดของเตคาลินเป็น 97% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MZ-5 นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MZ-5 สามารถทนต่อสารประกอบกำมะถันได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/ Al_2O_3 ซึ่งประสิทธิภาพในการไฮโดรจิเนชันและความคงทนต่อสารประกอบกำมะถันของตัวเร่งปฏิกิริยา Pt/MZ-5 เกิดจากโครงสร้างและค่าความเป็นกรดที่สูงของตัวรองรับซีโอไลต์ MZ-5

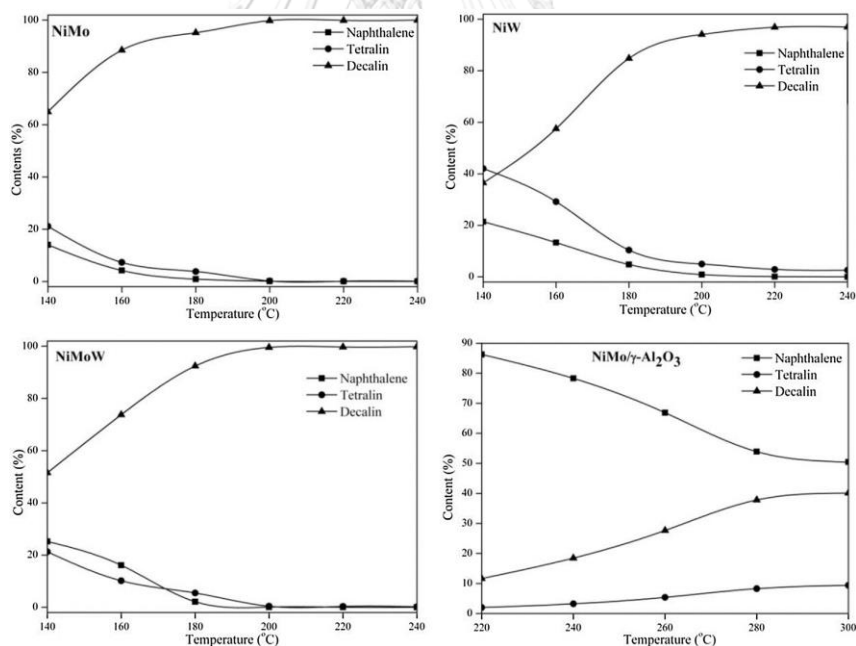


รูปที่ 2.10 ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ ในปฏิกิริยาที่ไม่ประกอบและประกอบไปด้วยสารประกอบกำมะถัน [13]

Quesada และคณะ [12] ศึกษาไฮโดรจิเนชันและการเปิดวงของเตตระลิน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ NiW บนตัวรองรับซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดกลาง ด้วยการอิมเพรเกชัน (impregnation) โลหะกัมมันต์ Ni และ W ตามลำดับ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความเป็นกรดสูงที่สุด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี และสามารถเปลี่ยนเตตระลินได้ 100% โดยการเปลี่ยนแปลงเตตระลินจะเกิดไฮโดรจิเนชัน 42.7% และเกิดการเปิดวง 56.1% ภายใต้ความดันของแก๊สไฮโดรเจน 60 บาร์ และอุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโลหะกัมมันต์ที่ดีที่สุด คือ Ni 20% และ W 5% โดยน้ำหนัก ซึ่งการอิม

เพรกเนชันตามลำดับนี้จะเพิ่มการเปิดวงและความสามารถในการทนต่อสารประกอบกำมะถันได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำงานภายใต้ไดเบนโซไทโอเฟน ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของสารประกอบกำมะถันที่ความเข้มข้น 300 ส่วนในล้านส่วน (ppm) ได้นานถึง 6 ชั่วโมง

Liu และคณะ [14] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลินที่อุณหภูมิต่ำ (140-240 องศาเซลเซียส) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะแตกต่างกันที่โลหะกัมมันต์ คือ NiMo NiW และ NiMoW ซึ่งการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวรองรับนี้จะให้พื้นที่ผิวที่สูงและมีปริมาณโลหะกัมมันต์มาก จากผลการวิจัย พบว่าที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส สามารถไฮโดรจิเนชันแนฟทาลินได้มากกว่า 99% และในระดับการเปลี่ยนแปลงนี้เกิดเป็นเดคาลิน (decalin) ได้ 99.9 99.1 และ 99.8% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo NiW และ NiMoW ตามลำดับ โดยมี NiMo/ γ -Al₂O₃ เป็นตัวอ้างอิง (รูปที่ 2.10) ซึ่ง NiMo/ γ -Al₂O₃ สามารถลดแนฟทาลินได้ 49% และในระดับการเปลี่ยนแปลงนี้จะเกิดเป็นเดคาลิน 40.1%



รูปที่ 2.11 ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินและการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo NiW NiMoW และ NiMo/ γ -Al₂O₃ [14]

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการกำจัดสารประกอบพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) ในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากยางรถยนต์เหลือทิ้ง (waste tire pyrolysis oil, WTPO) ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเพื่อลดปริมาณวงแอโรแมติกในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (nickel, Ni) บนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา (γ - Al_2O_3) ศึกษาผลของตัวสนับสนุน (promoter) ได้แก่ โมลิบดีนัม (molybdenum, Mo) ทังสแตน (tungsten, W) และแพลทินัม (platinum, Pt) และปัจจัยต่างๆ ต่อการกำจัด PAHs ในรูปแบบของสารจำลองและที่มีอยู่ใน WTPO รวมถึงการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 เครื่องไพโรไลซิสแบบท่อ

3.1.2 คอลัมน์สำหรับการทำคอลัมน์โครมาโทกราฟี

3.1.3 ถ้วยสำหรับเตาเผา

3.1.4 เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูง (high-pressure parr reactor) เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ รุ่น Parr 4848 (ดังแสดงในรูปที่ 3.1) มีปริมาตร 250 มิลลิลิตร ตัวเครื่องทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ประกอบด้วยส่วนให้ความร้อน (heater) ชุดควบคุมความดัน (pressure gauge และ pressure transducer) ชุดควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) ระบบหล่อเย็น (cooling system) และชุดควบคุม การกวนพร้อมระบบวัดความเร็วรอบในการกวน

3.1.5 ปีมสุญญากาศ (Rocker รุ่น R300)

3.1.6 ชุดอุปกรณ์การกรองบูชเนอร์

3.1.7 เตาเผาอุณหภูมิสูง (Carbolite gero)

3.1.8 เตาอบ (MMM medcenter einrichtungen GmbH)

3.1.9 เครื่องระเหยแบบหมุน (Heidolph)



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูงชนิดกะ รุ่น Parr 4848

- 3.1.10 เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (rotameter)
- 3.1.11 เครื่องกวนและให้ความร้อน (IKA Magnetic Stirrers รุ่น C-MAG HS 7)
- 3.1.12 เครื่องหมุนเหวี่ยง (Ohaus รุ่น FC5718)
- 3.1.13 เครื่องกวนสาร (overhead stirrers) (IKA รุ่น RW 20)
- 3.1.14 ไซริงค์ (syringe)
- 3.1.15 ขวดเทฟลอน ขนาด 500 มิลลิลิตร (teflon bottle)
- 3.1.16 กระดาษกรอง (Whatman glass microfiber filters (GF/C™) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิลิตร)
- 3.1.17 เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA) (Leco รุ่น TGA701) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- 3.1.18 เครื่องวิเคราะห์ห้องค้ำประกอบและโครงสร้างทางเคมีด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) (Shimadzu-2010)
- 3.1.19 เครื่องวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี ตัวตรวจวัดชนิดเปลวไอออไนเซชัน (gas chromatography-flame ionization, GC-FID) (Agilent Technology รุ่น 7820A)
- 3.1.20 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Micromeritics รุ่น ASAP-2020)
- 3.1.21 เครื่องวิเคราะห์การดูดซับทางเคมี (chemisorption analyzers) (MicrotracBELcorp รุ่น Belcat II)

3.1.22 เครื่องวิเคราะห์ลักษณะและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเอกซ์เรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (Bruker รุ่น D8 advance)

3.2 สารเคมีที่ใช้

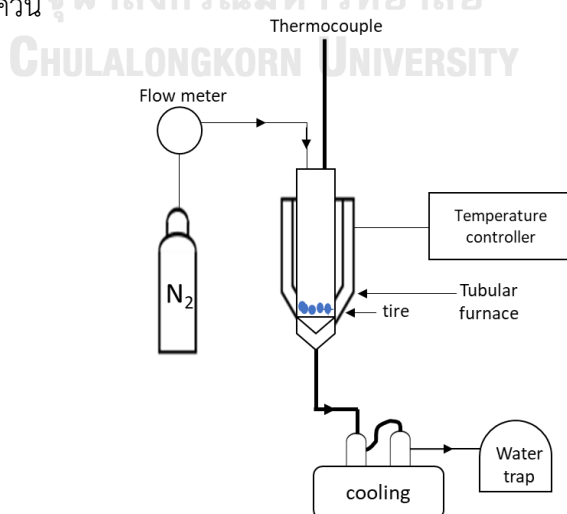
- 3.2.1 ยางรยยนต์ขนาด 20 เมช (mesh) (บริษัท ยูเนี่ยนพัฒนกิจ จำกัด, ประเทศไทย)
- 3.2.2 แก๊สไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ 99.999% (Praxair Co., Ltd., Thailand)
- 3.2.3 เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) (AR grade, Fisher Scientific, UK)
- 3.2.4 ซิลิกาเจล (silica gel) (AR grade, SiliCycle Inc, Canada)
- 3.2.5 เพนเทน (pentane) (AR grade, Ajax Finechem Pty Ltd., Australia)
- 3.2.6 เบนซีน (benzene) (99.8%, Panreac Sintesis, Spain)
- 3.2.7 อะลูมิเนียมไนเตรตโนนไฮเดรต (aluminium nitrate nonahydrate, $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$) (extra pure, Ajax Finechem Pty Ltd., Australia)
- 3.2.8 เฮกซะเดคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (hexadecyltrimethylammonium bromide, CTAB, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$) (99%, Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.9 สารละลายแอมโมเนีย (ammonia solution) (25%, EMSURE[®], Germany)
- 3.2.10 เอทานอล (ethanol) (96%, EMSURE[®], Germany)
- 3.2.11 นิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (nickel (II) nitrate hexahydrate, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$) (extra pure, Ajax Finechem Pty Ltd., Australia)
- 3.2.12 แอมโมเนียมมอลิบเดตเตตระไฮเดรต (ammonium molybdate tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (extra pure, Macron Fine Chemical[™], USA)
- 3.2.13 แอมโมเนียมทังสเตท (ammonium tungstate, $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$) (99.99%, Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.14 เตตระเอมีนแพลทินัมไนเตรต (tetraammineplatinum(II) nitrate, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$) (99.995%, Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.15 เดคเคน (decane) (95%, Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.16 เดคาลิน (decalin) (99%, Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.17 เตตระลีน (tetralin)
- 3.2.18 แนฟทาลีน (naphthalene) (extra pure, HiMedi, India)

- 3.2.19 1,4-ไดเมทิลแนฟทาซีน (1,4 dimethyl naphthalene) (95%, Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.20 2,6-ไดเมทิลแนฟทาซีน (2,6 dimethyl naphthalene) (99%, Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.21 แก๊สไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99% (Bangkok Industrial Gas Co., Ltd., Thailand)
- 3.2.22 ไทโอฟิน (thiophene) (99%, Sigma Aldrich, USA)

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

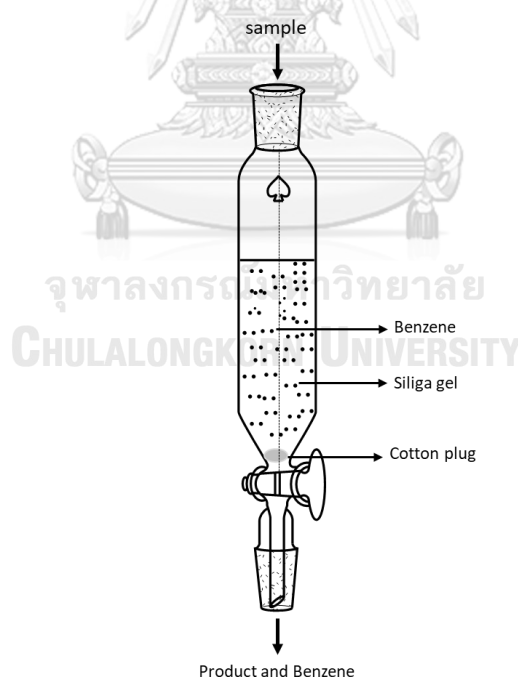
3.3.1 การเตรียมและการแยกองค์ประกอบ (fractionation) ของ WTPO

WTPO เตรียมจากการไพโรไลซิสของผงยางรถยนต์ใช้แล้ว โดยเริ่มจากบรรจุผงยางรถยนต์ขนาด 20 เมช ปริมาณ 50 กรัม ลงในเครื่องไพโรไลซิสแบบท่อ (รูปที่ 3.2) ที่ภายในบรรจุแผ่นกรองร่อน (sieve) ขนาด 100 เมช อาศัยแก๊สตัวพา (carrier gas) คือ แก๊สไนโตรเจนในการกำจัดอากาศภายในระบบ โดยใช้อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 50 มิลลิลิตร/นาที่ เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นทำการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 50 มิลลิลิตร/นาที่ เป็นเวลา 30 นาที ไอที่ได้จากการไพโรไลซิสจะถูกควบแน่น โดยให้อิฐกักอยู่ในหลอดแก้ว (container) ที่อยู่ภายในถังน้ำแข็ง เรียกส่วนควบแน่นเป็นของเหลวว่า WTPO ส่วนแก๊สที่ไม่ถูกควบแน่นจะถูกปล่อยผ่านไปสู่การกำจัด โดยการปล่อยผ่านลงสู่น้ำ (water trap) ซึ่งอยู่ภายในตู้ดูดควัน



รูปที่ 3.2 เครื่องไพโรไลซิสแบบท่อ

องค์ประกอบ (fractionation) ของ WTPO ถูกแยกโดยใช้เทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (column chromatography) [5] โดยองค์ประกอบที่ใช้ทำการแยกแสดงในรูปที่ 3.3 โดยเริ่มจากการแช่ซิลิกาเจลขนาด 70-230 เมช ปริมาณ 100 กรัม ในสารละลายเพนเทนให้อยู่ในภาวะอิ่มตัว จากนั้นทำการเทซิลิกาเจลที่อิ่มตัวแล้วลงในคอลัมน์ที่มีสำลือดูดอยู่ที่ปลายทางออก (ภายในคอลัมน์ที่บรรจุซิลิกาเจลต้องไม่มีชั้นอากาศแทรกซ้อนและไม่มีการแยกของชั้น) ไซที่ปลายคอลัมน์ให้สารละลายเพนเทนไหลออกจนเหลือสารละลายเพนเทนอยู่ในคอลัมน์สูงกว่าตำแหน่งของซิลิกาเจล ประมาณ 1 เซนติเมตร ค่อยๆหยดสารตัวอย่าง (น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์เหลือทิ้ง, WTPO) ลงไปปริมาณ 1 กรัม แล้วค่อยๆ เติมเพนเทนลงไปโดยไม่ให้ซิลิกาเจลถูกรบกวน และเริ่มเก็บสารละลายที่ได้จากการไหลสารออกจากคอลัมน์ โดยใช้เพนเทนในการชะสารตัวอย่าง 200 มิลลิลิตร จากนั้นเปลี่ยนสารละลายที่ใช้ในการชะเป็นเบนซีนเพื่อทำการชะสารตัวอย่างที่เป็นวงแอรแมติก โดยใช้เบนซีนปริมาณ 200 มิลลิลิตร และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการชะสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS



รูปที่ 3.3 คอลัมน์โครมาโทกราฟีที่ใช้ในการแยกองค์ประกอบใน WTPO

3.3.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.2.1 การสังเคราะห์ตัวรองรับแกมมาอะลูมินาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal)

ตัวรองรับ γ - Al_2O_3 ถูกเตรียมจากของผสมระหว่าง $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: CTAB : $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: H_2O ที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 2 : 1.5 : 17.1 : 1800 โดยเริ่มจากเติม CTAB ลงไปในน้ำกลั่นแล้วนำไปกวนผสมด้วยเครื่องปั่นกวน (overhead stirrer) ด้วยความเร็วรอบ 1,400 รอบ/นาที จนกลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติม $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ลงไปผสม เมื่อสารละลายกลายเป็นเนื้อเดียวกันทั้งหมดแล้วจึงค่อยๆ หยดสารละลายแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 12.5% จนสารละลายมี pH ประมาณ 9 จากนั้นนำสารละลายไปบ่ม (aging) ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 ชั่วโมง ในขวดเทฟลอน (teflon bottle) จากนั้นนำสารที่ได้ไปปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่ความเร็วรอบ 10,000 รอบ/นาที เป็นเวลา 5 นาที เพื่อเก็บตะกอนของสารละลาย จากนั้นล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลอย่างละ 2 ครั้ง ตามลำดับ นำสารที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำสารที่อบแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง [31]

3.3.2.2 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีฝังเปียกแบบเอิบชุ่มพอดี (incipient wetness impregnation)

ตัวเร่งปฏิกิริยาฐาน Ni บนตัวรองรับ γ - Al_2O_3 ที่ใช้ในการศึกษานี้มีด้วยกัน 4 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวสนับสนุน (Ni/ γ - Al_2O_3) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Mo W และ Pt เป็นตัวสนับสนุน (NiMo/ γ - Al_2O_3 NiW/ γ - Al_2O_3 และ NiPt/ γ - Al_2O_3 ตามลำดับ) โดยโลหะรวม (Ni + ตัวสนับสนุน) บนตัวรองรับมีปริมาณ 20% โดยน้ำหนัก และมีอัตราส่วนเชิงอะตอม (atomic ratio) ของตัวสนับสนุนต่อโลหะร่วม (promoter/(Ni + promoter)) เป็น 0.05 0.27 และ 0.37 โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

- 1) เตรียมสารละลายผสมระหว่าง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ กับ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ หรือ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ในอัตราส่วนเชิงอะตอมที่ 0.05 0.27 และ 0.37 โดยใช้ปริมาณน้ำปราศจากไอออน (de-ionized water, DI) เท่ากับ 1.2 กรัม/ปริมาณตัวรองรับ 1 กรัม

- 2) เติมกรดซิตริก (citric acid) ลงไปในสารผสมข้อ 1 ในอัตราส่วนโดยมวลระหว่าง นิกเกิลกับกรดซิตริกเท่ากับ 1:1 เพื่อช่วยเพิ่มการละลายของตัวสนับสนุน จากนั้นกวนสารให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องปั่นกวน (stirrer) เป็นเวลา 10 นาที ที่อุณหภูมิห้อง
- 3) นำสารละลายที่เตรียมได้จากข้อ 2 จำนวน 3.6 มิลลิลิตร มาหยดลงบนผง γ - Al_2O_3 ที่เตรียมจากข้อ 3.3.2.1 จำนวน 3 กรัม อย่างช้าๆในขวดก้นกลม แล้วเขย่าเบาๆให้ตัวรองรับสัมผัสกับสารละลายอย่างทั่วถึง
- 4) นำสารที่ได้จากข้อ 3 ไประเหยด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่ความดันสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน
- 5) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่อบไล่ความชื้นแล้วในข้อที่ 4 ไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของออกไซด์

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะใช้ชื่อแทนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น NiX-Y

โดย X คือ ชนิดของตัวสนับสนุน Mo W และ Pt

Y คือ อัตราส่วนเชิงอะตอมที่ 0.05 0.27 และ 0.37

3.3.3 ไฮโดรจิเนชันของ PAHs จำลองและ WTPO

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ PAHs จำลองและ WTPO ทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ขนาด 250 มิลลิลิตร ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำไฮโดรจิเนชัน คือ Ni/ γ - Al_2O_3 NiMo/ γ - Al_2O_3 NiW/ γ - Al_2O_3 และ NiPt/ γ - Al_2O_3 ที่อัตราส่วนเชิงอะตอมของตัวสนับสนุนต่อโลหะรวมบน γ - Al_2O_3 เท่ากับ 0.05 0.27 และ 0.37 โดยการทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันประกอบด้วย 2 ส่วน คือ อิน-ซิทูรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา (*in-situ* reduction of catalysts) และไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) ของ PAHs จำลองหรือ WTPO

3.3.3.1 การรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา

บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 10% โดยน้ำหนักเทียบกับ PAHs จำลองหรือ WTPO ภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำไฮโดรจิเนชัน ทำการไล่อากาศออกจากเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไฮโดรเจนแบบต่อเนื่องที่ความดัน 5 บาร์ เป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน จากนั้นปิดวาล์วทางออกของแก๊สแล้วทำการอัดแก๊สไฮโดรเจนที่ความดันเริ่มต้น 30 บาร์ โดยอัดความดันทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที เพื่อตรวจสอบการรั่วของเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อไม่มีการรั่วไหลของแก๊สภายในเครื่องปฏิกรณ์ จะทำการเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ไปที่ 400 องศาเซลเซียส เพื่อทำการรีดักชันนาน 2 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เครื่องปฏิกรณ์เย็นตัวลงข้ามคืน

3.3.3.2 ไฮโดรจิเนชันของ PAHs จำลองและ WTPO

ภายหลังจากตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดิวซ์เรียบร้อยแล้วจากข้อที่ 3.3.3.1 ลดความดันในเครื่องปฏิกรณ์ลงมาที่ความดันบรรยากาศ เพื่อใส่ PAHs จำลองหรือ WTPO ที่ถูกเจือจางที่ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ด้วยไซริงค์ การไฮโดรจิเนชันของ PAHs จำลองและ WTPO เริ่มต้นจากการใช้ PAHs จำลองเป็นแนวพาทาลีนในการหาผลของปัจจัยต่างๆ ต่อระดับการเกิดไฮโดรจิเนชันและค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ (product selectivity) โดยภาวะกลาง (central condition) ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ ปริมาณของตัวสนับสนุนที่อัตราส่วนเชิงอะตอมของตัวสนับสนุนเท่ากับ 0.27 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับแนวพาทาลีน ที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 350 องศาเซลเซียส และศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ได้แก่

- 1) ปริมาณ Ni บนตัวรองรับ (% โดยน้ำหนักของตัวรองรับ) : 1 5 10 15 20 และ 30
- 2) อัตราส่วนเชิงอะตอมของตัวสนับสนุนต่อผลรวมโลหะบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 0.05 0.27 0.37
- 3) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (% โดยน้ำหนักเทียบกับ PAHs) : 1 5 10 15 และ 20
- 4) ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น (บาร์) : 10 20 30 และ 40

- 5) เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง) : 2 4 6 และ 8
- 6) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส) : 250 300 350 และ 400
- 7) ความหนาแน่นต่อสารประกอบกำมะถัน (ไทโอพีน, ppm) : 1,400 และ 10,000

เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมแล้วจะทำการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในงานวิจัยนี้ เพื่อนำมาทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ 1, 4-ไดเมทิลแนฟทาลิน 2, 6-ไดเมทิลแนฟทาลิน และ WTPO ต่อไป

3.3.4 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.4.1 สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว

พื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วย Micromeritics รุ่น ASAP-2020 ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ซึ่งใช้เทคนิคการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195.9 องศาเซลเซียส โดยอาศัยหลักการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) และ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.05 กรัม จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาถูกไล่แก๊ส (degas) ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนทำการวิเคราะห์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 3.4 เครื่องยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP-2020.

3.3.4.2 อุณหภูมิในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค temperature-programmed reduction (TPR) ด้วยเครื่อง BELCAT-Basic Chemisorption analyzer แสดงในรูปที่ 3.5 ใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 0.03 กรัม จากนั้นนำมากำจัดความชื้นด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปยัง 100 องศาเซลเซียสด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที แล้วคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สผสมไฮโดรเจน/ฮีเลียมที่มีปริมาณไฮโดรเจน 5% ที่อัตราการไหลของแก๊สผสมเท่ากับ 30 มิลลิลิตร/นาที เวลาที่ใช้ในการรอดตัวตรวจวัด (TCD detector) เสถียร 2 ชั่วโมง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจาก 100 องศาเซลเซียสไปจนถึง 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที คงที่ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้องแล้วนำตัวอย่างออกจากเครื่อง



รูปที่ 3.5 เครื่องยี่ห้อ BELCAT-Basic Chemisorption analyzer รุ่น BELCAT II.

3.3.4.3 ลักษณะและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ลักษณะและความเป็นผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (x-ray diffractometer, XRD) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance ดังแสดงในรูปที่ 3.6 โดยใช้รังสีคอปเปอร์เคแอลฟา (Cu K-alpha) เป็นแหล่งให้กำเนิดรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมี

ความเร็วในการสแกน 10 องศา/นาที มุมที่ใช้ในการสแกน 5-80 องศา และสามารถคำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size, d_p) ตามสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) (สมการที่ 3.1) [32]



รูปที่ 3.6 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance.

$$d_p = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

โดย K คือ แฟกเตอร์รูปทรง (shape factor) เป็นค่าคงที่ไร้หน่วยมีค่า เท่ากับ 0.90

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (เท่ากับ 1.54 อังสตรอม (Å))

β คือ ความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (full width at half maximum, FWHM)

3.3.4.4 ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH_3 -temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD) ด้วยเครื่อง BELCAT-Basic Chemisorption analyzer ดังแสดงในรูปที่ 3.5 ใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 0.05 กรัมมากำจัดความชื้นด้วยแก๊สฮีเลียม (He) ที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาทีเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปยัง 300 องศาเซลเซียสที่อัตรา 10 องศา

เซลเซียส/นาทีก่อนที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นป้อนแก๊สผสมแอมโมเนีย/ฮีเลียมที่มีแอมโมเนียเข้มข้น 5% ที่อัตราการไหลของแก๊สผสมเท่ากับ 30 มิลลิลิตร/นาทีก่อนที่อุณหภูมิไว้ที่ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที แล้วทำการไล่แอมโมเนียที่ไม่ดูดซับหรือดูดซับแบบไม่แข็งแรงออกจากตัวอย่างด้วยแก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาทีก่อนที่อุณหภูมิไว้ที่ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นคายแอมโมเนียที่ถูกดูดซับออกโดยใช้อุณหภูมิจาก 100 องศาเซลเซียสไปจนถึง 600 องศาเซลเซียสที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาทีก่อนที่อุณหภูมิไว้ที่ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที โดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพาแอมโมเนียที่หลุดออกมาจากตัวอย่างไปยังดีเทคเตอร์ (detector) ที่อัตราการไหล 30 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาทีก่อนที่อุณหภูมิไว้ที่ 230 องศาเซลเซียส

3.3.5 วิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์

3.3.5.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว

ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้หลังจากการทำไฮโดรจิเนชันของ PAHs จำลองรวมถึง WTPO ก่อนและหลังการทำไฮโดรจิเนชันไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมทรี (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) รุ่น Shimadzu-2010 ดังแสดงในรูปที่ 3.7 โดยใช้คอลัมน์ DB-5 (ความยาวคอลัมน์ 30 เมตร และเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร) และใช้เตาเป็นตัวทำลาย มีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมซึ่งใช้เป็นแก๊สตัวพาที่ 1.65 มิลลิลิตร/นาทีก่อนที่อุณหภูมิไว้ที่ 120 องศาเซลเซียส ปริมาตรการฉีดตัวอย่างเท่ากับ 1 ไมโครลิตร ด้วย split ratio เท่ากับ 1:30 อุณหภูมิหัวฉีด (injection port) อยู่ที่ 200 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของคอลัมน์เริ่มต้นที่ 40 องศาเซลเซียส โดยคงที่เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์จนถึง 150 องศาเซลเซียสที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาทีก่อนที่อุณหภูมิไว้ที่ 150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที และคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 16 นาที อุณหภูมิดีเทคเตอร์ (detector temperature) กำหนดไว้ที่ 230 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมทรี รุ่น Shimadzu-2010.

3.3.5.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว

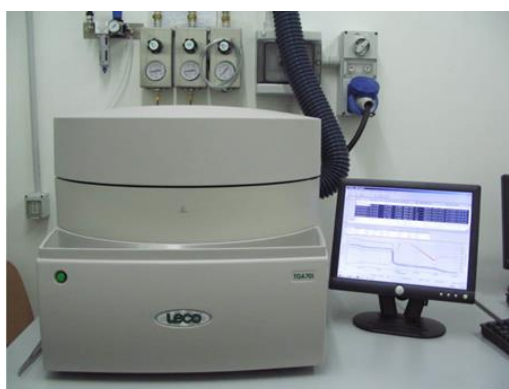
ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้หลังจากการทำไฮโดรจิเนชันของ PAHs จำลองไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยใช้ตัวตรวจวัดชนิดเฟลมไอออไนเซชัน (gas chromatography - flame ionization detector, GC-FID) ยี่ห้อ Agilent Technology รุ่น 7820A ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ใช้คอลัมน์ HP-5 (ความยาวคอลัมน์ 30 เมตรและเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.32 มิลลิเมตร) โดยมีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียมซึ่งใช้เป็นแก๊สตัวพาที่ 1.40 มิลลิลิตร/นาที ปริมาณการฉีดตัวอย่างเท่ากับ 1 ไมโครลิตรด้วย split ratio เท่ากับ 1:98 อุณหภูมิหัวฉีด (injection port) อยู่ที่ 250 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของคอลัมน์เริ่มต้นที่ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์จนถึง 200 องศาเซลเซียส และคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 นาที ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 7 องศาเซลเซียส/นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์จนถึง 280 องศาเซลเซียส และคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 10 นาทีด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียส/นาที และอุณหภูมิในการจุดไฟของดีเทคเตอร์ (detector temperature) อยู่ที่ 250 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.8 GC-FID ยี่ห้อ Agilent Technology รุ่น 7820A.

3.3.6 การวิเคราะห์โค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากไฮโดรจิเนชัน

โค้ก (coke) หรือคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลังจากไฮโดรจิเนชันสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA) ด้วยเครื่อง TGA ยี่ห้อ LECO รุ่น TGA701 (รูปที่ 3.9) ใช้ตัวอย่างจำนวน 0.2 กรัม และภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 40 องศาเซลเซียส ถึง 900 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที โดยเริ่มวิเคราะห์ช่วงของสารระเหย (volatile) โดยป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบที่อัตราการไหลแบบต่ำในช่วงอุณหภูมิ 40-105 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการเปลี่ยนเป็นแก๊สออกซิเจนที่อัตราการไหลแบบต่ำแล้วเพิ่มอุณหภูมิจาก 105-900 องศาเซลเซียส วิเคราะห์หาปริมาณของแข็งจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างมวลของตัวอย่างที่ลดลง (%TG) กับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยหาปริมาณโค้กจากน้ำหนักที่หายไปในช่วง 200-700 องศาเซลเซียส [33]



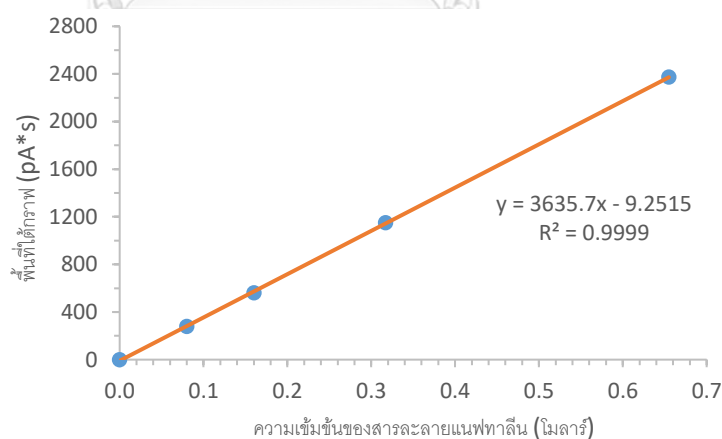
รูปที่ 3.9 เครื่อง TGA ยี่ห้อ LECO รุ่น TGA701

3.3.7 การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของแนฟทาลีน ผลได้ผลิตภัณฑ์ และระดับการไฮโดรจิเนชัน

ค่าการเปลี่ยนแปลงของแนฟทาลีน (naphthalene conversion) ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (products yields) และระดับการไฮโดรจิเนชัน (% hydrogenation) ที่ได้ภายหลังการไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีนสามารถแสดงได้ตามหัวข้อย่อต่อไปนี้

3.3.7.1 ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนโดยคำนวณจากกราฟมาตรฐาน (calibration curve)

ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีน (naphthalene conversion) สามารถคำนวณจากกราฟมาตรฐานที่ได้จากการเตรียมสารละลายแนฟทาลีนในเดคะนที่ความเข้มข้น 0.08 - 0.66 โมลาร์ แล้วนำไปฉีดในเครื่อง GC-FID แล้วนำมาพล็อตกราฟมาตรฐานระหว่างความเข้มข้นของแนฟทาลีนและพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จาก GC-FID ดังแสดงในรูปที่ 3.10 และสมการที่ใช้ในการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนแสดงตามสมการที่ 3.2



รูปที่ 3.10 กราฟมาตรฐานในการหาค่าความเข้มข้นของสารละลายแนฟทาลีนที่เหลือภายหลังการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

$$\text{naphthalene conversion (\%)} = \left[1 - \frac{\eta_{\text{naphthalene}}(\text{Molar})}{\eta_{\text{naphthalene}}^{\circ}(\text{Molar})} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

เมื่อ η° naphthalene = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายแนฟทาลีน

η naphthalene = ความเข้มข้นของสารละลายแนฟทาลีนที่เหลืออยู่ภายหลัง
เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

3.3.7.2 ผลได้ผลิตภัณฑ์ (yields)

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันประกอบด้วย 3 วัฏภาค คือ ของเหลว ของแข็ง (coke) และแก๊ส สามารถคำนวณผลได้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้จากสมการที่ 3.3-3.5 ดังนี้

ผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลว

$$\bullet \text{ Selectivity (\%)} = \frac{\text{product area}}{\text{total area without naphthalene}} \times 100 \quad (3.3)$$

โดย selectivity หมายถึง การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีน ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์ 2 ชนิด คือ เตตระลินและเดคาลิน

$$\bullet \text{ Product yield (wt\%)} = \frac{\text{conversion (\%)} \times \text{selectivity (\%)}}{100} \quad (3.4)$$

ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง

$$\bullet \text{ Solid yield (wt\%)} = \frac{\text{coke (g)}}{\text{total product (g)}} \times 100 \quad (3.5)$$

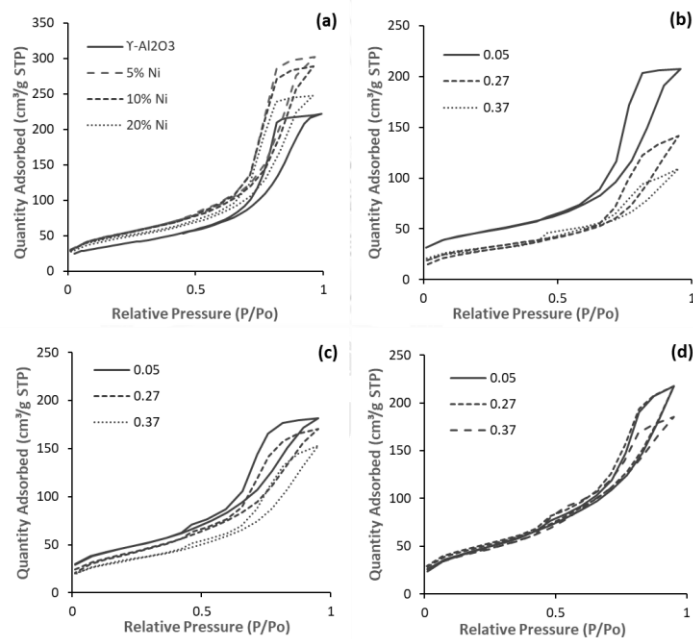
บทที่ 4

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบสมบัติทางพื้นผิวด้วยเทคนิค N_2 adsorption-desorption พบว่าไอโซเทิร์มการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (adsorption and desorption isotherm) ของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินาที่มีและไม่มี การเติมตัวสนับสนุนโมลิบดีนัม (molybdenum, Mo) ทังสแตน (tungsten, W) หรือแพลทินัม (platinum, Pt) ดังแสดงในรูปที่ 4.1 เป็นแบบ IV ซึ่งแสดงให้เห็นถึงวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ของรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous size) [34]



รูปที่ 4.1 ไอโซเทิร์มการดูดซับ-การคายไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Ni/ $Y-Al_2O_3$ ที่มีปริมาณ Ni ที่แตกต่างกัน และตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ $Y-Al_2O_3$ ที่มีตัวสนับสนุนต่างๆ โดยอัตราส่วนเชิงอะตอมของตัวสนับสนุนเท่ากับ 0.05 0.27 และ 0.37 และมีผลรวมของโลหะ Ni กับตัวสนับสนุนเท่ากับ 20% โดยน้ำหนักเทียบกับ $Y-Al_2O_3$: (b) NiMo/ $Y-Al_2O_3$ (c) NiW/ $Y-Al_2O_3$ และ (d) NiPt/ $Y-Al_2O_3$

นำข้อมูลจากรูปที่ 4.1 มาคำนวณพื้นที่ผิว (surface area) ปริมาตรรูพรุน (pore volume) และขนาดรูพรุน (pore size) ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ พบว่าตัวรองรับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลมีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนเท่ากับ 216 ตร.ม./กรัม 0.56 ลบ.ซม./กรัม และ 9.52 นาโนเมตร ตามลำดับ แต่เมื่อเติม Ni ลงบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ทำให้พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนลดลง โดยการเพิ่มปริมาณ Ni ถึง 20% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนอยู่ที่ 157 ตร.ม./กรัม 0.39 ลบ.ซม./กรัม และ 8.24 นาโนเมตร เนื่องจากเกิดการสะสมของ Ni ในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนลดลง [35]

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่มีปริมาณ Ni และตัวสนับสนุนต่างกัน

Catalyst ^(a)	Metal composition (wt%)				Textural properties			NiO crystallite size (nm)
	Ni	Mo	W	Pt	SA (m ² /g)	PV (cm ³ /g)	PD (nm)	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	216	0.56	9.52	-
5 wt% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	n.d. ^(b)	-	-	-	181	0.43	9.41	11.6
10 wt% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	n.d.	-	-	-	178	0.40	8.94	18.4
20 wt% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	20.9	-	-	-	157	0.39	8.24	27.7
NiMo-0.05	19.9	1.1	-	-	146	0.33	8.49	19.6
NiMo-0.27	15.9	4.6	-	-	99	0.22	8.59	17.5
NiMo-0.37	14.7	8.0	-	-	98	0.16	7.2	13.3
NiW-0.05	18.5	-	1.0	-	158	0.27	6.75	17.1
NiW-0.27	14.7	-	5.6	-	145	0.24	6.68	16.8
NiW-0.37	12.7	-	7.3	-	115	0.20	7.07	10.5
NiPt-0.05	19.8	-	-	0.4	168	0.28	6.61	22.4
NiPt-0.27	17.1	-	-	2.4	170	0.28	6.58	9.6
NiPt-0.37	16.6	-	-	3.9	160	0.26	6.45	n.d.

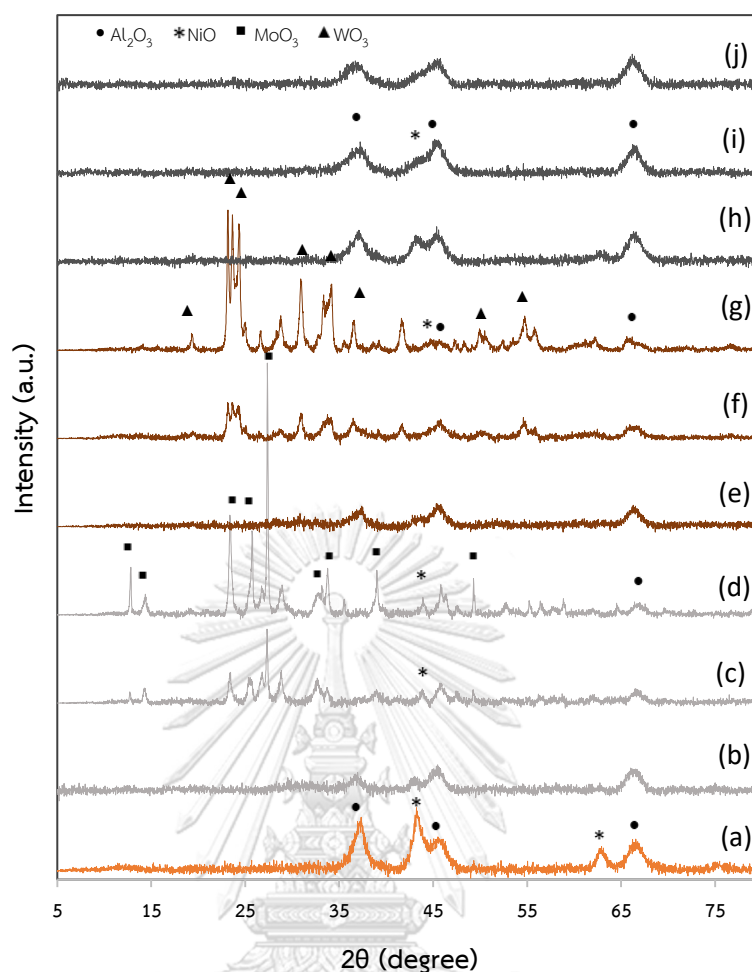
^(a) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ni และตัวสนับสนุนกำหนดให้มีปริมาณ Ni+ตัวสนับสนุน เท่ากับ 20% โดยน้ำหนักเทียบกับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

^(b) ไม่ได้วัดค่า (not be detected)

เมื่อเติมตัวสนับสนุน Mo W และ Pt ที่อัตราส่วนเชิงอะตอมของตัวสนับสนุนต่อผลรวมระหว่าง Ni กับตัวสนับสนุนที่ 0.05 0.27 และ 0.37 โดยกำหนดปริมาณโลหะกัมมันต์รวมทั้งหมดเป็น 20% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับ γ - Al_2O_3 พบว่ามีผลต่อพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่เติม Mo และ W เป็นตัวสนับสนุน ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ตามลำดับ) จะมีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากตัวสนับสนุน Mo หรือ W สามารถเกิดการรวมกลุ่มกันเองเกิดเป็นผลึกขนาดใหญ่และปกคลุมอยู่ที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในระหว่างการทำแคลซิเนชัน (calcination) ทำให้บังพื้นที่ผิวและรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา [36, 37] และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เนื่องจากโมเลกุลของ Mo มีขนาดอะตอมเท่ากับ 290 พิโคเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าโมเลกุลของ W (ขนาดอะตอมเท่ากับ 270 พิโคเมตร) จึงเป็นเหตุให้พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ มีค่าน้อย สำหรับการเติม Pt เป็นตัวสนับสนุน ($\text{NiPt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่อพื้นที่ผิว แต่ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ปริมาณโลหะเท่ากัน เป็นไปได้ว่า Ni กับ Pt มีอันตรกิริยาระหว่างกัน [38] ทำให้ Ni และ Pt ไม่รวมตัวกันเป็นผลึกขนาดใหญ่ จึงสามารถกระจายตัวเข้าไปภายในรูพรุนของตัวรองรับได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลจากเทคนิค XRD ซึ่งจะรายงานในหัวข้อ 4.1.2 ต่อไป

4.1.2 ขนาดผลึกของโลหะบนของตัวเร่งปฏิกิริยา

วิภาคของ Ni และตัวสนับสนุนต่างๆบน $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.2 และขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ (nickel oxide, NiO) ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สามารถคำนวณได้จากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) [39] ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ในรูปของออกไซด์ปรากฏสัญญาณของวิภาค NiO ที่มุม 2 theta เท่ากับ 43.4° [38, 40] และ 60.5° และยังพบสัญญาณของวิภาค $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ที่ 37.5° 45.7° และ 67.2° [41] และมีขนาดผลึก NiO เท่ากับ 27.7 นาโนเมตร



รูปที่ 4.2 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD patterns) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ γ -Al₂O₃ (a) ก่อนและหลังการเติมตัวสนับสนุนที่อัตราส่วนเชิงอะตอมต่างๆ (b) NiMo-0.05 (c) NiMo-0.27 (d) NiMo-0.37 (e) NiW-0.05 (f) NiW-0.27 (g) NiW-0.37 (h) NiPt-0.05 (i) NiPt-0.27 และ (j) NiPt-0.37

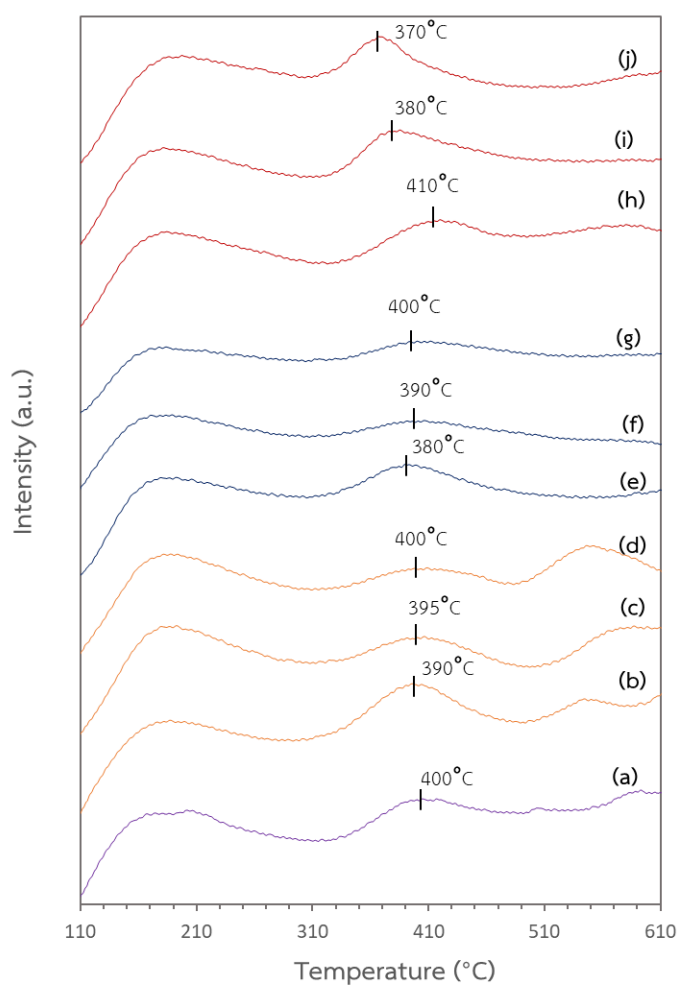
เมื่อเติมตัวสนับสนุน Mo ทำให้ความเข้มสัญญาณของ NiO ลดลงอย่างชัดเจน โดยรูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่มีอัตราส่วนเชิงอะตอมของ Mo ต่างๆ ซึ่งปรากฏสัญญาณของโมลิบดีนัมออกไซด์ (molybdenum oxide, MoO₃) ที่มุม 2 theta เท่ากับ 12.8° 23.5° 25.8° 27.4° 29.7° 33.3° 34.3° และ 35.8° ในขณะที่สัญญาณ NiO ที่มุม 2 theta เท่ากับ 43.4° และพบว่าขนาดผลึก NiO ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ลดลงจาก 19.6 นาโนเมตร ไปเป็น 13.3 นาโนเมตร เมื่ออัตราส่วนเชิงอะตอมของ Mo มีค่าเท่ากับ 0.37 เนื่องจาก Mo ยับยั้งการรวมตัวกันเองของ Ni ทำให้ Ni กระจายตัวได้ดีขึ้นบนพื้นผิวของ γ -Al₂O₃ [42]

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiW รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบ XRD ปรากฏสัญญาณวัฏภาคของ ทังสเทนออกไซด์ (tungsten oxide, WO_3) ที่มีมุม 2 theta เท่ากับ 19.6° 23.7° 23.7° 24.3° 26.5° 31.0° 34.3° 36.7° และ 41.8° และปรากฏสัญญาณของ NiO ที่มีมุม 2 theta เท่ากับ 43.7° และมีขนาดผลึกของ NiO ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.05 เท่ากับ 17.1 นาโนเมตร และเมื่อ เพิ่มตัวสนับสนุน W มากขึ้นที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.27 และ 0.37 ขนาดผลึกของ NiO เล็กลง เป็น 16.8 และ 10.5 นาโนเมตร เนื่องจาก Ni สามารถกระจายตัวได้ดีขึ้นหลังเติมตัวสนับสนุน W ในจำนวนที่มากเพียงพอ ปรากฏการณ์การนี้ถูกพบในงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งรายงานโดย Vroulias และคณะ [37] โดยทำการศึกษาการเติมตัวสนับสนุน W บน Ni/ γ - Al_2O_3 ในการทำรีฟอร์มมิ่ง ของมีเทน พบว่าการเติม W ทำให้ขนาดผลึกของ Ni หรือ Ni-W ใหญ่ขึ้น แต่เมื่อเพิ่ม W จนถึง 15.9% โดยน้ำหนักจะทำให้ขนาดผลึกของ Ni หรือ Ni-W เล็กลง

ในกรณีการเติมตัวสนับสนุน Pt รูปที่ 4.2 ไม่ปรากฏสัญญาณของวัฏภาคแพลตินัม ออกไซด์ (platinum oxide, PtO_3) เนื่องจาก PtO_3 มีการกระจายตัวที่ดี และเมื่อเพิ่มปริมาณตัว สนับสนุน Pt ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะเหนี่ยวนำให้สัญญาณของวัฏภาค NiO ลดลงจนไม่ปรากฏ ซึ่ง สอดคล้องกับผลของขนาดผลึกของ NiO หลังเติมตัวสนับสนุน Pt ทำให้มีขนาดผลึกที่เล็กลง โดย ที่อัตราส่วนเชิงอะตอมของ Pt ที่ 0.37 ไม่สามารถหาขนาดผลึกของ NiO ได้ แสดงให้เห็นว่าการ เติม Pt ทำให้ NiO สามารถกระจายตัวได้ดีบน γ - Al_2O_3 [43] สำหรับกรณีการลดลงของขนาด ผลึก NiO เป็นผลจากการใช้โลหะคู่ (bimetallic) ที่เป็น Pt ทำให้ NiO กระจายตัวได้ดี [43, 44] คาดว่าเกิดจากอันตรกิริยาระหว่าง Ni กับ Pt ทำให้เกิดการกระจายตัวของ Pt กับ Ni ได้ดี นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุน จากเทคนิค BET ที่พบว่าพื้นที่ผิวมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่า Ni กับ Pt กระจายตัวได้ดี และมีขนาดเล็กจึงสามารถเกาะอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับได้ จึงทำให้ไม่มีการบดบังบนพื้นผิว ด้านนอกตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.3 ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH_3 -temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 และตารางที่ 4.2 โดยมีงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้แบ่งช่วงการวิเคราะห์ความแรงของกรดออกเป็น 3 ช่วงตามช่วงอุณหภูมิของการ



รูปที่ 4.3 รูปแบบ NH_3 -TPD ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ก่อนและหลังการเติมตัวสนับสนุนที่อัตราส่วนเชิงอะตอมต่างๆ (b) NiMo -0.05 (c) NiMo -0.27 (d) NiMo -0.37 (e) NiW -0.05 (f) NiW -0.27 (g) NiW -0.37 (h) NiPt -0.05 (i) NiPt -0.27 และ (j) NiPt -0.37

คายแก๊สแอมโมเนียในช่วง 100-600 องศาเซลเซียส ดังนั้น ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียสเป็นตำแหน่งของกรดอ่อน (weak acid sites) ช่วงอุณหภูมิ 200-350 องศาเซลเซียสเป็นตำแหน่งของกรดปานกลาง (medium acid sites) และที่ช่วงอุณหภูมิ 350-600 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งของกรดแก่ (strong acid) [34, 45] เมื่อพิจารณาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ γ -Al₂O₃ (รูป 4.3a) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ γ -Al₂O₃ ปรากฏสัณฐานของการคายแก๊สแอมโมเนียทั้ง 3 ช่วงโดยมีความเป็นกรดแก่มากที่สุด และมีค่าความเป็นกรดโดยรวมเท่ากับ 855 ไมโครโมลของแอมโมเนีย/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.2 ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalysts ^(a)	Acidity (NH ₃ - μ mol/g _{catalyst})			Total acidity
	Weak acid (<200 °C)	Medium acid (200-350 °C)	Strong acid (>350 °C)	
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	119	196	540	855
NiMo - 0.05	124	224	603	951
NiMo - 0.27	131	240	514	885
NiMo - 0.37	119	213	454	786
NiW - 0.05	111	238	485	834
NiW - 0.27	94	162	293	549
NiW - 0.37	71	144	296	511
NiPt - 0.05	117	204	528	849
NiPt - 0.27	116	224	521	861
NiPt - 0.37	114	261	484	859

^(a) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี Ni และตัวสนับสนุนมีปริมาณ Ni+ตัวสนับสนุน เท่ากับ 20% โดยน้ำหนักเทียบกับ γ -Al₂O₃

เมื่อพิจารณาผลของชนิดและปริมาณของตัวสนับสนุนต่อค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.05 มีค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้นเป็น 951 ไมโครโมลของแอมโมเนีย/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปได้ว่า Mo ที่เติมลงไปมีปริมาณน้อยทำให้ไม่กระทบต่อ

โครงสร้างของตัวรองรับค่าความเป็นกรดจึงไม่ลดลง นอกจากนี้ MoO_4^{2-} ยังสามารถทำปฏิกิริยากับ NH_3 ได้ [36] ปริมาณของ NH_3 ที่ถูกใช้ในการวิเคราะห์จึงเพิ่มขึ้น แต่ค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงไปถึง 786 ไมโครโมลของแอมโมเนีย/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.37 ดังแสดงในรูปที่ 4.3b-4.3d และตารางที่ 4.2 ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าการเพิ่มปริมาณ Mo สามารถลดค่าความเป็นกรดได้ ซึ่งมีรายงานก่อนหน้านี้ของ Tan [29] ได้ศึกษาการเพิ่มปริมาณ Mo บนตัวรองรับซีโอไลต์ HZSM-5 ระบุว่า การเติม Mo จะส่งผลต่อปริมาณและความแข็งแรงของกรดบรอนสเตด (Brønsted acid) ซึ่ง Mo จะรบกวนโครงสร้างของตำแหน่งกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเกิดเป็นโครงสร้างแบบ $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ทำให้ค่าความเป็นกรดลดลง

สำหรับค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา NiW/ γ - Al_2O_3 ดังแสดงในรูปที่ 4.3e-4.3g และตารางที่ 4.2 พบว่าการเติมตัวสนับสนุน W ในตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดค่าความเป็นกรดโดยรวมได้อย่างชัดเจน โดยเฉพาะช่วงกรดปานกลางและกรดแก่ลดลงอย่างมาก โดยตัวเร่งปฏิกิริยา NiW-0.05 มีค่าความเป็นกรดโดยรวมอยู่ที่ 834 ไมโครโมลของแอมโมเนีย/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อเพิ่ม W ไปที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.37 มีค่าความเป็นกรดโดยรวมลดลงไปที่ 511 ไมโครโมลของแอมโมเนีย/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการลดลงของค่าความเป็นกรดนี้เกิดจากการกระจายตัวที่ดีของตัวสนับสนุน W ทำให้เกิดการปกคลุมพื้นที่กรดบน γ - Al_2O_3 ค่าความเป็นกรดจึงลดลง [37]

สำหรับค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา NiPt/ γ - Al_2O_3 ดังแสดงในรูปภาพที่ 4.3h-4.3j และตารางที่ 4.2 พบว่าการเพิ่มปริมาณ Pt ในตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าความเป็นกรดกลางเพิ่มสูงขึ้น ส่วนค่าความเป็นกรดแก่ลดลง เห็นได้ชัดเจนในตัวเร่งปฏิกิริยา NiPt-0.37 ที่ให้ค่าความเป็นกรดปานกลางสูงถึง 261 ไมโครโมลของแอมโมเนีย/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ค่าความเป็นกรดโดยรวมเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก ซึ่งมีรายงานก่อนหน้านี้รายงานเกิดปรากฏการณ์เช่นนี้ โดย Ning และคณะ [45] ศึกษาค่าความเป็นกรดของ Pt บนตัวรองรับ ZSM-22 ผ่านเทคนิค pyridine FTIR พบว่าการเพิ่มปริมาณ Pt จะกระทบต่อค่าความเป็นกรดโดยรวมเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ อุณหภูมิที่ใช้ในการคายแอมโมเนียยังลดต่ำลง ซึ่งปรากฏชัดเจนที่สัญญาณการคายแอมโมเนียในช่วงของกรดแก่ที่มีอุณหภูมิลดลงจาก 410 องศาเซลเซียสสำหรับตัวเร่ง

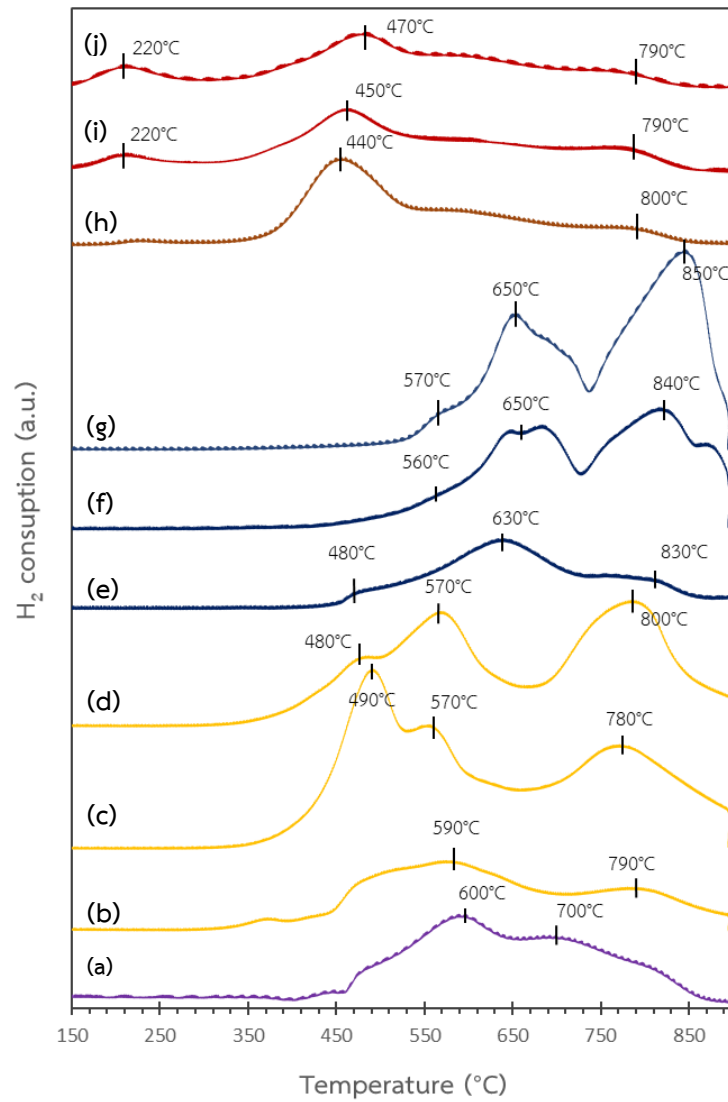
ปฏิกิริยา NiPt-0.05 เป็น 370 องศาเซลเซียสสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiPt-0.37 เนื่องจากการเติม Pt ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพื้นผิวและมีผลต่อสมบัติการดูดซับ (ลดความแข็งแรงระหว่างตัวถูกดูดซับกับโลหะกัมมันต์) โดยการรวมตัวเป็นอัลลอยด์ (alloy) จะทำให้พันธะ Ni-N มีความอ่อนแอมากขึ้น จึงสามารถคายตัวถูกดูดซับออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ [44]

4.1.4 ความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชัน (reduction) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ γ -Al₂O₃, NiMo/ γ -Al₂O₃, NiW/ γ -Al₂O₃ และ NiPt/ γ -Al₂O₃ ด้วยเทคนิค H₂-TPR พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปออกไซด์ของ Ni/ γ -Al₂O₃ ภายหลังจากการแคลซิเนชัน (calcination) แสดงช่วงของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน 2 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 650 และ 700 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.4a) โดยที่ อุณหภูมิต่ำกว่า 650 องศาเซลเซียส เป็นช่วงของการรีดักชันของ NiO ส่วนอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นช่วงอุณหภูมิของการรีดิวซ์ NiAl₂O₄ [46] แต่สัญญาณของ NiAl₂O₄ ไม่ถูกตรวจพบในเทคนิค XRD ในหัวข้อ 4.1.2 เนื่องจากอาจมีปริมาณน้อยหรืออาจเกิดการกระจายตัวที่ดีจนทำให้โลหะมีขนาดเล็กและเทคนิค XRD ไม่สามารถตรวจวัดได้ [34, 47]

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo/ γ -Al₂O₃ แสดงช่วงของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน 3 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิ 470 580 และ 790 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.4b-4.4d) โดยที่อุณหภูมิ 470 องศาเซลเซียส เป็นช่วงของการรีดักชัน Mo⁶⁺ → Mo⁴⁺ เนื่องจากมีพันธะระหว่างตัวรองรับที่อ่อน [46] ส่วนอุณหภูมิ 580 องศาเซลเซียส เป็นช่วงของการรีดักชันที่ทับซ้อนกันของ NiO และ NiMoO₄ และที่อุณหภูมิ 790 องศาเซลเซียส เป็นช่วงอุณหภูมิของการรีดิวซ์ NiAl₂O₄ เนื่องจากมีอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่าง Ni กับ γ -Al₂O₃ [46] โดยจะเห็นได้ว่าเมื่อเติมตัวสนับสนุน Mo จะทำให้อุณหภูมิในการรีดักชันของ NiO ลดลง สำหรับอุณหภูมิในการรีดักชัน NiO ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.05 จะแสดงที่ 590 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิในการรีดักชัน NiO จะลดลงเป็น 570 องศาเซลเซียสสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.37 แม้ว่าจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ขนาดผลึกของ NiO จะเล็กลง ซึ่งควรส่งผลให้การรีดักชันยากขึ้น แต่จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TPR การเติม Mo ทำให้การรีดักชันง่ายขึ้น เนื่องจาก Mo ส่งผลต่ออันตรกิริยา

ระหว่าง NiO กับ γ -Al₂O₃ ให้ความแข็งแรงของพันธะระหว่าง NiO กับ γ -Al₂O₃ ลดต่ำลงการรีดักชันจึงเกิดได้ง่ายแม้ว่าขนาดผลึก NiO จะเล็กลงก็ตาม [42]



รูปที่ 4.4 รูปแบบ H₂-TPR ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Ni/ γ -Al₂O₃ ก่อนและหลังการเติมตัวสนับสนุนที่อัตราส่วนเชิงอะตอมต่างๆ (b) NiMo-0.05 (c) NiMo-0.27 (d) NiMo-0.37 (e) NiW-0.05 (f) NiW-0.27 (g) NiW-0.37 (h) NiPt-0.05 (i) NiPt-0.27 และ (j) NiPt-0.37

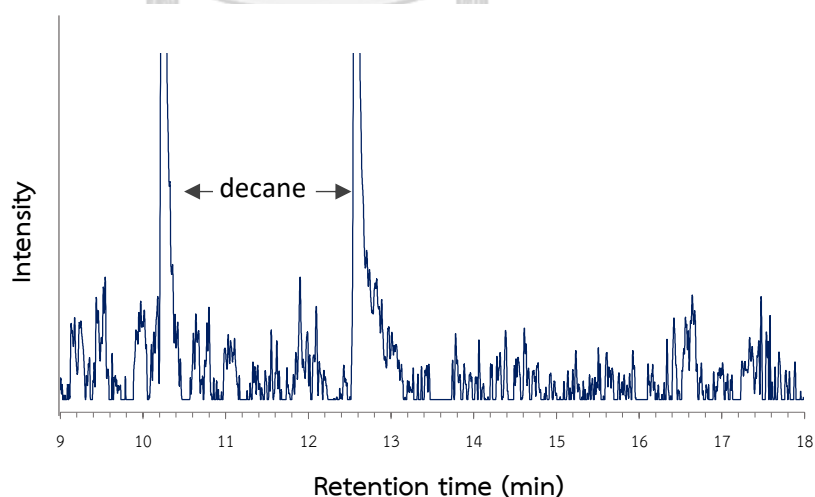
สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiW/ γ -Al₂O₃ แสดงช่วงของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน 3 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิ 570 650 และ 850 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.4e-4.4g) ซึ่งอุณหภูมิ 570 องศาเซลเซียส เป็นช่วงของการรีดักชันของ NiO และช่วงอุณหภูมิในการรีดักชันของ WO₃ ปราบกฏที่ช่วงอุณหภูมิ 650 และมีช่วงอุณหภูมิการรีดิวซ์ NiAl₂O₄ ที่ 850 องศาเซลเซียส [37] ซึ่งจากรูปที่ 4.4 จะเห็นได้ว่าการเพิ่มปริมาณ W จะทำให้อุณหภูมิในการรีดิวซ์เพิ่มสูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยา NiW-0.05 จะแสดงอุณหภูมิในการรีดักชัน NiO ที่ 490 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ W ขึ้นไปที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.37 อุณหภูมิในการรีดักชันจะสูงขึ้น เป็น 570 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เกิดจากอันตรกิริยาระหว่าง Ni กับ W ทำให้ NiO สามารถกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ [48] นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกจากเทคนิค XRD ที่พบว่าการเพิ่มปริมาณ W ขนาดผลึกของ NiO จะเล็กลง ซึ่งขนาดผลึกเล็กส่งผลให้เกิดการรีดิวซ์ที่ยากขึ้น

ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา NiPt/ γ -Al₂O₃ แสดงช่วงของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจน 3 ช่วงเช่นกัน คือ ช่วงอุณหภูมิ 220 450 และ 770 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.4-4.4j) โดยที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นช่วงอุณหภูมิในการรีดิวซ์ PtO₂ สำหรับอุณหภูมิในการรีดักชันของ NiO แสดงที่ 440 องศาเซลเซียส และที่ 770 องศาเซลเซียส แสดงช่วงอุณหภูมิการรีดิวซ์ของ NiAl₂O₄ ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเพิ่มปริมาณตัวสนับสนุน Pt จะทำให้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ NiO เพิ่มขึ้น เนื่องจาก Ni และ Pt มีอันตรกิริยาระหว่างกันที่แข็งแรง [38] ทำให้ NiO กระจายตัวได้ดีการรีดิวซ์จึงเกิดได้ยาก ซึ่งสอดคล้องกับผลจาก XRD ที่ผลึกของ NiO จะมีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มปริมาณ Pt จนส่งผลให้ไม่ปรากฏสัญญาณวัฏภาคของ NiO ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.37 ถึงแม้ว่าอุณหภูมิในการรีดิวซ์ NiO จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Pt แต่อย่างไรก็ตามอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ NiO นี้ก็ยังคงต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติมตัวสนับสนุน Pt ซึ่งเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่าง Pt กับ Ni ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนย้ายจาก Pt ไปยัง Ni ได้ง่าย ทำให้ Ni สามารถรีดิวซ์ได้ง่ายขึ้น [38] นอกจากนี้การเติม Pt ยังทำให้ความแข็งแรงของพันธะระหว่าง NiO กับ γ -Al₂O₃ ลดลงอีกด้วย [43]

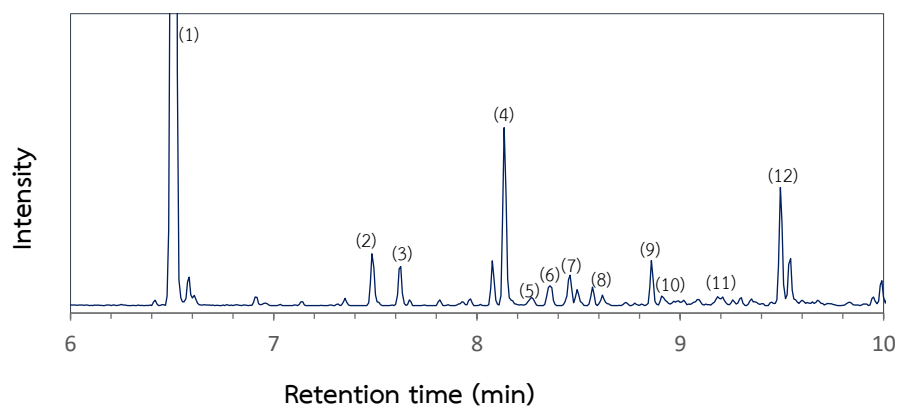
4.2 องค์ประกอบ WTPO

WTPO ผลิตจากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์เหลือทิ้งในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 50 มิลลิลิตร/นาท เป็นเวลา 30 นาที ได้ WTPO ปริมาณ 33.24% โดยน้ำหนักเทียบกับสารตั้งต้น เมื่อนำ WTPO ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS พบว่ามีปริมาณและชนิดของสารประกอบจำนวนมาก (รูปที่ 4.5) ซึ่งทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ชนิดของสารประกอบ PAHs ได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการแยกสารผ่านเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี

PAHs ใน WTPO ถูกแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี [5] โดยมีซิลิกาเจลเป็นวัฏภาคคงที่ (stationary phase) และใช้เบนซีนในการชะสารประกอบแโรแมติกส์ใน WTPO ออกจากคอลัมน์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS โครมาโตแกรมที่ได้แสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อทำการแยกองค์ประกอบประเภทแโรแมติกส์แล้ว สารประกอบประเภท PAHs ที่พบมากที่สุด คือ แนฟทาลีน ไบฟีนิล (biphenyl) และ ฟลูออรีน (Fluorene) ดังแสดงในตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.5 โครมาโตแกรมของ GC-MS ของ WTPO ก่อนการแยกองค์ประกอบ



- | | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| (1) Naphthalene | (7) 1,3-dimethylnaphthalene |
| (2) 1-methylnaphthalene | (8) 1,4-dimethylnaphthalene |
| (3) 2-methylnaphthalene | (9) 4-methylbiphenyl |
| (4) Biphenyl | (10) 1-isopropylnaphthalene |
| (5) 2-ethylnaphthalene | (11) 1,2,8-trimethylnaphthalene |
| (6) 1,5-dimethylnaphthalene | (12) Fluorene |

รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ PAHs ใน WTPO ที่ผ่านการแยกองค์ประกอบด้วยเทคนิค GC-MS

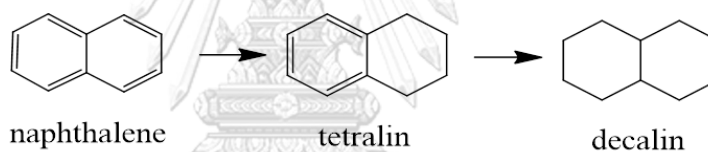
ตารางที่ 4.3 ปริมาณองค์ประกอบ PAHs ที่พบใน WTPO

Number	Composition	WTPO content (wt%) ^a
(1)	Naphthalene	51.28
(2)	1-methylnaphthalene	1.04
(3)	2-methylnaphthalene	0.80
(4)	Biphenyl	3.39
(5)	2-ethylnaphthalene	0.25
(6)	1,5-dimethylnaphthalene	0.56
(7)	1,3-dimethylnaphthalene	1.01
(8)	1,4-dimethylnaphthalene	0.24
(9)	4-methylbiphenyl	0.25
(10)	1-isopropylnaphthalene	0.16
(11)	1,2,8-trimethylnaphthalene	0.11
(12)	Fluorene	0.18
Total		59.27

^aคำนวณโดยใช้ฐานการเปรียบเทียบพื้นที่ใต้กราฟของ GC-MS

4.3 ไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีน

จากผลของการแยกองค์ประกอบใน WTPO พบว่า PAHs ที่พบมากที่สุดเป็นอนุพันธ์ของแนฟทาลีน แต่เนื่องจากสารอนุพันธ์เหล่านี้มีราคาแพง แนฟทาลีนจึงเป็นตัวเลือกที่เหมาะสมในการนำมาใช้เป็นแบบจำลอง PAHs เพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเพื่อใช้กำจัด PAHs ในน้ำมันจริงต่อไป โดยงานวิจัยนี้ทำการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนที่ 30 บาร์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ก่อนนำไปเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าแนฟทาลีนจะมีกลไกการเกิดผลิตภัณฑ์ 2 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 4.7 คือ แนฟทาลีนจะถูกไฮโดรจิเนตไปเป็นเตตระลิน จากนั้นเตตระลินจะถูกไฮโดรจิเนตไปเป็นเดคาลิน [14] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการเลือกเกิดเป็นเตตระลินและเดคาลินด้วยเทคนิค GC-MS และ GC-FID ในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของสารละลายแนฟทาลีนในตัวทำละลายเดกเคน (10% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับสารละลาย)



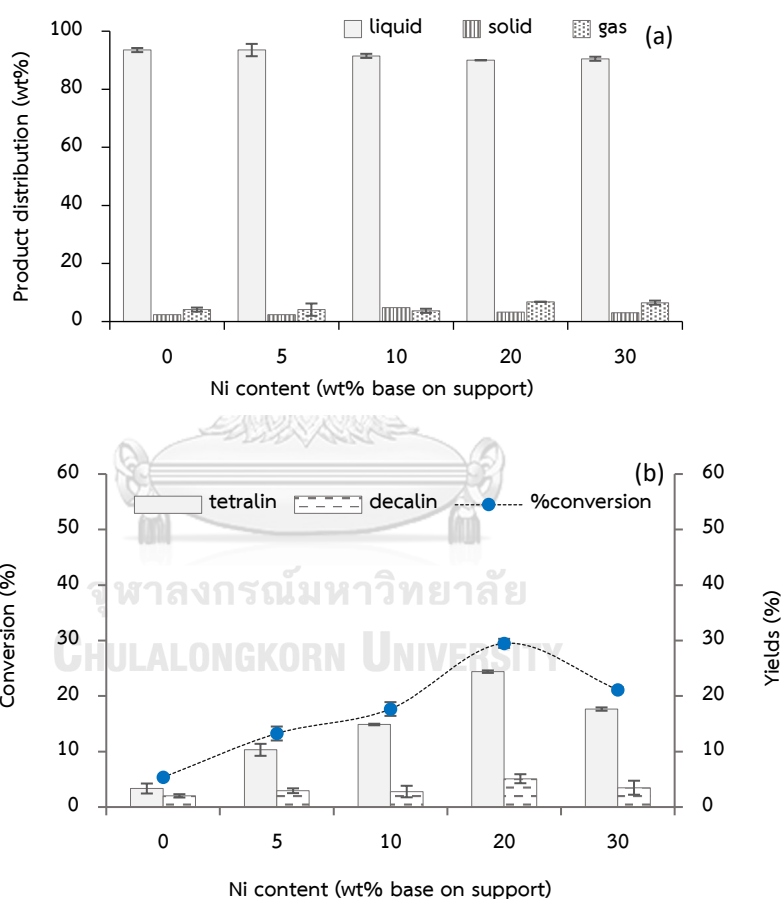
รูปที่ 4.7 กลไกการเกิดเตตระลินและเดคาลิน

4.3.1 ผลของปริมาณนิกเกิลบนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา

ผลของปริมาณนิกเกิลบนตัวรองรับแกมมาอะลูมินา ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ต่อการไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีน ปริมาณ Ni ตั้งแต่ 0 ถึง 30% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับตัวรองรับ มีภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ ความเข้มข้นของแนฟทาลีนในเดกเคนเท่ากับ 10% โดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของแนฟทาลีน ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

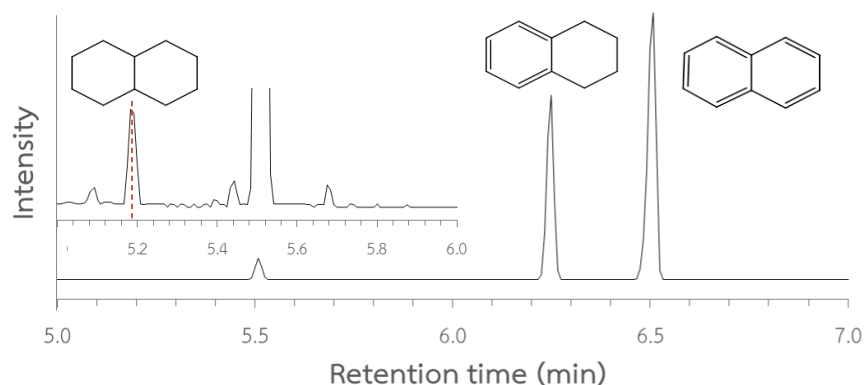
จากรูปที่ 4.8a พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni จะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของเหลวมากถึง 90% โดยน้ำหนัก แต่การเพิ่มปริมาณ Ni ถึง 30% โดยน้ำหนักทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์

ของเหลวลดลงและได้ผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น เนื่องจาก Ni ช่วยเร่งปฏิกิริยาเมเทนชันทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สได้มาก และตัวรองรับ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ก็มีความเป็นกรดด้วยซึ่งจะช่วยในด้านการแตกตัวให้เป็นแก๊สได้มากขึ้น และยังทำให้เกิดโค้กมากขึ้นอีกด้วย ในด้านของค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีและองค์ประกอบที่ได้ในผลิตภัณฑ์เหลวแสดงในรูป 4.8b พบว่า ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีจะเพิ่มขึ้นจาก 13.2 เป็น 29.5% เมื่อปริมาณ Ni เพิ่มขึ้นจาก 5 ถึง 20% โดยน้ำหนัก เนื่องจาก Ni มีความสามารถในการเติมไฮโดรเจนผ่านกระบวนการ



รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณโลหะกัมมันต์ต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีน

ไฮโดรจีนเนชันทำให้ปริมาณแนฟทาซีนลดลง [49, 50] นอกจากนี้วงแอรโอมติกทำหน้าที่เป็นลิวอิสเบส (Lewis base) ซึ่งมีอิเล็กตรอนหนาแน่นเนื่องจากการมีพันธะไพ (π) ทำให้เกิดการดูดซับบน Ni ที่มีลักษณะขาดอิเล็กตรอน (electron-deficient) ซึ่งเกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากอะตอม Ni ไปยังตำแหน่งกรดของ γ - Al_2O_3 [49] แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ Ni มากเกินพอ (30% โดยน้ำหนัก) การเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนมีค่าลดลงไปที่ 21.1% คาดว่าเกิดจาก Ni จับตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ทำให้พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง ส่งผลทำให้ความสามารถในการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนมีค่าต่ำลง [50] เมื่อพิจารณาองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวด้วย GC-MS ในรูปที่ 4.9 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการไฮโดรจีนเนชันของแนฟทาซีนได้ผลิตภัณฑ์สองชนิดด้วยกัน คือ เตตระลินและเดคาลิน ขณะที่ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นวิเคราะห์โดย GC-FID (รูปที่ 4.8b) พบว่าการเพิ่มปริมาณ Ni ในช่วง 5-20% โดยน้ำหนักส่งผลทำให้ได้เตตระลินเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้แต่เดคาลินมีเพียง 2.9-3.5% เนื่องจากอัตราการเกิดไฮโดรจีนเนชันของแนฟทาซีนไปเป็นเตตระลินเร็วกว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงเตตระลินไปเป็นเดคาลินประมาณ 4 เท่า [51] นอกจากนี้ยังเกี่ยวข้องกับพลังงานเรโซแนนซ์ (resonance energy) อีกด้วย Pawelac และคณะ [52] รายงานว่าโมเลกุลที่มีวงแอรโอมติกมากกว่าจะมีพลังงานเรโซแนนซ์ต่อวงลดลงส่งผลให้มีกัมมันตภาพในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น และการมีวงแอรโอมติกส์มากทำให้มีค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ (adsorption constant, K) มากกว่า โดยค่า K ของแนฟทาซีนมีค่าเท่ากับ 70 ซึ่งมากกว่าเตตระลิน (K=50) และเดคาลิน (K=8-10) [51] นอกจากนี้การมีอยู่ของสารตั้งต้นแนฟทาซีนที่ไม่ได้ถูกทำปฏิกิริยาจะยับยั้งการเปลี่ยนแปลงของเตตระลินไปเป็นเดคาลิน เนื่องจากแนฟทาซีนจะแย่งตำแหน่งในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีนเนชันกับเตตระลิน [53] ซึ่งจากงานวิจัยพบว่าปริมาณของ Ni ที่ 20% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับตัวรองรับจะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนที่สูงที่สุดที่ 29.5% ดังนั้นในการศึกษาผลของตัวแปรในลำดับถัดไปจะควบคุมให้ปริมาณโลหะนิกเกิลและตัวสนับสนุนมีค่าอยู่ที่ 20% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับตัวรองรับ



รูปที่ 4.9 โครมาโตแกรมที่ได้จาก GC-MS สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/V-Al₂O₃ ที่มีปริมาณ Ni ในช่วง 5-30% โดยน้ำหนักเทียบกับตัวรองรับ

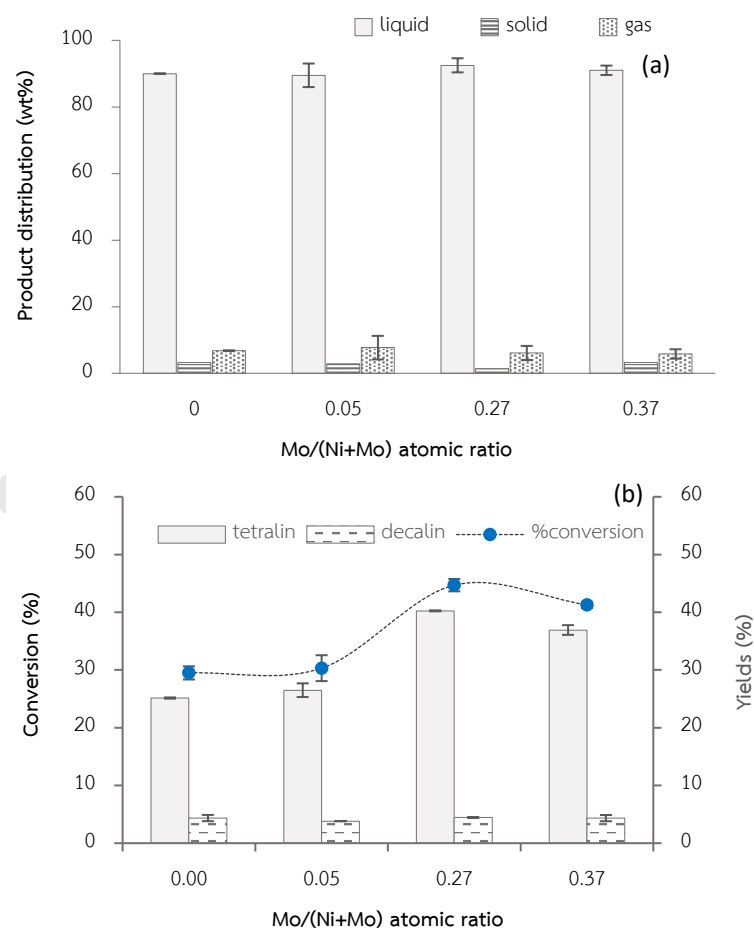
4.3.2 ผลของชนิดและปริมาณของตัวสนับสนุน

ผลของชนิดและปริมาณของตัวสนับสนุนต่อประสิทธิภาพในการไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/V-Al₂O₃ แสดงในรูปที่ 4.10-4.15 โดยตัวสนับสนุนที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ โมลิบดีนัม (molybdenum, Mo) ทังสแตน (tungsten, W) และแพลตินัม (platinum, Pt) มีภาวะกลางที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของแนฟทาลิน ความดันไฮโดรเจนเริ่มที่ 30 บาร์ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ปริมาณ Ni และตัวสนับสนุนเท่ากับ 20% โดยน้ำหนักของตัวรองรับ อัตราส่วนเชิงอะตอมของตัวสนับสนุนต่อผลรวมระหว่าง Ni และตัวสนับสนุนอยู่ในช่วง 0.05 – 0.37

4.3.2.1 ตัวสนับสนุนโมลิบดีนัม

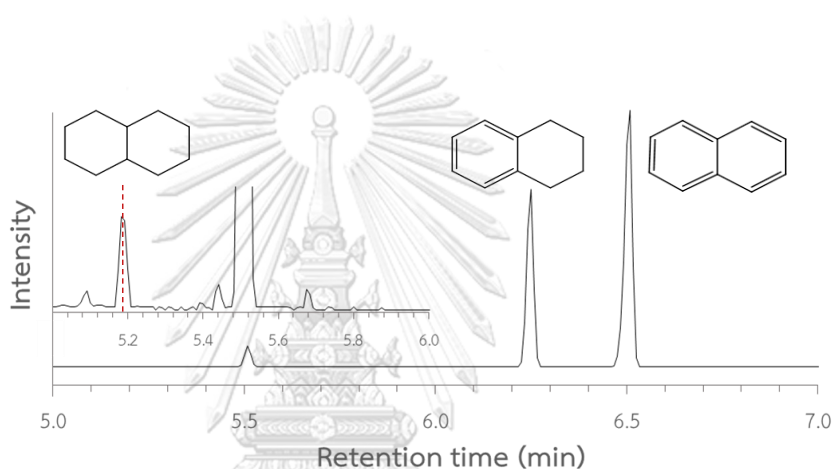
จากรูปที่ 4.10a พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนเชิงอะตอมของตัวสนับสนุน Mo บนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/V-Al₂O₃ ในช่วง 0.05-0.37 ทำให้ผลิตภัณฑ์เหลวเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยลดการเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สเมื่อเทียบกับ Ni/V-Al₂O₃ ที่ไม่เติมตัวสนับสนุน ทั้งนี้เป็นเพราะ Mo ยับยั้งการเกิดแก๊สมีเทน (CH₄) [54] เมื่อพิจารณาค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินดังแสดงในรูปที่ 4.10b พบว่าที่อัตราส่วนเชิงอะตอมของ Mo ที่ 0.27 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแนฟทาลินถึง 44.7% ซึ่งสูงกว่าการไม่เติมตัวสนับสนุนที่ให้ค่าการ

เปลี่ยนแปลงแนฟทาซีน 29.5% เนื่องจากการเติม Mo ช่วยให้ Ni กระจายตัวบนตัวรองรับได้ดีขึ้น [55] สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกด้วยเทคนิค XRD ซึ่งพบว่าขนาดผลึกของ NiO ลดลงจาก 25.5 ไปเป็น 19.6 นาโนเมตร แต่การใช้อัตราส่วนเชิงอะตอมของ Mo ที่ 0.37 กลับให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนลดลง ซึ่งจากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET และขนาดผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่าการเพิ่ม Mo ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.37 ไม่มีผลต่อพื้นที่ผิวและยังคงให้ NiO กระจายตัวได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับ Mo ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.27 แต่อาจเป็นเพราะอัตราส่วนเชิงอะตอมของ Mo ที่ 0.37 ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความเป็นกรดที่ลดต่ำลงอย่างมาก ซึ่งค่าความเป็นกรดส่งผลต่อกัมมันตภาพในการเกิดไฮโดรจิเนชัน [15, 49]



รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณตัวสนับสนุน Mo ต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาซีน

เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวด้วย GC-MS ดังแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าแนฟทาลีนเปลี่ยนไปเป็นเตตระลินและเดคาลินเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni จากรูปที่ 4.8b พบว่าเตตระลินและเดคาลินมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนเชิงอะตอมอยู่ในช่วง 0.05 ถึง 0.27 โดยเตตระลินเพิ่มขึ้นจาก 26.5 เป็น 40.2% และเดคาลินเพิ่มขึ้นจาก 3.8 เป็น 4.5% แต่ปริมาณเตตระลินจะลดลงมาที่ 36.9% เมื่อใช้อัตราส่วนเชิงอะตอมของ Mo ที่ 0.37 เพราะค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงส่งผลให้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีนไปเป็นเตตระลินลดลงดังที่กล่าวมาแล้ว



รูปที่ 4.11 โครมาโตแกรมที่ได้จาก GC-MS สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.27

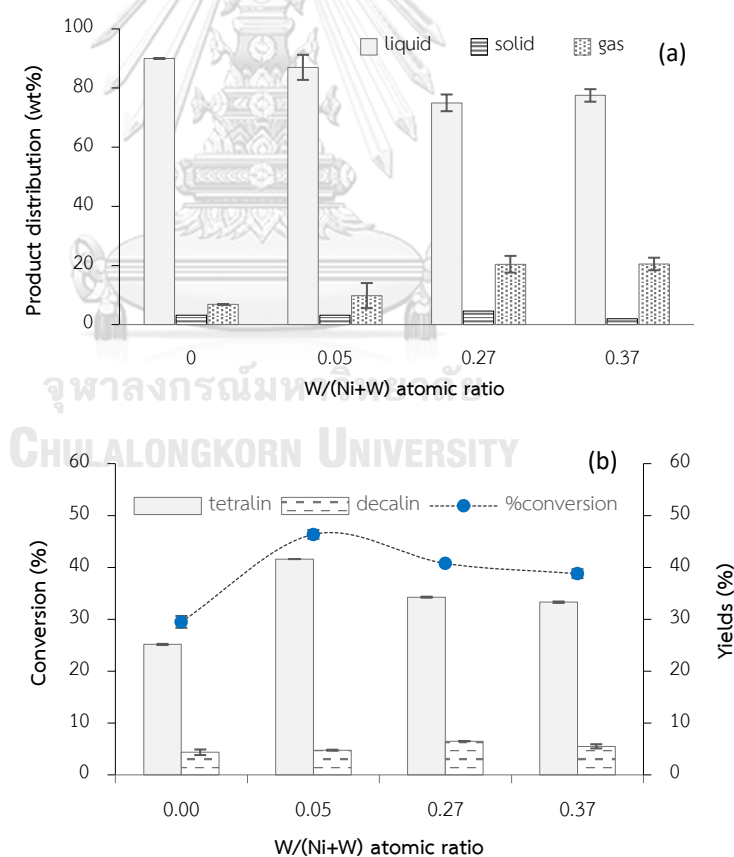
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.3.2.2 ตัวสนับสนุนทั้งสแตน

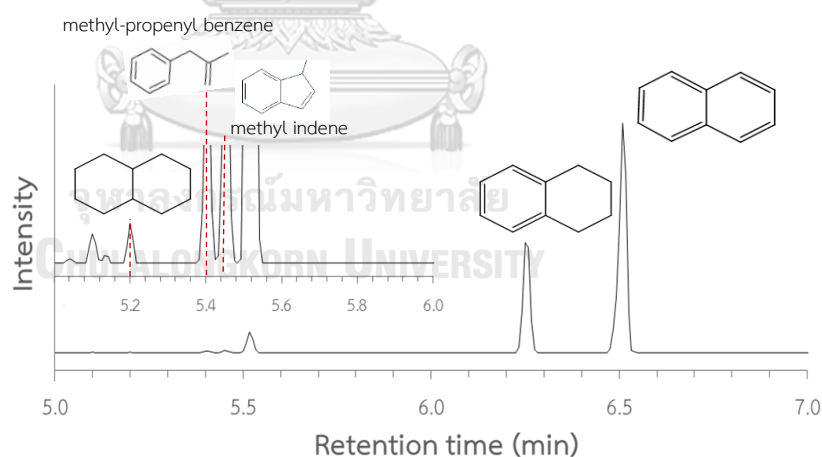
จากรูปที่ 4.12a พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวสนับสนุนเป็น W จะให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์เหลวลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni เพียงชนิดเดียว ในขณะที่ปริมาณแก๊สมีเพิ่มมากขึ้นทั้งนี้ก็เป็นเพราะ W มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัว [56]สำหรับค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนและส่วนประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวดังแสดงในรูปที่ 4.12b พบว่าการเติมตัวสนับสนุน W ที่อัตราส่วนเชิงอะตอมเท่ากับ 0.05 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแนฟทาลีนเพิ่มขึ้นไปที่ 46.4% เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา NiW มีค่าความเป็นกรดที่สูงและมีการกระจายตัวที่ดีของ NiO

ดังแสดงในตารางที่ 4.1 และ 4.2 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวสนับสนุน W มากกว่านี้จะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีลดลงเนื่องจาก W สามารถรวมกลุ่มระหว่างกันเองได้ดี ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค BET และ XRD ที่รายงานไว้ในตารางที่ 4.1 ว่าการเติม W ในปริมาณมากจะทำให้ W รวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่และบดบังรูพรุนบนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ลดลง นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดด้วยเทคนิค NH_3 -TPD ที่รายงานไว้ในตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.4 ว่าค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงอย่างมากเมื่อเพิ่มปริมาณ W ซึ่งในงานวิจัยก่อนหน้านี้รายงานว่าตำแหน่งกรดจะมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน [15, 42] เมื่อค่าความเป็นกรดลดลงจึงทำให้การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันลดลงด้วย



รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณตัวสนับสนุน W ต่อการไฮโดรจิเนชันเนฟทาลีน

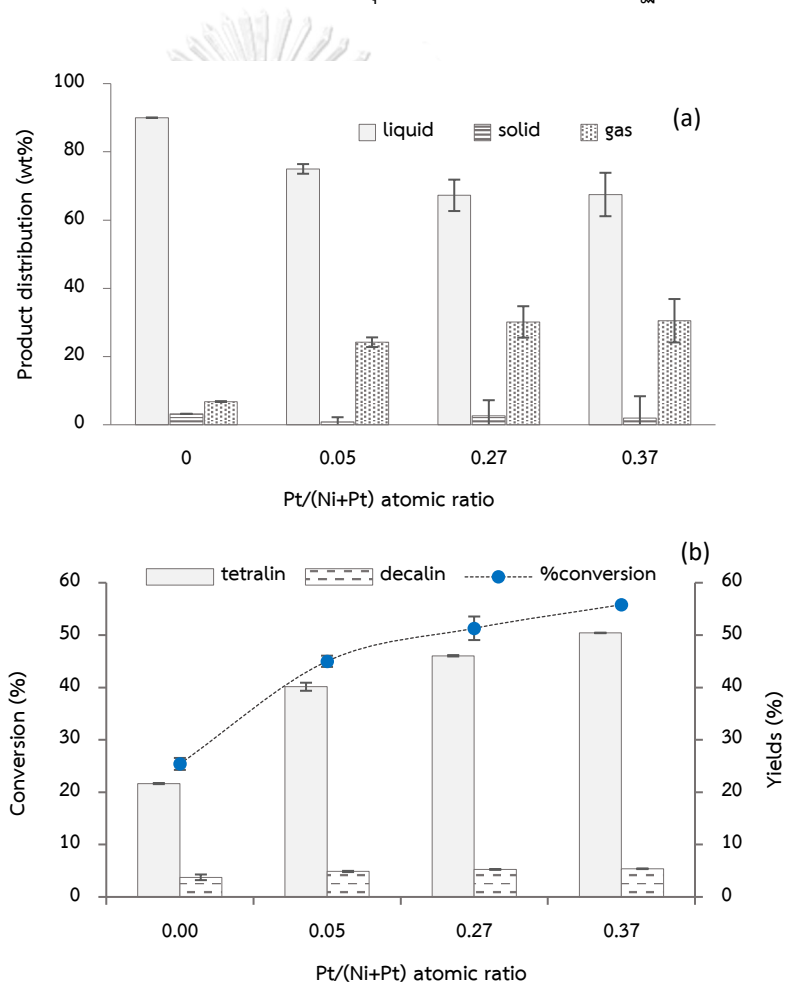
สำหรับผลการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวด้วย GC-MS รูปที่ 4.13 แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์เหลวที่เกิดขึ้นไม่ได้ประกอบไปด้วยเตตระลินและเดคาลินเท่านั้น แต่ยังประกอบไปด้วยเมทิลโพรพิลเบนซีน (methyl-propenyl benzene) และเมทิลอินดิน (methyl indene) ซึ่งอาจเกิดจากการแตกตัวหรือเกิดการจัดรูปใหม่ (rearrangement) ของแนฟทาลีน สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณของผลิตภัณฑ์ด้วย GC-FID รูปที่ 4.12b แสดงให้เห็นว่าเตตระลินมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงเหมือนการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนโดยเตตระลินจะเพิ่มขึ้นเป็น 41.6% เมื่อใช้อัตราส่วนเชิงอะตอมของ W เป็น 0.05 แต่เตตระลินจะลดลงเป็น 34.3 และ 33.3% เมื่อใช้อัตราส่วนเชิงอะตอมของ W เป็น 0.27 และ 0.37 ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเกิดจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลง สำหรับเดคาลินมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนเชิงอะตอมของ W ซึ่งไม่เป็นไปตามแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีน ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่า W สามารถป้องกันการกลับมาดูดซับใหม่บนพื้นที่กัมมันต์ของแนฟทาลีน



รูปที่ 4.13 โครมาโตแกรมที่ได้จาก GC-MS สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiW ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.05

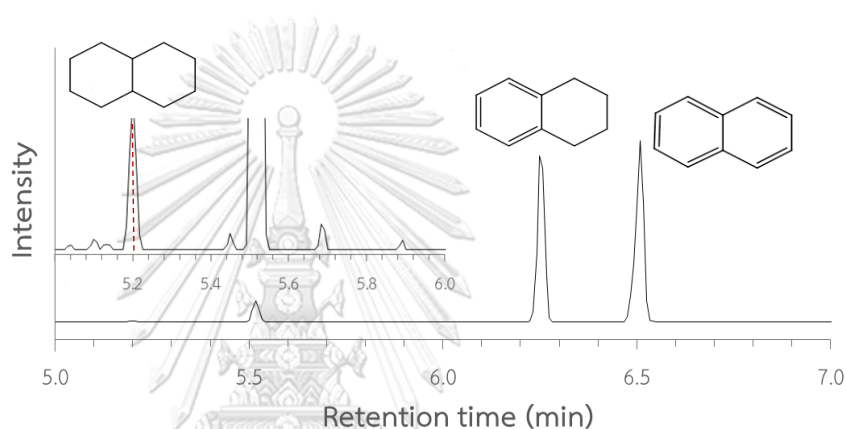
4.3.2.3 ตัวสนับสนุนแพลทินัม

เมื่อใช้ Pt เป็นตัวสนับสนุนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/V-Al₂O₃ รูปที่ 4.14a แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนเชิงอะตอมของ Pt จะให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวลดลง ในขณะที่ปริมาณของผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มมากขึ้น สอดคล้องกับการวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดด้วยเทคนิค NH₃-TPD ที่ค่าความเป็นกรดของ NiPt/V-Al₂O₃ มีค่าค่อนข้างมาก จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาแตกตัว (cracking) ควบคู่ไปกับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ดี [14, 57] นอกจากนี้ตัวสนับสนุน Pt มีความไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน



รูปที่ 4.14 ผลของปริมาณตัวสนับสนุน Pt ต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีน

ได้ดีอีกด้วย [58] จึงทำให้การเพิ่มอัตราส่วนเชิงอะตอมของ Pt ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนเพิ่มสูงขึ้น (รูปที่ 4.14b) โดยแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Pt โดยที่อัตราส่วนเชิงอะตอมของ Pt ที่ 0.37 จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนสูงที่สุดที่ 55.8% ส่วนองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวที่วิเคราะห์ด้วย GC-MS รูปที่ 4.15 พบว่าผลิตภัณฑ์เหลวประกอบด้วยเตตระลินและเดคาลินเช่นกัน นอกจากนี้เตตระลินและเดคาลินยังมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Pt ซึ่งเป็นไปตามแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีน (4.14b)



รูปที่ 4.15 โครมาโตแกรมที่ได้จาก GC-MS สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiPt ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.37

4.3.3 ผลของความคงทนต่อสารประกอบกำมะถัน

น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์เหลือทิ้ง (WTPO) ไม่ได้มีแต่แวงแอรอแมติก แต่ยังประกอบไปด้วยสารประกอบกำมะถันที่มีปริมาณสูงถึง 1-1.4% โดยน้ำหนัก หรือ 10,000-14,000 ppm [9] ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะใช้ในงานวิจัยนี้จึงจำเป็นต้องทนทานต่อสารประกอบกำมะถัน โดยภาวะกลางที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักแนฟทาลีน ความดันไฮโดรเจนเริ่มที่ 30 บาร์ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนชันกับแนฟทาลีนโดยเติมเบโซไทโอฟินที่ถูกใช้เป็นแบบจำลองกำมะถันในน้ำมันที่ความเข้มข้น 1,400 และ 10,000 ส่วนในล้านส่วน (ppm) โดย

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo NiW และ NiPt ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.37 เนื่องจากที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.37 มีปริมาณตัวสนับสนุนสูงสุด จึงสามารถวิเคราะห์ผลความคงทนต่อสารประกอบกำมะถันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวสนับสนุนต่างชนิดกันได้อย่างชัดเจนที่สุด

จากตารางที่ 4.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni NiMo NiW และ NiPt สามารถไฮโดรจิเนต แนพทาลีนได้ดี โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงแนพทาลีนเท่ากับ 29.3 41.2 38.8 และ 55.8% ตามลำดับ แต่เมื่อเติมสารละลายเบนโซไทโอฟินที่ความเข้มข้น 1,400 ppm ลงในสารละลาย แนพทาลีน พบว่าเบนโซไทโอฟินไม่ส่งผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiW โดยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนพทาลีน 43.8% ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiW ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนพทาลีน 38.0% ซึ่งทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลเทียบเท่ากับการไม่เติมสารประกอบกำมะถัน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni และ NiPt ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนพทาลีนที่ 16.1 และ 7.9% ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าการเปลี่ยนแปลงแนพทาลีนลดลงอย่างมาก แสดงว่าเบนโซไทโอฟินสามารถทำปฏิกิริยากับ Ni และ Pt ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นพิษ (sulfur poisoning) [30]

ตารางที่ 4.4 ความคงทนต่อสารประกอบกำมะถันของตัวเร่งปฏิกิริยา

Benzo thiophene (ppm)	Catalysts	Conversion (%)	Liquid yield of naphthalene (wt%)	
			Tetralin	Decalin
0	Ni	29.3 ± 0.8	21.65 ± 0.11	3.75 ± 0.54
	NiMo-0.37	41.2 ± 0.5	36.92 ± 0.84	4.35 ± 0.54
	NiW-0.37	38.8 ± 0.9	33.28 ± 0.14	5.50 ± 0.41
	NiPt-0.37	55.8 ± 0.0	50.42 ± 0.05	5.38 ± 0.06
1,400	Ni	16.1 ± 3.6	14.14 ± 0.02	1.96 ± 0.01
	NiMo-0.37	43.8 ± 2.2	38.78 ± 0.01	5.02 ± 0.02
	NiW-0.37	38.0 ± 1.4	32.08 ± 0.03	5.92 ± 0.03
	NiPt-0.37	7.9 ± 2.3	6.99 ± 0.02	0.91 ± 0.00
10,000	Ni	←————— n.d. —————→		
	NiMo-0.37	38.3 ± 2.1	32.51 ± 0.03	5.79 ± 0.02
	NiW-0.37	37.1 ± 1.1	31.45 ± 0.02	5.65 ± 0.02
	NiPt-0.37	←————— n.d. —————→		

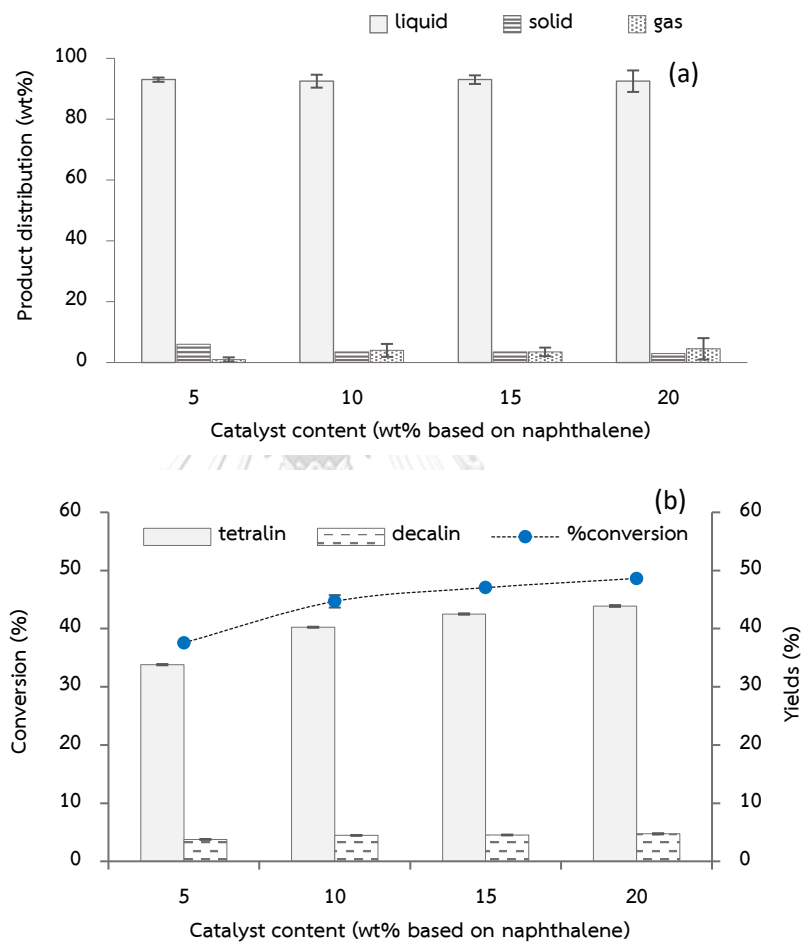
เมื่อเพิ่มปริมาณเบนโซโทไพโอฟินไปที่ความเข้มข้น 10,000 ppm ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiW ยังสามารถทนต่อสารประกอบกำมะถันชนิดนี้ได้ โดยมีค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีน 38.3 และ 37.1% ตามลำดับ ทั้งนี้เป็นเพราะ NiMo และ NiW มีความสามารถในการทนต่อสารประกอบกำมะถัน นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ยังถูกใช้ในการกำจัดสารประกอบกำมะถันอีกด้วย [9, 41] แต่สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni และ NiPt ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนกลับไม่สามารถวัดค่าได้ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นพิษจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้ [30]

จากการวิเคราะห์ผลของความทนทานต่อสารประกอบกำมะถันของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiW สามารถทนต่อสารประกอบกำมะถันได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiW สำหรับการศึกษาค่าผลของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน WTPO ต่อไป อย่างไรก็ตามการหาภาวะที่ดีที่สุดในการไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีนซึ่งเป็นแบบจำลองของ PAHs ใน WTPO จะเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo เพียงชนิดเดียว เนื่องจากการทำไฮโดรจิเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiW ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวน้อย และการเลือกใช้อัตราส่วนเชิงอะตอมของ Mo ที่ 0.27 เนื่องจากที่อัตราส่วนเชิงอะตอมนี้ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนสูงที่สุด นอกจากนี้ภาวะกลางที่ใช้ในการหาภาวะที่ดีที่สุด คือ สารละลายแนฟทาลีนเจือจาง 10% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับปริมาณสารละลาย ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับปริมาณแนฟทาลีน

4.3.4 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีน โดยปรับเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 1-20% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับปริมาณแนฟทาลีน จากรูปที่ 4.16a พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวแต่มีผลต่อแก๊สและโค้กที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้โค้กลดลงแต่แก๊สเพิ่มขึ้นเล็กน้อย สำหรับค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีน (รูปที่ 4.16b) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีตำแหน่งกัมมันต์ (active site) เพิ่มขึ้น และที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20% โดยน้ำหนักจะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนสูงสุดที่ 48.6% ในขณะที่

ที่องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยค่าเตตระลินสูงสุดที่ 44% และค่าเดคาลินสูงสุดที่ 4.7% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 20% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับปริมาณแนฟทาลีน ซึ่งการเพิ่มขึ้นของผลิตภัณฑ์เตตระลินและเดคาลินเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มไปตามการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีน

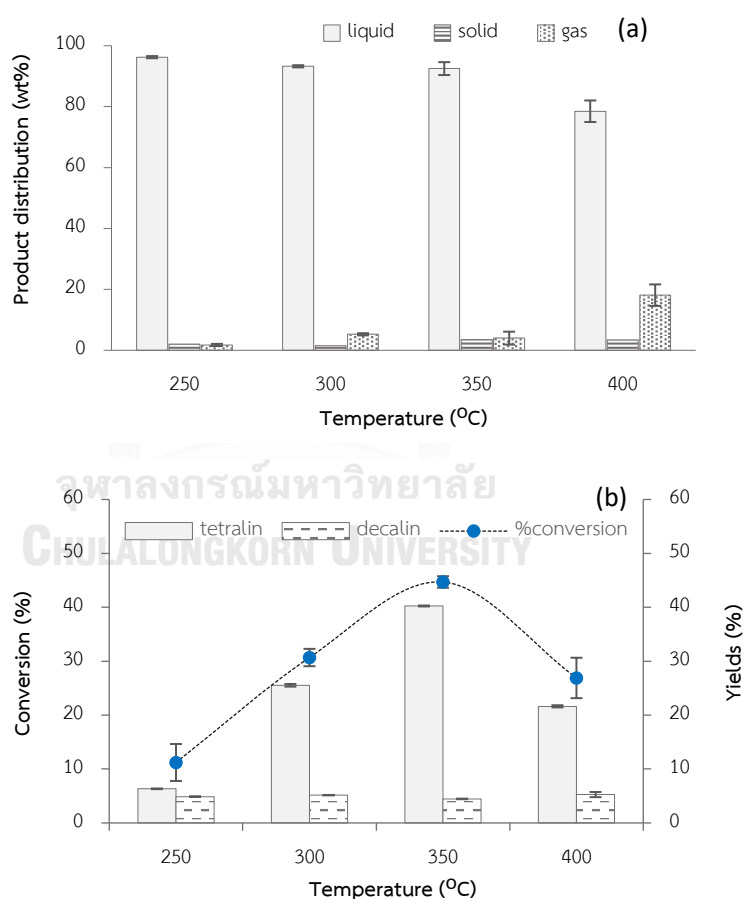


รูปที่ 4.16 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีนเร่งปฏิกิริยาด้วย

NiMo-0.27

4.3.5 ผลของอุณหภูมิ

สำหรับผลของอุณหภูมิต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลินจะปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในช่วง 250-400 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.17a พบว่าปริมาณของผลิตภัณฑ์เหลวจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ในขณะที่ของแข็งและแก๊สเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียสจะเกิดปฏิกิริยาแตกตัว (hydrocracking) [59] ในส่วนของค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินนั้น (รูปที่ 4.17b) จะแปรผันตรงกับอุณหภูมิจนถึง 350 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 400 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินจะลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน [13] นอกจากนี้การใช้อุณหภูมิสูงยังเกิดปฏิกิริยาการ

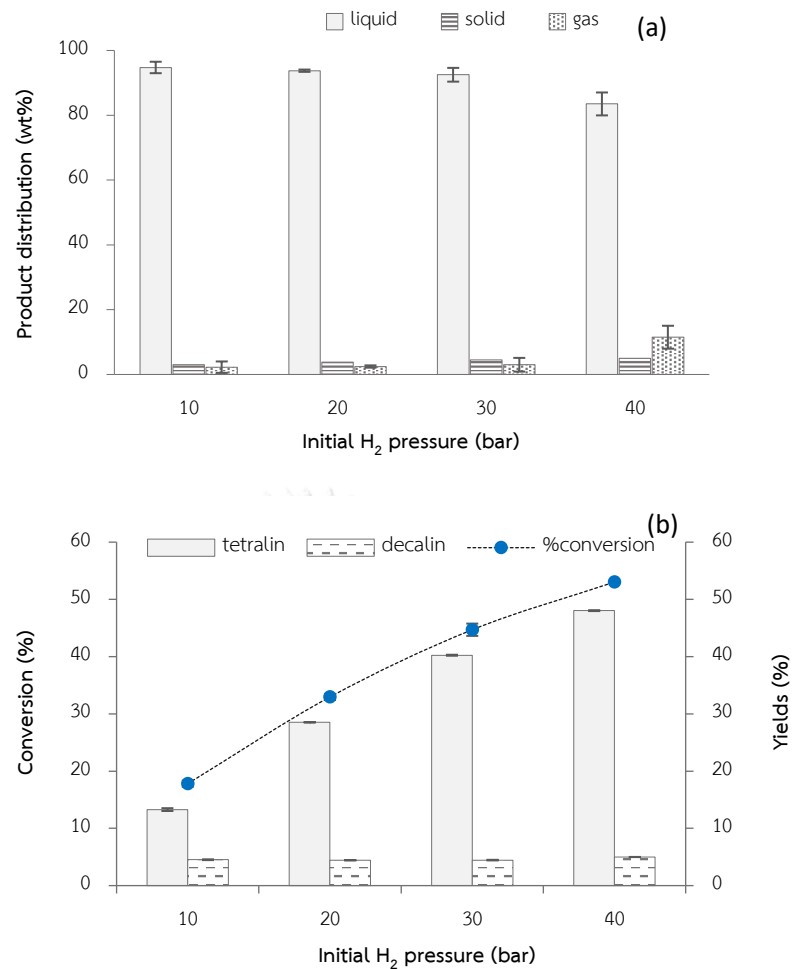


รูปที่ 4.17 ผลของอุณหภูมิต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาลินเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo-0.27

แตกตัวมากขึ้นอีกด้วย โดยที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนสูงที่สุดที่ 44.7% ในขณะที่เตตระลินที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนมีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นจาก 6.3 เป็น 40.2% เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจาก 250 ไปเป็น 350 องศาเซลเซียส แต่ปริมาณเตตระลินจะลดลงเป็น 21.6% เมื่ออุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เพราะค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนลดลง แสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นเตตระลินลดลง อย่างไรก็ตามปริมาณเตคะลินไม่มีการเปลี่ยนเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ ทั้งนี้อาจเกิดจากการมีอยู่ของแนฟทาซีนปริมาณมาก จึงเกิดการแข่งขันการเกิดไฮโดรเจนชั้นระหว่างแนฟทาซีนและเตตระลิน ซึ่งค่า K ของเตตระลินต่ำกว่าแนฟทาซีนมาก [51] ทำให้ยากต่อการเปลี่ยนเตตระลินไปเป็นเตคะลิน ปริมาณเตคะลินจึงมีค่าคงที่

4.3.6 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น

สำหรับผลของความดันไฮโดรเจนชั้นเริ่มต้นที่มีการปรับเปลี่ยนในช่วง 10-40 บาร์ พบว่าผลิตภัณฑ์เหลวมีแนวโน้มลดลงโดยเฉพาะที่ความดัน 40 บาร์ ผลิตภัณฑ์เหลวลดลงอย่างเห็นได้ชัดโดยลดลงจาก 94.8 เป็น 83.5% ในขณะที่ยก๊าสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.18a) แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความดันทำให้เกิดปฏิกิริยาการแตกตัวโดยใช้แก๊สไฮโดรเจน (hydrocracking) [60] เมื่อพิจารณาค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนรูปที่ 4.18b แสดงให้เห็นว่าความดันเริ่มต้นที่ใช้ในการทำไฮโดรเจนชั้นมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีน โดยค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนจะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจาก 17.8 เป็น 53% เมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนชั้นเริ่มต้นจาก 10 ถึง 40 บาร์ เนื่องจากการเพิ่มความดันไฮโดรเจนเป็นการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนในระบบ [58] ในขณะที่องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวมีการเปลี่ยนแปลงไปตามแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปริมาณในการเกิดผลิตภัณฑ์ไม่เปลี่ยนแปลง โดยเตตระลินมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 13.3 เป็น 48% สำหรับเตคะลินมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 4.5 เป็น 5% เมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 10 เป็น 40 บาร์



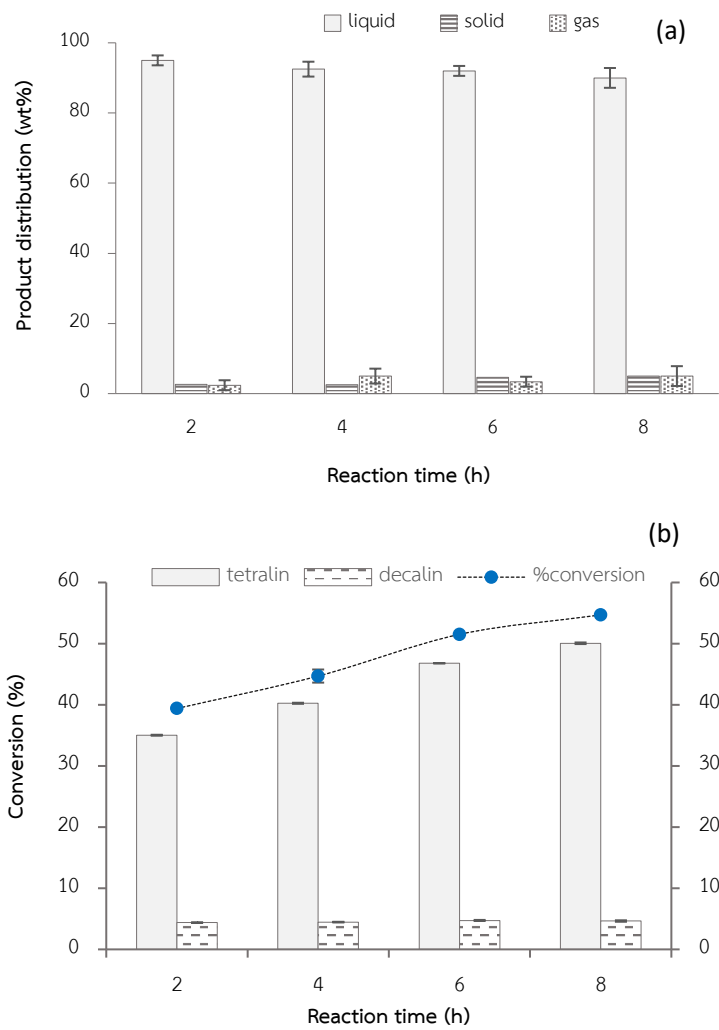
รูปที่ 4.18 ผลของความดันต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาซีนเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo-0.27

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.3.7 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ ระดับการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีน และองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลว แสดงในรูปที่ 4.19 พบว่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลต่อการเปลี่ยนแปลงผลิตภัณฑ์เหลว และแก๊สเพียงเล็กน้อย แต่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณของแข็ง (รูปที่ 4.19a) ทั้งนี้เกิดจากการสะสมของไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาตลอดระยะเวลาของการทำปฏิกิริยา สำหรับค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีน (รูปที่ 4.19b) การเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนจะแปรผันตรงกับระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา [46] แต่ที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมงเป็นต้นไป ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนเพิ่มขึ้นจากเดิมไม่มาก เป็นไปได้ว่าปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล ซึ่งเวลาในการทำปฏิกิริยา

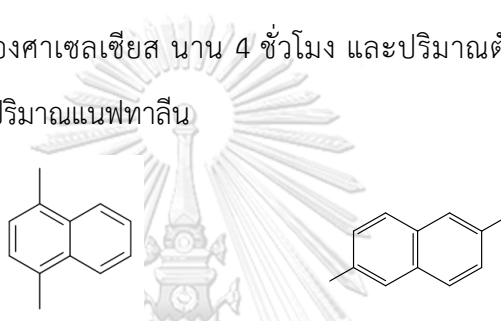
ที่ 8 ชั่วโมง จะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีนสูงที่สุดที่ 54.7% ในขณะที่ระยะเวลาไม่มีผลต่อองค์ประกอบภายในของเหลว โดยองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาซีน



รูปที่ 4.19 ผลของเวลาต่อการไฮโดรจิเนชันแนฟทาซีนเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo-0.27

4.3.8 ไฮโดรจิเนชันของอนุพันธ์แนฟทาลีน

นอกเหนือจากการใช้แนฟทาลีนมาเป็นแบบจำลองของ PAHs แล้ว งานวิจัยนี้ยังศึกษาผลของความเคาะกะของโครงสร้างของอนุพันธ์แนฟทาลีนต่อระดับการเปลี่ยนแปลงที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo-0.27 โดยอนุพันธ์แนฟทาลีนที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ 1,4 ไดเมทิลแนฟทาลีน และ 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลีน (รูปที่ 4.20) โดยทำการเปรียบเทียบกับแบบจำลองเดิม (แนฟทาลีน) ที่ความเข้มข้นของแบบจำลองเท่ากับ 3% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับปริมาณสารละลาย และมีภาวะที่ใช้คือ ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับปริมาณแนฟทาลีน



1,4-dimethylnaphthalene 2,6-dimethylnaphthalene

รูปที่ 4.20 โครงสร้างทางเคมีของ 1,4 ไดเมทิลแนฟทาลีน และ 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลีน

จากตารางที่ 4.5 พบว่าความเคาะกะของโครงสร้างอนุพันธ์แนฟทาลีนไม่ส่งผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวแต่ผลิตภัณฑ์แก๊สและของแข็งมีการเปลี่ยนแปลง โดยมีปริมาณของแข็งเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปลี่ยนแบบจำลอง ทั้งนี้เกิดจาก 1,4 ไดเมทิลแนฟทาลีนและ 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลีนมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่สูง เนื่องจากหมู่เมทิลให้อิเล็กตรอนแก่วงแอโรแมติกส์ ทำให้พลังงานเรโซแนนซ์สูงขึ้น เมื่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเกิดได้ดี ปริมาณของแข็งจึงเพิ่มมากขึ้น และผลิตภัณฑ์แก๊สลดลงเมื่อเปลี่ยนแบบจำลอง PAHs คาดว่าเป็นเพราะหมู่เมทิลให้อิเล็กตรอนแก่แนฟทาลีน ทำให้ 1,4 ไดเมทิลแนฟทาลีน และ 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลีนมีความเสถียร จึงเกิดการแตกตัวได้ยากขึ้น ปริมาณแก๊สที่ได้จึงลดลง สำหรับค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีน 1,4 ไดเมทิลแนฟทาลีน และ 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลีน มีค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนเท่ากับ 52.2 67.1 และ 48.8% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่ง 1,4 ไดเมทิลแนฟทาลีนให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่สูงที่สุด ทั้งนี้เกิดจากแนฟทาลีนมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนต่ำกว่า 1,4 ไดเมทิลแนฟทาลีน และ 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลีน พลังงานเรโซแนนซ์

ตารางที่ 4.5 ผลของการไฮโดรจิเนชัน 1,4 ไดเมทิลแนฟทาลิน และ 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลิน

reactant	product distribution (wt%)			conversion (%)
	solid	liquid	gas	
naphthalene	2.5	94.0	3.5	52.2 ± 1.3
1,4-dimethylnaphthalene	3.6	95.0	1.4	67.1 ± 1.9
2,6-dimethylnaphthalene	3.0	95.5	1.5	48.8 ± 2.0

จึงลดลง ขณะที่ 1,4 ไดเมทิลแนฟทาลิน และ 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลินมีหมู่เมทิลเกาะอยู่ ซึ่งหมู่เมทิลสามารถให้อิเล็กตรอนกับวงแอรอแมติกได้ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนภายในจึงสูง แต่อย่างไรก็ตาม 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลินมีความเกะกะ (steric effect) ของโครงสร้างที่มาดั่งนั้นการเข้าทำปฏิกิริยาจึงเป็นไปได้ยาก ค่าการเปลี่ยนแปลง 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลินจึงมีค่าต่ำที่สุด

4.4 ผลการไฮโดรจิเนชันของน้ำมันไพโรไลซิสจากยางรถยนต์จริง

4.4.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการไฮโดรจิเนชันของน้ำมันไพโรไลซิสจากยางรถยนต์จริง

หลังจากได้ภาวะที่ดีที่สุดในการไฮโดรจิเนชัน PAHs จากแบบจำลองแนฟทาลิน จึงนำมาทดสอบกับ WTPO จริงที่ได้จากการไพโรไลซิสในหัวข้อที่ 4.2 โดยทำการเจือจาง WTPO 10% โดยน้ำหนักเทียบกับสารละลาย ซึ่งภาวะที่เลือกใช้ในการทำไฮโดรจิเนชันคือ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมินี้ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินสูงสุด ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 30 บาร์เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ ระยะเวลา 4 ชั่วโมง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับปริมาณ WTPO เพราะที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา นี้ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินที่เริ่มคงที่ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ NiMo และ NiW ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.27 และ 0.05 ตามลำดับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดนี้สามารถทนต่อสารประกอบกำมะถันที่อยู่ภายใน WTPO ได้ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงอะตอมเหล่านี้ยังให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินที่สูงที่สุด



รูปที่ 4.21 WTPO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiW

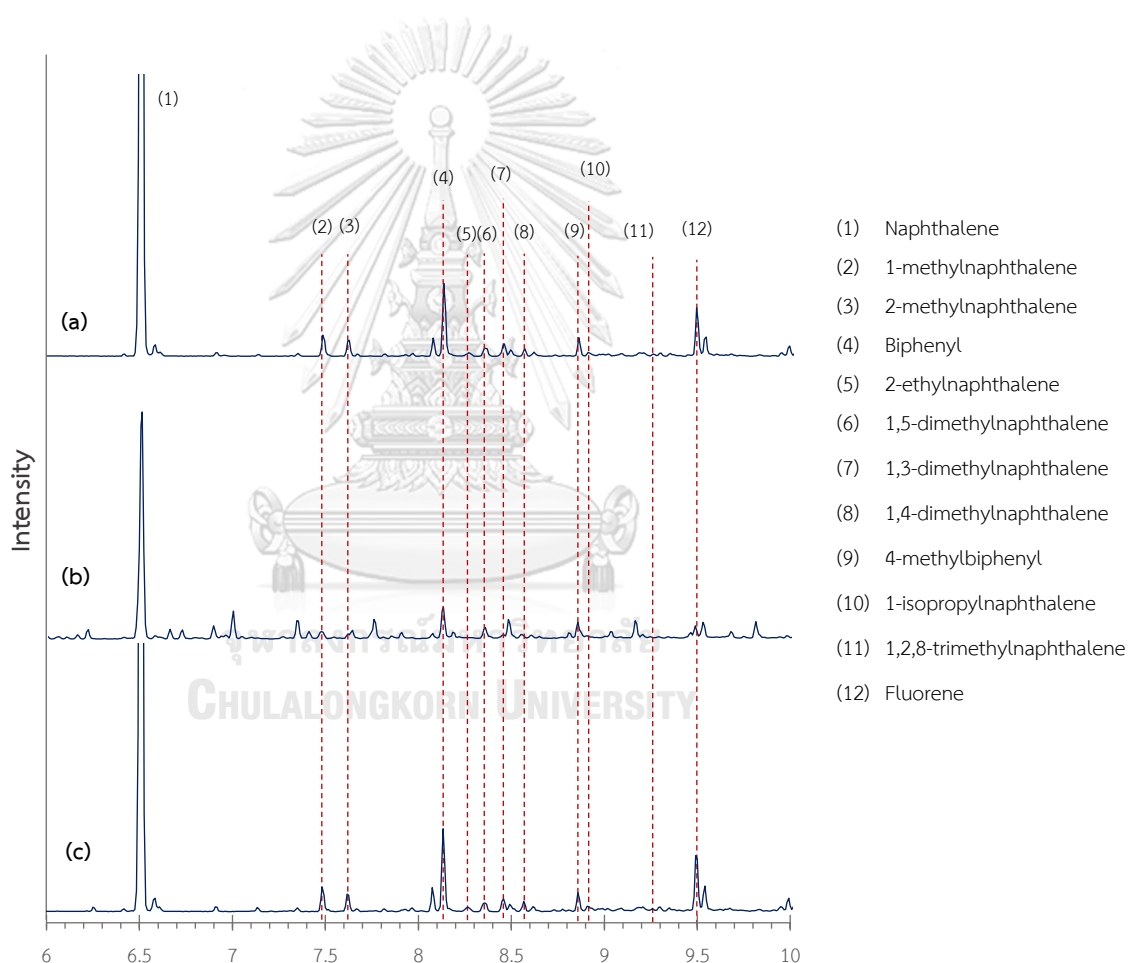
สำหรับสีของ WTPO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 4.21 โดย WTPO ที่ถูกเจือจางก่อนทำปฏิกิริยามีลักษณะเป็นของเหลวขุ่นสีดำ แต่เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27 และ NiW-0.05 สีของ WTPO จะเปลี่ยนแปลงไป โดย WTPO ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo-0.27 มีสีเหลืองปนส้มค่อนข้างใส ขณะที่ WTPO ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiW-0.05 มีลักษณะเป็นของเหลวสีส้มแกมน้ำตาล

จากตารางที่ 4.6 พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27 และ NiW-0.05 มีปริมาณใกล้เคียงกันคือ 74.0 และ 72.5% โดยน้ำหนัก ตามลำดับสำหรับผลิตภัณฑ์เหลว สำหรับผลิตภัณฑ์ของแข็งมีปริมาณ 5.0 และ 5.1% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และผลิตภัณฑ์แก๊สมีปริมาณ 21.0 และ 22.4% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ต่างๆ หลังการทำไฮโดรจิเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27 และ NiW-0.05 ไม่แตกต่างกัน ทั้งนี้เป็นไปได้ว่าค่าความเป็นกรดที่ไม่แตกต่างกันมากของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัว ที่ไม่แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.6 ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำไฮโดรจิเนชัน WTPO

Catalyst	Product distribution (wt%)		
	Solid	Liquid	Gas
NiMo-0.27	5.0	74.0	21.0
NiW-0.05	5.1	72.5	22.4

ขณะที่ปริมาณและชนิดของ PAHs แสดงในรูปที่ 4.22 โดย WTPO ก่อนและหลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันถูกแยกองค์ประกอบด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟีก่อนวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค GC-MS จากรูปที่ 4.22 พบว่า PAHs ที่พบภายใน WTPO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ได้มีหลายชนิดด้วยกัน โดยสามารถแยกสารได้จากเวลาที่สารถูกพาออกมาจากคอลัมน์ (Retention time) ดังแสดงต่อไปนี้ (1)6.507 นาทีสำหรับแนฟทาลีน (2) 7.485 นาทีสำหรับ 1-เมทิลแนฟทาลีน (1-methylnaphthalene) (3) 7.621 นาทีสำหรับ 2-เมทิลแนฟทาลีน (2-methylnaphthalene) (4) 8.134 นาที



รูปที่ 4.22 โครมาโตแกรมของ GC-MS สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากไฮโดรจิเนชันของ WTPO และแยกองค์ประกอบด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (a) ก่อนทำปฏิกิริยา และหลังไฮโดรจิเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (b) NiMo-0.27 และ (c) NiW-0.05

สำหรับไบฟีนิล (Biphenyl) (5) 8.268 นาที่สำหรับ 2-เอทิลแนฟทาลีน (2-ethyl naphthalene) (6) 8.358 นาที่สำหรับ 1,5-ไดเมทิลแนฟทาลีน (7) 8.456 นาที่สำหรับ 1,3-ไดเมทิลแนฟทาลีน (8) 8.617 นาที่สำหรับ 1,4-ไดเมทิลแนฟทาลีน (9) 8.911 นาที่สำหรับ 4-เมทิลไบฟีนิล (4-methylbiphenyl) (10) 8.983 นาที่สำหรับ 1-ไอโซโพรพิลแนฟทาลีน (1-isopropylnaphthalene) (11) 9.258 นาที่สำหรับ 1,2,8-ไตรเมทิลแนฟทาลีน (1,2,8-trimethylnaphthalene) และ (12) 9.676 นาที่สำหรับฟลูออรีน (Fluorene) สามารถสรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 PAHs ที่พบใน WTPO ก่อนและหลังการทำไฮโดรจิเนชันและการแยกองค์ประกอบ ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี

Number	Composition	Content (wt%)		
		WTPO	Hydrogenated WTPO	
			NiMo-0.27	NiW-0.05
• composition				
(1)	Naphthalene	51.3	14.1	30.4
(2)	1-methylnaphthalene	1.04	0.57	1.30
(3)	2-methylnaphthalene	0.80	-	0.85
(4)	Biphenyl	3.39	1.80	0.41
(5)	2-ethylnaphthalene	0.25	-	0.37
(6)	1,5-dimethylnaphthalene	0.56	1.26	0.67
(7)	1,3-dimethylnaphthalene	1.01	-	0.71
(8)	1,4-dimethylnaphthalene	0.24	-	0.79
(9)	4-methylbiphenyl	0.25	0.23	0.59
(10)	1-isopropylnaphthalene	0.16	-	-
(11)	1,2,8-trimethylnaphthalene	0.11	-	0.13
(12)	Fluorene	0.18	-	0.05
	Total	59.3	18.0	36.6
• Reduction (%)				
		-	66.3	38.2
• Heating value (MJ/kg)				
		46.6	46.0	45.5

จากรูปที่ 4.22 และตารางที่ 4.6 WTPO ก่อนทำปฏิกิริยา (รูปที่ 4.22a) ปรากฏพิคของ PAHs จำนวน 12 พิค ซึ่งพิคที่สูงที่สุดเป็นพิคของแนฟทาลีน ไบฟีนิล และอนุพันธ์ของแนฟทาลีน ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบพิคของฟลูออรีน ซึ่งเป็นวงเบนซีนขนาดข้างวงห้าเหลี่ยมทั้งสองด้าน เมื่อนำมาคำนวณปริมาณของ PAHs (ตารางที่ 4.7) พบว่ามีปริมาณของแนฟทาลีนสูงถึง 51.3% เมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมด และมีปริมาณ PAHs ทั้งหมดใน WTPO เท่ากับ 59.3% เมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมด

อย่างไรก็ตามเมื่อ WTPO ถูกทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27 (รูปที่ 4.21b) และ NiW-0.05 (รูปที่ 4.21c) ปรากฏพิคของ PAHs จำนวนลดลง โดยเฉพาะ WTPO ที่ผ่านการไฮโดรจิเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27 (รูปที่ 4.22b) ปรากฏพิคของ PAHs เพียง 5 พิค คือ แนฟทาลีน 1-ไดเมทิลแนฟทาลีน ไบฟีนิล 1,5-ไดเมทิลแนฟทาลีน และ 4-เมทิลไบฟีนิล ซึ่งแสดงถึงจำนวน PAHs หายไปจำนวนมากหลังผ่านการไฮโดรจิเนชัน เมื่อนำมาคำนวณหาปริมาณ PAHs ในตารางที่ 4.7 ปรากฏว่าปริมาณของ PAHs ใน WTPO ลดลงเหลือ 18.0% เมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมด โดยเฉพาะแนฟทาลีนที่พบเพียง 14.1% เมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมด แสดงถึงความสามารถที่ดีในการกำจัด PAHs ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27

ในกรณีการไฮโดรจิเนชันผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา NiW-0.05 ปรากฏพิคของ PAHs 11 พิค แต่ไม่ปรากฏพิคของ 1-ไอโซโพรพิลแนฟทาลีน เมื่อนำมาคำนวณหาปริมาณของ PAHs แสดงในตารางที่ 4.7 พบว่าปริมาณของ PAHs รวมลดลงมาที่ 36.6% เมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์ทั้งหมด อย่างไรก็ตามมีปริมาณของ PAHs บางชนิดที่เพิ่มขึ้น คือ 1-เมทิลแนฟทาลีน 2-เมทิลแนฟทาลีน 2-เอทิลแนฟทาลีน 1,5-ไดเมทิลแนฟทาลีน 1,4-ไดเมทิลแนฟทาลีน 4-เมทิลไบฟีนิล และ 1,2,8-ไตรเมทิลแนฟทาลีน ทั้งนี้อาจเกิดจากการไฮโดรจิเนตหรือการแตกตัวของฟลูออรีนที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ให้กลายเป็น PAHs ขนาดโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งสอดคล้องกับการคำนวณที่พบว่าปริมาณของฟลูออรีนลดลง

จากผลการวิเคราะห์ PAHs แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถกำจัด PAHs ใน WTPO ได้ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27 ที่มีปริมาณ PAHs เหลืออยู่ปริมาณน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiW-0.05 ทั้งนี้อาจเป็นเพราะภายใน WTPO ไม่ได้

ประกอบไปด้วย PAHs เพียงอย่างเดียวแต่ยังประกอบไปด้วยไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา NiW-0.05 อาจทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันกับไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้ได้ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiW มีอัตราส่วนเชิงอะตอมของ W เพียง 0.05 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ดีที่สุดในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีน ทำให้ความสามารถในการทนต่อสารประกอบกำมะถันใน WTPO ต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงอาจเกิดพิษ (poisoning) ทำให้การไฮโดรจิเนชันเกิดได้ไม่ดี

สำหรับค่าพลังงานความร้อนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (bomb calorimeter) แสดงในตารางที่ 4.7 พบว่า WTPO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาให้ค่าพลังงานความร้อนไม่แตกต่างกันมากนัก โดย WTPO ก่อนทำปฏิกิริยาให้ค่าพลังงานความร้อน 46.6 เมกะจูล/กิโลกรัม สำหรับ WTPO หลังทำปฏิกิริยาด้วย NiMo-0.27 ให้ค่าพลังงานความร้อน 46.0 เมกะจูล/กิโลกรัม และ WTPO หลังทำปฏิกิริยาด้วย NiW-0.05 ให้ค่าพลังงานความร้อน 45.5 เมกะจูล/กิโลกรัม

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล (Ni) ที่มีและไม่มีตัวสนับสนุนโมลิบดีนัม (Mo) ทั้งสแตน (W) และแพลตินัม (Pt) ที่ถูกเตรียมบนตัวรองรับ γ -Al₂O₃ โดยมีผลรวมของ Ni กับตัวสนับสนุนเท่ากับ 20% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับตัวรองรับถูกวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค N₂ adsorption-desorption พบว่าการเพิ่มปริมาณ Ni และตัวสนับสนุน Mo และ W จะทำให้พื้นที่ผิวลดลงเนื่องจากตัวสนับสนุนรวมตัวกันเองและบดบังพื้นที่ผิว แต่การเพิ่ม Pt ไม่ทำให้พื้นที่ผิวลดลง ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) ที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiPt ไม่ปรากฏสัญญาณของ PtO₂ แสดงถึงการกระจายตัวที่ดี จึงทำให้ไม่เกิดการบดบังบนพื้นผิวดังกล่าว ในขณะที่สัญญาณของตัวสนับสนุน Mo และ W ปรากฏสัญญาณของ Mo และ W เด่นชัด และสัญญาณจะเด่นชัดขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Mo และ W แสดงให้เห็นว่าตัวสนับสนุนเหล่านี้มีการรวมตัวกันจนเกิดเป็นผลึกขนาดใหญ่ นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมตัวสนับสนุน Mo W และ Pt มีผลต่อขนาดผลึก NiO โดยขนาดผลึกจะเล็กลงเมื่อเพิ่มปริมาณตัวสนับสนุน โดยเฉพาะตัวสนับสนุน Pt ที่สามารถช่วยให้ NiO กระจายตัวได้ดีจนไม่สามารถวัดขนาดผลึกได้

สำหรับค่าความเป็นกรดของสารที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการคายแอมโมเนีย (NH₃-temperature programmed desorption, NH₃-TPD) พบว่าการเติมตัวสนับสนุน Mo และ W ให้ค่าความเป็นกรดลดลงและลดลงอย่างมากเมื่อเพิ่มปริมาณตัวสนับสนุน Mo และ W แต่เมื่อเติมตัวสนับสนุน Pt ค่าความเป็นกรดกลับไม่เปลี่ยนแปลง และสำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของโลหะออกไซด์พบว่า การเติมตัวสนับสนุน Mo สามารถช่วยลดอุณหภูมิของการรีดิวซ์ NiO ได้ เนื่องจาก Mo ส่งผลต่ออันตรกิริยาของ Ni กับ γ -Al₂O₃ ให้ความแข็งแรงของพันธะระหว่าง NiO กับ γ -Al₂O₃ ลดต่ำลง ขณะที่การเติมตัวสนับสนุน W ทำให้อุณหภูมิในการรีดักชัน NiO สูงขึ้น ทั้งนี้เกิดจากอันตรกิริยาระหว่าง Ni กับ W ที่ทำให้ NiO กระจายตัวบนตัวรองรับได้ดี ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ขนาดผลึกจากเทคนิค XRD ที่พบว่าการเพิ่มปริมาณ

W ขนาดผลึกของ NiO จะเล็กลง ซึ่งขนาดผลึกเล็กส่งผลให้เกิดการรีดิวซ์ที่ยากขึ้น และสำหรับการเติมตัวสนับสนุน Pt ทำให้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ NiO สูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Pt แต่อย่างไรก็ตามอุณหภูมิในการรีดิวซ์ NiO ที่มีตัวสนับสนุนเป็น Pt ก็ยังต่ำกว่าการไม่เติมตัวสนับสนุน เนื่องจากอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนย้ายจาก Pt ไปยัง Ni ได้ง่าย

5.1.2 การแยกองค์ประกอบน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์เหลือทิ้ง

น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์เหลือทิ้ง (waste tire pyrolysis oil, WTPO) ที่ได้จากไพโรไลซิสเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโตรเมตรี (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) แล้ว พบว่าไม่สามารถแยกชนิดของสารประกอบได้ จึงต้องทำการแยกองค์ประกอบของพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) ออกจาก WTPO ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (column chromatography) พบว่าสามารถแยกสารประกอบ PAHs ได้ 12 ชนิดด้วยกัน และ PAHs ที่พบมากที่สุด ใน WTPO คือ แนฟทาลีน ไบฟีนิล (biphenyl) และฟลูออรีน (fluorene) ตามลำดับ

5.1.3 ผลการไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีน

สำหรับไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีน ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo NiW และ NiPt ที่อัตราส่วนเชิงอะตอมของตัวสนับสนุน 0.05 0.27 และ 0.37 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.27 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนที่สูงที่สุดที่ 44.7% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiW ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.05 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนที่สูงที่สุดที่ 46.4% และตัวเร่งปฏิกิริยา NiPt ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.37 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนที่สูงที่สุดที่ 55.8% เมื่อนำไปทดสอบกับไทโอฟิน ซึ่งเป็นสารประกอบกำมะถัน พบว่ามีเพียงตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiW ที่สามารถทนต่อสารประกอบกำมะถันได้ ดังนั้นในการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้น และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนจึงเลือกใช้ NiMo ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.27 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการหาภาวะที่เหมาะสม เนื่องจาก NiMo ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวที่สูงกว่า NiW

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินเพิ่มขึ้นด้วย โดยค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินเพิ่มขึ้นจาก 37.6 เป็น 48.6% ในขณะที่องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยค่าเตตระลินสูงสุดที่ 44% สำหรับอุณหภูมิในการไฮโดรจิเนชัน พบว่าที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินที่สูงที่สุดที่ 40.2% และให้ค่าเตตระลิน 40.2% แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินจะลดลงอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

สำหรับความดันแก๊สไฮโดรเจนเริ่มต้นมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินอย่างชัดเจน โดยพบว่าเมื่อความดันแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 10 เป็น 40 บาร์ การเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 17.8 เป็น 53% ขณะที่เตตระลินมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดันเช่นกัน และสำหรับระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่ม ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินและผลิตภัณฑ์เตตระลินจะเพิ่มขึ้นตาม แต่ที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมงเป็นต้นไป ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินเพิ่มขึ้นจากเดิมไม่มาก เป็นไปได้ว่าปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล ซึ่งเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 8 ชั่วโมงจะให้ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลินสูงสุดที่ 54.7% และในกรณีการเปลี่ยนแบบจำลอง PAHs จากแนฟทาลินเป็นอนุพันธ์ของแนฟทาลิน พบว่าความสามารถในการไฮโดรจิเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก ทั้งนี้ค่าการเปลี่ยนแปลงจะขึ้นอยู่กับความเกาะของอนุพันธ์แนฟทาลินและประเภทของหมู่ที่มาเกาะบนวงแอโรแมติก โดยในการทดลองแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของสาร PAHs ดังนี้ 1,4 ไดเมทิลแนฟทาลิน > แนฟทาลิน > 2,6 ไดเมทิลแนฟทาลิน

5.1.4 ไฮโดรจิเนชัน PAHs ใน WTPO เร่งปฏิกิริยาด้วย NiMo-0.27 และ NiW-0.05

สำหรับการไฮโดรจิเนชันของ WTPO ที่ได้จากการไพโรไลซิสยางรถยนต์เหลือทิ้ง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27 และ NiW-0.05 ในการไฮโดรจิเนชัน พบว่า WTPO ก่อนการไฮโดรจิเนชันมีปริมาณ PAHs สูงถึง 59.3% อย่างไรก็ตามหลังทำปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27 ปรากฏว่าปริมาณของ PAHs ใน WTPO ลดลงเหลือ 16.7% และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiW-0.05 ปรากฏว่ามีปริมาณของ PAHs ใน WTPO 36.63% แสดงถึงปริมาณของ PAHs ที่ถูกกำจัดผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo และ NiW ได้ดี

5.2 ข้อเสนอแนะ

- ควรเปลี่ยนเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง เพื่อไม่ให้แนฟทาลีนคั่งค้างอยู่ในระบบและเกิดการกลับมาดูดซับใหม่บนตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สามารถเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์เตทราลินได้



ภาคผนวก ก.

การคำนวณการเตรียมตัวรองรับ

อัตราส่วนโดยโมลเริ่มต้น $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : 1.5\text{CTAB} : 17.1\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : 1800\text{H}_2\text{O}$

โดยมวลโมเลกุลของสารแต่ละชนิดมีค่าดังนี้

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 374.9 กรัม/โมล
- CTAB : 363.9 กรัม/โมล
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 35 กรัม/โมล
- H_2O : 18 กรัม/โมล

เปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลเป็นน้ำหนัก (กรัม) โดยนำจำนวนโมล x มวลโมเลกุลของสาร

เช่น น้ำหนักของ H_2O เท่ากับ $1,800 \times 18 = 32,400$ กรัม

น้ำหนักของสารแต่ละชนิดที่ต้องเตรียม

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 752.1 กรัม
- CTAB : 546.7 กรัม
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 599.3 กรัม
- H_2O : 32,400 กรัม

ซึ่งจะเห็นว่าน้ำหนักที่ต้องเตรียมมีปริมาณที่สูงเกินไป จึงทำการลดทอนอัตราส่วนโดยโมลลงเพื่อให้สารชนิดต่างๆ มีน้ำหนักที่เหมาะสมสามารถเตรียมได้

จำนวนกรัมที่เตรียมจริง

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 18.5 กรัม
- CTAB : 13.5 กรัม
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 14.8 กรัม
- H_2O : 800 กรัม

ภาคผนวก ข.

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา NiW ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.37 บนตัวรองรับ

มวลโมเลกุลของสาร

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 290.8 กรัม/โมล
- Ni : 58.7 กรัม/โมล
- $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$: 3060.5 กรัม/โมล
- W : 183.8 กรัม/โมล

อัตราส่วนอะตอม $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1:26

$(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ = 12:94

ต้องการเตรียมโลหะกัมมันต์ 20% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับตัวรองรับ

จาก Atomic ratio = $\frac{W\text{-promoter}}{(Ni+W\text{-promoter})}$

$$= \frac{\left(\frac{12}{94}\right)\left(\frac{183.8}{3060.5}\right)(x)}{\left(\left(\frac{1}{26}\right)\left(\frac{58.7}{290.8}\right)\left(\frac{20}{100}-x\right)\right) + \left(\left(\frac{12}{94}\right)\left(\frac{183.8}{3060.5}\right)(x)\right)}$$

X คือ % โดยน้ำหนักของ W เทียบกับตัวรองรับ

ต้องการเตรียม W ที่อัตราส่วนเชิงอะตอม 0.37

$$0.37 = \frac{\left(\frac{12}{94}\right)\left(\frac{183.8}{3060.5}\right)(x)}{\left(\left(\frac{1}{26}\right)\left(\frac{58.7}{290.8}\right)\left(\frac{20}{100}-x\right)\right) + \left(\left(\frac{12}{94}\right)\left(\frac{183.8}{3060.5}\right)(x)\right)}$$

$$X = 0.073$$

ดังนั้น ที่อัตราส่วนเชิงอะตอมของ W ที่ 0.37 ต้องใช้

W = 7.33% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับตัวรองรับ

Ni = 12.67% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับตัวรองรับ

W: ตัวรองรับ 100 กรัม มี W 7.33 กรัม

ตัวรองรับ 5 กรัม ต้องมี W $\frac{5 \times 7.33}{100} = 0.37$ กรัม

Ni: ตัวรองรับ 100 กรัม มี Ni 12.67 กรัม

ตัวรองรับ 5 กรัม ต้องมี W $\frac{5 \times 12.67}{100} = 0.63$ กรัม

โดย $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 3060.5 กรัม/โมล และ W มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 183.8 กรัม/โมล ดังนั้น

ต้องการ W 183.8 กรัม ต้องชั่ง $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ เท่ากับ 3060.5 กรัม

ดังนั้น W 0.37 กรัม ต้องชั่ง $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ เท่ากับ $\frac{3060.5 \times 0.37}{183.8} = 6.16$ กรัม

และสำหรับ Ni เติร์มจาก $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 290.79 กรัม/โมล และ Ni มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 58.69 กรัม/โมล

ต้องการ Ni 0.63 กรัม ต้องชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 290.79 กรัม

ดังนั้น Ni 0.63 กรัม ต้องชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $\frac{290.79 \times 0.63}{58.69} = 6.16$ กรัม

และน้ำที่สามารถทำละลาย $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$ และ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ได้พอดีเมื่อชั่งบนตัวรองรับต้องใช้ปริมาตรน้ำต่อ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1.2 มิลลิลิตร/กรัมตัวรองรับ

ภาคผนวก ค.

การคำนวณ

1. การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของแนฟทาลีน

$$\text{การเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีน} = \left[1 - \frac{\eta_{\text{naphthalene}}(\text{Molar})}{\eta_{\text{naphthalene}}^{\circ}(\text{Molar})} \right] \times 100$$

เมื่อ $\eta_{\text{naphthalene}}^{\circ}$ = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายแนฟทาลีน

$\eta_{\text{naphthalene}}$ = ความเข้มข้นของสารละลายแนฟทาลีนภายหลังเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

2. การคำนวณการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังไฮโดรจิเนชัน

2.1 ผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\text{Gas (\%)} = 100 - \text{solid TGA (\%)} - \text{liquid (\%)}$$

2.2 ผลิตภัณฑ์ของเหลว

ได้จากการวัดของเหลวที่เหลืออยู่

2.3 ผลิตภัณฑ์ของแข็ง

$$\text{Solid (g)} = \frac{\text{solid TGA (\%)} \times \text{feed catalyst (g)}}{(100 - \text{solid TGA (\%)})}$$

3. ค่าการเลือกสรรองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลว (product selectivity, S_i)

โดยหาจากพื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบชนิดต่างๆ จากการวิเคราะห์ด้วย GC-FID

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{\text{area product}}{\text{area total without naphthalene}} \times 100$$

4. ผลได้ขององค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลว

$$\text{Liquid composition (wt\%)} = \text{conversion} \times \text{selectivity}$$

ตัวอย่างการคำนวณสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27

ผลิตภัณฑ์เหลว ได้จากปริมาณแอฟทาลีน 10% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับสารละลาย

ดังนั้น ถ้าสารละลาย 100 กรัม จะใช้แอฟทาลีน 10 กรัม ในเดกเคน 90 กรัม

เดกเคนมีความหนาแน่น 0.730 กรัม/มิลลิลิตร

เดกเคน 90 กรัม มีปริมาตร 123.29 มิลลิลิตร

ถ้า ปรับปริมาตรเดกเคนเป็น 100 มิลลิลิตร เท่ากับ 73.17 กรัม

ดังนั้น แอฟทาลีน 10% โดยน้ำหนัก ต้องชั่งแอฟทาลีน 8.13 กรัม

สำหรับปริมาตรของผลิตภัณฑ์เหลวคำนวณจาก

น้ำหนักของเหลวที่เตรียมได้ 81.3 กรัม

น้ำหนักของเหลวที่ได้หลังการไฮโดรจิเนชัน 74 กรัม

% โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลว เท่ากับ $\frac{74 \times 100}{81.3} = 91.0\%$

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักเทียบกับปริมาณแอฟทาลีน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 0.813 กรัม

ปริมาณโค้กที่วัดได้จากเทคนิค TGA = 5.4% โดยน้ำหนัก

ผลิตภัณฑ์ของแข็ง เท่ากับ $\frac{0.813 \times 5.4}{100} = 0.044$ กรัม

$$\begin{aligned} \text{แนฟทาลีนที่ถูกทำปฏิกิริยา} &= \frac{\text{conversion} \times \text{naphthalene (g)}}{100} \\ &= \frac{38.8 \times 8.13 \text{ (g)}}{100} \\ &= 3.154 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{Solid yield (wt\%)} = \frac{\text{coke (g)}}{\text{total product (g)}} \times 100$$

$$\% \text{ โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของแข็ง เท่ากับ } \frac{0.044 \times 100}{3.154} = 1.4\%$$

สำหรับผลิตภัณฑ์แก๊สคำนวณจาก

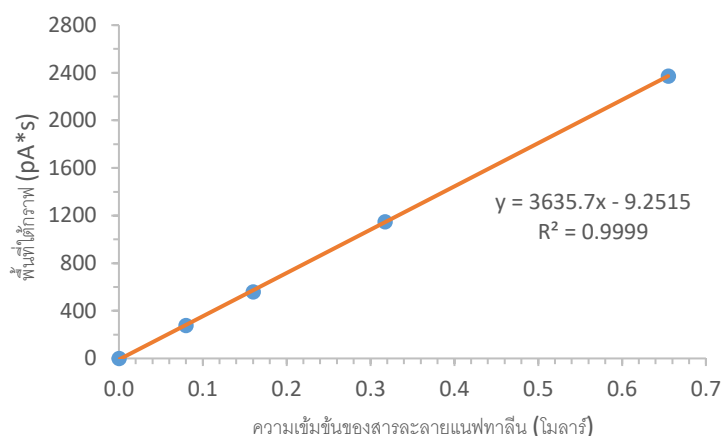
$$\text{Gas (\%)} = 100 - 91.0 - 1.4$$

$$\% \text{ โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์แก๊ส เท่ากับ } = 7.6\%$$

สำหรับการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลีนและการเลือกเกิด

ตาราง ค.1 ข้อมูลสำหรับทำ calibration curve ของแนฟทาลีนที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย GC-FID

Concentration (Molar)	Area [pA*s]
0.00	0.00
0.08	278.69
0.16	560.37
0.32	1148.75
0.66	2373.16



รูปที่ ค.1 กราฟมาตรฐานในการหาค่าความเข้มข้นของสารละลายแนฟทาไลน์ที่เหลือภายหลังการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

หาความเข้มข้นของสารละลายแนฟทาไลน์จากสมการ

$$Y = 3635.7x - 9.2515$$

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาไลน์ของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27

พื้นที่ใต้กราฟหลังไฮโดรจิเนชันของ NiMo-0.27 = 1263.2

$$1263.2 = 3635.7(x) - 9.2515$$

$$x = 0.35 \text{ โมลาร์}$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

$$\begin{aligned} \text{การเปลี่ยนแปลงแนฟทาไลน์} &= \left[1 - \frac{\eta_{\text{naphthalene}}(\text{Molar})}{\eta_{\text{naphthalene}}^{\circ}(\text{Molar})} \right] \times 100 \\ &= \left[1 - \frac{0.35}{0.63} \right] \times 100 \\ &= 44.7\% \end{aligned}$$

การคำนวณการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

$$\text{Selectivity} = \frac{\text{area product}}{\text{area total without naphthalene}} \times 100$$

พื้นที่ใต้กราฟของเตตระลีน เท่ากับ 261.0

พื้นที่ใต้กราฟของเดคาลีน เท่ากับ 30.7

ผลรวมพื้นที่ใต้กราฟไม่รวมแนฟทาลีน เท่ากับ 291.7

$$\begin{aligned} \text{Selectivity of tetralin (\%)} &= \frac{\text{area product}}{\text{area total without naphthalene}} \times 100 \\ &= \frac{261.0}{291.7} \times 100 \\ &= 89.5\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Selectivity of tetralin (\%)} &= \frac{\text{area product}}{\text{area total without naphthalene}} \times 100 \\ &= \frac{30.7}{291.7} \times 100 \\ &= 10.5\% \end{aligned}$$

%yield of tetralin in liquid product = conversion x selectivity

$$= \frac{44.7 \times 89.5}{100}$$

$$= 40\%$$

%yield of decalin in liquid product = conversion x selectivity

$$= \frac{44.7 \times 10.5}{100}$$

$$= 5\%$$

ภาคผนวก ง.
ข้อมูลการทดลอง

ตาราง ง.1 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni

%Ni base on support	Product distribution (wt%)			Naphthalene conversion (%)	Selectivity (%)		Yield (%)	
	liquid	solid	Gas		tetralin	decalin	tetralin	decalin
0	94.0	2.4	3.6	5.4	62.3	37.7	3.4	2.0
	93.0	2.4	4.6	4.6	64.6	35.4	3.0	1.6
5	95.0	2.4	2.6	13.2	77.8	22.2	10.3	2.9
	92.0	2.4	5.6	12.9	78.8	21.2	10.2	2.7
10	91.0	4.8	4.2	17.7	84.2	15.8	14.9	2.8
	92.0	4.8	3.2	18.0	85.3	14.7	15.4	2.6
20	90.0	3.2	6.8	29.5	82.7	17.3	24.4	5.1
	90.0	3.2	6.8	29.5	86.6	13.4	25.5	4.0
30	90.0	3.0	7.0	21.1	83.5	16.5	17.6	3.5
	91.0	3.0	6.0	22.3	82.3	17.7	18.4	3.9

ตาราง ๓.2 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni ที่มีตัวสนับสนุน Mo และ W

Catalyst	atomic ratio	Product distribution (wt%)			Naphthalene conversion (%)		Selectivity (%)		Yield (%)	
		liquid	solid	gas	conversion (%)	tetralin	decalin	tetralin	decalin	
NiMo	0.05	92.0	2.8	5.2	30.3	87.4	12.6	26.5	3.8	
		87.0	2.8	10.2	29.4	88.6	11.4	26.0	3.4	
	0.27	91.0	1.4	7.6	44.7	90	10	40.2	4.5	
		94.0	1.4	4.6	44.5	89.6	10.4	39.9	4.6	
		92.0	3.2	4.8	41.3	89.5	10.5	37.0	4.3	
		90.0	3.2	6.8	39.8	87.4	12.6	34.8	5.0	
NiW	0.05	84.0	3.2	12.8	47.0	89.7	10.3	42.1	4.9	
		90.0	3.2	6.8	45.8	89.8	10.2	41.1	4.7	
	0.27	73.0	4.6	22.4	40.9	84.0	16.0	34.4	6.5	
		77.0	4.6	18.4	40.6	84.1	15.9	34.1	6.5	
		79.0	2.0	19.0	38.2	86.1	13.9	32.9	5.3	
		76.0	2.0	22.0	39.4	85.5	14.5	33.7	5.7	

ตาราง ๓.3 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiPt

Catalyst	atomic ratio	Product distribution (wt%)			Naphthalene conversion (%)		Selectivity (%)		Yield (%)	
		liquid	solid	gas	conversion (%)	tetralin	decalin	tetralin	decalin	
0.05		74.0	2.8	25.2	45.8	89.2	10.8	40.8	4.9	
		76.0	2.8	23.2	44.2	89.2	10.8	39.5	4.8	
NiPt	0.27	64.0	1.4	33.4	52.9	89.7	10.3	47.4	5.4	
		70.5	1.4	26.9	49.7	89.8	10.2	44.6	5.1	
0.37		63.0	3.2	35.0	55.8	90.3	9.7	50.4	5.4	
		72.0	3.2	26.0	55.8	90.4	9.6	50.4	5.4	

ตาราง ๑.4 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27 ที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน

Catalyst content (wt% based on naphthalene)	Product distribution (wt%)			Naphthalene		Selectivity (%)		Yield (%)	
	liquid	solid	gas	conversion (%)	tetralin	decalin	tetralin	decalin	
5	93.5	6.0	0.5	37.6	90.0	10.0	33.8	3.8	
	92.5	6.0	1.5	37.6	90.0	10.0	33.8	3.8	
10	91.0	3.5	5.5	45.5	90.0	10.0	40.9	4.5	
	94.0	3.5	2.5	43.9	90.1	9.9	39.6	4.4	
15	92.0	3.5	4.5	47.1	90.4	9.6	42.6	4.5	
	94.0	3.5	2.5	47.0	90.3	9.7	42.4	4.6	
20	90.0	3.0	7.0	48.8	90.2	9.8	44.0	4.8	
	95.0	3.0	2.0	48.5	90.4	9.6	43.8	4.7	

ตาราง ๓.5 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27 ที่อุณหภูมิ 250-400 องศาเซลเซียส

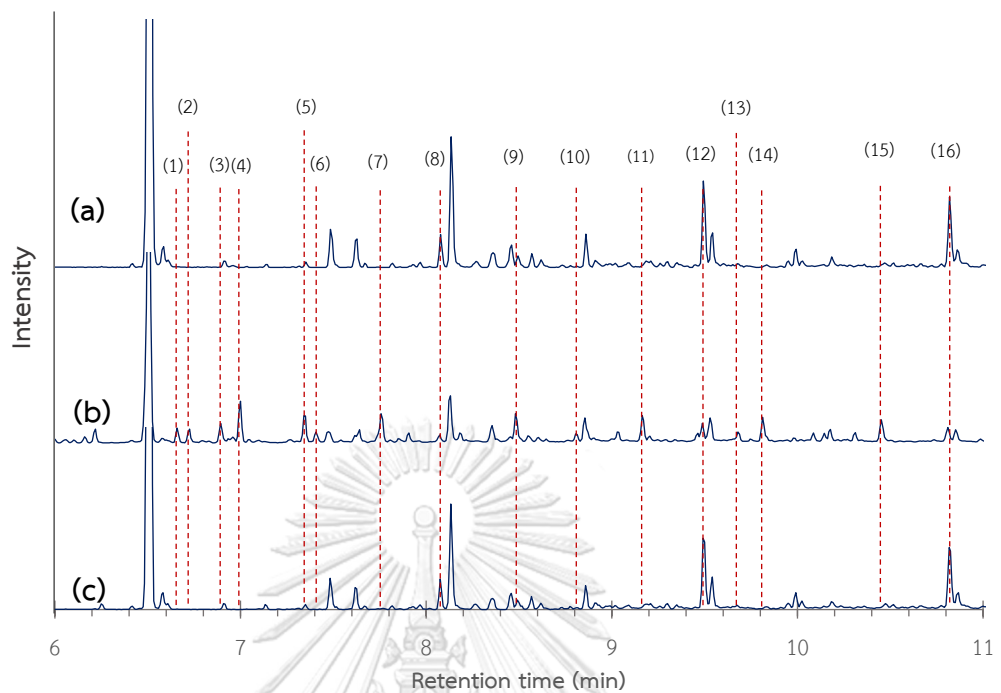
Temperature (°C)	Product distribution (wt%)			Naphthalene		Selectivity (%)		Yield (%)	
	liquid	solid	gas	conversion (%)	tetralin	decalin	tetralin	decalin	
250	96.5	2.0	1.5	8.8	56.5	43.5	5.0	3.8	
	96.0	2.0	2.0	13.6	56.4	43.6	7.7	5.9	
300	93.5	1.5	5.0	31.8	83.2	16.8	26.5	5.3	
	93.0	1.5	5.5	29.5	83.2	16.8	24.6	5.0	
350	91.0	3.5	5.5	45.5	90.0	10.0	40.9	4.5	
	94.0	3.5	2.5	43.9	90.1	9.9	39.6	4.4	
400	76.0	3.4	20.6	24.2	79.7	20.3	19.3	4.9	
	81.0	3.4	15.6	29.5	81.2	18.8	24.0	5.6	

ตาราง ๑.6 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27 ที่ความดัน 10-40 บาร์

Pressure (bar)	Product distribution (wt%)			Naphthalene conversion (%)		Selectivity (%)		Yield (%)	
	liquid	solid	gas	conversion (%)	tetralin	decalin	tetralin	decalin	
10	93.5	3.0	3.5	18.2	74.6	25.4	13.6	4.6	
	96.0	3.0	1.0	17.4	74.6	25.4	13.0	4.4	
20	93.5	3.8	2.7	33.3	86.5	13.5	28.8	4.5	
	94.0	3.8	2.2	32.6	86.6	13.4	28.2	4.4	
30	91.0	4.5	4.5	45.5	90.0	10.0	40.9	4.5	
	94.0	4.5	1.5	43.9	90.1	9.9	39.6	4.4	
40	86.0	5.0	9.0	53.0	90.6	9.4	48.0	5.0	
	81.0	5.0	14.0	53.0	90.6	9.4	48.0	5.0	

ตาราง ๓.7 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา NiMo-0.27 ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 2-8 ชั่วโมง

Reaction time (min)	Product distribution (wt%)			Naphthalene		Selectivity (%)		Yield (%)	
	liquid	solid	gas	conversion (%)	tetralin	decalin	tetralin	decalin	
2	94.0	2.6	3.4	39.4	88.9	11.1	35.0	4.4	
	96.0	2.6	1.4	39.4	88.9	11.1	35.0	4.4	
4	91.0	2.5	6.5	45.5	90.0	10.0	40.9	4.5	
	94.0	2.5	3.5	43.9	90.1	9.9	39.6	4.4	
6	91.0	4.6	4.4	51.5	90.8	9.2	46.8	4.8	
	93.0	4.6	2.4	51.5	90.9	9.1	46.8	4.7	
8	88.0	5.0	7.0	54.5	91.6	8.4	50.0	4.6	
	92.0	5.0	3.0	54.8	91.4	8.6	50.1	4.7	



- | | | |
|---------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| (1) 5-propyldecane | (6) 2-methyl-1-dodecene | (11) 3-methyl-5-propylnonane |
| (2) 2-methylundecane | (7) Methyltridecane | (12) (1-methyldecyl) cyclohexane |
| (3) Nonadecane | (8) Methylcyclooctene | (13) 6-methylheptylcyclohexane |
| (4) 2,2,4-trimethyldecane | (9) Dimethyltetradecane | (14) Methyl cyclohexanol |
| (5) Tridecane | (10) 4-ethoxy-3-methoxyphenol | (15) Pyridinediamine |
| | | (16) Cyclotetradecane |

รูปที่ ง.1 โครมาโตแกรมของ GC-MS สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากไฮโดรจีเนชันของ WTPO และแยกองค์ประกอบด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี โดยเป็นสารประกอบอื่นที่ไม่ใช่ PAHs (a) ก่อนทำปฏิกิริยา และหลังไฮโดรจีเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (b) NiMo-0.27 และ (c) NiW-0.05

บรรณานุกรม

1. Ramos, A., et al., *Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. 81: p. 380-398.
2. เพลียงรถยนต์เก่าได้น้ำมัน ลดนำเข้าเชื้อเพลิงฟอสซิลถึง 10-15%. 2548 [cited 2019]. Available from: <https://mgronline.com/science/detail/9480000148351>.
3. Islam, M.N. and M.R. Nahian, *Improvement of Waste Tire Pyrolysis Oil and Performance Test with Diesel in CI Engine*. Journal of Renewable Energy, 2016. 2016: p. 1-8.
4. Edwin Raj, R., Z. Robert Kennedy, and B.C. Pillai, *Optimization of process parameters in flash pyrolysis of waste tyres to liquid and gaseous fuel in a fluidized bed reactor*. Energy Conversion and Management, 2013. 67: p. 145-151.
5. Williams, P.T. and D.T. Taylor, *Aromatization of tyre pyrolysis oil to yield polycyclic aromatic hydrocarbons*. Fuel, 1993. 72(11): p. 1469-1474.
6. Hyunok Choi, R.H., Hannu Komulainen, and Juana M. Delgado Saborit. . *WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants*. Polycyclic aromatic hydrocarbons 2010; Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK138709/>.
7. Williams, P.T. and R.P. Bottrill, *Sulfur-polycyclic aromatic hydrocarbons in tyre pyrolysis oil*. Fuel, 1995. 74(5): p. 736-742.
8. Chen, S.-J., et al., *Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the pyrolysis of scrap tires*. Atmospheric Environment, 2007. 41(6): p. 1209-1220.
9. Jantaraksa, N., et al., *Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil*. Energy Conversion and Management, 2015. 95: p. 424-434.
10. Emma Bresó-Femenia, B.C. and a.S. Castellón, *Selective Catalytic Hydrogenation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Promoted by Ruthenium Nanoparticles*. Catalysis Science & Technology, 2012.

11. Jacinto, M.J., et al., *On the catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons into less toxic compounds by a facile recoverable catalyst.* Applied Catalysis B: Environmental, 2009. 90(3-4): p. 688-692.
12. Eliche-Quesada, D., et al., *Effects of preparation method and sulfur poisoning on the hydrogenation and ring opening of tetralin on NiW/zirconium-doped mesoporous silica catalysts.* Journal of Catalysis, 2003. 220(2): p. 457-467.
13. He, T., et al., *Hydrogenation of naphthalene over noble metal supported on mesoporous zeolite in the absence and presence of sulfur.* Fuel, 2013. 106: p. 365-371.
14. Liu, H., et al., *Low temperature catalytic hydrogenation naphthalene to decalin over highly-loaded NiMo, NiW and NiMoW catalysts.* Catalysis Today, 2016. 276: p. 46-54.
15. Li, J., et al., *Influence of hydrothermally modified γ -Al₂O₃ on the properties of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst.* Applied Surface Science, 2008. 254(7): p. 2077-2080.
16. กาญจนวรรณิชย์, บ. ยางรถยนต์. พศจิกายน 2562. Available from: https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/214_20-24.pdf
17. บทความวิทยาศาสตร์. ยางธรรมชาติ (*natural rubber*). พศจิกายน 2562. Available from: http://www.electron.rmutphysics.com/science-news/index.php?option=com_content&task=view&id=141&Itemid=4.
18. แซ่อู่ย, ด.พ. ยาง ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. กรุงเทพฯ : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค), 2548
19. คุณธนวงศ์, ม. ยางบิวทาไดอิน. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. พศจิกายน 2562. Available from: <https://www.mtec.or.th/post-knowledges/3977/>
20. เลอสรร ชาญกาญจน์ และคณะ 2012. แนวปฏิบัติเบื้องต้นด้านความปลอดภัยนาโน สำหรับภาคอุตสาหกรรม จัดทำโดยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยการจัดจ้างของกรมโรงงานอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม
21. มหาวิทยาลัยมหิดล, ส. บัคมินสเตอร์ฟลูเออรีน. นาโนเทคโนโลยีโดยการสังเคราะห์. พศจิกายน 2562. Available from: <https://il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit3-7.html>
22. จิตการคำ, ศ., จากขยะสู่น้ำมัน เทคโนโลยีพลังงานทางเลือกที่ดูแลสิ่งแวดล้อม, ed. สำนักพิมพ์

- แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2551.
23. กระทรวงพลังงาน, *solar leaves*. energy plus, 2551. 19: p. 10-14.
 24. น้ำมันยูโร 4, กรมธุรกิจพลังงาน, สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง, Editor. 2552. Available from: http://www.doeb.go.th/knowledge/data/uro_4.pdf
 25. Idris, R., C.T. Chong, and F. Ani, *Microwave-induced pyrolysis of waste truck tyres with carbonaceous susceptor for the production of diesel-like fuel*. Journal of the Energy Institute, 2018.
 26. Shimada, I., et al., *Catalytic cracking of polycyclic aromatic hydrocarbons with hydrogen transfer reaction*. Fuel, 2015. 161: p. 207-214.
 27. Choi, Y., et al., *Selective hydroconversion of naphthalenes into light alkyl-aromatic hydrocarbons*. Applied Catalysis A: General, 2015. 492: p. 140-150.
 28. วารสารเพื่อการศึกษาและพัฒนาองค์การเกษตรกรรม. 2560. Available from: <https://www.gpo.or.th/Default.aspx?tabid=111>
 29. ฉิมสุข, อ.ด.ฐ., *ตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม*. Available from: <http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download>
 30. Betti, C., et al., *Effect of the sequence of impregnation on the activity and sulfur resistance of Pt-Ni/V-Al₂O₃ bimetallic catalysts for the selective hydrogenation of styrene*. Applied Catalysis A: General, 2012. 435-436: p. 181-186.
 31. Zhang, X., et al., *The performance of Co/ZrO₂-Al₂O₃ composite oxide catalyst for CH₄/CO₂ reforming reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2015. 40(32): p. 10026-10032.
 32. Bhavani, A.G., et al., *Improved activity and coke resistance by promoters of nanosized trimetallic catalysts for autothermal carbon dioxide reforming of methane*. Applied Catalysis A: General, 2013. 450: p. 63-72.
 33. Li, Y., et al., *Coke Deposition on Ni/HZSM-5 in Bio-oil Hydrodeoxygenation Processing*. Energy & Fuels, 2015. 29: p. 150310062419000.
 34. Badoga, S., et al., *Hydrotreating of Heavy Gas Oil on Mesoporous Mixed Metal Oxides (M-Al₂O₃, M = TiO₂, ZrO₂, SnO₂) Supported NiMo Catalysts: Influence of Surface Acidity*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53(49): p.

18729-18739.

35. Mahlaba, S.V.L., et al., *A study on the deactivation and reactivation of a Ni/Al₂O₃ aldehyde hydrogenation catalyst: Effects of regeneration on the activity and properties of the catalyst.* Applied Catalysis B: Environmental, 2018. 224: p. 295-304.
36. Tan, P., *Ammonia-basified 10 wt% Mo/HZSM-5 material with enhanced dispersion of Mo and performance for catalytic aromatization of methane.* Applied Catalysis A: General, 2019. 580: p. 111-120.
37. Vroulias, D., et al., *W-modified Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: Effect of W loading.* Catalysis Today, 2019.
38. Zhao, X., et al., *Improvement of low temperature activity and stability of Ni catalysts with addition of Pt for hydrogen production via steam reforming of ethylene glycol.* Green Energy & Environment, 2019. 4(3): p. 300-310.
39. Lee, J.-H., et al., *Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane.* Applied Catalysis A: General, 2004. 269(1): p. 1-6.
40. El Doukkali, M., et al., *Hydrothermal stability improvement of NiPt-containing γ -Al₂O₃ catalysts tested in aqueous phase reforming of glycerol/water mixture for H₂ production.* International Journal of Hydrogen Energy, 2017. 42(37): p. 23617-23630.
41. Fang, M., et al., *Hydrotreatment of model compounds with catalysts of NiW/Al₂O₃ and NiWP/Al₂O₃ to simulate low temperature coal tar oil.* RSC Advances, 2017. 7(86): p. 54512-54521.
42. Fang, Z., et al., *Probing the synergistic effect of Mo on Ni-based catalyst in the hydrogenation of dicyclopentadiene.* Applied Catalysis A: General, 2019. 574: p. 60-70.
43. Mihet, M. and M.D. Lazar, *Methanation of CO₂ on Ni/ γ -Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh promotion.* Catalysis Today, 2018. 306: p. 294-299.
44. He, L., et al., *Surface modification of Ni/Al₂O₃ with Pt: Highly efficient catalysts for H₂ generation via selective decomposition of hydrous hydrazine.* Journal of Catalysis, 2013. 298: p. 1-9.

45. Ning, Q., et al., *Effect of metal precursor solvent on n-dodecane isomerization of Pt/ZSM-22*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018. 46(12): p. 1454-1461.
46. Sangnikul, P., et al., *Role of copper- or cerium-promoters on NiMo/V-Al₂O₃ catalysts in hydrodeoxygenation of guaiacol and bio-oil*. Applied Catalysis A: General, 2019. 574: p. 151-160.
47. Zhang, D., et al., *Preparation, characterization and hydrotreating performances of ZrO₂-Al₂O₃-supported NiMo catalysts*. Catalysis Today, 2010. 149(1-2): p. 62-68.
48. Kumar, V.V., et al., *Influence of W on the reduction behaviour and Brønsted acidity of Ni/TiO₂ catalyst in the hydrogenation of levulinic acid to valeric acid: Pyridine adsorbed DRIFTS study*. Applied Catalysis A: General, 2017. 531: p. 169-176.
49. Hu, S., et al., *The effect of surface acidic and basic properties on the hydrogenation of aromatic rings over the supported nickel catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2010. 162(1): p. 371-379.
50. Li, Z.j., et al., *Catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for hydrogenation of 2-methylfuran to 2-methyltetrahydrofuran*. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018. 46(1): p. 54-58.
51. A. R. Beltramone, D.E.R., W. E. Alvarez, and T. V. Choudhary, *Simultaneous Hydrogenation of Multiring Aromatic Compounds over NiMo Catalyst*. Ind. Eng. Chem. Res., 2008. 47: p. 7161-7166.
52. Pawelec, B., et al., *AuPd alloy formation in Au-Pd/Al₂O₃ catalysts and its role on aromatics hydrogenation*. Applied Surface Science, 2005. 242(3): p. 380-391.
53. Pawelec, B., et al., *Factors influencing selectivity in naphthalene hydrogenation over Au- and Pt-Au-supported catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2005. 283(1): p. 165-175.
54. Veriansyah, B., et al., *Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts*. Fuel, 2012. 94: p. 578-585.
55. Kordouli, E., et al., *Mo promoted Ni-Al₂O₃ co-precipitated catalysts for green*

- diesel production*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. 229: p. 139-154.
56. Asikin-Mijan, N., et al., *Waste clamshell-derived CaO supported Co and W catalysts for renewable fuels production via cracking-deoxygenation of triolein*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016. 120: p. 110-120.
57. Alsobaai, A.M., R. Zakaria, and B.H. Hameed, *Characterization and hydrocracking of gas oil on sulfided NiW/MCM-48 catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2007. 132(1): p. 173-181.
58. Bjelić, A., et al., *Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships*. Chemical Engineering Journal, 2019. 359: p. 305-320.
59. Speight, J.G., *Refining Chemistry and Fouling Potential*, in *Fouling in Refineries*, J.G. Speight, Editor. 2015, Gulf Professional Publishing: Boston. p. 65-86.
60. Ramirez, C.X., et al., *Hydrocracking Reaction Model of Petroleum Heavy Cuts Using Molecular Reconstruction*, in *Computer Aided Chemical Engineering*, Z. Kravanja and M. Bogataj, Editors. 2016, Elsevier. p. 2271-2276.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล สุรีกาญจน์ กิ่งพุทธพงษ์
วัน เดือน ปี เกิด 19 กุมภาพันธ์ 2537
วุฒิการศึกษา สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนสงวนหญิง จังหวัดสุพรรณบุรี ในปีพุทธศักราช 2555 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปีพุทธศักราช 2559 และเข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปีการศึกษา 2559 และได้เข้าร่วมเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ ได้แก่

- Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019) ในวันที่ 7-8 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2562 ณ ไบเทคบางนา กรุงเทพมหานคร
- PPC & PETROMAT Symposium 2019 ในวันที่ 30 พฤษภาคม 2562 ณ สำนักงานวิทยทรัพยากร อาคารมหาธีรราชานุสรณ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย