

Chulalongkorn University

Chula Digital Collections

Chulalongkorn University Theses and Dissertations (Chula ETD)

2021

การขจัดพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไฮโดรไลซิสที่ได้จากขยะ พลาสติกผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชัน

ปาริศา นาคศรี
คณะวิทยาศาสตร์

Follow this and additional works at: <https://digital.car.chula.ac.th/chulaetd>



Part of the [Petroleum Engineering Commons](#)

Recommended Citation

นาคศรี, ปาริศา, "การขจัดพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไฮโดรไลซิสที่ได้จากขยะพลาสติกผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชัน" (2021). *Chulalongkorn University Theses and Dissertations (Chula ETD)*. 4976.
<https://digital.car.chula.ac.th/chulaetd/4976>

This Thesis is brought to you for free and open access by Chula Digital Collections. It has been accepted for inclusion in Chulalongkorn University Theses and Dissertations (Chula ETD) by an authorized administrator of Chula Digital Collections. For more information, please contact ChulaDC@car.chula.ac.th.

การจัดพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากขยะพลาสติกผ่าน
กระบวนการไฮโดรจิเนชัน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2564
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REMOVAL OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN PYROLYSIS OIL DERIVED
FROM WASTE PLASTICS VIA HYDROGENATION PROCESS



Miss Pawarisa Narksri

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 2021
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

โดย

น.ส.ปวีศา นาคศรี

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณชิระนันท์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณชิระนันท์)

..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรุสศิริวัชย์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชนาธิป สามารถ)

ปวรศา นาคศรี : การขจัดพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากขยะ
 พลาสติกผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชัน. (REMOVAL OF POLYCYCLIC AROMATIC
 HYDROCARBONS IN PYROLYSIS OIL DERIVED FROM WASTE PLASTICS VIA
 HYDROGENATION PROCESS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ศ. ดร.นพิตา หิญาธิระนันท์

สารประกอบพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) เกิดจากปฏิกิริยาไดเอลส์-แอลเดอร์แอโรมาไทเซชัน (Diels- Alder aromatization) ในขั้นตอนการไพโรไลซิสของขยะพลาสติก ทำให้น้ำมันไพโรไลซิสจากขยะพลาสติก (waste plastic pyrolysis oil, WPPO) มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมในด้านการเกิด PM2.5 และเป็นอันตรายต่อร่างกายของสิ่งมีชีวิต ดังนั้นงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ เพื่อลดปริมาณ PAHs ใน WPPO ผ่านกระบวนการไฮโดรทรีตเชิงเร่งปฏิกิริยา และศึกษาสมบัติทางกายภาพและความร้อนของ WPPO ก่อนและหลังการกำจัด PAHs ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเอสปีเอ 15 (Ni/SBA-15) และอะลูมินัมเอสปีเอ 15 (Ni/ALSBA-15) ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินัมเป็น 30 และ 50 ที่มีการเติมและไม่เติมกรดเอทิลีนไดอามีนเตตราอะเซติก (EDTA) สำหรับภาวะที่ศึกษาในการไฮโดรจิเนชัน ได้แก่ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (1-4 ชั่วโมง) อุณหภูมิ (250-325 องศาเซลเซียส) ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น (20-50 บาร์) และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (5-20 %โดยน้ำหนัก) ก่อนทำปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาถูกรีดักชัน (reduction) แบบเอ็กซ์-ซิตู (ex-situ) ที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตตั้งในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้อุณหภูมิไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 40 บาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 สามารถลดปริมาณ PAHs ลงได้ถึง 84.6% ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นสามารถลดปริมาณ PAHs ได้น้อยกว่า จึงถูกเลือกมาใช้ในการไฮโดรทรีตตั้งเพื่อหาภาวะที่ดีที่สุด พบว่าภาวะที่ดีที่สุดในการลดปริมาณ PAHs โดยใช้ไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 40 บาร์ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 สามารถลดปริมาณ PAHs ใน WPPO ลงได้ถึง 87.9% และมีสัดส่วนของสารอิมิดในกลุ่มแอลเคนและไซโคลแอลเคนเพิ่มขึ้น โดยทำให้ปริมาณของสารประกอบอิมิดและสารประกอบเฮเทอโรอะตอมลดลง อย่างไรก็ตามพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วและผ่านการฟื้นฟูสภาพมีศักยภาพลดลงในการกำจัด PAHs ใน WPPO โดยสามารถกำจัด PAHs ได้เพียง 62 – 68% ในด้านค่าความร้อนของน้ำมัน WPPO ที่ผ่านการไฮโดรทรีต (HWPPPO) มีค่า 47.3 เมกะจูล/กก. ซึ่งใกล้เคียงกับ WPPO เริ่มต้น (48.7 เมกะจูล/กก.) โดย HWPPPO ยังคงมีปริมาณดีเซลมากที่สุดอยู่ในช่วง 38-40% โดยน้ำหนัก

สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง
 ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนิสิต
 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

6270143523 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORD: Polycyclic aromatic hydrocarbons, Nickel catalysts, Hydrotreating

Pawarisa Narksri : REMOVAL OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN
PYROLYSIS OIL DERIVED FROM WASTE PLASTICS VIA HYDROGENATION PROCESS.

Advisor: Prof. Dr. NAPIDA HINCHIRANAN

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are produced by the Diels-Alder aromatization during the pyrolysis of waste plastics. They induce the waste plastic pyrolysis oil (WPPO) to be toxic to the environment in the aspect of PM_{2.5} generation and harmful to humans and animals. Therefore, this research aims to study the effect of various variables to reduce PAHs content in WPPO via the catalytic hydrotreating process and examined the physical and thermal properties of WPPO before and after PAHs removal by a batch reactor. Nickel supported on SBA-15 and AlSBA-15 in Si/Al molar ratio at 30 and 50 with and without ethylenediaminetetraacetic acid. For the effect hydrogenation parameters: reaction times (1-4 h) temperature (250-325 °C) initial H₂ pressure (20-50 bar) catalyst contents (5-20 wt%) on the catalytic activity investigated. Before the hydrogenation process, the catalysts were *ex-situ* reduced at 550 °C for 2 h. The maximum of PAHs removal was achieved at 84.6% when Ni/SBA-15 was applied under 40 bar initial H₂ pressure at 300 °C for 2 h. While other catalysts can reduce PAHs less than Ni/SBA-15. Therefore, it was selected for used in hydrotreating to determine the best conditions. When the hydrotreating of WPPO was conducted in a batch reactor under initial H₂ pressure at 40 bar and 300°C for 3 h, the use of Ni/SBA-15 catalyst could provide 87.9% PAHs removal. The proportion of saturated substances in the form of alkanes and cycloalkanes increased by reducing the amounts of unsaturated compounds and heteroatoms. However, it was found that the activity of the used and regenerated catalyst has a reduced potential with 62-68% of PAHs removal. The calorific heating value of hydrotreated WPPO (HWPPPO) was 47.3 MJ/kg, which is close to the pristine WPPO (48.7 MJ/kg). Moreover, HWPPPO still had considerable diesel content in the ranges of 38-40 wt%.

Field of Study: Fuel Technology

Student's Signature

Academic Year: 2021

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เรื่อง การจัดพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากขยะพลาสติกผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชัน ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยต้องขอขอบคุณบุคคลที่ได้ให้ความสนับสนุนและช่วยเหลือในงานวิจัยครั้งนี้ ดังต่อไปนี้

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ธิญะธีระนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่คอยให้คำปรึกษาและคำแนะนำต่างๆ รวมถึงให้ความช่วยเหลือในทุกๆด้าน ทั้งยังคอยเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัย

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร. ชนาธิป สามารถ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์จากนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณาสละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ ทุนอุดหนุนการศึกษาสำหรับผู้ช่วยวิจัยระดับปริญญาโทจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (PETROMAT) และสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ ที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอขอบคุณคณาจารย์ และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัยอย่างดีมาโดยตลอด ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ทุกคนในกลุ่มวิจัย รวมถึงบุคคลทั้งในภาควิชาและนอกภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ความช่วยเหลือ ตลอดจนให้กำลังใจในการทำงานวิจัยมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา พี่น้องและครอบครัว ที่สนับสนุนทุกสิ่งอย่างและคอยเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยจนผู้วิจัยสามารถสำเร็จการศึกษาไปได้ด้วยดี

ปวีศา นาคศรี

สารบัญ

	หน้า
.....	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ	13
1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	13
1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	15
1.3. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	15
1.4. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	15
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	18
2.1. สถานการณ์ขยะพลาสติกในปัจจุบัน	18
2.2. แนวโน้มของขยะพลาสติก	22
2.3. การกำจัดขยะพลาสติก	23
2.4. น้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากขยะพลาสติก (waste plastic pyrolysis oil).....	25
2.4.1 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิส.....	25
2.4.2 กรรมวิธีในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน.....	26
2.5. ไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation).....	28

2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts)	29
2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts)	29
2.5.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์-เอกพันธ์.....	29
2.5.4 ตัวรองรับ (support).....	30
2.6. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	31
บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง	36
3.1. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	36
3.2. สารเคมีที่ใช้	37
3.3. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	38
3.3.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีต.....	38
3.3.2 ไฮโดรจิเนชันของ WPPO	40
3.3.3 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
3.3.4 วิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์	45
3.3.5 การคำนวณผลได้ผลิตภัณฑ์ ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และระดับการไฮโดรจิเนชัน...48	
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	51
4.1. การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	51
4.1.1. พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
4.1.2. ขนาดผลึกของโลหะบนของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	54
4.1.3. ความเป็นกรดของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา	56
4.1.4. ความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	57
4.1.5. ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา	58
4.2. การไฮโดรทรีตน้ำมันไฟโรไลซิสที่ได้จากขยะพลาสติกในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์.....	59
4.2.1. ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	67

4.2.2. ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา.....	70
4.2.3. ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น.....	72
4.2.4. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	75
4.2.5. การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ	77
4.3. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ ค่าความร้อน และองค์ประกอบตามจุดเดือดของ WPPO ก่อนและหลังไฮโดรจิเนชัน.....	80
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	83
5.1. สรุปผลการทดลอง.....	83
5.1.1. สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	83
5.1.1. การแยกองค์ประกอบน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสน้ำมันขยะพลาสติก	84
5.1.2. ผลของการไฮโดรจิเนชัน WPPO	84
5.1.3. ข้อเสนอแนะ	86
ภาคผนวก ก การคำนวณการเตรียมตัวรองรับ.....	87
ภาคผนวก ข การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	89
ภาคผนวก ค การคำนวณผลิตภัณฑ์ที่ได้.....	90
ภาคผนวก ง ข้อมูลการทดลอง	95
บรรณานุกรม	2
ประวัติผู้เขียน	9

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ผลได้ผลิตภัณฑ์ของ LCO และการไฮโดรจิเนต LCO.....	32
ตารางที่ 2.2 ค่าการเลือกเกิดของการทำไฮโดรจิเนชันแนฟทาไลน์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni และ NIE ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส.....	33
ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล.....	52
ตารางที่ 4.2 ผลของตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO	60
ตารางที่ 4.3 ชนิดและปริมาณของพอลิไซคลิกแอโรมาติกของ WPPO	64
ตารางที่ 4.4 ตัวอย่างองค์ประกอบในกลุ่มต่างๆ ใน WPPO จำแนกโดยใช้ GCMS	64
ตารางที่ 4.5 ผลของระยะเวลาต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO.....	68
ตารางที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO.....	70
ตารางที่ 4.7 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO.....	73
ตารางที่ 4.8 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO.....	75
ตารางที่ 4.9 ผลของการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO	79
ตารางที่ 4.10 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของน้ำมันจากการทำไฮโดรจิเนชันของน้ำมันไพโรไลซิสขยะพลาสติก.....	81
ตารางที่ 4.11 ปริมาณไฮโดรคาร์บอนตามช่วงจุดเดือดของ WPPO และ HWPPO ที่ได้จากไฮโดรจิเนชันโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน.....	82

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต	19
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง.....	19
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของพอลิไวนิลคลอไรด์	20
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ	20
รูปที่ 2.5 โครงสร้างของพอลิโพรพิลีน	21
รูปที่ 2.6 โครงสร้างของพอลิสไตรีน.....	21
รูปที่ 2.7 โครงสร้างของพอลิคาร์บอเนต.....	22
รูปที่ 2.8 แนวโน้มในอนาคตของพลาสติก	22
รูปที่ 2.9 การเกิด PAHs ผ่านปฏิกิริยา Diels-alder aromatization	27
รูปที่ 2.10 การไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีน	28
รูปที่ 2.11 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของสารประกอบแอลคีนไปเป็นสารประกอบแอลเคน	28
รูปที่ 2.12 ชนิดของ PAHs ที่ได้จากการไพโรไลซิสของพลาสติกต่างชนิดกัน	31
รูปที่ 2.13 ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในการทำไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีน	34
รูปที่ 2.14 ค่าการเลือกเกิดของเมทิลเอสเทอร์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิ 340 °C และ 300 °C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน	35
รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูงชนิดกะ รุ่น Parr 4848	36
รูปที่ 3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ภายหลังผ่านการเผาที่ 500 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง.....	40
รูปที่ 3.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance	41
รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์คุณสมบัติพื้นที่ผิว ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP-2020.....	42
รูปที่ 3.5 เครื่องวัดการดูดซับแบบเคมี ยี่ห้อ BELCAT-Basic Chemisorption analyzer รุ่น BELCAT II.....	43

รูปที่ 3.6 เครื่องวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-1400.....	44
รูปที่ 3.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Shimadzu-2010	45
รูปที่ 3.8 อุปกรณ์ที่ใช้ในการแยกองค์ประกอบ WPPO ก่อนและหลังการทำไฮโดรทรีต (a) SPE column และ (b) vacuum manifold set	46
รูปที่ 3.9 การแยกองค์ประกอบผ่านคอลัมน์โครมาโตกราฟีโดยใช้เทคนิค solid phase extraction	47
รูปที่ 3.10 กราฟมาตรฐาน (calibration curve) ของสารละลาย 1,4-ไดเมทิลแนฟทาไลน์ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน.....	47
รูปที่ 3.11 เครื่อง TGA ยี่ห้อ PERKIN รุ่น TGA8000	48
รูปที่ 4.1 สมบัติเชิงพื้นผิวของ (a) ตัวรองรับ SBA-15, ALSBA-15(50) และ ALSBA-15(30) (b) ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15, Ni/ALSBA-15(50) และ Ni/ALSBA-15(30) และ (c) ตัวเร่งปฏิกิริยา NiE/SBA-15 , NiE/ALSBA-15(50) และ NiE/ALSBA-15(30) โดย (1) ไอโซเทอร์มการดูดซับ-การคายไนโตรเจน และ (2) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน.....	53
รูปที่ 4.2 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD patterns) ของ (a) ตัวรองรับ SBA-15, ALSBA-15(50) และ ALSBA-15(30) และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล.....	55
รูปที่ 4.3 รูปแบบ NH ₃ -TPD ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล.....	56
รูปที่ 4.4 โปรไฟล์การรีดักชันด้วยไฮโดรเจน (H ₂ -TPR profile) ของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล	58
รูปที่ 4.5 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล (a) SBA-15, (b) ALSBA-15(30), (c) Ni/SBA-15, (d) Ni/ALSBA-15(30), (e) NiE/SBA-15 และ (f) NiE/ALSBA-15(30)	59
รูปที่ 4.6 โปรไฟล์การสลายตัวเชิงความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลหลังการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO ที่ภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 % โดยน้ำหนักของ WPPO ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง)	61
รูปที่ 4.7 สีของ WPPO (a) ก่อนทำไฮโดรจิเนชัน และ (b) หลังทำไฮโดรจิเนชันด้วย NiE/ALSBA-15(Si/Al=30) จำนวน 10 %โดยน้ำหนักของ WPPO ที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	62

รูปที่ 4.8 โครมาโตแกรม GC-MS ของ WPPO ก่อนการแยกด้วยเทคนิคคอลัมโครมาโตกราฟี โดยใช้ internal standard เป็น ไกวเอคอล (guaiacol).....	62
รูปที่ 4.9 โครมาโตแกรม GC-MS ของ WPPO (a) ก่อน และ (b) หลังการแยกด้วยเทคนิคคอลัมโครมาโตกราฟี และ (c) HWPPO และผ่านการแยกสารด้วยเทคนิคคอลัมโครมาโตกราฟี	63
รูปที่ 4.10 องค์ประกอบทางเคมีใน WPPO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน	67
รูปที่ 4.11 องค์ประกอบทางเคมีและระดับการกำจัด PAHs ใน WPPO ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน	69
รูปที่ 4.12 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของอนิลิน.....	69
รูปที่ 4.13 องค์ประกอบทางเคมีและระดับการกำจัด PAHs ใน WPPO ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้อุณหภูมิที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยา.....	72
รูปที่ 4.14 องค์ประกอบทางเคมีและระดับการกำจัด PAHs ใน WPPO ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยา	74
รูปที่ 4.15 องค์ประกอบทางเคมีและระดับการกำจัด PAHs ใน WPPO ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยา	77
รูปที่ 4.16 ผลของการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำต่อองค์ประกอบทางเคมีใน HWPPO และการกำจัด PAHs	79
รูปที่ 4.17 ปริมาณโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 หลังผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO แบบแบตช์ในลักษณะการใช้เพียงครั้งเดียว การผ่านการฟื้นฟูสภาพครั้งที่ 2 และ 3.....	80

บทที่ 1

บทนำ

1.1.ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ขยะพลาสติกเป็นหนึ่งในประเด็นร้อนในปัจจุบันที่ต้องได้รับการแก้ไขอย่างเร่งด่วนสำหรับทุกประเทศ เนื่องจากการจัดการขยะที่ไม่เหมาะสมส่งผลต่อสุขภาพของมนุษย์ ตลอดจนสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิตทั้งบนบกและทะเล มีความพยายามในหลากหลายรูปแบบเพื่อที่จะรณรงค์การลดการใช้พลาสติก โดยเฉพาะอย่างยิ่งพลาสติกที่ใช้ครั้งเดียวทิ้ง (single use plastics) หรือการพัฒนากระบวนการรีไซเคิลขยะพลาสติกเพื่อนำไปใช้งานได้มากขึ้น [1] เมื่อพิจารณาปริมาณขยะพลาสติกพบว่าในประเทศสหรัฐอเมริกาพบขยะมูลฝอย 251 ล้านตัน แบ่งเป็นขยะพลาสติกจำนวน 32 ล้านตัน ประกอบด้วยพลาสติก 5 ประเภทใหญ่ ได้แก่ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ 23%, พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง 17%, พอลิโพรพิลีน 23%, พอลิสไตรีน 7% และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต 14% [2] ซึ่งพลาสติกพวกนี้มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวของไฮโดรคาร์บอนที่มีค่าพลังงานความร้อนสูง (60-64 เมกะจูล/กิโลกรัม) [3] ดังนั้นการนำขยะพลาสติกกลับมาใช้ให้ได้ประโยชน์สูงสุดในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจึงมีความเหมาะสม [4] ถึงแม้ว่าน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสขยะพลาสติก (waste plastics pyrolysis oil, WPPO) จะมีค่าพลังงานสูงและมีสารประกอบกำมะถันน้อยกว่าน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสขยะยางรถยนต์ซึ่งสารประกอบกำมะถันเหล่านี้ได้มาจากสารที่ใช้ในการคงรูปยาง (vulcanizing agents) แต่การนำน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากขยะพลาสติกไปใช้โดยตรงโดยไม่ผ่านการบำบัดมีองค์ประกอบอื่นที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพของสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม เนื่องจากน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสขยะพลาสติกประกอบไปด้วยพอลิไซคลิกแอโรมาติกส์ไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของพลาสติก สามารถเรียงลำดับความสามารถในการก่อให้เกิด PAH ของพลาสติกต่างๆ ได้ดังนี้ พอลิสไตรีน (PS) > พอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) > พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) > พอลิเอทิลีน (PE) และการทำไพโรไลซิสขยะพลาสติกทำให้ปริมาณ PAHs สูงกว่าชีวมวลอีกด้วย [5] และภาวะที่ใช้ในการทำไพโรไลซิส โดย PAHs จะเกิดขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา [5] ซึ่ง PAHs ประกอบด้วยวงแอโรมาติกส์จำนวน 2-4 วง เช่น แนฟทาลีน (naphthalene) ไบฟีนิล (biphenyl) ฟลูออรีน (fluorene) ฟิแนนทีน (phenanthrene) แอซีนแนฟทีน (acenaphthene) แอนทราซีน (anthracene) และไพรีน (pyrene) [5] เป็นต้น ในทวีปยุโรปกำหนดปริมาณสูงสุดของ PAHs ในน้ำมันดีเซลไว้ที่ 11% แต่ในประเทศสวีเดนกำหนดปริมาณ PAHs สูงสุดไว้ที่ 0.02% โดยปริมาตร ส่วนประเทศฟินแลนด์ได้ออกเกณฑ์การจัดเก็บภาษีสำหรับน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณ PAHs สูงสุดไม่เกิน 20% โดยปริมาตร [6] ซึ่ง PAHs เหล่านี้เกิดจากปฏิกิริยา Diels-Alder aromatization ([4+2])

cycloaddition) ของไดอีน (diene) กับแอลคีน (alkene) จากนั้นจะเกิดการปิดวงของคาร์บอน ซึ่งอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลโดยตรงต่อการเกิด PAHs [7]

พอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) มีความเป็นอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม โดยหน่วยงานระหว่างประเทศเพื่อการวิจัยโรคมะเร็งได้แบ่งพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอนบางตัวที่ก่อมะเร็งในมนุษย์ออกเป็นกลุ่ม 1 เบนโซ(เอ)ไพรีน และกลุ่ม 2B ได้แก่ แนนทาลีน, ไครซีน, เบนโซ(บี)ฟลูออแรนทีน, เบนโซ(เค)ฟลูออแรนทีน และ เบนโซ(เอ)แอนทราซีน [8] เนื่องจากเป็นสารก่อมะเร็งหรือมีส่วนที่ทำให้เกิดการกลายพันธุ์ได้ สาร PAHs บางชนิดมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจึงสามารถละลายน้ำได้ทำให้เข้าไปสะสมในสิ่งมีชีวิตและส่งผลกระทบต่อสุขภาพ [9] นอกจากนี้ยังเป็นส่วนหนึ่งในการทำให้เกิดปัญหาในด้านการกระจายของอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า 2.5 ไมครอน (PM 2.5) ซึ่งสามารถตกค้างภายในปอดได้ [5] ในกรณีที่อากาศมีปริมาณความเข้มข้นของ PAHs ในระดับ 13.605 นาโนกรัม/ลูกบาศก์เมตร ทำให้มีความเสี่ยงต่อการเกิดมะเร็งโดยผ่านทางระบบทางเดินหายใจ [10] และถ้าในดินมีปริมาณความเข้มข้นของ PAHs ที่ 136 ไมโครกรัม/กิโลกรัม เริ่มส่งผลกระทบต่อการทำลายหน้าดินและเป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม [9] และในด้านคุณภาพของเชื้อเพลิงพบว่า PAHs ทำให้ค่าซีเทนของน้ำมันดีเซลลดลงอีกด้วย [11] ดังนั้นการนำน้ำมันไฟโรว์ไลซิสไปใช้ได้อย่างปลอดภัยควรมีการกำจัดสาร PAHs ออกก่อน นอกจากนี้การลดปริมาณ PAHs ในน้ำมันดีเซลจาก 8% ไปเป็น 1% สามารถลดการปลดปล่อย PM 2.5 ในเครื่องยนต์ดีเซลขนาดเล็ก (light-diesel engines) และเครื่องยนต์ดีเซลขนาดใหญ่ (heavy-diesel engines) ได้ 5% และ 4% ตามลำดับ [12]

การกำจัดสาร PAHs สามารถทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการบำบัดเชิงความร้อน (thermal treatment) การสลายตัวเชิงแสง (photodegradation) หรือออกซิเดชันเชิงเคมี (chemical oxidation) แต่วิธีเหล่านี้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า และต้องใช้พลังงานในการสลายพันธะสูง [13] นอกจากนี้สารตัวกลางที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันมีความเป็นพิษที่สูงกว่า PAHs ตั้งต้นอีกด้วย เช่น สาร PAHs สามารถละลายน้ำได้ ทำให้สิ่งมีชีวิตในน้ำสามารถสัมผัสได้โดยตรง [14] ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) เป็นปฏิกิริยาที่น่าสนใจเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไฮโดรจิเนชันมีความเป็นพิษต่ำ เช่น เตตราลิน (tetralin) และเดคาลิน (decalin) [15] ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากไฮโดรจิเนชันของแนนทาลีน ซึ่งเตตราลินมีค่า LD₅₀ สูง (โดย LD₅₀ หมายถึง ปริมาณ (dose) ของสารเคมีซึ่งคาดว่าจะทำให้สัตว์ทดลองที่ได้รับสารนั้นเพียงครั้งเดียว ตายไปเป็นจำนวนครึ่งหนึ่ง (50%) ของจำนวนเริ่มต้น) และสามารถเกิดการสลายตัวทางชีวภาพด้วยอัตราที่เร็วกว่าแนนทาลีน [14] โดยปกติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรจิเนชันประกอบด้วยโลหะมีสกุล (noble metal catalysts) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) โรเดียม (Rh) แต่ไม่สามารถนำไปผลิตในระดับขยายส่วนได้ เนื่องจากมีราคาแพง จึงนิยมมาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล หรือตัวเร่งปฏิกิริยาฐาน

นิกเกิล (Ni-based bimetallic catalysts) ซึ่งมีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่ดี โดยนิกเกิลมีความสามารถในการเติมไฮโดรเจนให้กับวงแอโรมาติกส์ และมีราคาถูกกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มแรก ในส่วนของตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเอสบีเอ-15 (SBA-15) เป็นวัสดุที่น่าสนใจในการนำมาใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เนื่องจาก SBA-15 มีพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนสูง จึงช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ (active metals) ได้ดี ทำให้เพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น นอกจากนี้ SBA-15 ยังมีความเสถียรภาพต่อความร้อนสูง และมีค่าความเป็นกรดน้อยจึงหลีกเลี่ยงการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking) ได้ และเมื่อเติมอะลูมินัม (Al) เข้าไปในโครงสร้าง SBA-15 (ALSBA-15) ทำให้ตำแหน่งกรด (acid sites) เพิ่มขึ้น และเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับ ส่งผลให้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน [14]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายในการกำจัด PAHs ใน WPPO ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและศึกษาบทบาทของตัวรองรับ SBA-15 และ ALSBA-15 ต่อศักยภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน รวมถึงศึกษาบทบาทของกรดเอทิลีนไดอามีนเตตราอะซีติก (ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA) ซึ่งเป็นสารคีเลต (chelating agent) เพื่อช่วยในการกระจายตัวที่ดีของโลหะนิกเกิลต่อการกำจัด PAHs ใน WPPO [15] โดยงานวิจัยนี้จะหาภาวะที่เหมาะสมมาใช้ในการกำจัด PAHs ใน WPPO เพื่อที่จะได้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกสะอาดในอนาคตในช่วงที่เกิดวิกฤติทางพลังงานไปพร้อมๆ กับการลดปริมาณขยะพลาสติกของประเทศ

1.2.วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1. เพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ SBA-15 และ ALSBA-15 และสารคีเลต EDTA ในการขจัด PAHs ที่พบใน WPPO ด้วยกระบวนการไฮโดรจิเนชัน
- 1.2.2. เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ต่อกัมมันตภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการขจัด PAHs ใน WPPO ผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชัน

1.3.ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการขจัดสารประกอบ PAHs ใน WPPO ผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชัน

1.4.ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.4.1. ค้นหาเอกสารและข้อมูลที่เกี่ยวข้อง จัดเตรียมเครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

- 1.4.2. นำ WPPO ที่ได้จากศูนย์เชื้อเพลิงและพลังงานจากชีวมวล จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย จังหวัดสระบุรี มาแยกองค์ประกอบ เพื่อวิเคราะห์หาอนุพันธ์ และปริมาณของ PAHs
- 1.4.3. สังเคราะห์ตัวรองรับ SBA-15 และ ALSBA-15 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล [15]
- 1.4.4. สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับ SBA-15 และ ALSBA-15 ด้วยวิธีอิมเพรเกนชันแบบเอ็บซุ่มพอดิ โดยกำหนดให้มีปริมาณนิกเกิล 10% โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ในกรณีการใช้สารคีเลต EDTA (NiEDTA) กำหนดอัตราส่วนโดยโมลของ Ni:EDTA เท่ากับ 1:1
- 1.4.5. วิเคราะห์ลักษณะและองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่
 - 1.4.5.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) เพื่อหาขนาดของผลึกโลหะออกไซด์
 - 1.4.5.2 วิเคราะห์พื้นผิวด้วย N_2 adsorption-desorption measurement เพื่อหาพื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายตัวของขนาดรูพรุน
 - 1.4.5.3 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจน (hydrogen-temperature-programmed reduction, H_2 -TPR) เพื่อวิเคราะห์อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา
 - 1.4.5.4 เทคนิคการโปรแกรมอุณหภูมิเพื่อทดสอบการคายแอมโมเนีย (ammonia - temperature programmed desorption, NH_3 -TPD) เพื่อวิเคราะห์ความแรงและค่าความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา
 - 1.4.5.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) และเพื่อวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.4.6. ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ต่อการกำจัด PAHs ในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากข้อ 1.4.2 ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่
 - 1.4.6.1. ชนิดของตัวรองรับ SBA-15 และ ALSBA-15 โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al เป็น 30 และ 50
 - 1.4.6.2. อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส): 250 275 300 และ 350
 - 1.4.6.3. เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง): 1 2 4 และ 6
 - 1.4.6.4. ความดันเริ่มต้นของแก๊สไฮโดรเจน (บาร์) : 20 30 40 และ 50
 - 1.4.6.5. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (%โดยน้ำหนัก) : 5 10 15 และ 20
- 1.4.7. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ PAHs จำลอง ได้แก่

- 1.4.7.1. ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์ (gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)
- 1.4.7.2. ปริมาณคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (thermogravimetric analysis, TGA)
- 1.4.7.3. วิเคราะห์ค่าความร้อน (heating value) ของน้ำมันที่ได้จากการไฮโดรจิเนชันสามารถหาได้โดยใช้ bomb calorimeter
- 1.4.7.4. วิเคราะห์องค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนตามจุดเดือดในช่วงต่างๆ ของ WPPO ก่อนและหลังการทำไฮโดรทรีตด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น (distillation simulation gas chromatography, DGC)
- 1.4.8. วิเคราะห์ สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์



บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

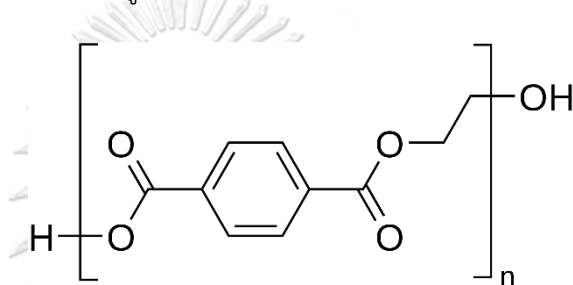
2.1. สถานการณ์ขยะพลาสติกในปัจจุบัน

ขยะพลาสติกเป็นหนึ่งในประเด็นร้อนในปัจจุบันที่ต้องได้รับการแก้ไขอย่างเร่งด่วนสำหรับทุกประเทศ เนื่องจากการจัดการขยะที่ไม่เหมาะสมส่งผลกระทบต่อสุขภาพของมนุษย์ตลอดจนสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิตทั้งบนบกและทะเล ซึ่งจากปี ค.ศ. 2010 ถึง 2016 การผลิตพลาสติกทั่วโลกเพิ่มขึ้น 26% จาก 334 เป็น 422 ล้านตัน และสัดส่วนของพลาสติกในขยะมูลฝอยเพิ่มขึ้นจาก 10 เป็น 12% ของทั่วโลก โดยในปี พ.ศ. 2559 ได้แตะถึง 242 ล้านตัน โดยบรรจุภัณฑ์พลาสติกมีสัดส่วนมากกว่าหนึ่งในสามของการผลิตพลาสติกพอลิเมอร์ทั้งหมด และถือเป็น 42 และ 40 % ของความต้องการพลาสติกในสหรัฐอเมริกาและยุโรปตามลำดับ ตามที่องค์การสหประชาชาติโครงการสิ่งแวดล้อมได้รายงานไว้ (UNEP) ส่วนใหญ่จะเป็นพลาสติกแบบใช้ครั้งเดียวแล้วทิ้ง (single use plastics) เช่น ถัง ภาชนะ และขวดของชำ พลาสติกเหล่านี้ได้รับการออกแบบสำหรับการกำจัดทันทีหลังการใช้งาน มักจะถูกทิ้งภายในปีที่ผลิตเดียวกัน การใช้งานที่เพิ่มขึ้นมีส่วนอย่างมากต่อการสร้างขยะพลาสติกที่เพิ่มขึ้น ในปี 2559 ขยะพลาสติกมีสัดส่วนมากกว่าร้อยละ 12 ของขยะทั่วโลก ซึ่งสูงเป็นอันดับสามรองจากขยะอาหารและกระดาษ หากแนวโน้มการบริโภคพลาสติกในปัจจุบันยังคงมีอยู่ทำให้มีความพยายามในหลากหลายรูปแบบเพื่อที่จะรณรงค์การลดการใช้พลาสติก โดยเฉพาะอย่างยิ่งพลาสติกที่ใช้ครั้งเดียวทิ้ง (single use plastics) หรือการพัฒนากระบวนการรีไซเคิลขยะพลาสติกเพื่อนำไปใช้งานได้มากขึ้น [16]

โดยทั่วไปแล้วพลาสติกจะถูกผลิตและหลอมขึ้นรูปจนกระทั่งหมดอายุการใช้งาน เมื่อผลิตภัณฑ์ถูกกำจัดและกลายเป็นของเสีย [17] มีวิธีการจัดขยะพลาสติกอยู่ 2 วิธี : (1) การฝังกลบซึ่งส่งผลให้เกิดการรั่วไหลของขยะพลาสติกลงสู่แหล่งน้ำหรือทะเลมากขึ้นอีกด้วย ส่งผลต่อคุณภาพน้ำและเป็นมลพิษต่อสิ่งมีชีวิตต่างๆ มากมาย (2) การนำกลับมาใช้ใหม่ผ่านกระบวนการเผาและการรีไซเคิลเพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในรูปพลังงานและทรัพยากรใหม่ได้ การฝังกลบเป็นรูปแบบหนึ่งของการจัดการขยะมูลฝอยที่ประเทศส่วนใหญ่ทั่วโลกชื่นชอบ มักเกี่ยวข้องกับการฝังของเสีย ในขณะที่การนำขยะกลับมาใช้ใหม่เกี่ยวข้องกับการใช้ซ้ำและการรีไซเคิลขยะพลาสติกเป็นวัตถุดิบรอง สถิติของ UNEP [18] ชี้ให้เห็นว่าขยะพลาสติกเพียง 21% เท่านั้นที่ถูกกู้คืน โดยวิธีการเผา (12%) และการรีไซเคิล (9%) ส่วนพลาสติกที่เหลือจะถูกกำจัดในหลุมฝังกลบ อย่างไรก็ตามพบว่าในปี 2561 นั้นประเทศไทยมีขยะมูลฝอยรวม 27.8 ล้านตัน แบ่งเป็นขยะพลาสติกจำนวน 2 ล้านตัน และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้เพียง 5 แสนตัน หรือ 25% เท่านั้น [1] โดยขยะพลาสติกนั้นประกอบไปด้วยพลาสติกหลายชนิด ปัจจุบันพลาสติกที่พบมากสามารถแบ่งได้ ดังนี้ [19]

1. พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET)

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเป็นพลาสติกที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในตระกูลพอลิโอเลฟิน เป็นพลาสติกสำหรับสินค้าโภคภัณฑ์ที่มักพบในการใช้งานทั่วไป เช่น ขวด กระเป๋า ของเล่น หลอด มีความยืดหยุ่นเหมือนยาง โดย PET ทนแรงกระแทก ไม่เปราะแตกง่าย ใส จึงสามารถมองเห็นสิ่งที่บรรจุอยู่ภายใน นิยมใช้บรรจุน้ำดื่ม น้ำมันพืช และเครื่องสำอาง นอกจากนี้ขวด PET ยังมีสมบัติป้องกันการแพร่ผ่านของก๊าซได้เป็นอย่างดี จึงใช้เป็นภาชนะบรรจุน้ำอัดลม PET สามารถนำกลับมารีไซเคิลใช้ใหม่ได้ โดยนิยมนำมาผลิตเป็นเส้นใย สำหรับทำเสื้อกันหนาว พรม และเส้นใยสังเคราะห์สำหรับยัดหมอน หรือเส้นสำหรับเล่นสกี โดยโครงสร้างของ PET แสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

2. พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE)

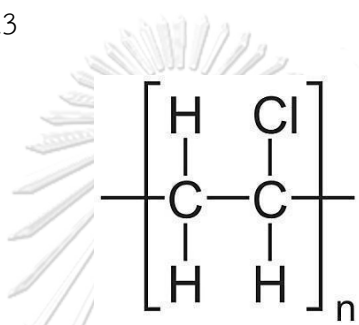
พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงมีโครงสร้างโมเลกุลเป็นสายตรง ค่อนข้างแข็ง แต่ยืดได้มาก ไม่แตกง่าย ส่วนใหญ่ทำให้มีสีสันทนสวยงาม ยกเว้นขวดที่ใช้บรรจุน้ำดื่ม ซึ่งจะขุ่นกว่าขวด PET ราคาถูก สามารถขึ้นรูปได้ง่าย ทนสารเคมี จึงนิยมใช้ทำบรรจุภัณฑ์สำหรับน้ำยาทำความสะอาด แชมพูสระผม และถุงหิ้ว นอกจากนี้ภาชนะที่ทำจาก HDPE ยังมีสมบัติป้องกันการแพร่ผ่านของความชื้นได้ดี จึงใช้เป็นขวดนมเพื่อยืดอายุของนมให้นานขึ้น HDPE สามารถนำกลับมารีไซเคิลเพื่อผลิตขวดต่างๆ เช่น ขวดใส่น้ำยาซักผ้า โดยโครงสร้างของ HDPE แสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง

3. โพลีไวนิลคลอไรด์ (poly (vinyl chloride), PVC)

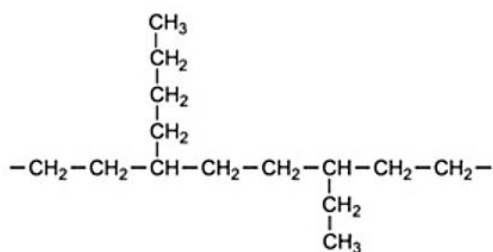
โพลีไวนิลคลอไรด์เป็นวัสดุเทอร์โมพลาสติกที่มีความแข็งแรงสูง ใช้กันอย่างแพร่หลายในงาน เช่น ท่อ อุปกรณ์ทางการแพทย์ ฉนวนลวดและสายเคเบิล แต่สามารถทำให้นิ่มโดยใส่สารพลาสติกไซเซอร์ (plasticizers) ใช้ทำสายยางใส แผ่นฟิล์มสำหรับห่ออาหาร ม่านในห้องอาบน้ำ แผ่นกระเบื้องยาง แผ่นพลาสติกปูโต๊ะ ขวดใส่แชมพูสระผม PVC เป็นพลาสติกที่มีสมบัติหลากหลาย สามารถนำมาใช้ทำผลิตภัณฑ์อื่นได้อีกมาก เช่น ประตู หน้าต่าง วงกบ และหนังเทียม PVC สามารถนำกลับมารีไซเคิล เพื่อผลิตท่อประปา สำหรับการเกษตร กรวยจราจร และเฟอร์นิเจอร์ หรือม้านั่งพลาสติก โดยโครงสร้างในรูปของ PVC แสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของโพลีไวนิลคลอไรด์

4. โพลีเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene, LDPE)

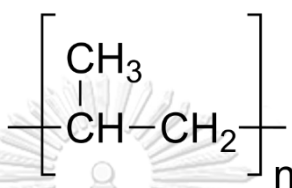
โพลีเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ เป็นพอลิเมอร์กึ่งแข็งที่มีความเป็นผลึกต่ำ (~50-60%) เมื่อเปรียบเทียบกับ HDPE แล้ว มีระดับการแตกแขนงแบบโซ่ข้างสั้นและยาว มีกิ่งก้านสั้นจำนวนมาก LDPE เป็นพลาสติกที่นิ่ม สามารถยืดตัวได้มาก มีความใส นิยมนำมาทำเป็นฟิล์มสำหรับห่ออาหารและห่อของ ถุงใส่ขนมปัง และถุงเย็นสำหรับบรรจุอาหาร LDPE สามารถนำกลับมารีไซเคิลใช้ใหม่ได้ โดยใช้ผลิตเป็นถุงดำสำหรับใส่ขยะ ถุงหูหิ้ว หรือถังขยะ โดยโครงสร้างของ LDPE แสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของโพลีเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ

5. พอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP)

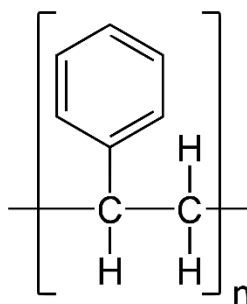
พอลิโพรพิลีนเป็นพอลิโอเลฟินชนิดหนึ่งที่แข็งแรงกว่าพอลิเอทิลีนเล็กน้อย เป็นพลาสติกแข็ง ทนต่อแรงกระแทกได้ดี ทนต่อสารเคมี ความร้อน และน้ำมัน ทำให้มีสีสันสวยงามได้ ส่วนใหญ่นิยมนำมาทำภาชนะบรรจุอาหาร เช่น กล่อง ขาม จาน ถัง ตะกร้า หรือกระบอกสำหรับใส่น้ำแช่เย็น PP สามารถนำกลับมารีไซเคิลใช้ใหม่ได้ โดยนิยมผลิตเป็นกล่องแบบเตอริรยนต์ ชิ้นส่วนรถยนต์ เช่น กันชน และกรวยสำหรับน้ำมัน โดยโครงสร้างของ PP แสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของพอลิโพรพิลีน

6. พอลิสไตรีน (polystyrene, PS)

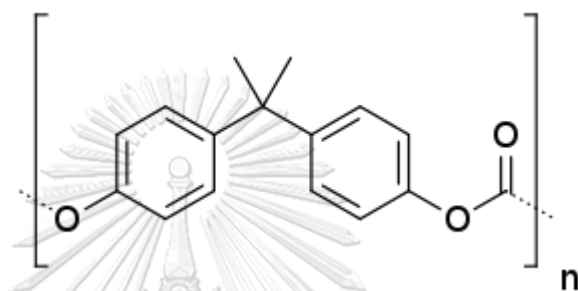
พอลิสไตรีน เป็นพลาสติกที่แข็ง ใส แต่เปราะ และแตกง่าย มีราคาถูก นิยมนำมาทำเป็นภาชนะบรรจุของใช้ เช่น เทปเพลง สำลี เนื่องจาก PS เปราะและแตกง่าย จึงไม่นิยมนำพลาสติกประเภทนี้มาบรรจุน้ำดื่มหรือแชมพูสระผม เนื่องจากอาจลื่นตกแตกได้ มีการนำพลาสติกประเภทนี้มาใช้ทำภาชนะหรือถาดโฟมสำหรับบรรจุอาหาร โฟมจะมีน้ำหนักที่เบา เนื่องจากประกอบด้วย PS ประมาณ 2-5 % เท่านั้น ส่วนที่เหลือเป็นอากาศที่แทรกอยู่ในช่องว่าง PS สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยนิยมผลิตเป็นไม้แขวนเสื้อ กล่องวิดีโอ ไม้บรรทัด หรือ ของใช้อื่นๆ โดยโครงสร้างของ PS แสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของพอลิสไตรีน

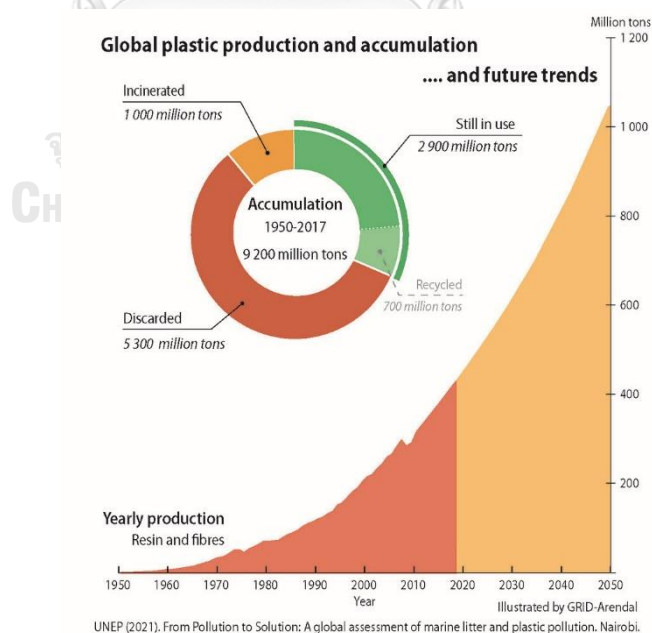
7. พลาสติกอื่นๆ ที่ไม่ใช่ 6 ชนิดแรก หรือไม่ทราบว่าเป็นพลาสติกชนิดใด

ปัจจุบันมีพลาสติกหลายชนิดให้เลือกใช้ พลาสติกที่ใช้ในครัวเรือนส่วนใหญ่สามารถนำกลับมารีไซเคิลเพื่อหลอมใช้ใหม่ได้ การมีสัญลักษณ์ตัวเลข ทำให้สามารถแยกพลาสติกออกเป็นชนิดต่างๆ เพื่อนำกลับมารีไซเคิลใช้ใหม่ได้ง่ายขึ้น สำหรับพลาสติกในกลุ่มที่ 7 เป็นพลาสติกชนิดอื่นที่ไม่ใช่ 6 ชนิดแรก นอกจะมีตัวเลขระบุแล้ว ควรใส่สัญลักษณ์ภาษาอังกฤษระบุชนิดของพลาสติกนั้นๆ ไว้ เพื่อสะดวกในการแยกและนำกลับมารีไซเคิล เช่น พอลิคาร์บอเนต (Polycarbonate, PC) โดยโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของพอลิคาร์บอเนต

2.2.แนวโน้มของขยะพลาสติก



รูปที่ 2.8 แนวโน้มในอนาคตของพลาสติก

การผลิตพลาสติกสะสมทั่วโลกตั้งแต่ปีค.ศ. 1950 คาดว่าจะเติบโตจาก 9.2 พันล้านตัน ในปี 2017 เป็น 34 พันล้านตันภายในปี 2050 ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ดังนั้นจึงเป็นเรื่องเร่งด่วนที่จะจัดการกับปัญหานี้ ในส่วนที่เกี่ยวกับการผลิตพลาสติกบริสุทธิ์ ลดปริมาณขยะที่ไม่สามารถควบคุมหรือการจัดการที่ผิดพลาดที่ลงสู่มหาสมุทร และเพิ่มระดับการรีไซเคิลขยะพลาสติก ซึ่งปัจจุบันประมาณว่าน้อยกว่าร้อยละ 10 [20]

2.3.การกำจัดขยะพลาสติก

เมื่อพิจารณาโครงสร้างของขยะพลาสติกจะพบว่าขยะพลาสติกในขยะมูลฝอยนั้นประกอบด้วยพลาสติกชนิดต่างๆ เช่น พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน พอลิไวนิลคลอไรด์ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พอลิสไตรีน พอลิคาร์บอเนต เป็นต้น ซึ่งมีโครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวของไฮโดรคาร์บอนที่มีค่าพลังงานความร้อนสูง ดังนั้นการนำขยะพลาสติกกลับมาใช้ให้ได้ประโยชน์สูงสุดในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเหลวผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะสามารถตอบโจทย์เศรษฐกิจหมุนเวียน (circular economy) ในด้านการแก้ปัญหาขยะของประเทศตามยุทธศาสตร์ชาติระยะ 20 ปี และแผนพัฒนาเศรษฐกิจและสังคมแห่งชาติ ฉบับที่ 12 รวมถึงเป็นการสร้างความมั่นคงทางพลังงานของประเทศอีกทางหนึ่งด้วย โดยการจัดการขยะมูลฝอยสามารถทำได้หลากหลายวิธี ได้แก่

2.3.1 การกำจัดขยะพลาสติกด้วยการฝังกลบ [21]

หลุมฝังกลบหรือที่เรียกว่าการฝังกลบสุขาภิบาลคือสถานที่กำจัดขยะมูลฝอยซึ่งได้รับการออกแบบมาเพื่อปกป้องจากมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมและความเสี่ยงต่อสุขภาพ หลุมฝังกลบถูกสร้างขึ้นโดยการรวมของเสียที่มีมาอัดกันให้แน่น เพื่อลดปริมาณและการตรวจสอบการควบคุมของเสียที่เป็นของเหลวและก๊าซ การฝังกลบเป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการกำจัดขยะมูลฝอยในเขตเทศบาล สามารถใช้ได้เมื่อมีที่ดินเพียงพอและต้นทุนต่ำกว่าวิธีการระบายอื่นๆ ขึ้นอยู่กับความสามารถของชุมชนหรือเมือง (การเงิน ความรู้) สามารถออกแบบหลุมฝังกลบขั้นพื้นฐานหรือฝังกลบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ชีวภาพที่มีเทคโนโลยีสูงได้ อย่างไรก็ตามต้องมีการจัดวางที่ด้านล่างอย่างเหมาะสมเพื่อป้องกันมลพิษของน้ำใต้ดิน และจำเป็นต้องมีฝาทึบเพื่อป้องกันการผสมปนธ์ของแมลงหรือการกัดเซาะของลมได้ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของการขยายตัวของเมืองและอัตราการเพิ่มขึ้นของประชากรเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้โลกต้องการหลุมฝังกลบมากขึ้น ยังมีประชากรมาก ความต้องการก็ยิ่งเพิ่มมากขึ้น และขยะก็ถูกสร้างขึ้นและทิ้งมากขึ้นเท่านั้น พลาสติกและสารพิษทุกประเภทเป็นส่วนหนึ่งที่ต้องได้รับการดูแลในหลุมฝังกลบ

อย่างไรก็ตามขยะที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพหนึ่งต้นสามารถผลิตก๊าซจากหลุมฝังกลบได้ ก๊าซจากหลุมฝังกลบมีก๊าซมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลักและ

ก๊าซอื่นๆ ซึ่งมีเทนเป็นก๊าซเรือนกระจกที่มีศักยภาพมากกว่าคาร์บอนไดออกไซด์ถึง 25 เท่า จึงเพิ่มผลกระทบจากภาวะโลกร้อนและการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ และยังส่งผลกระทบต่อมนุษย์ โดยอาจก่อให้เกิดโรคมะเร็ง ความผิดปกติของระบบทางเดินหายใจ และพัฒนาการบกพร่องในเด็ก

2.3.2 การกำจัดขยะพลาสติกผ่านกระบวนการไพโรไลซิส [21]

กระบวนการไพโรไลซิส เป็นกระบวนการของการย่อยสลายโมเลกุลของพอลิเมอร์สายยาวด้วยความร้อนให้กลายเป็นโมเลกุลที่สั้นและซับซ้อนน้อยกว่าการผ่านความร้อนและแรงดัน ดูเหมือนว่าจะมีความเป็นไปได้สำหรับการรีไซเคิลขยะพลาสติก โดยสามารถผลิตน้ำมันเหลวในปริมาณสูงถึง 80 %โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิปานกลางประมาณ 300–500 องศาเซลเซียส ดังนั้นเมื่อสารตั้งต้นพอลิเมอร์ที่ป้อนเข้าไปไม่มีส่วนผสมซัลเฟอร์และคลอรีน กระบวนการไพโรไลซิสไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมมาก แต่ก็สามารถเกิดมลพิษได้ เพื่อพัฒนาน้ำมันดิบให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมสามารถใช้เทคโนโลยีได้หลากหลายรูปแบบ เช่น เตาเผา บอยเลอร์ เทอร์ไบน์ และเครื่องยนต์ดีเซล เป็นต้น นอกจากนี้ผลพลอยได้ (by-products) ของก๊าซยังมีความร้อนจำนวนมากที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่เพื่อชดเชยความต้องการพลังงานโดยรวมของการไพโรไลซิสได้ และยังมีการจัดการกระบวนการที่ง่ายกว่าและยืดหยุ่นมาก ไม่จำเป็นต้องทำการคัดแยกมาก เนื่องจากสามารถป้อนส่วนผสมของพลาสติกที่แตกต่างกันเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ได้เลยจึงใช้แรงงานน้อยลง [22]

อย่างไรก็ตามกระบวนการแปรรูปด้วยความร้อนของขยะมูลฝอยคือการผลิตสารมลพิษ เช่น สารประกอบพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (PAHs) ซึ่งมีความกังวลเกี่ยวกับการปล่อย PAHs ในสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นสารก่อมะเร็งในผิวหนัง หรือก่อให้เกิดการกลายพันธุ์ของมนุษย์ โดยมีผลสะสมทางชีวภาพ นอกจากนี้อนุภาคขนาดเล็กที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับหรือต่ำกว่า 2.5 ไมโครเมตรที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนรูปขยะมูลฝอยด้วยความร้อนนั้นสามารถผ่านเข้าไปในปอดได้ลึกยิ่งขึ้น [5] ซึ่งอนุภาคขนาดเล็กนี้ก็เป็นหนึ่งในสารประกอบ PAHs ดังนั้นการทำความเข้าใจเกี่ยวกับการก่อให้เกิดสาร PAHs จึงเป็นหัวข้อการวิจัยที่สำคัญ

เนื่องจากขยะมูลฝอยเป็นขยะที่ประกอบไปด้วยหลายอย่าง รวมทั้งพลาสติกและชีวมวลลิกโนเซลลูโลส เป็นต้น ดังนั้นแบบจำลองสารประกอบที่เป็นตัวแทนของขยะมูลฝอย เช่น เซลลูโลส ลิกนิน พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) และพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinylchloride, PVC) จึงได้รับการวิจัยเพื่อทำความเข้าใจกลไกของไพโรไลซิส อย่างไรก็ตามเป็นเรื่องยากที่จะเปรียบเทียบอิทธิพลของวัตถุดิบจากขยะมูลฝอยต่อการปล่อยสาร PAHs เนื่องจากการเลือกวัตถุดิบที่แตกต่างกัน เครื่องปฏิกรณ์ที่แตกต่างกัน และสถานะของ

ปฏิกิริยา ดังนั้นการใช้บางส่วนของขยะมูลฝอยมาเป็นตัวแทนเพื่อตรวจสอบเกี่ยวกับสาร PAHs ในเครื่องปฏิกรณ์และสภาวะปฏิกิริยาที่เหมือนกัน จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับการก่อตัวของ PAHs ระหว่างการเปลี่ยนรูปด้วยความร้อนของขยะมูลฝอย

2.4. น้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากขยะพลาสติก (waste plastic pyrolysis oil)

2.4.1 ผลกระทบที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิส [23]

2.4.1.1 ของเหลว

ของเหลวที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสน้ำมันขยะพลาสติก เช่น น้ำมัน สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายรูปแบบ เนื่องจากอยู่ในสถานะของเหลวที่มีข้อดีในด้านการจัดเก็บและขนส่ง อย่างไรก็ตาม การใช้น้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสโดยตรงโดยไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ จะทำให้เกิดปัญหาหลายประการ เช่น ปัญหาการกัดกร่อนเนื่องจากคุณสมบัติด้านความเป็นกรด การจุดติดยากเนื่องจากปริมาณน้ำที่มีมากเกินไป ดังนั้นก่อนนำไปใช้อาจจะต้องนำไปผ่านกระบวนการกำจัดสารปนเปื้อน และปรับปรุงคุณภาพ เพื่อช่วยลดมลภาวะที่เกิดจากการนำน้ำมันดังกล่าวไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแหล่งพลังงาน และช่วยให้น้ำมันมีคุณภาพดีขึ้น เช่น การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันเป็นการทำให้น้ำมันกลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่ามากขึ้น โดยการเปลี่ยนสมบัติบางประการของน้ำมันให้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันจากเชื้อเพลิงปิโตรเลียม เช่น ลดปริมาณออกซิเจน ปรับปรุงคุณสมบัติด้านความเป็นกรด ลดความหนืด เป็นต้น

2.4.1.2 ของแข็ง

ของเสียประเภทของแข็งที่เกิดขึ้นมักเป็นพวกสารประกอบอินทรีย์ เช่น ถ่าน หรือ ถ่าน โดยในถ่านก็มักมีโลหะกลุ่มเหล็กเป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้การทำไพโรไลซิสยังก่อให้เกิดปริมาณถ่านสูง ซึ่งทำให้เกิดการอุดตันในเครื่องยนต์ ซึ่งอาจนำถ่านดังกล่าวไปผ่านกระบวนการคัดแยกโลหะกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ได้ โดยนำไปใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์ ส่วนชาร์หรือถ่านที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง จึงไม่ถูกพิจารณาให้เป็นของเสีย แต่มักถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการเผาไหม้สำหรับผลิตความร้อน ไอน้ำ และไฟฟ้า ถ่านที่ผลิตได้จากกระบวนการไพโรไลซิส จะถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับเครื่องปฏิกรณ์ภายในกระบวนการ โดยค่าความร้อนของถ่านมีค่า 15-30 เมกะจูลต่อกิโลกรัม นอกจากนี้ถ่านยังมีสมบัติที่ดีเกี่ยวกับการปรับปรุงคุณสมบัติของดิน ดังนั้นจึงมีความพยายามในการพัฒนาถ่านจากกระบวนการไพโรไลซิสเพื่อใช้เป็นสารปรับปรุงดินสำหรับเกษตรกร นอกจากนี้ของเสียประเภทของแข็งอาจมาจากขั้นตอนของการบำบัดมลพิษทางอากาศ เช่น แผ่นเมมเบรน

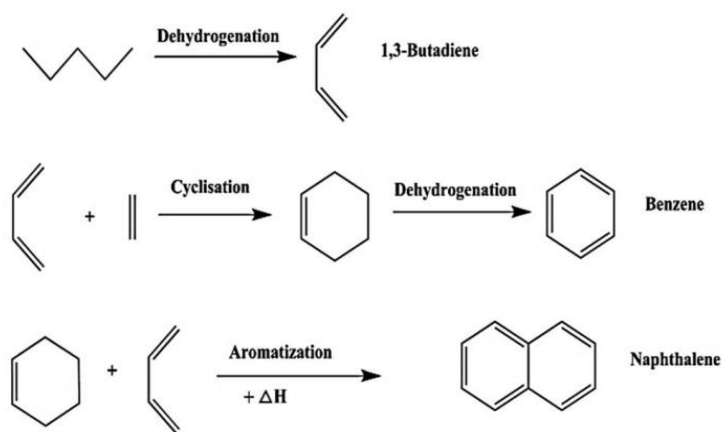
ที่เสื่อมสภาพ ซึ่งอาจกำจัดโดยวิธีฝังกลบหรือเผาทิ้ง ผุ่นที่ถูกดักจับได้อาจใช้วิธีฝังกลบ หากมีสารปนเปื้อนที่เป็นอันตรายก็จะต้องนำไปทำการปรับเสถียรภาพและกำจัดในหลุมฝังกลบขยะอันตราย

2.4.1.3 แก๊ส

แก๊สที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไพโรไลซิสโดยหลักๆ มักประกอบด้วยแก๊สมีเทน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจน โดยทั่วไปจะนำกลับมาเผาไหม้ เพื่อให้ความร้อนภายในกระบวนการหรือส่งไปยังกระบวนการอื่นเพื่อผลิตความร้อนและไฟฟ้า

2.4.2 กรรมวิธีในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน

เนื่องจากน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสขยะพลาสติก (WPPO) ประกอบไปด้วยสารปนเปื้อนอื่นๆ เช่น สารประกอบกำมะถันซึ่งน้อยกว่าน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสขยะยางรถยนต์ โดยสารประกอบกำมะถันเหล่านี้ได้มาจากสารที่ใช้ในการคงรูปยาง (vulcanizing agents) และสารประกอบพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbon) ที่เกิดจากปฏิกิริยา Diels-alder aromatization ในกระบวนการไพโรไลซิส [24] ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งสารประกอบ PAHs มีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม จากรายงานขององค์การอนามัยโลก (World Health Organization, WHO) [25] พบว่าสารประกอบ PAHs มีความเป็นพิษ ซึ่งสารประกอบนี้สามารถเข้าสู่ร่างกายได้หลายวิธีการ สารประกอบ PAHs ในกลุ่มของแนฟทาลิน (naphthalene) หรืออนุพันธ์ของแนฟทาลิน เช่น เมทิลแนฟทาลิน (methylnaphthalene) ไดเมทิลแนฟทาลิน (dimethylnaphthalene) แอซีนแนฟทีน (acenaphthene) แอนทราซีน (anthracene) และไพรีน (pyrene) เป็นต้น สามารถปนเปื้อนได้ง่ายทางอากาศ เมื่อมนุษย์ได้รับสารประกอบ PAHs เข้าไปจะเกิดการสะสมเรื้อรังก่อเป็นมะเร็ง หลอดเลือดตีบตัน ส่งผลต่อระบบทางเดินหายใจ และทำให้พัฒนาการทางสมองในเด็กช้าลง อีกทั้งสารประกอบ PAHs ที่ปนเปื้อนในธรรมชาติยังส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมในหลายๆ ด้าน เช่น ในด้านการเกษตร สารประกอบ PAHs สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของพืช และยังสามารถละลายน้ำ ซึ่งส่งผลสู่ระบบนิเวศในน้ำได้โดยตรง นอกจากนี้จากรายงานของสำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงของกรมธุรกิจพลังงาน [26] รายงานว่าน้ำมันยูโร 4 (คุณภาพตามมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรปลำดับ 4) ต้องมีปริมาณ PAHs ไม่เกิน 11% โดยน้ำหนัก สำหรับน้ำมันดีเซล ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องปรับปรุงคุณภาพน้ำมันดังนี้

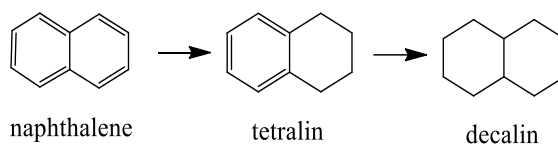


รูปที่ 2.9 การเกิด PAHs ผ่านปฏิกิริยา Diels-alder aromatization [27]

2.4.2.1 การกำจัด PAHs

PAHs ในน้ำมันเกิดขึ้นระหว่างการไพโรไลซิสของพลาสติกและเป็นข้อจำกัดที่ทำให้น้ำมันไม่สามารถนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ [28] เนื่องจาก PAHs เป็นอันตรายต่อมนุษย์ ก่อให้เกิดมะเร็ง เส้นเลือดตีบตัน ส่งผลต่อระบบทางเดินหายใจ ทำให้เด็กมีพัฒนาการทางสมองช้า และยังเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม [24] อีกทั้งยังก่อให้เกิดการอุดตันในเครื่องยนต์ประเภทคอมมอนเรล (common rail engines) ในการกำจัด PAHs มีหลายวิธี เช่น กระบวนการบำบัดเชิงความร้อน (thermal treatment) การสลายตัวเชิงแสง (photodegradation) หรือออกซิเดชันเชิงเคมี (chemical oxidation) แต่วิธีเหล่านี้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า และต้องใช้พลังงานในการสลายพันธะสูง [13] นอกจากนี้สารตัวกลางที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันมีความเป็นพิษที่สูงกว่า PAHs ตั้งต้นอีกด้วย [14] ดังนั้นปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) จึงเป็นปฏิกิริยาที่น่าสนใจเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮโดรจิเนชันมีความเป็นพิษต่ำ และการเกิดไฮโดรจิเนชันจะเกิดควบคู่กับการแตกตัว (cracking) และการเปิดวง (ring opening) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสายโซ่ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่าเดิม หรือเกิดไฮโดรแครกกิงได้ผลิตภัณฑ์เป็นวงแอรอแมติกที่มีความเสถียรสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.10 [29] โดยปกติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ประกอบด้วยโลหะมีสกุล (noble metal catalysts) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) โรเดียม (Rh) แต่ไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากมีราคาแพง จึงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น

โลหะไม่มีสกุล (non-noble metal catalysts) ซึ่งมีราคาถูกและหาได้ง่าย เช่น นิกเกิล (Ni) โคบอลต์ (Co) เป็นต้น



รูปที่ 2.10 การไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีน [29]

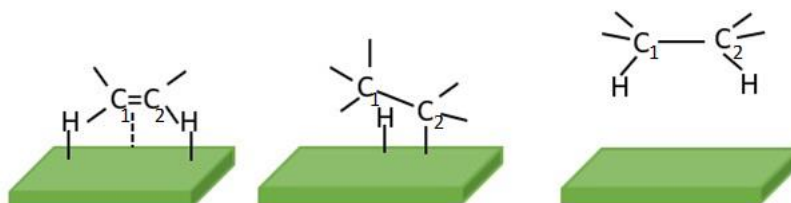
2.5. ไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) [30]

ไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัวในสารอินทรีย์ คือมีพันธะคู่หรือพันธะสามในโมเลกุลที่อะตอมของคาร์บอน โดยอะตอมของไฮโดรเจนจะเข้าไปทำพันธะกับอะตอมของคาร์บอนจนเกิดพันธะเดี่ยวรอบ ๆ คาร์บอนครบ 4 พันธะ โดยจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ที่เป็นโลหะ เพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยานี้แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ได้แก่

ขั้นที่ 1 โมเลกุลของไฮโดรเจนจะทำปฏิกิริยากับอะตอมของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้น (reactant) ซึ่งสารตั้งต้นในที่นี้ คือ สารประกอบแอลคีน (alkene) ซึ่งพันธะคู่จะถูกดูดซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยพันธะไพ (pi bond)

ขั้นที่ 2 ไฮโดรเจนอะตอมจะสร้างพันธะกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อะตอมคาร์บอนตัวที่ 1

ขั้นที่ 3 คาร์บอนตัวที่ 2 จะสร้างพันธะกับไฮโดรเจนอะตอมอีกตัวหนึ่ง ได้สารประกอบอิ่มตัวที่เรียกว่าสารประกอบแอลเคน (alkane) และสารประกอบแอลเคนจะหลุดจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเวลาต่อมา ซึ่งไฮโดรเจนอะตอมที่เกิดขึ้นจะอยู่ด้านเดียวกันของพันธะคู่ (syn addition) เสมอ



รูปที่ 2.11 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของสารประกอบแอลคีนไปเป็นสารประกอบแอลเคน [30]

ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน มี 3 ชนิดด้วยกัน คือตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (homogeneous) และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์-เอกพันธุ์ โดยปกติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรจิเนชันประกอบด้วยโลหะมีสกุล (noble metal catalysts) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) โรเดียม (Rh) แต่ไม่สามารถนำไปผลิตในระดับขยายส่วนได้ เนื่องจากมีราคาแพง จึงนิยมมาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะไม่มีสกุล (non-noble metal catalysts) เช่น นิกเกิล (nickel) ทองแดง (copper) โคบอลต์ (cobalt) [31]

2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (homogeneous catalysts) [32]

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกัน ทำให้ระดับการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ในสารตั้งต้นสูงกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ นอกจากนี้สารตั้งต้นสามารถเข้าถึงตำแหน่งกัมมันต์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาได้ทุกทิศทาง ทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนมาก และสามารถทำปฏิกิริยาได้ในภาวะที่ไม่รุนแรงมากนัก แต่มีข้อเสีย เช่น แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ยาก เนื่องจากอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน และหลังขั้นตอนการแยกอาจต้องเพิ่มวิธีการจัดการกับของเสีย

2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysts) [32]

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วยหลายวัฏภาคแตกต่างจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยามักเป็นของแข็ง แต่สารตั้งต้นเป็นของเหลวและแก๊ส เช่น โลหะ และซีโอไลต์ เป็นต้น และได้รับความนิยมในภาคอุตสาหกรรม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ง่ายต่อการแยกของแข็งออกจากผลิตภัณฑ์ได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ใช้กลไกการดูดซับ (adsorption) และการคายซับ (desorption) โดยตัวทำปฏิกิริยาจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาบริเวณตำแหน่งกัมมันต์ (active site) และเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกคายออกจากตำแหน่งกัมมันต์ เพื่อให้ตัวทำปฏิกิริยาเข้ามาดูดซับบนพื้นผิวแล้วเกิดปฏิกิริยาต่อไป ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ดีต้องมีความสามารถในการดูดซับสารตั้งต้นได้ดี แต่ดูดซับผลิตภัณฑ์ได้น้อย

2.5.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์-เอกพันธุ์ [32]

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์-เอกพันธุ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธุ์ แต่ไม่รวมตัวเป็นวัฏภาคเดียวกันกับสารตั้งต้น เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดใหญ่ เช่น กลุ่มเอนไซม์ (enzyme)

2.5.4 ตัวรองรับ (support)

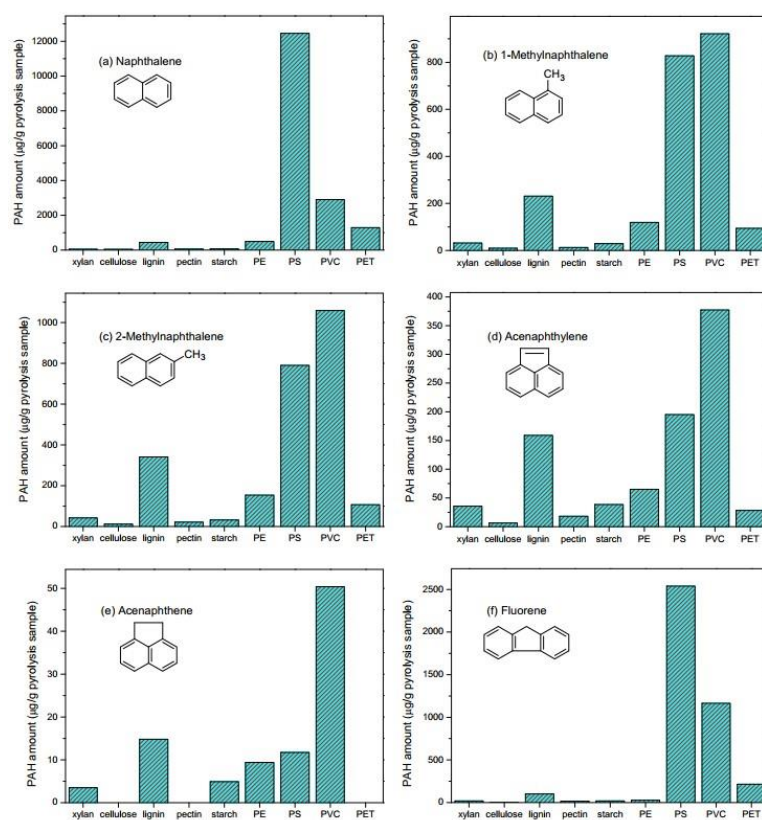
ในส่วนของตัวรองรับนั้นมีหลากหลายชนิด แต่ตัวรองรับชนิดเมโซพอร์สซิลิกา (mesoporous silica) เป็นหนึ่งในตัวรองรับที่นิยม ซึ่งเป็นซิลิกอนออกไซด์ที่มีรูพรุนขนาดกลาง (mesopores) หรือในช่วง 2-50 นาโนเมตร โครงสร้างรูพรุนมีการจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบเกิดเป็นเซลล์หน่วยรูปแบบต่างๆ ถูกใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ โลหะออกไซด์ และพอลิเมอร์ ชนิดกรด เนื่องจากมีพื้นที่ผิวที่สูงทำให้วัฏภาคกัมมันต์กระจายตัวได้ดีและผลึกโลหะมีขนาดเล็ก การเพิ่มโลหะประจุบวกเข้าไปในโครงสร้างของซิลิกา ทำให้เมโซพอร์สซิลิกาทาหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น MCM-41, MCM-48, MCM-50 และ SBA-15 เป็นต้น [32]

ตัวรองรับ เอส บี เอ 15 (SBA-15, Santa Barbara Amorphous type 15) สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal) ถูกสังเคราะห์จากโคพอลิเมอร์ชนิดไม่มีขั้ว Pluronic P123 เป็นแม่แบบ และเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกตเป็นแหล่งของซิลิกา ซึ่งส่งผลให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบ 2 มิติ ซึ่งเอสบีเอ 15 เป็นวัสดุเมโซพอร์สซิลิกาที่มีการจัดเรียงรูพรุนแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) ที่มีพื้นที่ผิวสูง (400-900 ตารางเมตร/กรัม) มีขนาดรูพรุนที่กว้าง (3.1-6.4 นาโนเมตร) ซึ่งขนาดรูพรุนที่กว้างสามารถช่วยให้โมเลกุลของสารตั้งต้นเข้าไปถึงตำแหน่งกรดภายในรูพรุนได้ อีกทั้งยังมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูง และง่ายต่อการตัดแต่งพื้นผิว และค่าความเป็นกรดต่ำจึงหลีกเลี่ยงการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking) ได้ [33]

โดยในงานวิจัยนี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่าย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลหรือตัวเร่งปฏิกิริยาคู่ฐานนิกเกิล (Ni-based bimetallic catalysts) ซึ่งมีกัมมันตภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่ดี โดยนิกเกิลมีความสามารถในการเติมไฮโดรเจนให้กับวงแอโรมาติก [29] ในส่วนของตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเอสบีเอ-15 (SBA-15) เป็นวัสดุที่น่าสนใจในการนำมาใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เนื่องจากเอสบีเอ 15 มีพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนสูง จึงช่วยเพิ่มการกระจายตัวของโลหะกัมมันต์ (active metals) ได้ดี ทำให้เพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น และค่าความเป็นกรดต่ำ เนื่องจากมีค่าความเป็นกรดที่ต่ำจึงทำการเติมอะลูมินัม (Al) เข้าไปในโครงสร้างเอสบีเอ-15 (ALSBA-15) ทำให้ตำแหน่งกรด (acid sites) เพิ่มขึ้น และเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างโลหะกับตัวรองรับ ส่งผลให้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

2.6.งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Zhou และคณะ [34] ศึกษาการเกิด PAHs ในน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสของขยะชุมชน โดยทำการไพโรไลซิสไซแลน เซลลูโลส ลิกนิน เพคติน แป้ง พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) พอลิสไตรีน (polystyrene, PS) พอลิไวนิลคลอไรด์ (polyvinyl chloride, PVC) และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่พบได้ในขยะชุมชนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่ 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 350 องศาเซลเซียสต่อ นาที จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีสเปกโตรเมทรี (gas chromatography spectrometry, GC-MS) พบว่าน้ำมันที่ได้การไพโรไลซิส PS ก่อให้เกิดสาร PAHs สูงสุดตามด้วย PVC PET และลิกนิน และพบว่าน้ำมันไพโรไลซิสขยะพลาสติกก่อให้เกิด PAHs สูงกว่าการไพโรไลซิสชีวมวล และยังพบว่าในน้ำมันไพโรไลซิสมี PAHs ในรูปของแนฟทาลีน 1-เมทิลแนฟทาลีน (1-methylnaphthalene) และ 2-เมทิลแนฟทาลีน (2-methylnaphthalene) ในกรณีของน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสของ PS PVC และ PET ยังพบ PAH ที่มีองค์ประกอบเป็นวงเบนซีน 3 วง ได้แก่ phenanthrene และ fluorine อีกด้วย โดย PAHs ที่เกิดขึ้นจาก PS PET และลิกนินมาจากโครงสร้างแอโรมาติกของสารเหล่านี้ ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ชนิดของ PAHs ที่ได้จากการไพโรไลซิสของพลาสติกต่างชนิดกัน [5]

Xin และคณะ [35] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อแปลงประสิทธิภาพ LCO ให้เป็นน้ำมันเบนซินคุณภาพสูงและโอเลฟินส์เบา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นซีโอไลต์ ZSM-5 และ Meso-ZSM-5 ซึ่งในการทำไฮโดรจิเนต LCO สารประกอบพอลิไซคลิกแอโรมาติกคาร์บอน (PAHs) สามารถเติมไฮโดรเจนบางส่วนแล้วกลายเป็นเตตระลินได้ง่าย ตามมาด้วยการเพิ่มขึ้นของแอลเคนและการลดลงของแอโรมาติกส์ อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัวนั้นทำได้ยาก ดังแสดงในตารางที่ 2.1 พบว่าการไฮโดรจิเนต LCO โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกตัวของ meso-ZSM-5 และ ZSM-5 มีค่าการแปลงที่ 85% และ 64% ตามลำดับ ซึ่งผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นจะเป็นแก๊สโซลีนและแอลพีจี ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะลดผลผลิตของแก๊สโซลีน ตามมาด้วยการเพิ่มของแอลพีจี และการเพิ่มขึ้นของอัตราการไหลลดผลผลิตของแก๊สโซลีนและแอลพีจีของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง แต่อย่างไรก็ตาม meso-ZSM-5 มีประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงส่งผลต่อการแปลงเป็นเตตระลินที่สูง (100%) และเกิดการเปิดวงที่ตีให้ค่าการเลือกเกิดเป็น 80% เป็นผลมาจาก meso-ZSM-5 ง่ายต่อการแพร่กระจายในรูพรุนและการเข้าถึงของกรด

ตารางที่ 2.1 ผลได้ผลิตภัณฑ์ของ LCO และการไฮโดรจิเนต LCO [35]

hydrocarbon distribution (wt %)	content	
	before	after
alkanes	28.5	30.3
cycloalkanes	5.2	14.8
olefins	2.3	0
alkyl-benzenes (alkyl-bz)	2.6	6.9
tetralins	0.7	44.8
di-aromatics	35.6	1.7
tetrahydro-phenanthrens (tetrahydro-ph)	10.0	1.2
tri-aromatics	15.1	0.4
PAHs (sum) ^a	60.7	3.2

^aPAHs (sum) = the sum of tetrahydro-ph and di- and tri-aromatics.

Ortega-Dominguez และคณะ [36] ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ SBA-15 (Ni/SBA-15) โดยมีและไม่มี การเติม กรด เอ ที ลี น ได เอ มี น เติ ต รา แอ ซิ ดี ก (ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่ไม่เติม EDTA ภายหลังจากการทำแคลซิเนชัน จะให้นิกเกิลออกไซด์ในรูปของอนุภาคนิกเกิลออกไซด์อิสระและมีระดับการเกิดการรวมตัวกัน (agglomeration) ที่แตกต่างกันซึ่งเกือบจะไม่มีอันตรกิริยากันระหว่างตัวรองรับซิลิกาและ Ni^{2+} บางส่วนเกิดอันตรกิริยากับ SBA-15 การรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ส่งผลทำให้เกิดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคนิกเกิลแบบกว้าง (broad size distribution) ซึ่งจะมีนิกเกิลที่มีขนาดใหญ่รวมตัวกันอยู่บนพื้นผิวภายนอกของ SBA-15 ในทางกลับกันการเติม EDTA ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน Ni(II)-EDTA ทำให้เกิดการกระจายตัวของนิกเกิลพรีเคอร์เซอร์บน SBA-15 ได้ดี

มากยิ่งขึ้นเมื่อผ่านการแคลซิเนชัน และยังคงค่าการกระจายตัวที่ดีแบบนี้ภายหลังจากการทำรีดักชัน การปรับปรุงการกระจายตัวของนิกเกิลด้วย EDTA มาจากการที่นิกเกิลมีอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกับซิลิกา ซึ่งจะยังคงขนาดที่ยังเล็กอยู่ภายหลังจากการทำรีดักชันได้ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีการเติม EDTA (NiE/SBA-15) มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและค่าการเลือกเกิดเป็นเดคาลินมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติม EDTA ดังแสดงในตารางที่ 2.2 โดยจากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 10NiE/SBA-15 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของแนฟทาลีนที่ 95.9% เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียสนาน 6 ชั่วโมง และยังได้ค่าการเลือกเกิดเป็นเดคาลินได้สูงถึง 75% อีกด้วย ขณะที่ 10Ni/SBA-15 ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงที่ 85.2% เท่านั้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีการเติม EDTA (NiE/SBA-15) มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและค่าการเลือกเกิดเป็นเดคาลินมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการเติม EDTA

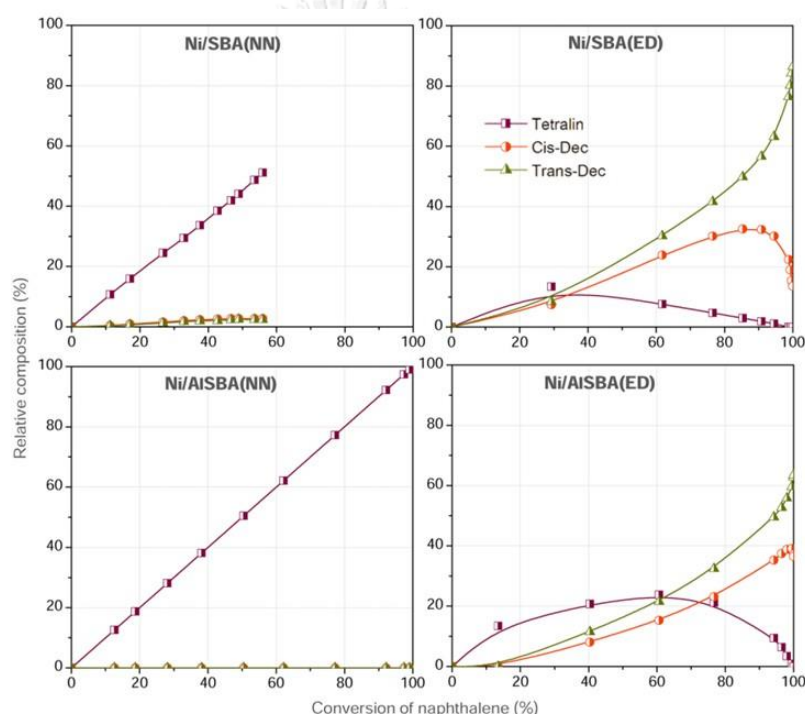
ตารางที่ 2.2 ค่าการเลือกเกิดของการทำไฮโดรจิเนชันแนฟทาลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni และ NiE ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส [36]

Catalyst	Naphthalene conversión (%)	Product distribution (%)			Selectivity to decalin (cis + trans)Decalins/Tetralin
		Tetralin	cis-Decalin	trans-Decalin	
10Ni	85.2 ^a	91.0	4.8	4.2	0.10
20Ni	91.3	88.3	6.5	5.2	0.13
	93.1	87.3	7.0	5.7	0.15
	95.4	86.6	7.3	6.1	0.16
5NiE	89.1	48.8	24.8	26.4	1.05
	94.5	29.5	33.6	36.9	2.39
10NiE	92.0	38.2	30.7	31.1	1.62
	95.9	22.6	37.9	39.5	3.43
20NiE	92.6	21.6	39.7	38.7	3.63
	96.3	12.1	43.9	44.0	7.26

^a Maximum naphthalene conversion reached with this catalyst at 6 h reaction time.

Vargas-Villagran และคณะ [15] ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลีนเร่งปฏิกิริยาด้วยนิกเกิล (4% โดยน้ำหนัก) บนตัวรองรับ SBA-15 และ Al-SBA-15 เพื่อประเมินผลของความเป็นกรดของตัวรองรับต่อความว่องไวต่อการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการรวมกันของอะลูมิเนียมใน SBA-15 สามารถสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล เพื่อให้เกิดการแทนที่ของ Si^{4+} ด้วย Al^{3+} ทำให้เกิดตำแหน่งกรดแบบบรอนสเตด (Bronsted acid sites) ฟรีเคอร์เซอร์ของนิกเกิลที่แตกต่างกัน (นิกเกิลไนเตรท และสารเชิงซ้อนนิกเกิล-EDTA (Ni-EDTA)) ถูกใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวรองรับแต่ละชนิด พบว่าค่าความว่องไว (turnover frequency, TOF) เพิ่มขึ้นเมื่อใช้ Al-SBA-15 และ Ni-EDTA ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วย Ni-EDTA ให้ค่าการเลือกเกิดเป็นเดคาลินสูง และได้สัดส่วนของทรานส์เดคาลินสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยนิกเกิลไนเตรท ซึ่งเป็นผลมาจากการที่การกระจายตัวที่ดีของโลหะนิกเกิลและตำแหน่งกรดในปริมาณมากสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni-EDTA/Al-SBA-15 ดังแสดงในรูปที่ 2.13

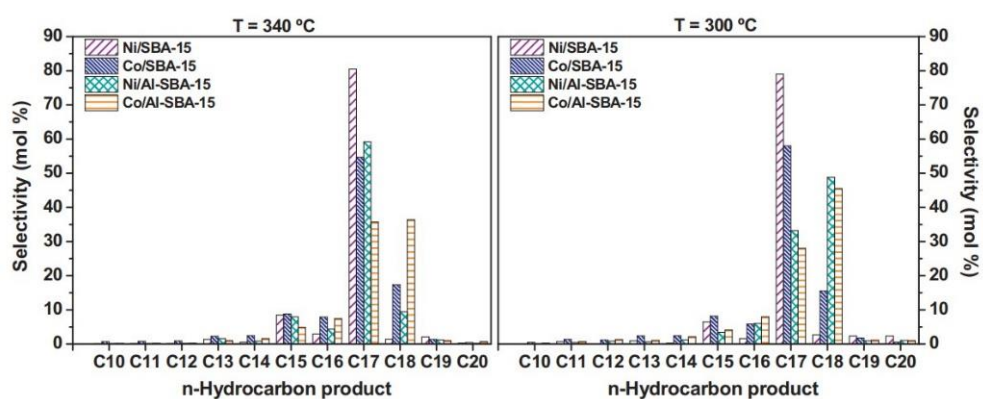
Choi และคณะ [29] ศึกษาน้ำมันดีเซลที่มีสัดส่วนของวงแอมโรมาติก 2 วง เช่น แนฟทาลิน และแอลคิลแนฟทาลิน ซึ่งเป็นสัดส่วนที่มากที่สุดในน้ำมันดีเซล โดยศึกษา 2 กระบวนการ ซึ่งประกอบไปด้วยกระบวนการไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลินเป็นเตตราลิน และกระบวนการไฮโดรแครกกิงของเตตราลินไปเป็นเบนซีน โทลูอิน และไซลีน พบว่าจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของแนฟทาลินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินา ($\text{Ni/V-Al}_2\text{O}_3$) ให้ค่าการเลือกเกิดเป็นเตตราลินที่ 83.2% ที่ค่าการเปลี่ยนแปลงแนฟทาลิน 74.3% และจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงของเตตราลินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับ H-Beta แสดงค่าการเลือกเกิดเป็นเบนซีน โทลูอิน และไซลีนที่ 69.5% ที่ค่าการเปลี่ยนแปลงของเตตราลิน 99.5%



รูปที่ 2.13 ผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นในการทำไฮโดรจิเนชันแนฟทาลิน [15]

Christina และคณะ [37] ศึกษาอิทธิพลของความเป็นกรดในการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโดยใช้โลหะ 2 ชนิดคือ Ni และ Co บนตัวรองรับ SBA-15 และ ALSBA-15 โดยการทำให้ไฮโดรทรีตติ้งของเมทิลเอสเทอร์ (methyl ester) เพื่อผลิตไฮโดรคาร์บอนในช่วงน้ำมันดีเซล อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยา M/Al-SBA-15 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) ไม่เพียงแต่เป็นวัสดุที่มีความว่องไวมากกว่า M/SBA-15 เท่านั้น พบว่าเมื่อมีการเติมอะลูมิเนียมเข้าไปในตัวรองรับจะสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติ้ง โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิต่ำ ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$) จะให้ค่าการเลือกเกิดและผลได้ผลิตภัณฑ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน C_{18} ที่สูง นอกจากนี้ตำแหน่งกรดยังสนับสนุนการเกิดของ

ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่เป็นเชิงเส้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเปลี่ยนแปลงสูงและมีเสถียรภาพ และผลผลิตรวมที่เพิ่มขึ้นสำหรับพาราฟินในช่วงดีเซล ในขณะที่ SBA-15 จะผลิตพาราฟินเป็นหลัก ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ค่าการเลือกเกิดของเมทิลเอสเทอร์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิ 340 °C และ 300 °C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน [37]

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการศึกษาการกำจัดสารประกอบพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) ในน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากขยะพลาสติก (waste plastics pyrolysis oil, WPPO) ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (nickel, Ni) บนตัวรองรับเอสบีเอ 15 (SBA-15) และตัวรองรับเอสบีเอ 15 ที่มีการเติมอะลูมิเนียม (ALSBA-15) และปัจจัยต่างๆ ต่อการกำจัด PAHs ที่มีอยู่ใน WPPO รวมถึงการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา

3.1. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์เพื่อใช้ในการทำไฮโดรทรีต WPPO ดังแสดงในรูปที่ 3.1 โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์มีขนาด 20 มิลลิลิตร ทำจากสแตนเลส ตัวเครื่องปฏิกรณ์ประกอบไปด้วยเกจวัดความดัน (pressure gauge) มีวาล์วทางเข้าออกของแก๊ส และวางเครื่องปฏิกรณ์บนเครื่องกวนสารให้ความร้อน (hotplate stirrer) เพื่อให้ความร้อนกับระบบพร้อมการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารแบบแก้ว (glass encased magnetic stir bar)



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันสูงชนิดกะ รุ่น Parr 4848

- 3.1.2 ปืนสูญญากาศ (Rocker รุ่น R300)
- 3.1.3 ชุดอุปกรณ์การกรองบูชเนอร์
- 3.1.4 เตาเผาอุณหภูมิสูง (Carbolite gero)
- 3.1.5 เตาอบ (MMM medcenter einrichtungen GmbH)
- 3.1.6 เครื่องระเหยแบบหมุน (Heidolph)
- 3.1.7 เครื่องกวนและให้ความร้อน (IKA Magnetic Stirrers รุ่น C-MAG HS 7)
- 3.1.8 เครื่องหมุนเหวี่ยง (Ohaus รุ่น FC5718)
- 3.1.9 ขวดเทฟลอน ขนาด 500 มิลลิลิตร (teflon bottle)
- 3.1.10 กระดาษกรอง (Whatman glass microfiber filters (GF/C™) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 110 มิลลิลิตร)
- 3.1.11 เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA) (Perkin รุ่น TGA8000)
- 3.1.12 เครื่องวิเคราะห์หาองค์ประกอบและโครงสร้างทางเคมีด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) (Shimadzu-2010)
- 3.1.13 เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและรูพรุน (Micromeritics รุ่น ASAP-2020)
- 3.1.14 เครื่องวิเคราะห์การดูดซับทางเคมี (chemisorption analyzers) (MicrotracBELcorp รุ่น Belcat II)
- 3.1.15 เครื่องวิเคราะห์ลักษณะและความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (Bruker รุ่น D8 advance)
- 3.1.16 เครื่องวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ (atomic absorption spectrophotometer, AAS) (Agilent รุ่น 280FS AA)

3.2. สารเคมีที่ใช้

- 3.2.1 แก๊สไนโตรเจน ความบริสุทธิ์ 99.999% (Praxair Co., Ltd., Thailand)
- 3.2.2 เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) (AR grade, Fisher Scientific, UK)
- 3.2.3 ซิลิกาเจล (silica gel) (AR grade, SiliCycle Inc, Canada)
- 3.2.4 เฮกเซน (hexane) (AR grade, Ajax Finechem Pty Ltd., Australia)
- 3.2.5 เบนซีน (benzene) (99.8%, Panreac Sintesis, Spain)

- 3.2.6 เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$) (99%, Sigma Aldrich, Germany)
- 3.2.7 ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (triblock copolymer Pluronic P123) (MW=5,800 g/mol, Sigma Aldrich, Germany)
- 3.2.8 สารละลายแอมโมเนีย (ammonia solution) (25%, EMSURE[®], Germany)
- 3.2.9 กรดไฮโดรคลอริก (HCl) (36%, J.T.Baker, USA)
- 3.2.10 นิกเกิล (II) ไนเตรต เฮกซะไฮเดรต (nickel (II) nitrate hexahydrate, $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$) (extra pure, Ajax Finechem Pty Ltd., Australia)
- 3.2.11 อะลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (aluminium isopropoxide, $Al(i-PrO)_3$) (Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.12 กรดเอทิลีนไดอามีนเตตราอะเซติก (ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA) (Sigma Aldrich, Germany)
- 3.2.13 1, 4-ไดเมทิลแนฟทาลีน (1,4 dimethyl naphthalene) (95%, Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.14 แก๊สไฮโดรเจน ความบริสุทธิ์ 99.99% (Bangkok Industrial Gas Co., Ltd., Thailand)
- 3.2.15 น้ำมันไพโรไลซิสจากขยะพลาสติกจากศูนย์เชื้อเพลิงและพลังงานจากชีวมวล จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย จังหวัดสระบุรี

3.3. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรทรีต

3.3.1.1 การสังเคราะห์ตัวรองรับ SBA-15 [15]

ตัวรองรับ SBA-15 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล นำ Pluronic P123 จำนวน 4 กรัมมาละลายในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 120 มิลลิลิตรในออตอเคลฟเทฟลอน (Teflon autoclave) และกวนที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียสจนได้สารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นหยดสารละลาย TEOS จำนวน 8.5 กรัมภายใต้การกวน จากนั้นกวนสารละลายผสมทิ้งไว้ 20 ชั่วโมงแล้วหยุดกวน นำสารละลายที่ได้ไปบ่มที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง นำ

สารละลายเจลที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำกลั่น อบแห้งที่อุณหภูมิห้องทิ้งไว้ข้ามคืน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3.3.1.2 การสังเคราะห์ตัวรองรับ ALSBA-15 [15]

ตัวรองรับ ALSBA-15 ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลเช่นเดียวกับ SBA-15 โดยเตรียมสารละลายชนิดที่หนึ่งประกอบด้วย $\text{Al}(\text{i-PrO})_3$ และ TEOS โดยกำหนดอัตราส่วนโมล Si/Al ที่ 30 และ 50 นำ $\text{Al}(\text{i-PrO})_3$ มาละลายในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่มีค่า pH เท่ากับ 1.5 จำนวน 10 มิลลิลิตร จากนั้นหยด TEOS จำนวน 8.5 กรัมลงไปในสารละลาย $\text{Al}(\text{i-PrO})_3$ ด้านบนแล้วกวนสารละลายที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสจนได้สารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเตรียมสารละลายชนิดที่สองโดยละลาย Pluronic P123 จำนวน 4 กรัม ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่มีค่า pH เท่ากับ 1.5 จำนวน 150 มิลลิลิตรในอโตเคลฟเทฟลอน (Teflon autoclave) จากนั้นกวนสารละลายที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสจนได้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วจึงหยดสารละลายชนิดที่หนึ่งลงไปในสารละลายที่สองภายใต้การกวน แล้วกวนทิ้งไว้นาน 20 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาบ่มที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายเจลที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำกลั่น อบแห้งที่อุณหภูมิห้องทิ้งไว้ข้ามคืน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ ALSBA-15(x) โดย x หมายถึง อัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al

3.3.1.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล [15]

ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับประเภทต่างๆ แบบมีและไม่มีกรดเติม EDTA ถูกเตรียมด้วยเทคนิคการฝังตัวแบบเปียชุ่มพอดี้ (incipient wetness Impregnation) โดยกำหนดให้มีปริมาณโลหะนิกเกิลจำนวน 10% โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ในกรณีที่ไม่มีกรดเติม EDTA ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลเตรียมโดยใช้สารละลาย $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 0.3 โมลาร์ จำนวน 0.49 กรัม มาหยดลงบน SBA-15 หรือ ALSBA-15 จำนวน 1 กรัม จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้ข้ามคืน นำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 หรือ Ni/ALSBA-15 ในรูปออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่

ในกรณีที่มีการเติม EDTA ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะนำ EDTA มาผสมกับนิกเกิล (II) ไนเตรตเฮกซะไฮเดรตในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1/1 ละลายในน้ำปราศจากไอออนแล้วนำสารละลายที่ได้ไปหยดลงบนตัวรองรับ SBA-15 หรือ ALSBA-15 ด้วยวิธีการเดียวกันกับทางด้านบน จะได้ NiE/SBA-15 หรือ NiE/ALSBA-15 ในรูปของออกไซด์



รูปที่ 3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ภายหลังจากการเผาที่ 500 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง

3.3.2 ไฮโดรจิเนชันของ WPPO

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO ทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ขนาด 20 มิลลิลิตร ภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำไฮโดรจิเนชัน คือ Ni/SBA-15 Ni/ALSBA-15(50) Ni/ALSBA-15(30) NiE/SBA-15 NiE/ALSBA-15(50) และ NiE/ALSBA-15(30) นำตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของออกไซด์ที่เตรียมจากข้อ 3.3.1.3 จำนวน 0.4 กรัม ไปรีดิวซ์แบบเอ็กซิทู (*ex-situ reduction*) ในบรรยากาศไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 5 มิลลิลิตร/นาที่ ที่ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการแพสซีเวชัน (*passivation*) ด้วยบรรยากาศออกซิเจนที่ช้าๆ คั้น นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแพสซีเวชันจำนวน 0.4 กรัม และ WPPO ปริมาณ 4 กรัมลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ เมื่อประกอบเครื่องปฏิกรณ์เสร็จแล้วทำการปล่อยแก๊สไฮโดรเจนให้ไหลผ่านในระบบเป็นเวลา 20 นาทีเพื่อไล่ออกซิเจนภายในเครื่องปฏิกรณ์ ทำการอัดแก๊สไฮโดรเจนไปที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่กำหนดไว้ 20-50 บาร์ และนำเครื่องปฏิกรณ์วางบนเครื่องกวนแบบให้ความร้อน (*hot plate stirrer*) แล้วตั้งอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วง 250-325 องศา

เซลล์เยส ตั้งทิ้งไว้จนอุณหภูมิถึงที่กำหนดจากนั้นเริ่มกวนสาร โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นระยะเวลา 1-4 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาตามที่กำหนดปิดการให้ความร้อนและหยุดการหมุนของแท่งแม่เหล็กแล้วรอให้เครื่องปฏิกรณ์เย็นตัวมาที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำการปั่นเหวี่ยง (centrifuge) เพื่อแยกสารระหว่างผลิตภัณฑ์ของเหลวและตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ

3.3.3 การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.3.1 วัฏภาคและความเป็นผลึกของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล

ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ลักษณะและความเป็นผลึกด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (x-ray diffractometer, XRD) ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 advance ดังแสดงในรูปที่ 3.3 โดยใช้รังสีคอปเปอร์เคแอลฟา (Cu K-alpha) เป็นแหล่งให้กำเนิดรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีความเร็วในการสแกน 10 องศา/นาที มุมที่ใช้ในการสแกน 5-80 องศา และสามารถคำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size, d_p) ตามสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) (สมการที่ 3.1)



รูปที่ 3.3 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance

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

โดย K คือ แฟกเตอร์รูปร่าง (shape factor) เป็นค่าคงที่ไร้หน่วยมีค่า เท่ากับ 0.90

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (เท่ากับ 1.5406 อังสตรอม (Å))

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

3.3.3.2 สมบัติด้านพื้นผิวของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล

สมบัติด้านพื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ถูกวิเคราะห์ด้วย 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 โดยพื้นที่ผิวหาได้จากเทคนิค BET ส่วนขนาดและปริมาตรของรูพรุนหาได้จาก BJH ในโหมดการดูดซับ



รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์คุณสมบัติพื้นผิว ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP-2020

3.3.3.3 อุณหภูมิในการรีดักชันตัวเร่งปฏิกิริยา

อุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิของการรีดักชันด้วยแก๊สไฮโดรเจน (H_2 -temperature-

programmed reduction, H_2 -TPR) ด้วยเครื่อง BELCAT-Basic Chemisorption analyzer แสดงในรูปที่ 3.5 ใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 30-50 มิลลิกรัม จากนั้นนำมากำจัดความชื้นด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปยัง 100 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส/นาที แล้วคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแก๊สผสมไฮโดรเจน/ฮีเลียมที่มีปริมาณไฮโดรเจน 5 % โดยปริมาตร ที่อัตราการไหลของแก๊สผสมเท่ากับ 50 มิลลิลิตร/นาที เวลาที่ใช้ในการรอให้ ดีเทคเตอร์แบบนำความร้อน (thermal conductivity detector, TCD) เสถียร 2 ชั่วโมง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจาก 100 องศาเซลเซียสไปจนถึง 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที คงที่ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิห้องแล้วนำตัวอย่างออกจากเครื่อง



รูปที่ 3.5 เครื่องวัดการดูดซับแบบเคมี ยี่ห้อ BELCAT-Basic Chemisorption analyzer รุ่น BELCAT II

3.3.3.4 ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิของการคายแอมโมเนีย (NH_3 -temperature-programmed desorption, NH_3 -TPD) ด้วยเครื่อง BELCAT-Basic Chemisorption analyzer ดังแสดงในรูปที่ 3.5 ใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์ประมาณ 30-50 มิลลิกรัม มากำจัดความชื้นด้วยแก๊สฮีเลียม (He) ที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาทีเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปยัง 500 องศาเซลเซียสที่อัตราการให้ความร้อน

เท่ากับ 10 องศาเซลเซียส/นาทีก่อนที่อุณหภูมิจะเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงมาถึง 120 องศาเซลเซียส จากนั้นป้อนแก๊สผสมแอมโมเนีย/ฮีเลียมที่มีแอมโมเนียเข้มข้น 5 %โดยปริมาตร ที่อัตราการไหลของแก๊สผสมเท่ากับ 20 มิลลิลิตร/นาทีก่อนที่อุณหภูมิไว้ที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วไล่แอมโมเนียที่ไม่ดูดซับหรือดูดซับแบบไม่แข็งแรงออกจากตัวอย่างด้วยแก๊สฮีเลียมที่อัตราการไหล 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาทีก่อนที่อุณหภูมิไว้ที่ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นคายแอมโมเนียที่ถูกดูดซับออกโดยใช้อุณหภูมิจาก 120 องศาเซลเซียสไปจนถึง 500 องศาเซลเซียสที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาทีก่อนที่ฮีเลียมเป็นแก๊สดำพาแอมโมเนียที่หลุดออกมาจากตัวอย่างไปยังดีเทคเตอร์ (detector) ที่อัตราการไหล 30 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาทีก่อนที่

3.3.3.5 สันฐานวิทยาของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ลักษณะสันฐานวิทยาของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาดำเนินการด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.6 การเตรียมตัวอย่างเริ่มจากนำตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้อนุภาคกระจายในเอทานอล โดยให้ความถี่สูงด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 20 นาทีหลังจากนั้นนำสารที่เตรียมได้หยดลงบนกริดทองแดง รอให้แห้ง ก่อนนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ผล



รูปที่ 3.6 เครื่องวิเคราะห์ลักษณะสันฐานวิทยา ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-1400

3.3.4 วิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์

3.3.4.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ของเหลว [38]

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไฮโดรทรีตของ WPPO ประกอบด้วย 2 ส่วน คือ การวิเคราะห์องค์ประกอบโดยรวมภายใน WPPO โดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี-แมสสเปกโตรเมทรี (gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS) ยี่ห้อ Shimadzu-2010 คอลัมน์ชนิด DB-5 ดังแสดงในรูปที่ 3.7 และการแยกองค์ประกอบผ่านคอลัมน์โครมาโตกราฟี (column chromatography) โดยใช้เทคนิค solid phase extraction (SPE, VertiPak Si SPE Tubes, 5,000 mg, 35 mL) และใช้ vacuum manifold set (รูปที่ 3.8) ก่อนแล้วจึงนำมาวิเคราะห์ด้วย GC-MS เพื่อวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณ PAHs โดยรายละเอียดมีดังนี้

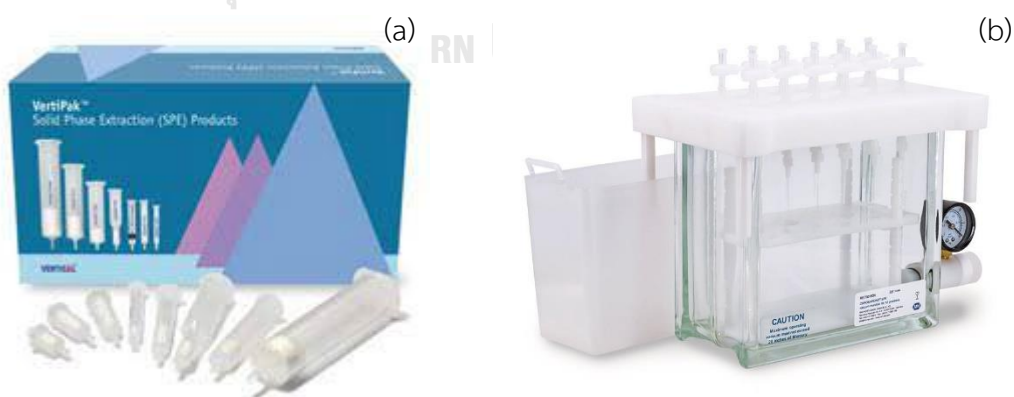


รูปที่ 3.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Shimadzu-2010

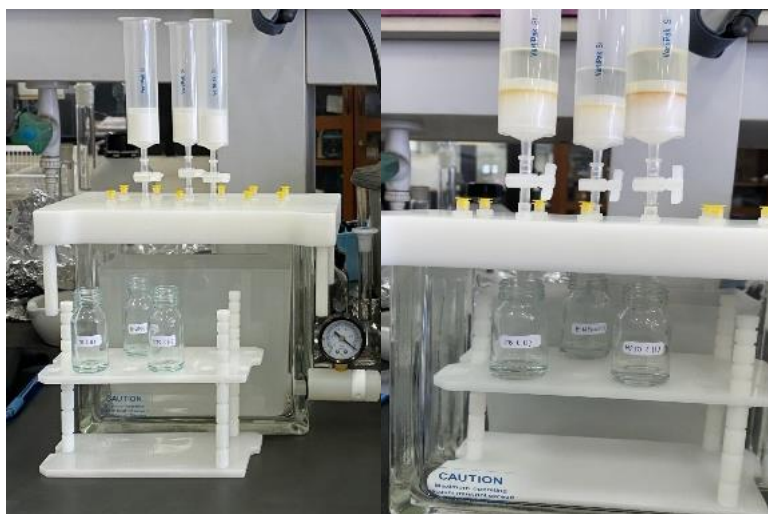
- การวิเคราะห์องค์ประกอบโดยรวมภายใน WPPO ก่อนและหลังการทำไฮโดรทรีต ได้แก่ แอลเคน (alkanes) แอลคีน (alkenes) วงแอะโรมาติกส์ (aromatics) สารประกอบไนโตรัส (nitrous compounds) และสารประกอบเฮเทอโรอะตอม (heteroatoms compounds) ด้วยเทคนิค GC-MS นำตัวอย่างน้ำมันปริมาณ 45 ไมโครลิตร เจือจางด้วยตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนจำนวน 1 กรัม จากนั้นนำสารละลายที่ได้จำนวน 1 ไมโครลิตร ฉีดเข้าไปในเครื่อง GC-MS ด้วย split ratio เท่ากับ 1:98 โดยมีอุณหภูมิที่หัวฉีด (injection port) อยู่ที่ 250 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของคอลัมน์เริ่มต้นที่ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์จนถึง 200 องศาเซลเซียส และคงที่ที่

อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 นาที ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 7 องศาเซลเซียส/นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิของคอลัมน์จนถึง 280 องศาเซลเซียส และคงที่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 10 นาทีด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียส/นาที และอุณหภูมิของดีเทคเตอร์ (detector temperature) อยู่ที่ 250 องศาเซลเซียส

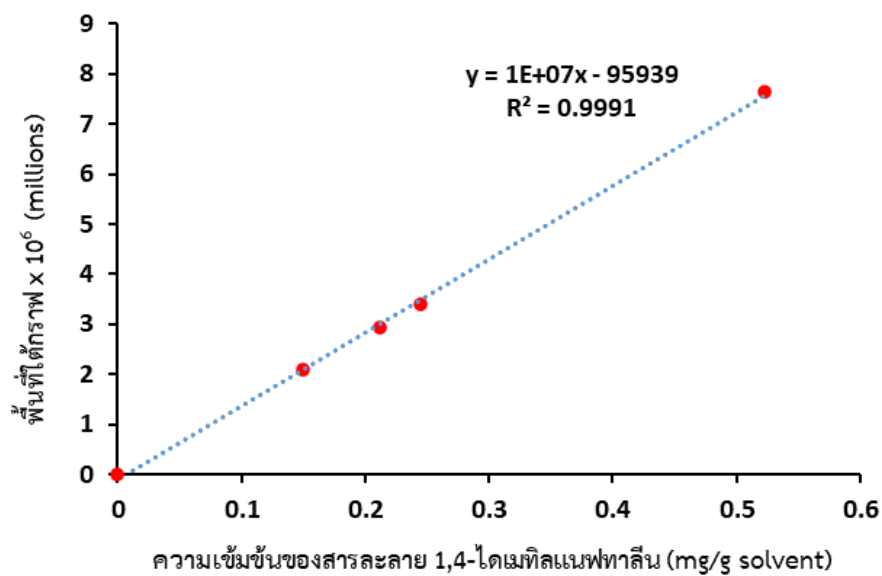
- การวิเคราะห์ชนิดและปริมาณ PAHs ใน WPPO ก่อนและหลังการทำไฮโดรทรีตด้วยคอลัมน์โครมาโทกราฟี โดยเริ่มจากการเตรียม solid phase (silica phase) ให้อิ่มตัวด้วยการปล่อยเฮกเซน 10 มิลลิลิตรไหลผ่านคอลัมน์อย่างช้าๆ หลังจาก solid phase อิ่มตัวและไม่มีเฮกเซนค้างอยู่บนพื้นผิวของ solid phase แล้ว จากนั้นหยุด WPPO ลงไป 0.5 มิลลิลิตร และทำการชะ (12 หยด/นาที) ด้วยตัวทำละลายต่างๆตามลำดับ ได้แก่ เฮกเซนจำนวน 20 มิลลิลิตร เบนซีนจำนวน 10 มิลลิลิตร เบนซีนจำนวน 10 มิลลิลิตร และเอทิลอะซิเตทจำนวน 20 มิลลิลิตร โดยเฮกเซนใช้ในการชะสารประกอบแบบโซ่ตรง เบนซีนใช้ในการชะสารประกอบแอโรมาติกส์ ขณะที่เอทิลอะซิเตทใช้ในการชะสารที่มีขั้ว [39] รูปที่ 3.9 แสดงการใช้เทคนิค SPE ในการแยกสาร
- นำส่วนที่ถูกชะโดยเบนซีนไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS เพื่อหาชนิดและปริมาณ PAHs โดยปริมาณของ PAHs จะหาจากกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ที่ใช้สารละลาย 1,4-ไดเมทิลแนฟทาเลิน (1,4-dimethyl naphthalene) ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน (tetrahydrofuran, THF) เป็นสารละลายมาตรฐาน ดังแสดงในรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.8 อุปกรณ์ที่ใช้ในการแยกองค์ประกอบ WPPO ก่อนและหลังการทำไฮโดรทรีต (a) SPE column และ (b) vacuum manifold set



รูปที่ 3.9 การแยกองค์ประกอบผ่านคอลัมน์โครมาโตกราฟีโดยใช้เทคนิค solid phase extraction



รูปที่ 3.10 กราฟมาตรฐาน (calibration curve) ของสารละลาย 1,4-ไดเมทิลแนฟทาซีนในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน

3.3.4.2 การวิเคราะห์โค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากไฮโดรจิเนชัน

โค้ก (coke) หรือคาร์บอนที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลังจากไฮโดรจิเนชันสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก

(thermogravimetric analysis, TGA) ยี่ห้อ Perkin รุ่น TGA8000 (รูปที่ 3.11) ใช้ตัวอย่างจำนวน 2-5 มิลลิกรัม และภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 30 องศาเซลเซียส ถึง 900 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที่ โดยเริ่มวิเคราะห์ช่วงของสารระเหย (volatile) โดยป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที่ ในช่วงอุณหภูมิ 30-105 องศาเซลเซียส จากนั้นเปลี่ยนเป็นแก๊สออกซิเจนที่อัตราการไหล 30 มิลลิลิตร/นาที่ แล้วเพิ่มอุณหภูมิจาก 105 องศาเซลเซียส ไปเป็น 900 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการไหลของแก๊สเท่ากับ 10 มิลลิลิตร/นาที่ วิเคราะห์หาปริมาณของแข็งจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างมวลของตัวอย่างที่ลดลง (%TG) กับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยหาปริมาณไค้จากน้ำหนักที่หายไปในช่วง 200-700 องศาเซลเซียส [40]



รูปที่ 3.11 เครื่อง TGA ยี่ห้อ PERKIN รุ่น TGA8000

3.3.5 การคำนวณผลได้ผลิตภัณฑ์ ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ และระดับการไฮโดรจิเนชัน
ผลได้ของผลิตภัณฑ์ (products yields) และระดับการขจัด PAHs (PAHs removal) ที่ได้ภายหลังการไฮโดรจิเนชันของน้ำมันไพโรไลซิสจากขยะพลาสติกสามารถแสดงได้ตามหัวข้อย่อยดังต่อไปนี้

3.3.5.1 ผลได้ผลิตภัณฑ์ (yields)

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันประกอบด้วย 3 วัฏภาค คือ ของเหลว ของแข็ง (coke) และแก๊ส

$$\bullet \text{ Gas yield (wt\%)} = \frac{\text{weight of total after (g)} - \text{weight of total before (g)}}{\text{weight of total product (g)}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\bullet \text{ Solid yield (wt\%)} = \frac{A}{B-A} \times C \quad (3.2)$$

เมื่อ A = ปริมาณไค้ก (กรัม) ซึ่งคำนวณจากการทดสอบ TGA

B = ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว (spent catalysts, กรัม)

C = ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษา (กรัม)

$$\bullet \text{ Liquid yield (wt\%)} = 100 - \text{gas yield} - \text{solid yeild} \quad (3.3)$$

3.3.5.2 ค่าการเลือกเกิด (selectivity) ขององค์ประกอบต่างๆในผลิตภัณฑ์ของเหลว

ค่าการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO ได้แก่ แอลเคน แอลคีน แอโรมาติกส์ สารประกอบไนโตรส และสารประกอบเฮเทอโรอะตอม ถูกนำมาวิเคราะห์เพื่อหาระดับการเลือกเกิดจากพื้นที่ใต้กราฟโครมาโตแกรมของ GC-MS ดังสมการที่ 3.4

$$\bullet \text{ Selectivity (\%)} = \frac{\text{product area of target component}}{\text{total area of all products}} \times 100 \quad (3.4)$$

3.3.5.3 ค่าการขจัด PAHs

นำเอาเบนซีน 10 มิลลิลิตร แรกที่ใช้ในการชะตัวอย่างที่ได้จากปฏิกิริยามาหาความเข้มข้นของ PAHs ในตัวอย่างจากกราฟมาตรฐานรูปที่ 3.10

- $\text{PAHs removal (ppm)} = \frac{X \times Y}{Z} \times 1000$ (3.5)

เมื่อ X = ผลรวมของ PAHs ที่คิดจากกราฟมาตรฐาน (มิลลิกรัม/กรัม สารละลาย)

Y = น้ำหนักของเบนซีน 10 มิลลิลิตร แรกที่ใช้ในการชะตัวอย่าง (กรัม)

Z = น้ำหนักของตัวอย่างที่ 500 ไมโครลิตร (กรัม)



บทที่ 4

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1.การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1. พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดรูพรุนของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

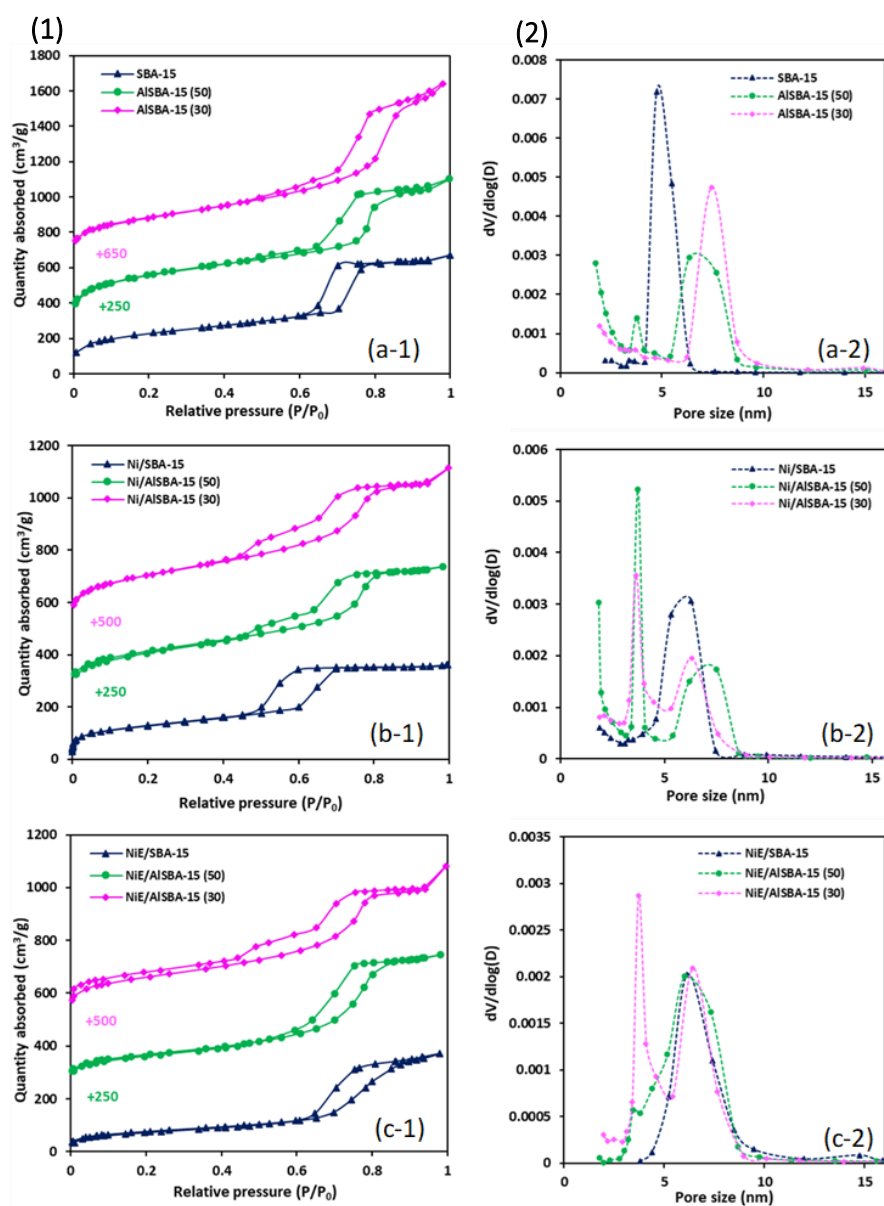
เมื่อนำตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบสมบัติทางพื้นผิวด้วยเทคนิคการดูดซับ-การคายไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption) พบว่าไอโซเทิร์ม (isotherm) การดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับของตัวรองรับเอสบีเอ 15 (SBA-15) และ SBA-15 ที่มีการเติมอะลูมินา (ALSBA-15) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (nickel, Ni) บนตัวรองรับ SBA-15 (Ni/SBA-15) และ ALSBA-15 (Ni/ALSBA-15) ที่มีและไม่มีกรดเอทิลีนไดอามีนเตตราอะซิติก (ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA) บนตัวรองรับ SBA-15 (NiE/SBA-15) และ ALSBA-15 (NiE/ALSBA-15) ดังแสดงในรูปที่ 4.1 มีลักษณะเป็นวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) แบบ IV แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลมีรูพรุนขนาดกลาง (mesoporous size)

จากรูปที่ 4.1 เมื่อนำข้อมูลมาคำนวณพื้นที่ผิว (S_{BET}) ปริมาตรรูพรุน (pore volume, V_p) และขนาดรูพรุน (pore size, D_p) โดยปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุน จะคำนวณจากวิธี Barret-Joyner-Halenda (BJH method) แบบ adsorption mode จะได้ข้อมูลดังสรุปในตารางที่ 4.1 พบว่าตัวรองรับ SBA-15 มีพื้นที่ผิว 945 ตร.ม./กรัม ปริมาตรรูพรุน 1.07 ลบ.ม./กรัม และมีขนาดรูพรุนเท่ากับ 4.56 นาโนเมตร เมื่อเติม Al ลงไปใน SBA-15 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al เท่ากับ 50 พบว่าตัวรองรับ ALSBA-15 (50) มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับลดลง คือ 863 ตร.ม./กรัม และ 1.31 ลบ.ม./กรัม นอกจากนี้ปริมาณ Al ที่เพิ่มขึ้นใน ALSBA-15(30) ซึ่งมีอัตราส่วน Si/Al ที่ 30 ทำให้พื้นที่ผิวลดลงเหลือ 857 ตร.ม./กรัม และปริมาตรของรูพรุนเป็น 1.31 ลบ.ม./กรัม เห็นได้ว่าเมื่อเติมอะลูมินัมเข้าไปในตัวรองรับ SBA-15 จะทำให้พื้นที่ผิวลดลง ซึ่งเกิดจากการที่อนุภาคอะลูมินัมเข้าไปในตัวรองรับ SBA-15 ได้บางส่วนและบางส่วนเกาะอยู่บนพื้นผิวภายนอกของ SBA-15 [41] แต่รูพรุนมีขนาดกว้างขึ้น เช่นเดียวกับในงานวิจัยของ Ungureanu และคณะ [42] ซึ่งพบว่า ALSBA-15 ที่มี Si/Al =35 แสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่กว้างกว่า SBA-15 ส่งผลให้ขนาด

รูพรุนเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเติมโลหะ Ni ที่ 10% โดยน้ำหนักลงไปในพื้นผิวของตัวรองรับด้วยวิธีการฝังตัวแบบเอ็มซุ่มพอดี้ ทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากโลหะเข้าไปเคลือบหรือปกคลุมรูพรุนซึ่งสังเกตได้จากการที่ขนาดรูพรุนมีแนวโน้มลดลง [15] ซึ่งลักษณะอย่างนี้ก็เกิดขึ้นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ พบว่าพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างมากขณะที่รูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น อาจเป็นไปได้ว่า EDTA บางส่วน อาจไปทำให้เกิดการอุดตันในรูพรุนได้หรือ EDTA ทำให้โลหะนิกเกิลมีขนาดเล็กลดการเกาะกลุ่ม จึงทำให้ง่ายในการฝังตัวบนพื้นผิวภายในรูพรุนมากกว่าปกคลุมพื้นผิวภายนอก ทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนลดลงอย่างมีนัยสำคัญ [43]

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตร และขนาดรูพรุนของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล

Sample	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	NiO crystallite size (nm)	Textural properties			Total acidity ($\mu\text{mol/g}$)
				S_{BET} (m^2/g)	V_p^a (cm^3/g)	D_p^b (nm)	
SBA-15	9.70	11.2	-	945	1.07	4.95	137
Al-SBA-15 (50)	10.0	11.6	-	863	1.31	5.89	166
Al-SBA-15 (30)	10.4	12.0	-	857	1.31	5.88	230
Ni/SBA-15	-	-	12.8	604	0.86	5.60	149
Ni/AlSBA-15 (50)	-	-	13.7	840	0.77	5.06	223
Ni/AlSBA-15 (30)	-	-	13.4	734	0.98	5.17	251
NiE/SBA-15	-	-	9.54	268	0.58	8.14	227
NiE/AlSBA-15 (50)	-	-	9.25	415	0.78	6.80	261
NiE/AlSBA-15 (30)	-	-	8.88	527	0.78	5.67	356

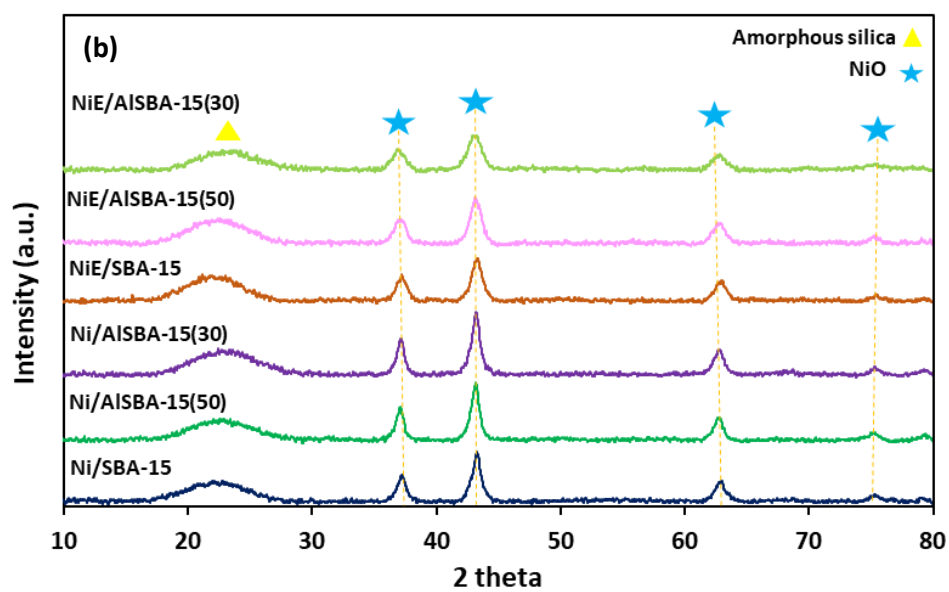
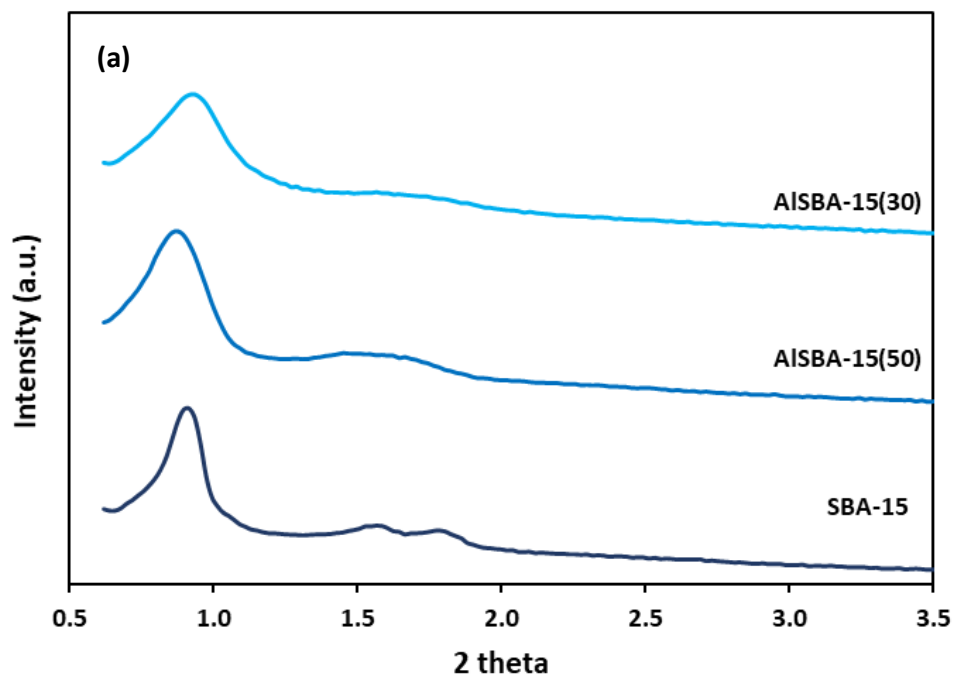


รูปที่ 4.1 สมบัติเชิงพื้นผิวของ (a) ตัวรองรับ SBA-15, AISBA-15(50) และ AISBA-15(30) (b) ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15, Ni/AISBA-15(50) และ Ni/AISBA-15(30) และ (c) ตัวเร่งปฏิกิริยา NiE/SBA-15, NiE/AISBA-15(50) และ NiE/AISBA-15(30) โดย (1) ไอโซเทิร์มการดูดซับ-การคายไนโตรเจน และ (2) การกระจายตัวของขนาดรูพรุน

4.1.2. ขนาดผลึกของโลหะบนของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อวิเคราะห์วัฏภาคตัวรองรับและขนาดอนุภาค Ni บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (รูปที่ 4.2) โดยทำการวิเคราะห์ตั้งแต่ 2θ ที่ 0.5° ถึง 10° พบว่า SBA-15 มีสัญญาณขึ้น 3 ตำแหน่งที่ 0.88° 1.54° และ 1.77° ซึ่งหมายถึงวัฏภาค (100) (110) และ (200) ตามลำดับ [44] โดยสัญญาณที่ขึ้นตามตำแหน่งเหล่านี้แสดงความเป็นเฮกซะโกนอล (hexagonal) ของรูพรุน [44] และพบว่าสัญญาณมีลักษณะกว้าง (broad peak) แสดงให้เห็นว่า SBA-15 มีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (amorphous) ขณะที่ ALSBA-15 ได้แสดงตำแหน่งที่ตรงกันกับ SBA-15 แต่สัญญาณที่ตำแหน่ง (110) และ (200) มีการหายไปหรือรวมเป็นสัญญาณเดียวกัน เป็นไปได้ว่าความเป็นผลึก (crystallinity) มีค่าลดลง [15]

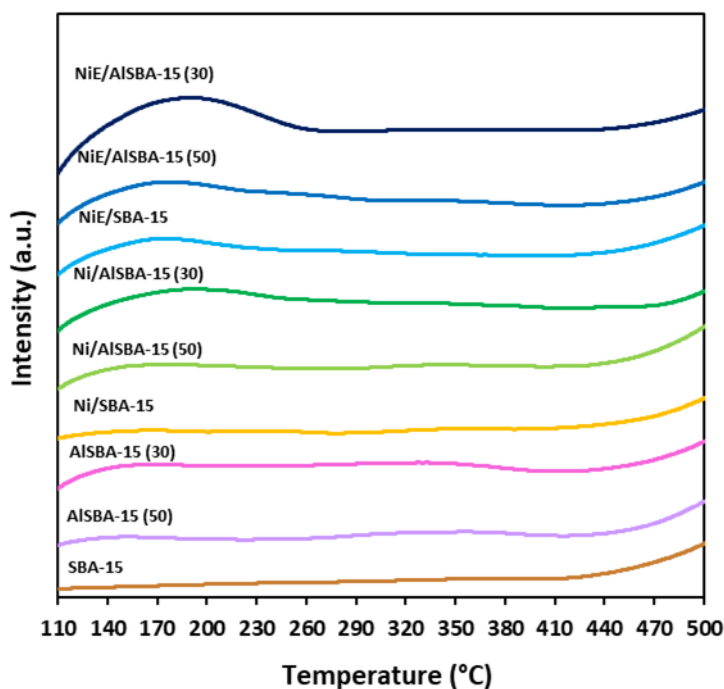
เมื่อวิเคราะห์วัฏภาคของนิกเกิลออกไซด์ (nickel oxide, NiO) บนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีการเติมและไม่มีการเติม EDTA รูปที่ 4.2b ปรากฏสัญญาณของวัฏภาค NiO ที่มุม 2θ เท่ากับ 37.3° 43.3° 62.9° และ 75.4° [15] และขนาดผลึกของนิกเกิลออกไซด์ (nickel oxide, NiO) ในตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สามารถคำนวณได้จากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 43° ดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15, Ni/ALSBA-15(50) และ Ni/ALSBA-15(30) มีขนาดผลึก NiO เท่ากับ 12.8, 13.7 และ 13.4 นาโนเมตรตามลำดับ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ALSBA-15 พบว่าการเติมอะลูมิเนียมเข้าไปในตัวรองรับเอสบีเอ 15 ทำให้ผลึก NiO จะขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของ Al กับ Ni [15] ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา NiE/SBA-15, NiE/ALSBA-15(50) และ NiE/ALSBA-15(30) มีขนาดผลึก NiO เท่ากับ 9.54, 9.25 และ 8.88 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติม EDTA ทำให้ผลึกของ NiO มีขนาดเล็กกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เติม เนื่องจาก EDTA ช่วยให้ NiO เกิดการกระจายตัวที่ดึบนพื้นผิวของตัวรองรับ [15]



รูปที่ 4.2 รูปแบบการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (XRD patterns) ของ (a) ตัวรองรับ SBA-15, AISBA-15(50) และ AISBA-15(30) และ (b) ตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล

4.1.3. ความเป็นกรดของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH_3 -temperature-programmed desorption (NH_3 -TPD) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 และตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.3 รูปแบบ NH_3 -TPD ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล

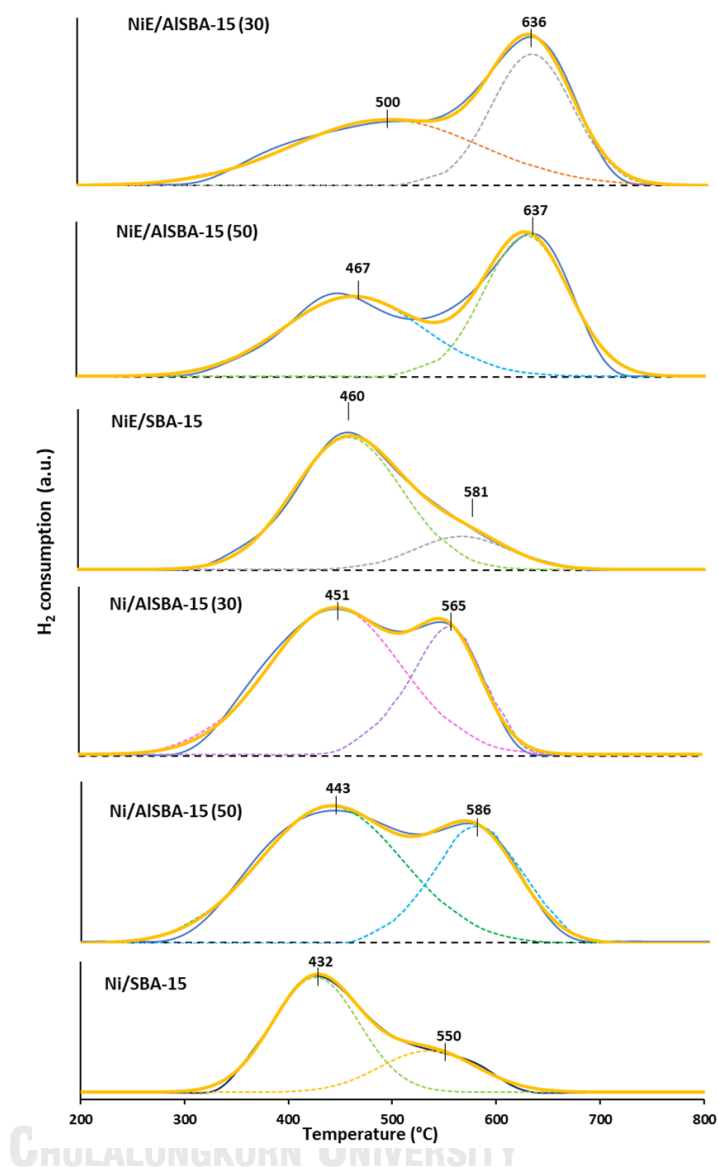
เมื่อพิจารณาผลของชนิดตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวรองรับ SBA-15 มีค่าความเป็นกรดเป็น 137 ไมโครโมลของแอมโมเนีย/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเติม Al ลงไปในตัวรองรับ SBA-15 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al เป็น 50 และ 30 ทำให้ค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้นเป็น 166 และ 230 ไมโครโมลของแอมโมเนีย/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปริมาณ Al ที่เพิ่มขึ้นก่อให้เกิดการรวมตัวกันของ Al^{3+} เข้าไปในตัวรองรับ SBA-15 [45]

ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 มีค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้นจาก 137 ไมโครโมลของแอมโมเนีย/กรัม เป็น 149 ไมโครโมลของแอมโมเนีย/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/AlSBA-15(50) และ Ni/AlSBA-15(30) มีค่าความเป็นกรดเป็น 247 และ 254 ไมโครโมลของแอมโมเนีย/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นผลมาจาก

ตำแหน่งความเป็นกรดลิวอิส (Lewis acid site) ที่เกิดจาก NiO [45] นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม EDTA หรือสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ มีค่าความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลที่ไม่มีการเติม EDTA ซึ่งเป็นไปได้ว่า NiO ที่เกาะอยู่มีการกระจายตัวที่ดีขึ้นส่งผลให้ค่าความเป็นกรดเพิ่มมากขึ้น [15]

4.1.4. ความสามารถในการรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิรีดักชันของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลบนตัวรองรับ SBA-15 และ ALSBA-15 ด้วยเทคนิค H_2 -temperature programmed reduction (H_2 -TPR) แสดงดังรูปที่ 4.4 กรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลภายหลังผ่านการเผา (calcination) แสดงช่วงของการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในช่วงอุณหภูมิ 300-600 องศาเซลเซียส โดยช่วงอุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส เป็นช่วงของการรีดักชันของ NiO ที่มีอันตรกิริยา (interaction) ที่ไม่แข็งแรงกับตัวรองรับ ส่วนอุณหภูมิที่สูงกว่า 400 องศาเซลเซียส เป็นช่วงอุณหภูมิของการรีดิวซ์ของ NiO ที่มีอันตรกิริยา (interaction) ที่แข็งแรงกับตัวรองรับหรือเกิดจากการกระจายตัวที่ดีของ NiO ภายในตัวรองรับ [37] โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ปรากฏสัญญาณ 2 ตำแหน่ง แสดงสัญญาณที่อุณหภูมิ 432 และ 550 องศาเซลเซียส ซึ่งพื้นที่ใต้กราฟของช่วงอุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส มีค่าต่ำกว่า 432 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่ามีปริมาณของ NiO ที่มีอันตรกิริยาที่ไม่แข็งแรงระหว่างโลหะและตัวรองรับมากกว่า ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ALSBA-15 มีพื้นที่ใต้กราฟในช่วงอุณหภูมิของการรีดักชันที่ช่วง 550 องศาเซลเซียส มากขึ้น และสูงขึ้นตามการเพิ่มปริมาณของ Al ในตัวรองรับ ALSBA-15 ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าเกิดการรวมตัวของ Al^{3+} เข้าไปในโครงสร้างของ SBA-15 อาจเหนี่ยวนำให้เกิดการส่งเสริมอันตรกิริยาที่สูงขึ้นระหว่าง NiO และตัวรองรับ [45] ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเติม EDTA พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา NiE/SBA-15 ปรากฏสัญญาณอุณหภูมิรีดักชันที่ 460 และ 581 องศาเซลเซียส ซึ่งมีอุณหภูมิรีดักชันที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ชี้ให้เห็นถึงการใช้ EDTA เข้าไปเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ Ni สามารถเกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่าง NiO กับตัวรองรับได้มากขึ้น และส่งผลให้มีการกระจายตัวของ NiO บนพื้นผิวของตัวรองรับที่สูงขึ้น [36] โดยปรากฏการณ์นี้ส่งเสริมให้ตัวเร่งปฏิกิริยา NiE/ALSBA-15 มีช่วงอุณหภูมิรีดักชันที่สูงขึ้นเป็น 636-637 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.4

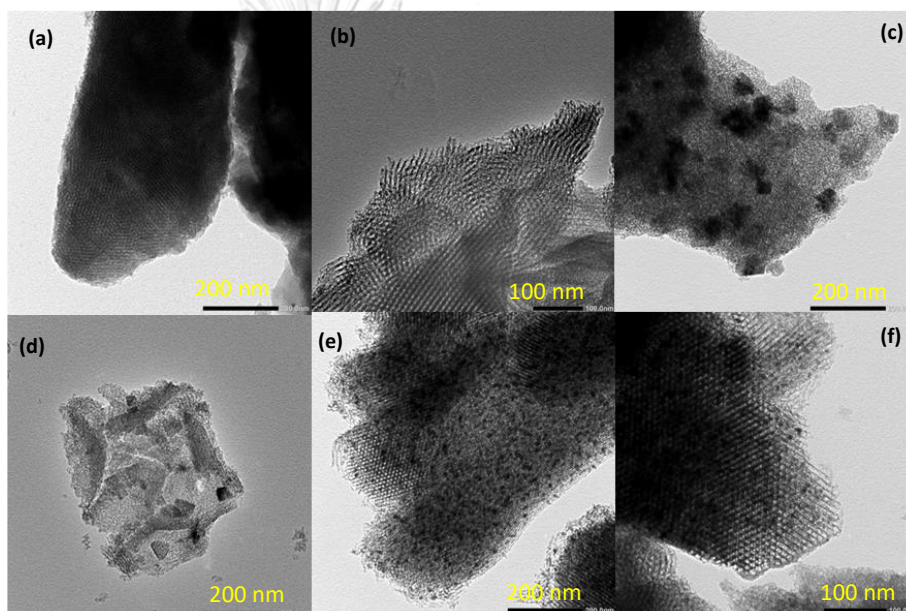


รูปที่ 4.4 โพรไฟล์การรีดักชันด้วยไฮโดรเจน (H_2 -TPR profile) ของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล

4.1.5. ลักษณะสัณฐานวิทยาของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.5 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล จากรูปที่ 4.5a ทำให้ทราบว่าตัวรองรับ SBA-15 มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และรูพรุนมีขนาด 4.95 นาโนเมตร มีการกระจายตัวสม่ำเสมอเมื่อมีการเติมอะลูมิเนียมเข้าไปในโครงสร้าง SBA-15 (AlSBA-15) รูปที่ 4.5b พบว่าเป็น

อนุภาคซิลิกาที่เป็นเมโซพอร์สที่แสดงโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเช่นเดียวกับ SBA-15 โดยมีขนาดรูพรุนเท่ากับ 5.88 นาโนเมตร มีการกระจายตัวสม่ำเสมอ ไม่เกาะเป็นกลุ่มก้อน แสดงถึงการรวมตัวของอะลูมิเนียมในโครงสร้าง SBA-15 [46] เมื่อมีการโหลดนิกเกิลลงบนตัวรองรับ SBA-15 แสดงในรูปที่ 4.5c และ 4.5d พบว่าการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนของนิกเกิล และมีขนาดผลึคนิกเกิลออกไซด์อยู่ในช่วง 12.8-13.4 นาโนเมตร แต่เมื่อเติม EDTA ลงไปในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าขนาดผลึกของ NiO เล็กลงเป็น 8.88-9.54 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอทั่วทั้งพื้นผิวของตัวรองรับ [43]



รูปที่ 4.5 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิล (a) SBA-15, (b) ALSBA-15(30), (c) Ni/SBA-15, (d) Ni/ALSBA-15(30), (e) NiE/SBA-15 และ (f) NiE/ALSBA-15(30)

4.2. การไฮโดรทรีตน้ำมันไพโรไลซิสที่ได้จากขยะพลาสติกในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

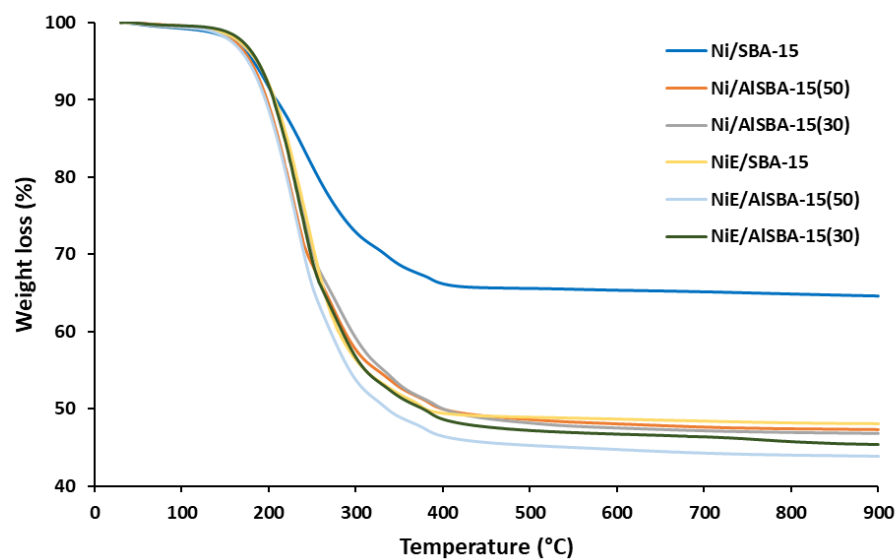
ตารางที่ 4.2 แสดงผลของชนิดตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของน้ำมันไพโรไลซิสขยะพลาสติก (waste plastic pyrolysis oil, WPPO) ที่ได้รับมาจากศูนย์เชื้อเพลิงและพลังงานจากชีวมวล จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย จังหวัดสระบุรี พบว่าการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในเครื่องปฏิกรณ์

แบบแบตซีให้ผลิตภัณฑ์ 3 ส่วน ได้แก่ ผลิตภัณฑ์ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส โดยผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง หมายถึง โค้ก (coke) ที่เกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวมากที่สุดที่ 90.5% โดยน้ำหนัก ขณะที่ Ni/ALSBA-15(30), Ni/ALSBA-15(50), NiE/SBA-15, NiE/ALSBA-15(50) และ NiE/ALSBA-15(30) ได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลงเล็กน้อยโดยอยู่ในช่วง 87-88% โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีการเติมกรดเอทิลีนไดอามีนเตตราอะซีติก (ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA) หรือ NiE ให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็งเพิ่มขึ้น โดยพบว่ามีโค้กเกิดขึ้นสูงถึง 52.9% โดยน้ำหนักเทียบกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว ดังแสดงในรูปที่ 4.6 เป็นผลอันเนื่องมาจากผลของค่าความเป็นกรดที่สูงของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลนี้ [47]

ตารางที่ 4.2 ผลของตัวรองรับในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO

Entry	Catalyst	Product yields (wt%)		
		Liquid	Solid	Gas
1	Ni/SBA-15	90.5 ± 1.37	5.42 ± 1.82	4.11 ± 0.46
2	Ni/ALSBA-15 (50)	87.4 ± 2.33	6.64 ± 0.01	5.93 ± 2.31
3	Ni/ALSBA-15 (30)	88.1 ± 0.08	8.06 ± 0.01	3.88 ± 0.09
4	NiE/SBA-15	88.5 ± 3.84	8.98 ± 0.78	2.57 ± 3.05
5	NiE/ALSBA-15 (50)	87.5 ± 1.94	8.51 ± 0.26	3.96 ± 1.68
6	NiE/ALSBA-15 (30)	87.4 ± 0.58	8.22 ± 0.06	4.38 ± 0.64

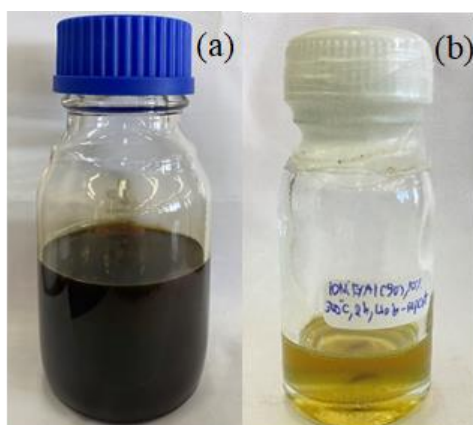
* (ภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 % โดยน้ำหนักของ WPPO ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง)



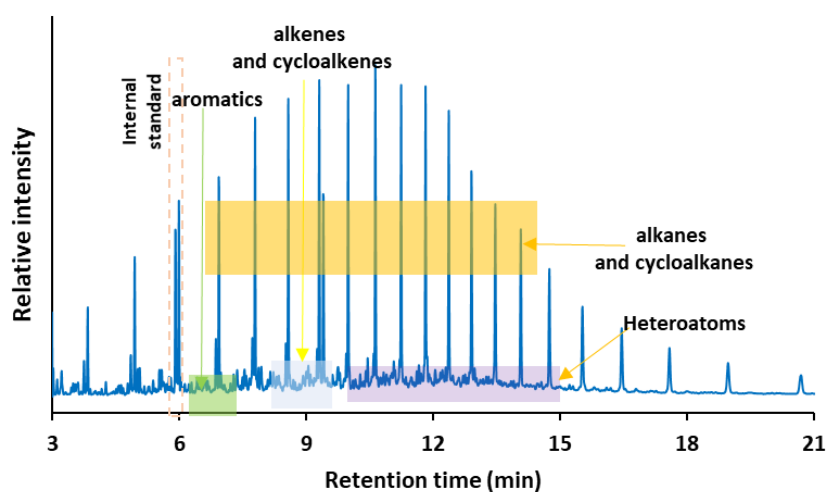
รูปที่ 4.6 โปรไฟล์การสลายตัวเชิงความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานนิกเกิลหลังผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO ที่ภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 % โดยน้ำหนักของ WPPO ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง)

เมื่อพิจารณาสีของ WPPO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันดังแสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่า WPPO มีสีดำซึ่งเป็นอิทธิพลจากการมีอยู่ของสารประกอบแอโรมาติก คาร์บอนิล PAHs และสารประกอบไนโตรเจน [48] หลังจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแล้ว พบว่าน้ำมันเปลี่ยนสีไปเป็นสีเหลืองแสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบของสารเกิดสีบางส่วนได้ถูกกำจัดออกไป

รูปที่ 4.8 แสดงโครมาโตแกรม GC-MS ของ WPPO ก่อนการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี (column chromatography) พบว่ามีองค์ประกอบจำพวกแอลเคน (alkanes) ไสโคลแอลเคน (cycloalkanes) แอลคีน (alkenes) ไสโคลแอลคีน (cycloalkenes) แอโรมาติก (aromatics) และสารประกอบเฮเทอโออะตอม (heteroatom compounds) โดย WPPO ที่รับมาจากศูนย์เชื้อเพลิงและพลังงานจากชีวมวล จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย จังหวัดสระบุรี มีแอลเคนเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งเป็นไปได้ว่ามาจากองค์ประกอบหลักของขยะพลาสติกที่นำมาใช้ผลิตเป็นน้ำมัน คือ พลาสติกประเภทพอลิเอทิลีน



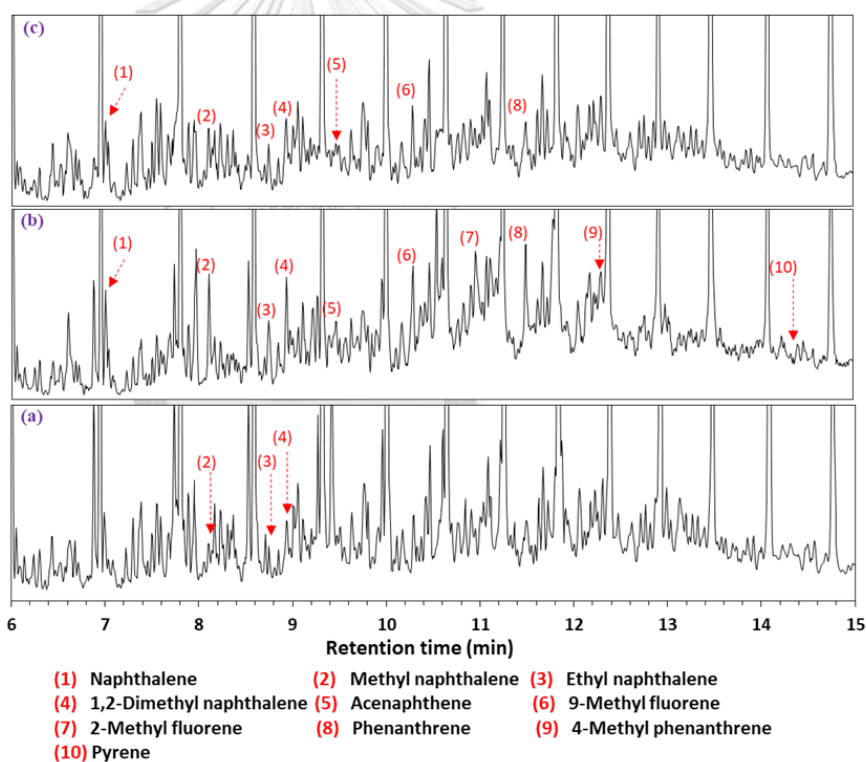
รูปที่ 4.7 สีของ WPPO (a) ก่อนทำไฮโดรจิเนชัน และ (b) หลังทำไฮโดรจิเนชัน ด้วย NiE/AlSBA-15(Si/Al=30) จำนวน 10 %โดยน้ำหนักของ WPPO ที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.8 โครมาโตแกรม GC-MS ของ WPPO ก่อนการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี โดยใช้ internal standard เป็น ไกวเอคอล (guaiacol)

การวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของ PAHs ใน WPPO แสดงในรูปที่ 4.8 พบว่าสัญญาณที่ได้จากโครมาโตแกรมของ GC-MS ก่อนทำการแยกองค์ประกอบ (รูปที่ 4.9a) มีความซับซ้อนและไม่สามารถระบุชนิดของ PAHs ได้ทั้งหมด เนื่องจากในน้ำมันไพโรไลซิสขยะพลาสติกมีองค์ประกอบของสารต่างๆ จำนวนมาก ทำให้สัญญาณของ PAHs ถูกบดบัง จึงจำเป็นต้องทำการแยกองค์ประกอบของ WPPO ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี ชนิด

solid phase extraction (SPE) โดยในงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้มีการใช้เทคนิคนี้ในการแยก PAHs ออกจากสารประกอบอื่นๆ ในน้ำมัน เพื่อให้สามารถระบุชนิดและปริมาณของ PAHs ที่ถูกสารอื่นบดบังได้ชัดเจนขึ้น [38] ซึ่งเมื่อทำการแยกองค์ประกอบของ WPPO (รูปที่ 4.9b) พบว่าสามารถระบุสัญญาณของ PAHs ได้มากขึ้น แสดงให้เห็นว่าการแยกองค์ประกอบด้วยเทคนิคนี้ทำให้สามารถระบุ PAHs ได้ชัดเจนกว่าเดิม และสามารถแบ่งชนิดและปริมาณของ PAHs ได้ดังตารางที่ 4.3 นอกจากนี้เมื่อทำการแยกองค์ประกอบของ WPPO ที่ผ่านการทำไฮโดรทรีตติง (hydrotreated WPPO, HWPPO) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 (รูปที่ 4.9c) พบว่ายังสามารถระบุสัญญาณของ PAHs ได้ดังเดิม แต่มีความสูงของสัญญาณที่ลดลง และมีบางสัญญาณที่หายไปเมื่อเทียบกับสัญญาณของ WPPO ที่ผ่านการแยกองค์ประกอบ ซึ่งมาจากการที่ PAHs ถูกกำจัดออกไปในระหว่างการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4.9 โครมาโตแกรม GC-MS ของ WPPO (a) ก่อน และ (b) หลังการแยกด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี และ (c) HWPPO และผ่านการแยกสารด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโตกราฟี

ตารางที่ 4.3 ชนิดและปริมาณของพอลิไซคลิกแอโรมาติกของ WPPO

Type of PAHs	Name	PAHs content of WPPO (ppm)
2-ring aromatics	Mono-alkylnaphthalene,	5,405 ± 976
	Di-alkylnaphthalene	
	Acenaphthene, Fluorene	1,841 ± 200
3-ring aromatics	Anthracene, Phenanthrene	2,262 ± 360
4-ring aromatics	Methyl Fluoranthene,	339 ± 587
	Benzo fluorene, Pyrene	
Total PAHs		9,806 ± 1993

จากรูปที่ 4.9a นำมาวิเคราะห์ปริมาณและองค์ประกอบใน WPPO สามารถจำแนกองค์ประกอบได้เป็น 5 กลุ่ม คือ สารประกอบแอลเคน สารประกอบแอลคีน แอโรมาติก สารประกอบไนโตรัส และสารประกอบเฮเทอโออะตอม (ได้แก่ สารที่ประกอบออกซิเจน ซัลเฟอร์ เป็นต้น) โดยตารางที่ 4.4 แสดงตัวอย่างของสารประกอบในกลุ่มต่างๆ

ตารางที่ 4.4 ตัวอย่างองค์ประกอบในกลุ่มต่างๆ ใน WPPO จำแนกโดยใช้ GCMS

ประเภท	ตัวอย่างองค์ประกอบ
Alkanes	C ₉ –C ₃₄ alkanes
Alkenes	Heptene, Decene, Henicosene, Cyclohexene
Aromatics	Benzene, Methyl naphthalenes
Nitrous compounds	Benzoxazine, Phenylamide
Heteroatom compounds	Benzaldehyde, N-Phenethylideneisobutylamine, 2-(1-methylethyl)-5-methylcyclohexyl ester, Phenol, Thiophene, Cyclohexyl bromide

จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เพื่อเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในการทำไฮโดรจิเนชันของ WPPO ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ รูปที่ 4.10 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ใน WPPO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิล (ปริมาณนิกเกิล 10% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา) ในปริมาณ 10% โดยน้ำหนักของ WPPO ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 40 บาร์ ที่ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของน้ำมันโพลีโอสซิสซยะพลาสติกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 มีปริมาณของแอลเคนและไซโคลแอลเคนสูงขึ้นจาก 77.4% เป็น 86.8% ตามมาด้วยการลดลงของแอลคีนและไซโคลแอลคีนจาก 4.66% เป็น 0.95% ส่วนสารประกอบเฮเทอโรอะตอมลดลงไปได้ถึง 3.77% เนื่องจากค่าความเป็นกรดอ่อนที่เป็นตำแหน่งของ OH ที่อยู่บนพื้นผิวของซิลิกาสามารถก่อให้เกิดการดูดซับอะตอม O ในกลุ่มของไฮดรอกซิล (hydroxyl) หรือเมทอกซี (methoxy) ทำให้เกิดการแตกออกของพันธะ C-O ได้ดี [49] ส่วนสารประกอบแอโรมาติกส์เพิ่มขึ้นจาก 3.53% เป็น 7.18% อาจเป็นไปได้ว่าการทำไฮโดรทรีตของสารประกอบเฮเทอโรอะตอมให้กลายเป็นวงแอโรมาติกที่สูงขึ้น และเมื่อพิจารณาเฉพาะสารประกอบ PAHs สามารถคำนวณปริมาณ PAHs ได้จากการเทียบความเข้มของสัญญาณกับกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ที่เตรียมจากสารละลาย 1,4-ไดเมทิลแนฟทาไลน์ใน THF พบว่า Ni/SBA-15 สามารถลดปริมาณ PAHs ลงได้ถึง 84.6%

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ใช้ ALSBA-15 เป็นตัวรองรับ พบว่า Ni/ALSBA-15(50) และ Ni/ALSBA-15(30) มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันมีใกล้เคียงกัน ปริมาณของแอลเคนและไซโคลแอลเคนสูงขึ้นเป็น 84.8% และ 82.6% ตามลำดับ และปริมาณสารประกอบแอโรมาติกเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ WPPO เป็น 3.79% และ 3.71% เป็นไปได้ว่าค่าความเป็นกรดที่สูงขึ้นมีอิทธิพลทำให้เกิดปฏิกิริยาแอโรมาไทเซชัน (aromatization) ร่วมด้วย เนื่องจากพันธะที่แข็งแรงของ C-C เกิดการแตกและกลับมา รวมกันใหม่ได้ [50] และสารปริมาณประกอบเฮเทอโรอะตอมลดลงจาก WPPO เล็กน้อย อาจเป็นไปได้ว่าปริมาณโค้ก (coke) ที่มากขึ้นอาจลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมาสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตเพื่อกำจัดสารประกอบเฮเทอโรอะตอมได้ [51] นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/ALSBA-15 กำจัด PAHs ได้น้อยลง โดยอยู่ในช่วง 66.9-70.8% ซึ่งเป็นไปได้ว่าค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเร่งให้เกิดแอโรมาไทเซชันร่วมด้วย [52]

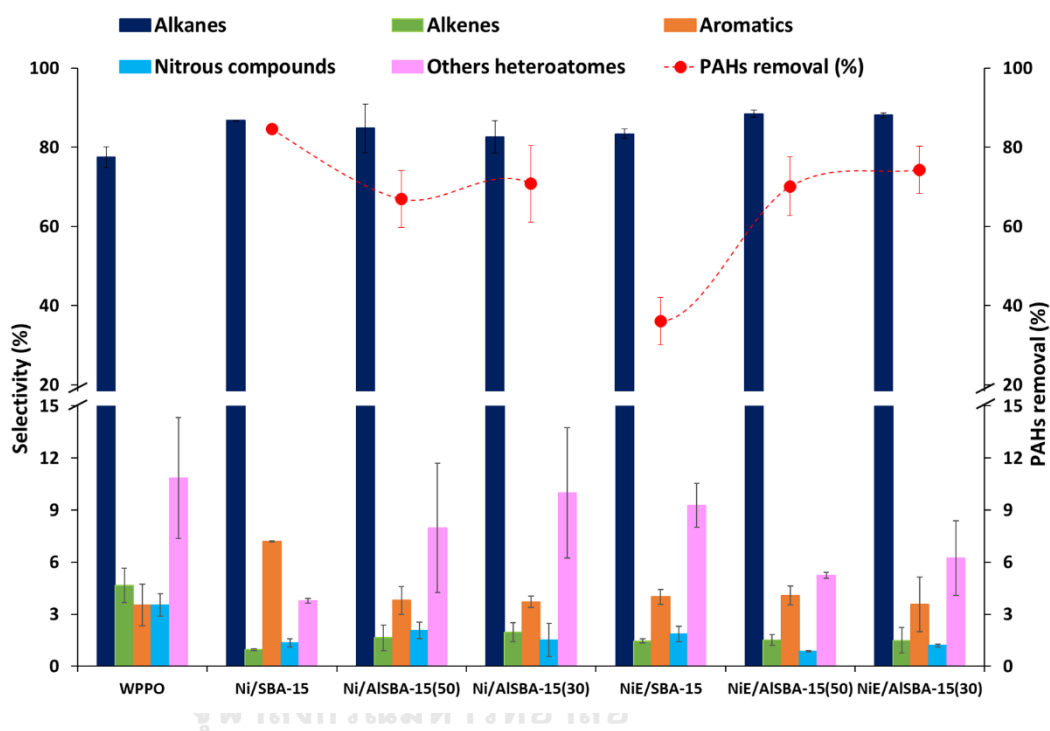
เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ni}[(\text{EDTA})]^{2-}$ (NiE) พบว่ามีความสามารถในการลดปริมาณแอลคีนและไซโคลแอลคีนได้สูงขึ้น เป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ดีขึ้นของนิเกิลและขนาดรูพรุนที่กว้างขึ้นของตัวรองรับ ส่งผลให้ช่วยต่อการแพร่เข้าไปของโมเลกุลสารตั้งต้นและเกิดการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตที่มากขึ้น อีกทั้งยังลดปริมาณของสารประกอบไนโตรสและเฮทเทอโรอะตอมด้วย [53] อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาการขจัด PAHs พบว่าการใช้ EDTA ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสามารถลดปริมาณ PAHs ได้ไม่ค่อนนัก ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีภาวะความเป็นกรดสูงสามารถเร่งให้เกิดการกำจัดเฮทเทอโรอะตอมซึ่งเป็นปฏิกิริยาแข่งขันในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ PAHs ได้ [54] ถึงแม้ว่าจากงานวิจัยที่ผ่านมาค่าความเป็นกรดที่สูงขึ้น จะสามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ดีขึ้น [55] แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ พบว่าค่าความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและการแตกตัวของ WPPO ทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลง เพราะมีผลิตภัณฑ์ของแข็งและโค้กที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้การทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันทำงานได้ไม่ดี

เมื่อพิจารณาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการขจัด PAHs สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ $\text{Ni/SBA-15} > \text{NiE/ALSBA-15 (30)} > \text{NiE/ALSBA-15 (50)} > \text{Ni/ALSBA-15 (30)} > \text{Ni/ALSBA-15 (50)} > \text{NiE/SBA-15}$ นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่าสีของ WPPO เปลี่ยนจากสีน้ำตาลขุ่นเป็นสีเหลืองขำใส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารที่ก่อให้เกิดสีจำพวกสารประกอบไม่อิ่มตัวพอลิไซคลิกแอโรมาติกไฮโดรคาร์บอน สารประกอบไนโตรส และสารประกอบเฮทเทอโรอะตอมบางส่วนถูกกำจัดออกไป

จากรูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวสามารถเติมไฮโดรเจนให้กับแอลคีนเพื่อเปลี่ยนเป็นแอลเคนได้ นอกจากนี้ยังสามารถทำไฮโดรทรีตเพื่อกำจัดอะตอมอื่นที่ไม่ใช่ไฮโดรคาร์บอนได้อีก อาจมีความเป็นไปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยส่งเสริมปฏิกิริยาไฮโดรทรีตตั้งเพื่อกำจัดสารประกอบเฮทเทอโรอะตอม เช่น ไฮโดรต็อกซิเจนัน ไฮโดรดีไนโตรจิเนชัน เป็นต้น [48]

อย่างไรก็ตามจากผลการวิเคราะห์ PAHs แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถกำจัด PAHs ใน WPPO ได้ โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่มีปริมาณ PAHs เหลืออยู่ปริมาณน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาฐานิกเกิลที่เหลือ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะภายใน WPPO

ไม่ได้ประกอบไปด้วย PAHs เพียงอย่างเดียวแต่ยังประกอบไปด้วยไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่มีตัวรองรับเป็น ALSBA-15 และตัวเร่งปฏิกิริยา NiE อาจทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันกับไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้ได้ ดังนั้นจึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 มาศึกษาในส่วนอิทธิพลของผลของอุณหภูมิ ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น และผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาภาวะที่ดีที่สุดในการลดปริมาณ PAHs



รูปที่ 4.10 องค์ประกอบทางเคมีใน WPPO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับที่แตกต่างกัน

4.2.1. ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

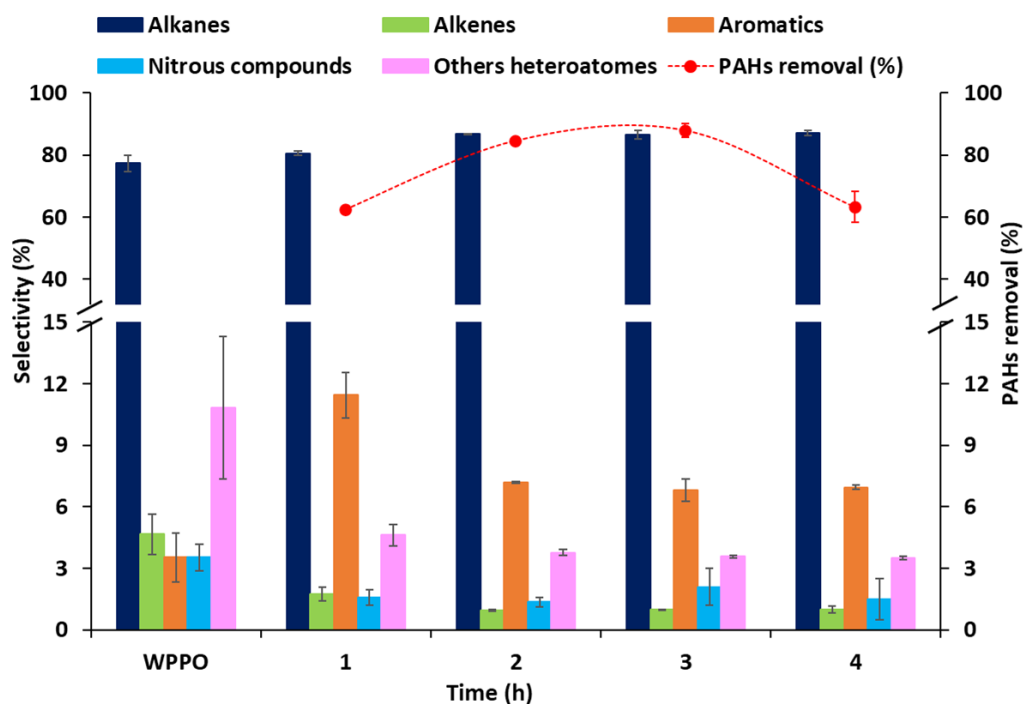
ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO ต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ และองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์เหลวแสดงดังตารางที่ 4.5 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลที่ 10% โดยน้ำหนักของ WPPO ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 40 บาร์ ที่ 300 องศาเซลเซียส ศึกษาผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 1-4 ชั่วโมง พบว่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลต่อการเปลี่ยนแปลงผลิตภัณฑ์เหลว และแก๊สเพียงเล็กน้อย แต่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณของแข็ง ทั้งนี้เกิดจากการสะสมของไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาตลอดระยะเวลาของการทำปฏิกิริยา [56]

ตารางที่ 4.5 ผลของระยะเวลาต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO

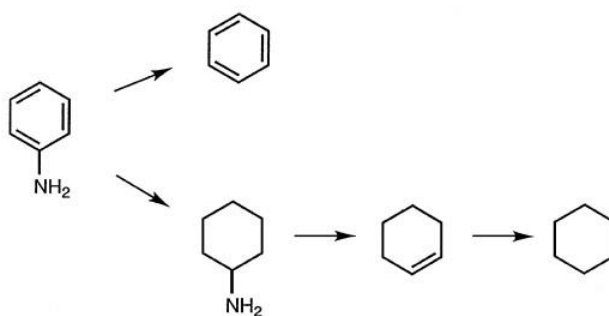
Catalyst	Time (h)	Product yields (wt%)		
		Liquid	Solid	Gas
Ni/SBA-15	1	93.2 ± 1.64	4.60 ± 0.52	2.10 ± 1.13
	2	90.5 ± 1.37	5.42 ± 1.82	4.11 ± 0.46
	3	91.6 ± 0.79	4.49 ± 0.26	3.89 ± 0.52
	4	89.8 ± 0.52	6.95 ± 0.25	3.28 ± 0.77

* ภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 %โดยน้ำหนักของ WPPO ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.11 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ใน WPPO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน พบว่าเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 4 ชั่วโมง มีปริมาณของแอลเคนและไซโคลแอลเคนในไฮโดรเจนแตนน้ำมันโพลีไลซิสซบะพลาสติก (hydrogenated WPPO, HWPPO) สูงขึ้นจาก 80.6% เป็น 87.1% ตามมาด้วยการลดลงของแอลคีนและไซโคลแอลคีนจาก 1.74% เป็น 0.98% สารประกอบเฮเทอโรอะตอมที่ระยะเวลาเพิ่มขึ้นจาก 1 เป็น 2 ชั่วโมง มีแนวโน้มลดลงจาก 4.62% เป็น 3.77% และระยะเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 3 และ 4 ชั่วโมง มีค่าค่อนข้างคงที่ เนื่องจากระยะเวลาเพิ่มขึ้นทำให้เกิดโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพจึงทำให้ไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อได้ [57] และพบว่าปริมาณสารประกอบแอโรมาติกเพิ่มขึ้นที่ระยะเวลา 1 ชั่วโมง อาจเป็นผลมาจากการจัดของสารประกอบเฮเทอโรอะตอมหรือสารประกอบไนตรัสที่อยู่ในรูปแอโรมาติก เช่น อนิลีน (aniline) ควิโนลีน (quinoline) เป็นต้น จึงทำให้มีปริมาณแอโรมาติกส์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในกลไกการเกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 4.12 แต่เมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นสารประกอบแอโรมาติกลดลง อาจเกิดจากการไฮโดรจิเนชันของสารประกอบแอโรมาติกส่งผลทำให้แอลเคนและไซโคลแอลเคนมีปริมาณเพิ่มขึ้น [48]



รูปที่ 4.11 องค์ประกอบทางเคมีและระดับการขจัด PAHs ใน WPPO ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.12 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติงของอนิลิน [58]

เมื่อพิจารณา PAHs ใน WPPO พบว่าเมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นสามารถลดปริมาณ PAHs ได้มากขึ้น และมากที่สุดที่เวลา 3 ชั่วโมง โดยสามารถลดปริมาณ PAHs ลงได้ถึง 89.5% แต่เมื่อเพิ่มระยะเวลาเป็น 4 ชั่วโมง พบว่าระดับการกำจัด PAHs ลดลงไปที่ 68.3% ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการใช้ระยะเวลาที่เพิ่มขึ้นในภาวะที่มีอุณหภูมิสูงสามารถทำให้สารประกอบแอโรมาติกวงเดียวเกิดการเหนี่ยวนำให้เป็น PAHs ขึ้นได้ [59]

4.2.2. ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

ผลของอุณหภูมิต่อการไฮโดรจิเนชัน WPPO ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 (ปริมาณนิกเกิลที่ 10% ของตัวเร่งปฏิกิริยา) 10% โดยน้ำหนักของ WPPO ภายใต้ความดันไฮโดรเจน 40 บาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในช่วง 250-325 องศาเซลเซียส จากตารางที่ 4.6 พบว่าปริมาณของผลิตภัณฑ์เหลวเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปที่ 300 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงจะไปช่วยสนับสนุนการปฏิกิริยาแตกตัวของสารที่มีโมเลกุลสายโซ่ยาว (long residue) ส่งผลทำให้เกิดเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กลง [48] อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 325 องศาเซลเซียสกลับทำให้ปริมาณของเหลวลดลงอันเนื่องมาจากเกิดการแตกตัวที่ขั้นที่สอง (secondary cracking) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น และการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงส่งเสริมการเกิดโค้กบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ของแข็งมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย [60]

ตารางที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO

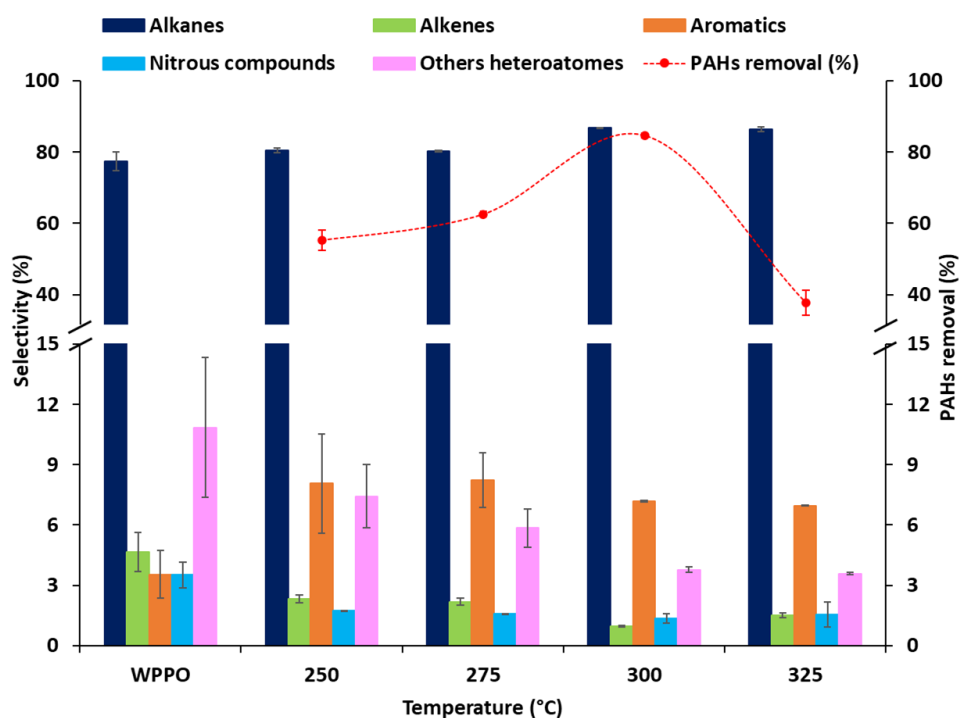
Catalyst	Temperature (°C)	Product yields (wt%)		
		Liquid	Solid	Gas
Ni/SBA-15	250	86.9 ± 0.02	9.36 ± 0.23	3.72 ± 0.24
	275	86.2 ± 0.16	9.10 ± 0.19	4.72 ± 0.35
	300	90.5 ± 1.37	5.42 ± 1.82	4.11 ± 0.46
	325	85.5 ± 0.28	10.1 ± 0.02	4.48 ± 0.30

* ภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 % โดยน้ำหนักของ WPPO ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.13 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ใน WPPO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 250 เป็น 300 องศาเซลเซียส ทำให้ HWPPO มีสัดส่วนของของแอลเคนและไซโคลแอลเคนสูงขึ้นจาก 80.4% และ 86.8% ซึ่งเป็นผลมาจากการลดลงของแอลคีนและไซโคลแอลคีน นอกจากนี้สัดส่วนของสารประกอบ

เฮทเทอโรอะตอมและสารประกอบไนโตรัสค่อยๆ ลดลง เนื่องจากอาจเกิดไฮโดรดีออกซิจิเนชัน (hydrodeoxygenation) และไฮโดรดีไนโตรจิเนชัน (hydrodenitrogenation) ของสารประกอบเฮทเทอโรอะตอมและสารประกอบไนโตรัส จะเกิดขึ้นผ่านกระบวนการสองขั้นตอนที่เกี่ยวข้องกับการไฮโดรจิเนชันของสารประกอบแอโรมาติกส์ตามมาด้วยการตัดพันธะของ C-X (โดย X คือ โมเลกุลของเฮทเทอโรอะตอม) [61] เมื่อถึงอุณหภูมิที่ 325 องศาเซลเซียส พบว่าสัดส่วนของแอลคีนและไซโคลแอลคีนและสารประกอบเฮทเทอโรอะตอมคงที่ รวมถึงสัดส่วนของสารประกอบแอโรมาติกใน HWPPPO เพิ่มขึ้น อาจเกิดจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นสามารถเร่งให้เกิดแอโรมาไทเซชันและเกิดการแตกตัวร่วมด้วย [47] ซึ่งอาจทำให้เกิดการแข่งขันกับปฏิกิริยาไฮโดรดีออกซิจิเนชัน และไฮโดรดีไนโตรจิเนชัน [62]

เมื่อพิจารณาการจัดสารประกอบ PAHs พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 เร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส สามารถลดปริมาณ PAHs ลงถึง 78.2% เพราะที่อุณหภูมิสูงเกิดการไฮโดรจิเนตของ PAHs และแตกตัวเป็นสารประกอบแอโรมาติกขนาดเล็ก [63] ขณะที่อุณหภูมิ 250 และ 275 องศาเซลเซียส จะลดปริมาณ PAHs ได้น้อยกว่า คือ 55.3% และ 62.6% ตามลำดับ แต่ที่ 325 องศาเซลเซียส จะลดปริมาณ PAHs ได้น้อยที่สุด เนื่องมาจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นสามารถทำให้เกิดการแตกตัวของ PAHs และทำให้เกิดวงแอโรมาติกวงเดียว อาจทำให้สารประกอบแอโรมาติกวงเดียวเกิดการเหนียวนำไปเกิด PAHs ตัวใหญ่จึงทำให้สามารถลดปริมาณ PAHs ได้น้อยลง [59] หรืออาจเป็นไปได้ว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นอันเนื่องมาจากการเกิดแก๊สเพิ่มขึ้นผ่านปฏิกิริยามีเทนเนชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีนิกเกิลเป็นโลหะกัมมันต์ (active metal) [64] จึงทำให้ศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัด PAHs ลดลง



รูปที่ 4.13 องค์ประกอบทางเคมีและระดับการกำจัด PAHs ใน WPPO ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้อุณหภูมิที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยา

4.2.3. ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น

ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO ถูกศึกษาในช่วง 20-50 บาร์ โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของ WPPO ที่ 300 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ 4.7 พบว่าเมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นจาก 20 ไปเป็น 50 บาร์ ผลิตภัณฑ์ของเหลวมีปริมาณอยู่ระหว่าง 85.2% - 90.5% โดยน้ำหนัก โดยผลิตภัณฑ์แก๊สและของแข็งมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการใช้ความดันไฮโดรเจนที่สูงจะยับยั้งการแตกตัวและการควบแน่นของไฮโดรคาร์บอนส่งผลต่อการลดลงของแก๊สและของแข็ง [48]

ตารางที่ 4.7 ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO

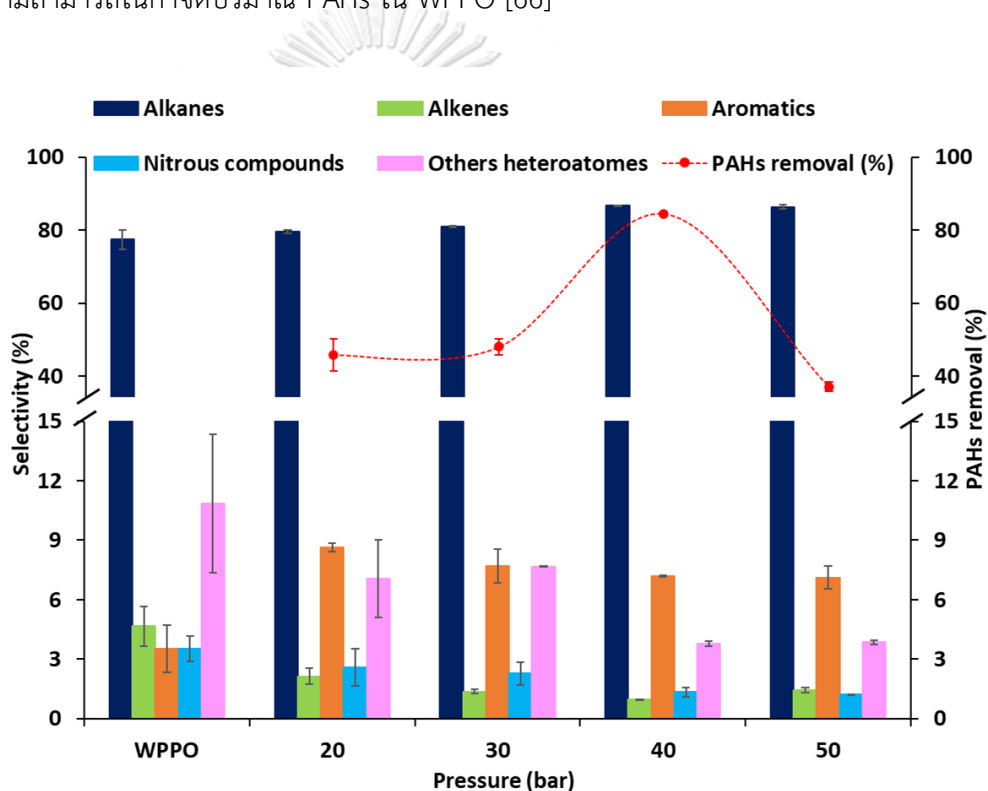
Catalyst	Initial H ₂ pressure (bar)	Product yields (wt%)		
		Liquid	Solid	Gas
Ni/SBA-15	20	85.2 ± 0.15	9.59 ± 0.41	5.18 ± 0.26
	30	85.7 ± 1.52	9.05 ± 1.07	5.28 ± 0.45
	40	90.5 ± 1.37	5.42 ± 1.82	4.11 ± 0.46
	50	87.8 ± 0.03	8.20 ± 0.02	4.00 ± 0.01

* ภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 %โดยน้ำหนักของ WPPO ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.14 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ใน WPPO ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน พบว่าเมื่อใช้ความดันไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 20 เป็น 40 บาร์ มีปริมาณของแอลเคนและไซโคลแอลเคนสูงขึ้นจาก 79.6% เป็น 86.8% ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากเกิดการลดลงของปริมาณแอลคีนและไซโคลแอลคีนจาก 2.12% เป็น 0.95% นอกจากนี้สารประกอบเฮเทอโรอะตอมและสารประกอบไนโตรสก็มีปริมาณลดลงจาก 7.05% เป็น 3.77% และ 2.59% เป็น 1.34% ตามลำดับ แต่ปริมาณสารประกอบแอโรมาติกเพิ่มขึ้นจาก 3.53% เป็น 8.64% เมื่อใช้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 20 บาร์ แต่เมื่อเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นไปที่ 40 บาร์ ปริมาณสารประกอบแอโรมาติกลดลงเล็กน้อยไปที่ 7.18% แสดงให้เห็นว่ากระบวนการไฮโดรทรีตติงสามารถกำจัดสารประกอบไม่อิ่มตัวและสารประกอบเฮเทอโรอะตอมได้ดีผ่านไฮโดรจิเนชันและไฮโดรดีออกซิจิเนชันหรือไฮโดรดีไนโตรจิเนชัน ตามลำดับ ขณะที่การกำจัดสารประกอบแอโรมาติกจะเกิดขึ้นได้ยากกว่าเพราะความเสถียรของสารประกอบแอโรมาติก [65] อย่างไรก็ตามการเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นไปที่ 50 บาร์ ทำให้ปริมาณแอลเคนและไซโคลแอลเคนและสารเฮเทอโรอะตอมมีแนวโน้มคงที่ ทั้งนี้เป็นเพราะปฏิกิริยาจะถูกจำกัดโดยการแพร่กระจายของแก๊ส ซึ่งบ่งบอกถึงพื้นผิวของอนุภาคโลหะอิ่มตัวไปด้วยโมเลกุลของไฮโดรเจน [66] แต่ความดันไฮโดรเจน

เริ่มต้นที่ 50 บาร์นี้ยังสามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ไฮโดรดีออกซิจิเนชัน และไฮโดรตีไนโตรจิเนชันได้ดี ทำให้ปริมาณแอลคีนและไซโคลแอลคีนหรือสารประกอบไนโตรลดลง

เมื่อพิจารณาความสามารถในการกำจัด PAHs ใน WPPO พบว่าการเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นจาก 20 บาร์ ไปยัง 40 บาร์ สามารถกำจัด PAHs ได้ 45.9% เป็น 84.6% แต่การเพิ่มความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นเป็น 50 บาร์ จะสามารถลดปริมาณ PAHs ได้น้อยที่สุด (37.2%) อาจเนื่องมาจากความดันที่สูงขึ้นปฏิกิริยาจะถูกจำกัดโดยการแพร่กระจายของแก๊สซึ่งบ่งบอกถึงพื้นผิวของอนุภาคโลหะ निकเกิลอิมมัวไปด้วยโมเลกุลของไฮโดรเจนจึงลดความสามารถในการกำจัดปริมาณ PAHs ใน WPPO [66]



รูปที่ 4.14 องค์ประกอบทางเคมีและระดับการกำจัด PAHs ใน WPPO ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยา

4.2.4. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำไฮโดรจิเนชันของ WPPO ถูกศึกษาในช่วง 5-20% โดยน้ำหนักของ WPPO ด้วยความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ที่ 300 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 5 เป็น 10% โดยน้ำหนักของ WPPO ผลผลิตของเหลวที่ได้ประมาณ 90% โดยน้ำหนัก แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 10% ไปเป็น 20% โดยน้ำหนักของ WPPO ทำให้ได้ผลผลิตของเหลวลดลง ขณะที่ผลผลิตแก๊สและของแข็งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปริมาณนิกเกิลในระบบมีมากขึ้น ซึ่งนิกเกิลสามารถเร่งให้เกิดปฏิกิริยาเมทาเนชัน (methanation) ได้ดีจึงทำให้เกิดแก๊สและโค้กบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น [47]

ตารางที่ 4.8 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO

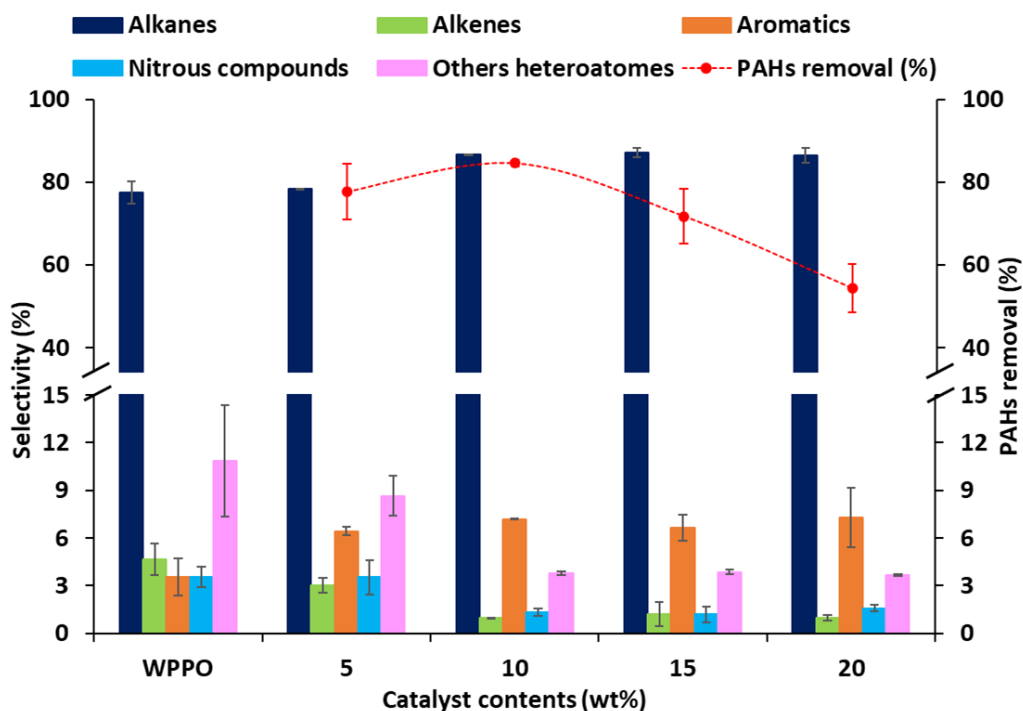
Catalyst	Catalyst contents (%wt)	Product yields (wt%)		
		Liquid	Solid	Gas
Ni/SBA-15	5	92.9 ± 0.32	3.89 ± 0.62	3.16 ± 0.93
	10	90.5 ± 1.37	5.42 ± 1.82	4.11 ± 0.46
	15	81.9 ± 2.00	12.0 ± 2.32	6.10 ± 0.31
	20	79.9 ± 3.02	12.7 ± 0.48	7.44 ± 2.54

* ภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยา: ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.15 แสดงองค์ประกอบทางเคมีใน WPPO และ HWPPO พบว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 5 เป็น 20% โดยน้ำหนักของ WPPO มีปริมาณของแอลเคนและไซโคลแอลเคนสูงขึ้นจาก 78.4% เป็น 87.1% ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากการลดลงของปริมาณแอลคีนและไซโคลแอลคีน 3.03% เป็น 0.98% นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไปที่ 10% โดยน้ำหนักของ WPPO ก็ทำให้ของสารประกอบเฮทเทอโรอะตอมและ

สารประกอบไนโตรสมีปริมาณลดลงจาก 8.65% เป็น 3.77% และ 3.52% เป็น 1.34% ตามลำดับ แต่การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 10% โดยน้ำหนัก ทำให้สัดส่วนของสารประกอบเฮเทอโรอะตอม สารประกอบไนโตรสคงที่ แต่สารประกอบแอโรมาติกเพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากปริมาณนิเกิลที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดปริมาณคาร์บอนเกาะบนพื้นผิวมากขึ้น ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้ง่าย ส่งผลให้ตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ถูกบดบังไปด้วยคาร์บอนจึงไม่สามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตเพื่อขจัดสารประกอบเฮเทอโรอะตอมและแอโรมาติกได้ [67]

เมื่อพิจารณาความสามารถในการกำจัด PAHs ใน WPPO พบว่าที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของ WPPO สามารถลดปริมาณ PAHs ลงได้ถึง 78.2% ในขณะที่การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไปถึง 20% โดยน้ำหนักของ WPPO ลดปริมาณ PAHs ใน WPPO ได้น้อยลง คือ มีระดับความสามารถในการกำจัด PAHs อยู่ที่ 51.1% เนื่องจากปริมาณนิเกิลมากขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาเมทานะชันส่งผลทำให้เกิดโค้กมากขึ้น ซึ่งจะไปยังความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ PAHs ได้ [47]



รูปที่ 4.15 องค์ประกอบทางเคมีและระดับการกำจัด PAHs ใน WPPO ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยา

4.2.5. การฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ

ในส่วนของการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic regeneration) เพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำ จะเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วจากภาวะที่ลดปริมาณ PAHs ได้ดีที่สุด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของปริมาณ WPPO ภายใต้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 40 บาร์ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วมาเผาในบรรยากาศที่มีแก๊สออกซิเจน (calcination) ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นาน 2 ชม. จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้มารีดิวซ์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจนนาน 2 ชม. จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่พร้อมใช้งาน (ตัวเร่งปฏิกิริยาที่หายไประหว่างทำการทดลองจะถูกเติมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่เพื่อรักษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบไว้ที่ 10 % โดยน้ำหนักของ WPPO) จากผลการทดลองพบว่า ผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำไฮโดรจิเนชัน (ตารางที่ 4.9) ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ประมาณ 86-90% โดยน้ำหนัก ขณะที่ผลิตภัณฑ์แก๊สและของแข็งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากตัวเร่ง

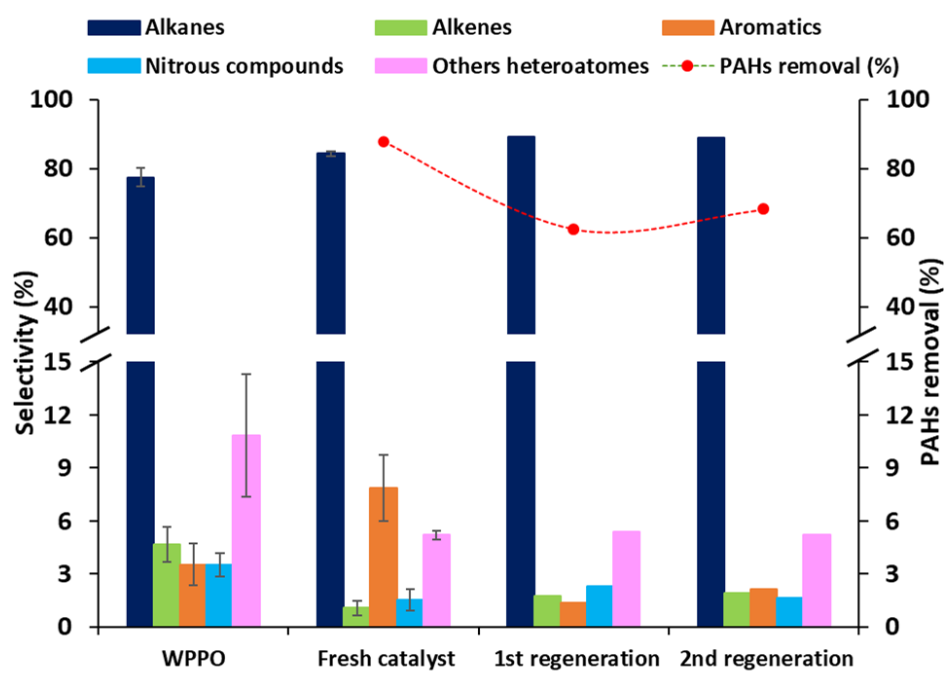
ปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพระหว่างการทำไฮโดรจิเนชัน ส่งผลให้เกิดการแตกตัวและเกิดวงแอโรมาติกปกคลุมตำแหน่งกัมมันต์ก่อให้เกิดโค้กและแก๊สที่เพิ่มขึ้น [68]

เมื่อพิจารณาองค์ประกอบใน HWPPPO ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการฟื้นฟูสภาพดังแสดงในรูปที่ 4.16 พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ทำให้ปริมาณแอลเคนเพิ่มขึ้น ในขณะที่แอลคีนและไซโคลแอลคีน สารประกอบเฮเทอโรอะตอม และสารประกอบไนโตรสลดน้อยลง แต่สารประกอบแอโรมาติกเพิ่มขึ้นเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสามารถเร่งให้เกิดแอโรมาไทเซชันร่วมด้วยดังอธิบายไปแล้วในตอนต้น แสดงให้เห็นถึงความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการทำไฮโดรจิเนชันและการกำจัดสารประกอบเฮเทอโรอะตอมและไนโตรส อย่างไรก็ตามเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำครั้งที่ 2 และ 3 พบว่า ปริมาณแอลเคนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยอันเนื่องมาจากการลดลงของปริมาณแอลคีนและไซโคลแอลคีน นอกจากนี้สารประกอบแอโรมาติกยังลดลงไปอีกด้วย ขณะที่สารประกอบในกลุ่มไนโตรสและเฮเทอโรอะตอมมากขึ้น โดยปฏิกิริยาไฮโดรดีไนโตรจิเนชันจะเกิดตามหลังปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันด้วยการดูดซับของ ๑ อิเล็กตรอนของวงแอโรมาติก [53] และอาจเป็นไปได้ว่าสารประกอบที่เป็นเฮเทอโรอะตอมและไนโตรสที่มีองค์ประกอบอยู่ในสารแอโรมาติกไม่สามารถถูกกำจัดออกไปได้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพ [69] เมื่อวิเคราะห์ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพแล้ว พบว่าความสามารถในการกำจัด PAHs ของ Ni/SBA-15 ลดลงจาก 89.5% สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในครั้งแรกเหลือ 62 – 68% เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพมาใช้งาน ซึ่งอาจเกิดจากการเกิดซินเทอริง (sintering) ของโลหะหรือเกิดการรวมตัวกันของคาร์บอนกลายเป็นโค้ก ทำให้ความสามารถในการเติมไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง [70] นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการฟื้นฟูสภาพไปใช้งาน มีปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น พบว่าผลจาก TGA (รูปที่ 4.17) ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการนำกลับมาใช้ใหม่ครบ 2 ครั้ง พบว่ามีปริมาณโค้กที่สะสมอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาถึง 41.8% ซึ่งเป็นไปได้ว่าโค้กที่สะสมอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยามาจากนิกเกิลบางส่วนเกิดการซินเทอริง (sintering) ส่งผลให้เกิดการอุดตันของรูพรุนในระหว่างการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ไม่เต็มที่ เนื่องจากตำแหน่ง active site ถูกบดบัง [71]

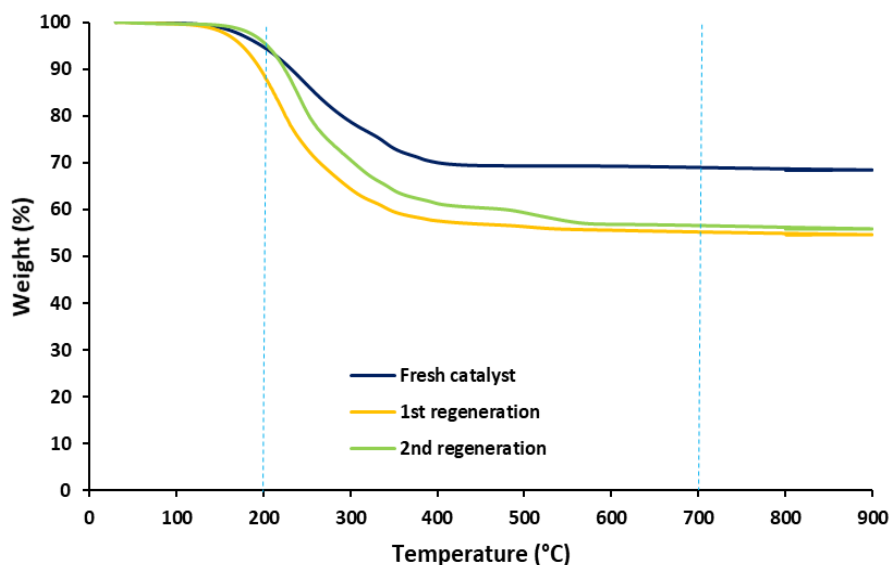
ตารางที่ 4.9 ผลของการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำต่อผลได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO

Entry	Product yields (wt%)		
	Liquid	Solid	Gas
Fresh catalyst	91.6	4.49	3.89
1 st regeneration	90.6	5.66	3.77
2 nd regeneration	86.7	3.46	9.86

* ภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยา: ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.16 ผลของการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อนำกลับมาใช้ซ้ำต่อองค์ประกอบทางเคมีใน HWPO และการกำจัด PAHs



รูปที่ 4.17 ปริมาณโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 หลังผ่านการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ WPPO แบบแบตชีในลักษณะการใช้เพียงครั้งเดียว การผ่านการฟื้นฟูสภาพครั้งที่ 2 และ 3

4.3. การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ ค่าความร้อน และองค์ประกอบตามจุดเดือดของ WPPO ก่อนและหลังไฮโดรจิเนชัน

ในด้านการนำผลิตภัณฑ์ WPPO และ HWPPO ที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในการเป็นเชื้อเพลิงในอนาคต ต้องมีการทดสอบเพื่อวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนโดยเปรียบเทียบผลที่ได้กับน้ำมันดิบและน้ำมันเตาพบว่าองค์ประกอบของ WPPO และ HWPPO ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจนใกล้เคียงกับน้ำมันดิบ คือ 76-79% โดยน้ำหนัก ขณะที่น้ำมันเตามีองค์ประกอบคาร์บอนมากที่สุดเท่ากับ 80.6% โดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 4.10 นอกจากนี้ธาตุซัลเฟอร์และไนโตรเจนใน HWPPO มีปริมาณต่ำกว่าน้ำมันดิบ น้ำมันเตา และ WPPO อย่างไรก็ตามพบว่าน้ำมันเตาไม่พบปริมาณ PAHs เลย ซึ่งเป็นไปได้ว่ากระบวนการไฮโดรทรีตในโรงกลั่นน้ำมันสามารถกำจัด PAHs ออกจากน้ำมันเตาได้ดี ดังนั้นในการที่จะนำน้ำมัน WPPO ไปใช้ทดแทนน้ำมันเตาจึงต้องมีการปรับปรุงคุณภาพให้มีสารที่ก่อให้เกิดมลพิษให้เทียบเท่าหรือน้อยกว่าน้ำมันที่ได้จากเชื้อเพลิงฟอสซิล เมื่อพิจารณาค่าทางความร้อนของ WPPO และ HWPPO พบว่า HWPPO มีค่าความร้อนอยู่ 47.3 เมกะจูล/กก. ซึ่งต่ำกว่าค่าความร้อนของ WPPO (48.7 เม

กะจุล/กก.) เล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าการใช้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันไม่ทำให้เกิดการแตกตัวอย่างรุนแรงของ WPPO เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SAB-15 มีความเป็นกรดค่อนข้างต่ำ ทำให้ได้น้ำมัน HWPPO ที่มีองค์ประกอบของสารมลพิษที่ต่ำลงและยังคงมีค่าความร้อนสูงซึ่งสามารถนำไปใช้งานเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกได้

ตารางที่ 4.10 การวิเคราะห์แบบแยกธาตุและค่าความร้อนของน้ำมันจากการทำไฮโดรจิเนชันของน้ำมันไพโรไลซิสขยะพลาสติก

Samples	Elements (wt%)					PAHs contents (ppm)	Heating Value (MJ/Kg)
	C	H	N	S	O		
Crude oil (T-984)*	76.4	14.9	0.64	1.78	6.30	17,541	46.2 ± 0.83
Fuel oil (T-969)*	80.6	13.9	0.95	2.04	2.54	0	46.4 ± 1.74
WPPO	76.7	16.3	0.82	1.86	4.33	9,806	48.7 ± 2.33
HWPPO	78.6	14.9	0.54	1.59	4.33	1,187	47.3 ± 2.94

* ได้รับความอนุเคราะห์จาก บ. บางจาก คอร์ปอเรชั่น จำกัด

สำหรับองค์ประกอบตามช่วงจุดเดือดของ WPPO และ HWPPO วิเคราะห์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีจำลองการกลั่น (distillation simulation gas chromatography, DGC) แสดงในตารางที่ 4.11 พบว่า WPPO มีปริมาณไฮโดรคาร์บอนในช่วงน้ำมันเตาและดีเซลมากที่สุด คือ 37.0% และ 35.0% โดยน้ำหนัก เมื่อนำ WPPO ไปปรับปรุงคุณภาพผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่ 10% โดยน้ำหนักของ WPPO ภายใต้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 บาร์ ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 2, 3 และ 4 ชั่วโมง พบว่าเวลาที่เพิ่มขึ้นไม่ทำให้น้ำมันแตกตัวและยังรักษาปริมาณดีเซลได้ในสัดส่วนเกือบ 40% โดยน้ำหนัก โดยปลดสัดส่วนของน้ำมันเตา

ตารางที่ 4.11 ปริมาณไฮโดรคาร์บอนตามช่วงจุดเดือดของ WPPO และ HWPPO
ที่ได้จากไฮโดรจิเนชันโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

Types	Temperature range (°C)	Contents (wt%)				
		WPPO	1 h	2 h	3 h	4 h
Gasoline-line	50-170	6.7	7.3	7.9	7.5	7.8
Kerosene-like	170-250	20.9	21.7	21.6	21.6	21.8
Diesel-like	250-350	35.0	38.9	38.7	38.9	38.5
Fuel oil-like	350-500	37.0	31.6	31.3	31.4	31.3
Residue	> 500	0.4	0.5	0.5	0.6	0.6

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1.สรุปผลการทดลอง

5.1.1. สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์และวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับเอสบีเอ 15 (Ni/SBA-15) และ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนตัวรองรับอะลูมินัมเอสบีเอ 15 (Ni/AL-SBA-15) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al ที่ 50 และ 30 รวมถึงผลของการเติมกรดเอทิลีนไดเอมีนเตตราแอซิดิกถูกวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิคเทคนิคการดูดซับ-การคายของแก๊สไนโตรเจน (N_2 -adsorption-desorption) พบว่าการเติมอะลูมินัมลงไปในตัวรองรับ SBA-15 จะทำให้พื้นที่ผิวลดลง ซึ่งเกิดจากการที่อนุภาคอะลูมินัมเข้าไปในตัวรองรับ SBA-15 ได้บางส่วนและบางส่วนเกาะอยู่บนพื้นผิวภายนอกของ SBA-15 และขนาดรูพรุนเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) บ่งชี้ว่าโครงสร้างเฮกซะโกนอลค่อยๆ ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของ Si/Al แสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่กว้างกว่า SBA-15 ส่งผลให้ขนาดรูพรุนเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเติมโลหะนิกเกิลและกรดเอทิลีนไดเอมีนเตตราแอซิดิก ลงบนตัวรองรับจะทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ลดลง เนื่องจากโลหะเกิดการอุดตันและเกาะตัวเป็นก้อนบนพื้นผิวดังรองรับ นอกจากนี้ การเติม Al มีผลต่อขนาดผลึกของ NiO ที่มีขนาดโตขึ้น แต่เมื่อมีการเติม EDTA จะทำให้ขนาดผลึกมีขนาดเล็กลง ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) บ่งบอกของการกระจายตัวที่ดีขึ้นของโลหะ Ni บนตัวรองรับ

สำหรับค่าความเป็นกรดของสารที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการคายแอมโมเนีย (NH_3 -temperature programmed desorption, NH_3 -TPD) พบว่าเมื่อมีการเติม Al เข้าไปส่งผลให้ค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของ Al เนื่องจากปริมาณ Al ที่เพิ่มขึ้นก่อให้เกิดการรวมตัวกันของ Al^{3+} เข้าไปในตัวรองรับ SBA-15 และเมื่อมีการเติมโลหะ Ni และ EDTA ซึ่งเป็นผลมาจากตำแหน่งความเป็นกรดลิวอิส (Lewis acid site) ที่เกิดจาก NiO และบ่งชี้ถึงการกระจายตัวที่ดีขึ้น และสำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชันของโลหะออกไซด์ พบว่าอุณหภูมิสูงขึ้นตามการเพิ่มปริมาณของ Al ในตัวรองรับ

ALSBA-15 ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าการรวมตัวของ Al^{3+} เข้าไปในโครงสร้างของ SBA-15 เกิดการส่งเสริมอันตรกิริยาที่สูงขึ้นระหว่าง NiO และตัวรองรับ นอกจากนี้อุณหภูมิในการรีดิวซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni จะสูงที่สุดเมื่อมีการเติม EDTA แสดงให้เห็นว่า EDTA ทำให้ Ni เกิดการกระจายตัวได้ดีและมีอัตราการเกิดปฏิกิริยากับพื้นผิวของตัวรองรับสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM)

5.1.1. การแยกองค์ประกอบน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสน้ำมันขยะพลาสติก

น้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสขยะพลาสติก (waste plastic pyrolysis oil, WPPO) ที่ได้จากการไพโรไลซิสเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโตรเมทรี (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) แล้วพบว่าสามารถแยกชนิดของสารประกอบได้เป็นจำพวกแอลเคน (alkanes) ไโซโคลแอลเคน (cycloalkanes) แอลคีน (alkenes) ไโซโคลแอลคีน (cycloalkenes) แอโรมาติก (aromatics) และสารประกอบเฮเทอโรอะตอม (heteroatom compounds) แต่ไม่สามารถแยกองค์ประกอบของพอลิไซคลิกแอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) ได้อย่างชัดเจน จึงต้องทำการแยกองค์ประกอบของ PAHs ออกจาก WPPO ด้วยเทคนิคคอลัมน์โครมาโทกราฟี (column chromatography) พบว่าสามารถแยกสารประกอบ PAHs ได้ 10 ชนิดด้วยกัน และ PAHs ที่พบมากที่สุด ใน WPPO คือ แอลคิลแนฟทาไลน์

5.1.2. ผลของการไฮโดรจิเนชัน WPPO

WPPO ที่ได้จากศูนย์เชื้อเพลิงและพลังงานจากชีวมวล จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยมีปริมาณ PAHs 9,806 ppm และเมื่อมีการทำปฏิกิริยาไฮโดรทรีตติ้งที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 40 บาร์ เป็นเวลา 2 ชม. โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 และ Ni/ALSBA-15 ที่อัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al เป็น 30 และ 50 โดยใช้ปริมาณ 10% โดยน้ำหนักของ WPPO ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ให้น้ำมันที่มีปริมาณ PAHs ลดลง การใช้ EDTA ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลสามารถลดปริมาณ PAHs ได้แต่ยังไม่ดีมากเท่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติม EDTA ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีภาวะความเป็นกรดสูงสามารถเร่งให้เกิดการจัดเรียงเฮเทอโรอะตอมซึ่งเป็นปฏิกิริยาแข่งขันในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของ

PAHs ได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีปริมาณการลดลงของ PAHs รวมอยู่ในช่วง 36.1-84.6% และทำให้สารประกอบที่ไม่อิ่มตัว เช่น วงแอมโรมาติก แอลคีน ไซโคลแอลคีน และสารประกอบเฮเทอโรอะตอมลดลงตามไปด้วย

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัด PAHs ใน WPPO ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน พบว่าเมื่อใช้ภาวะในการดำเนินงานที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 40 บาร์ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 สามารถลดปริมาณ PAHs ลงได้ถึง 84.6% ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นสามารถลดปริมาณ PAHs ได้น้อยกว่า ดังนั้นจะนำตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 มาศึกษาในส่วนอิทธิพลของผลของอุณหภูมิ ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น และผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาภาวะที่ดีที่สุดในการกำจัด PAHs และพบว่าภาวะที่สามารถลดปริมาณ PAHs ได้ดีที่สุด คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 จำนวน 10% โดยน้ำหนักของ WPPO ภายใต้ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นที่ 40 บาร์ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งลดปริมาณ PAHs ได้ถึง 87.9% และพบว่าน้ำมัน WPPO ภายหลังไฮโดรจิเนชัน (hydrogenated WPPO, HWPPO) มีสัดส่วนของแอลเคนและไซโคลแอลเคนเพิ่มขึ้น ในขณะที่สารประกอบไนโตรสและเฮเทอโรอะตอมลดลงตามไปด้วย แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไฮโดรดิออกซิเจเนชัน และไฮโดรดีไนโตรจิเนชันด้วย อย่างไรก็ตามพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วและผ่านการฟื้นฟูสภาพมีศักยภาพในการกำจัด PAHs ใน WPPO ลดลง โดยสามารถกำจัด PAHs ได้เพียง 62 – 68%

ในด้านสมบัติค่าความร้อนของน้ำมันไฮโดรทรีตติงของ WPPO ในภาวะที่ดีที่สุด มีค่า 47.3 เมกะจูล/กิโลกรัม ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ WPPO (48.7 เมกะจูล/กิโลกรัม) แสดงให้เห็นว่ากระบวนการไฮโดรทรีตติงที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ไม่ได้ทำให้น้ำมันเกิดการสลายตัวมากนัก จากการวิเคราะห์ช่วงจุดเดือดพบปริมาณดีเซลมากที่สุดอยู่ในช่วงระหว่าง 38-40% โดยน้ำหนัก

5.1.3. ข้อเสนอแนะ

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในแง่ของความสามารถในการกำจัด PAHs ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และยังสามารถกำจัดสารเฮเทอโรอะตอมและสารประกอบไนโตรสทำให้น้ำมันโพลีไลซิสที่มีสารมลพิษที่ต่ำลง และยังคงสัดส่วนของดีเซลได้สูง และมีค่าความร้อนสูง แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อเสียที่เกิดไค้กับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ ดังนั้นจึงควรที่จะต้องศึกษาตัวสนับสนุนที่ช่วยยับยั้งการเกิดไค้ของตัวเร่งปฏิกิริยาฐานิกเกลในปฏิกิริยาไฮโดรทรีต นอกจากนี้ SBA-15 ในเชิงการค้ายังคงมีราคาแพงเมื่อเทียบกับซิลิกาทั่วไป ดังนั้นการศึกษการยับยั้งการเกิดไค้กับตัวเร่งปฏิกิริยาต่อจะทำให้สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยาวนานมากขึ้น และช่วยลดต้นทุนการผลิตได้



ภาคผนวก ก

การคำนวณการเตรียมตัวรองรับ

ตัวรองรับ SBA-15

อัตราส่วนโดยโมลเริ่มต้น $7\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20} : 410\text{TEOS} : 32900\text{HCl}$

โดยมวลโมเลกุลของสารแต่ละชนิดมีค่าดังนี้

- $\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$: 5800 กรัม/โมล
- TEOS : 208.33 กรัม/โมล
- HCl : 36.5 กรัม/โมล

เปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลเป็นน้ำหนัก (กรัม) โดยนำจำนวนโมล \times มวลโมเลกุลของสาร

เช่น น้ำหนักของ HCl เท่ากับ $32,900 \times 36.5 = 1,200,850$ กรัม

น้ำหนักของสารแต่ละชนิดที่ต้องเตรียม

- $\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$: 40,600 กรัม
- TEOS : 85,415 กรัม
- HCl : 1,200,850 กรัม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ซึ่งจะเห็นว่าน้ำหนักที่ต้องเตรียมมีปริมาณที่สูงเกินไป จึงทำการลดทอนอัตราส่วนโดยโมลลงเพื่อให้สารชนิดต่างๆ มีน้ำหนักที่เหมาะสมสามารถเตรียมได้

จำนวนกรัมที่เตรียมจริง

- $\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$: 8 กรัม
- TEOS : 17 กรัม
- HCl : 240 กรัม

ตัวรองรับ ALSBA-15

อัตราส่วนโดยโมลเริ่มต้น $7\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20} : 410\text{TEOS} : 43836\text{HCl} : 14\text{Al(i-PrO)}_3$

โดยมวลโมเลกุลของสารแต่ละชนิดมีค่าดังนี้

– $\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$:5800 กรัม/โมล
– TEOS	:208.33 กรัม/โมล
– HCl	:36.5 กรัม/โมล
– Al(i-PrO)_3	:204.25 กรัม/โมล

เปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลเป็นน้ำหนัก (กรัม) โดยนำจำนวนโมล x มวลโมเลกุลของสาร

เช่น น้ำหนักของ HCl เท่ากับ $43,836 \times 36.5 = 1,600,014$ กรัม

น้ำหนักของสารแต่ละชนิดที่ต้องเตรียม

– $\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$:40,600 กรัม
– TEOS	:85,415 กรัม
– HCl	:1,600,014 กรัม
– Al(i-PrO)_3	:204.25 กรัม

ซึ่งจะเห็นว่าน้ำหนักที่ต้องเตรียมมีปริมาณที่สูงเกินไป จึงทำการลดทอนอัตราส่วนโดยโมลลงเพื่อให้สารชนิดต่างๆ มีน้ำหนักที่เหมาะสมสามารถเตรียมได้

จำนวนกรัมที่เตรียมจริง

– $\text{PEO}_{20}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{20}$:8 กรัม
– TEOS	:17 กรัม
– HCl	:260 กรัม
– Al(i-PrO)_3	:0.5718 กรัม

ภาคผนวก ข

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา Ni บนตัวรองรับ

มวลโมเลกุลของสาร

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 290.8 กรัม/โมล
- Ni : 58.7 กรัม/โมล
- H_2O : 18 กรัม/โมล

ต้องการเตรียมโลหะกัมมันต์ 10% โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับตัวรองรับ

Ni: ตัวรองรับ 100 กรัม มี Ni 10 กรัม

ตัวรองรับ 5 กรัม ต้องมี Ni $\frac{5 \times 10}{100} = 0.5$ กรัม

สำหรับ Ni เตรียมจาก $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 290.8 กรัม/โมล และ Ni มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 58.7 กรัม/โมล

ต้องการ Ni 58.7 กรัม ต้องชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 290.79 กรัม

ดังนั้น Ni 0.5 กรัม ต้องชั่ง $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $\frac{290.8 \times 0.5}{58.7} = 2.48$ กรัม

และน้ำที่สามารถทำละลาย $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ได้พอดีเมื่อเติมบนตัวรองรับต้องใช้ปริมาตรน้ำต่อ SBA-15 และ ALSBA-15 : 5.5 มิลลิลิตร/กรัมตัวรองรับ

ภาคผนวก ค

การคำนวณผลิตภัณฑ์ที่ได้

1. การคำนวณการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังไฮโดรจิเนชัน

2.1 ผลิตภัณฑ์แก๊ส

$$\text{Gas (g)} = \text{น้ำหนักหลังทำปฏิกิริยา} - \text{น้ำหนักก่อนทำปฏิกิริยา}$$

2.2 ผลิตภัณฑ์ของแข็ง

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

2.3 ผลิตภัณฑ์ของเหลว

$$\text{Liquid (g)} = \text{น้ำหนักทั้งหมด} - \text{gas (g)} - \text{solid (g)}$$

2. ค่าการจัด PAHs ในผลิตภัณฑ์เหลว

โดยหาจากกราฟมาตรฐานของสาร 1,4-ไดเมทิลเนฟทาลีน จากการวิเคราะห์ด้วย GC-MS

$$\text{PAHs removal (ppm)} = \frac{\text{sum of concentration benzene fraction} \times \text{weight of benzene fraction}}{\text{weight of oil at 500 } \mu\text{L}} \times 1000$$

3. ค่าการเลือกเกิดองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลว (product selectivity, S_i)

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

4. ตัวอย่างการคำนวณสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15

สำหรับปริมาตรของผลิตภัณฑ์เหลวคำนวณจาก

น้ำหนักทั้งหมดที่เตรียมได้ก่อนทำปฏิกิริยา 851.88 กรัม

น้ำหนักทั้งหมดที่ได้หลังการทำปฏิกิริยา 851.77 กรัม

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักเทียบกับปริมาณ WPPPO

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 0.4072 กรัม

น้ำหนักของ WPPO ที่เตรียมได้ 4.07 กรัม

น้ำหนักของ WPPO หลังทำปฏิกิริยา 2.8 กรัม

ปริมาณไค้ที่วัดได้จากเทคนิค TGA = 30.2% โดยน้ำหนัก

ผลิตภัณฑ์ของแข็ง เท่ากับ $\frac{0.41 \times 30.2}{100} = 0.1238$ กรัม

ผลิตภัณฑ์แก๊ส เท่ากับ 0.11 กรัม

% โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลว เท่ากับ $\frac{2.8 \times 100}{2.8 + 0.1238 + 0.11} = 92.6\%$

% โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของแข็ง เท่ากับ $\frac{0.1238 \times 100}{2.8 + 0.1238 + 0.11} = 4.09\%$

สำหรับผลิตภัณฑ์แก๊สคำนวณจาก

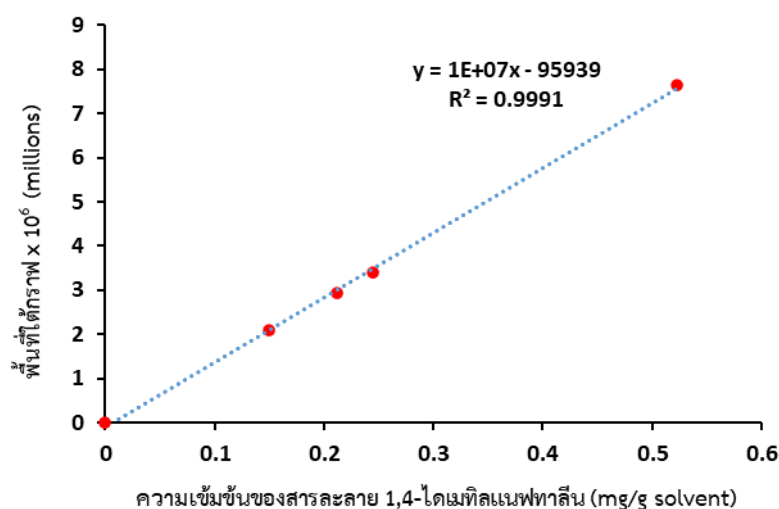
Gas (%) = 100-92.6-4.09

% โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์แก๊ส เท่ากับ = 3.31%

สำหรับการค่าการขจัด PAHs และการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์เหลว

ตารางที่ ค.1 ข้อมูลสำหรับทำ calibration curve ของแนฟทาไลน์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย GC-FID

Concentration (mg/g solvent)	Area [$\text{pA} \times 10^6$]
0.00	0.00
0.15	2.10
0.21	2.94
0.24	3.40
0.52	7.65



รูปที่ ค.1 กราฟมาตรฐานในการหาความเข้มข้นของสารละลาย 1,4-ไดเมทิลแนฟทาไลน์ในสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรน

หาความเข้มข้นของ PAHs จากสมการ

$$Y = (1 \times 10^7)x - 95939$$

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าการขจัด PAHs ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15

พื้นที่ได้กราฟของผลิตภัณฑ์เมทิลแนฟทาไลน์ที่ได้จากการไฮโดรจิเนชันของ Ni/SBA-15 = 125602

$$125602 = (1 \times 10^7)x - 95939$$

$$x = 0.022 \text{ โมลาร์}$$

ความเข้มข้นรวมของ PAHs ทั้งหมด เท่ากับ 0.08

$$\text{PAHs removal (ppm)} = \frac{\text{sum of concentration} \times \text{weight of benzene fraction}}{\text{weight of oil at 500 } \mu\text{L}} \times 1000$$

$$\text{PAHs removal} = \frac{0.08 \times 7.0506}{0.3821} \times 1000$$

$$\text{PAHs removal} = 1,561 \text{ ppm}$$

$$\text{PAHs removal (\%)} = 100 - \left(\frac{\text{PAHs content of HWPPO (ppm)}}{\text{PAHs content of WPO (ppm)}} \times 100 \right)$$

$$= 100 - \left(\frac{1561}{9806} \times 100 \right)$$

$$= 84.1\%$$

การคำนวณการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์

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

พื้นที่ใต้กราฟของแอลเคนและไซโคลแอลเคน เท่ากับ 127497319

พื้นที่ใต้กราฟของแอลคีนและไซโคลแอลคีน เท่ากับ 1442252

พื้นที่ใต้กราฟของแอโรมาติกส์ เท่ากับ 10593755

พื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบไนโตรัส เท่ากับ 1730295

พื้นที่ใต้กราฟของสารประกอบเฮเทอโรอะตอม เท่ากับ 5675835

ผลรวมพื้นที่ใต้กราฟไม่รวมสารละลายมาตรฐาน เท่ากับ 146939456

$$\text{Selectivity of alkanes and cycloalkanes (\%)} = \frac{\text{area product}}{\text{area total without internal standard}} \times 100$$

$$= \frac{127497319}{146939456} \times 100$$

$$= 86.8\%$$

$$\text{Selectivity of alkenes and cycloalkenes (\%)} = \frac{\text{area product}}{\text{area total without internal standard}} \times 100$$

$$= \frac{1442252}{146939456} \times 100$$

$$= 0.98\%$$

$$\text{Selectivity of aromatics (\%)} = \frac{\text{area product}}{\text{area total without internal standard}} \times 100$$

$$= \frac{10593755}{146939456} \times 100$$

$$= 7.21\%$$

$$\text{Selectivity of nitrous compounds (\%)} = \frac{\text{area product}}{\text{area total without internal standard}} \times 100$$

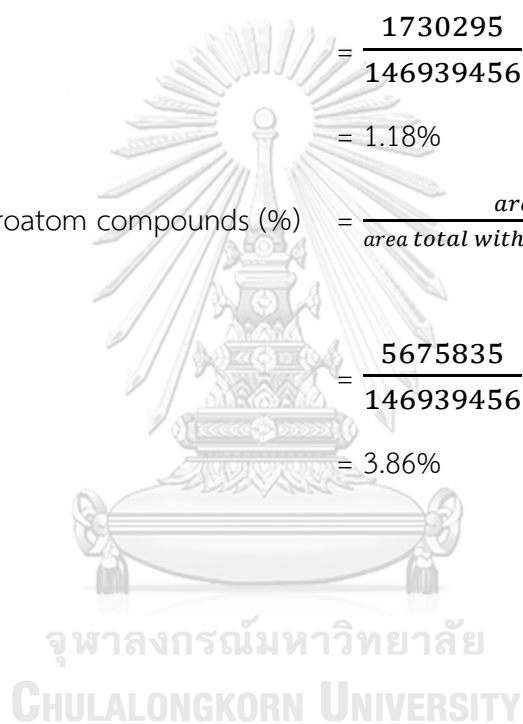
$$= \frac{1730295}{146939456} \times 100$$

$$= 1.18\%$$

$$\text{Selectivity of heteroatom compounds (\%)} = \frac{\text{area product}}{\text{area total without internal standard}} \times 100$$

$$= \frac{5675835}{146939456} \times 100$$

$$= 3.86\%$$



ภาคผนวก ง
ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ง.1 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni

Type	Selectivity (%)													
	WPPO		Ni/SBA-15		Ni/AlSBA-15(50)		Ni/AlSBA-15(30)		NiE/SBA-15		NiE/AlSBA-15(50)		NiE/AlSBA-15(30)	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Alkanes	79.3	75.6	86.8	86.7	80.4	89.1	79.6	85.5	84.2	87.9	89.1	87.7	88.5	
Alkenes	3.96	5.35	0.98	0.92	2.17	1.13	1.58	2.36	1.54	1.73	1.29	0.97	2.02	
Aromatics	4.37	2.69	7.21	7.16	4.36	3.22	3.94	3.47	3.70	4.46	3.69	2.45	4.66	
Nitrous compounds	3.98	3.07	1.18	1.51	2.40	1.73	2.19	0.83	2.18	0.85	0.90	1.12	1.26	
Heteroatoms	8.39	13.3	3.86	3.68	10.6	5.35	12.6	7.33	8.38	5.11	5.35	7.77	4.71	
PAHS content (ppm)	9425	9908	1465	1561	3745	2739	3531	2191	5849	3221	2194	2932	2102	
PAHS removal (%)			85.1	84.1	61.8	72.1	64.0	77.7	40.4	67.1	77.6	70.1	78.6	

ตารางที่ ๓.2 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่เวลา 1-4 ชั่วโมง

Type	Selectivity (%)											
	WPPO				1 h				2 h			
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Alkanes	79.3	75.6	80.2	81.1	86.8	86.7	85.6	87.6	86.5	87.7		
Alkenes	3.96	5.35	1.51	1.97	0.98	0.92	0.99	0.94	0.88	1.09		
Aromatics	4.37	2.69	12.2	10.7	7.21	7.16	7.18	6.41	7.01	6.87		
Nitrous compounds	3.98	3.07	1.85	1.32	1.18	1.51	2.73	1.45	2.21	0.77		
Heteroatoms	8.39	13.3	4.26	4.98	3.86	3.68	3.52	3.62	3.45	3.56		
PAHS content (ppm)	9425	9908	3653	3680	1561	1465	1341	1032	3940	3240		
PAHS removal (%)			62.7	62.5	84.1	85.1	86.3	89.5	59.8	67.0		

ตารางที่ ๓.3 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่อุณหภูมิ 250-325 องศาเซลเซียส

Type	Selectivity (%)											
	WPPO			250 °C			275 °C			300 °C		
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Alkanes	79.3	75.6	79.9	80.9	80.4	80.1	86.8	86.7	86.9	86.0		
Alkenes	3.96	5.35	2.19	2.48	2.31	2.05	0.98	0.92	1.42	1.58		
Aromatics	4.37	2.69	9.82	6.32	7.26	9.18	7.21	7.16	6.99	6.94		
Nitrous compounds	3.98	3.07	1.73	1.73	1.58	1.58	1.18	1.51	1.11	1.98		
Heteroatoms	8.39	13.3	6.32	8.54	5.18	6.52	3.86	3.68	3.62	3.54		
PAHS content (ppm)	9425	9908	4589	4182	3621	3718	1561	1465	5858	6341		
PAHS removal (%)			53.2	57.4	63.1	62.1	84.1	85.1	40.3	35.3		

ตารางที่ ๓.4 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น 20-50 บาร์

Type	Selectivity (%)											
	WPPO			20 bar			30 bar			40 bar		
	1	2	1	1	2	1	1	2	1	2	1	2
Alkanes	79.3	75.6	79.9	79.3	80.9	81.1	86.8	86.7	86.0	86.8		
Alkenes	3.96	5.35	2.41	1.84	1.29	1.43	0.98	0.92	1.54	1.35		
Aromatics	4.37	2.69	8.78	8.50	8.30	7.10	7.21	7.16	7.51	6.70		
Nitrous compounds	3.98	3.07	3.25	1.92	1.86	2.69	1.18	1.51	1.21	1.21		
Heteroatoms	8.39	13.3	5.67	8.44	7.69	7.65	3.86	3.68	3.77	3.92		
PAHS content (ppm)	9425	9908	5608	5004	5240	4946	1561	1465	6074	6248		
PAHS removal (%)			42.8	49.0	46.6	49.6	84.1	85.1	38.1	36.3		

ตารางที่ ๓.5 ข้อมูลการคำนวณของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/SBA-15 ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5-20 %โดยน้ำหนักของ WPPO

Type	Selectivity (%)											
	WPPO		5 wt%		10 wt%		15 wt%		20 wt%			
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Alkanes	79.3	75.6	78.4	78.4	86.8	86.7	88.0	86.3	87.8	85.2		
Alkenes	3.96	5.35	2.69	3.37	0.98	0.92	0.65	1.73	0.84	1.11		
Aromatics	4.37	2.69	6.60	6.22	7.21	7.16	6.05	7.22	5.96	8.59		
Nitrous compounds	3.98	3.07	2.76	4.28	1.18	1.51	1.53	0.84	1.71	1.43		
Heteroatoms	8.39	13.3	9.55	7.75	3.86	3.68	3.77	3.95	3.72	3.64		
PAHS content (ppm)	9425	9908	1722	2654	1561	1465	3237	2305	4889	4079		
PAHS removal (%)			82.4	72.9	84.1	85.1	67.0	76.5	50.1	58.4		



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บรรณานุกรม

1. Adam, I., et al., *Policies to reduce single-use plastic marine pollution in West Africa*. Marine Policy, 2020. **116**.
2. Tullo, A.H., *Fuming Over Foam*. 2015.
3. Damodharan, D., et al., *Utilization of waste plastic oil in diesel engines: a review*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2019. **18**(4): p. 681-697.
4. Miandad, R., et al., *Plastic waste to liquid oil through catalytic pyrolysis using natural and synthetic zeolite catalysts*. Waste Manag, 2017. **69**: p. 66-78.
5. Zhou, H., et al., *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation from the pyrolysis of different municipal solid waste fractions*. Waste Manag, 2015. **36**: p. 136-46.
6. Saarnio, K., et al., *Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe*. Atmospheric Environment, 2008. **42**(40): p. 9087-9097.
7. Paul T Williams, A.J., *Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003. **67**(1): p. 143-164.
8. Abdel-Shafy, H.I. and M.S.M. Mansour, *A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation*. Egyptian Journal of Petroleum, 2016. **25**(1): p. 107-123.
9. Mesquita, S.R., et al., *Toxicity of atmospheric particle-bound PAHs: an environmental perspective*. Environ Sci Pollut Res Int, 2014. **21**(20): p. 11623-33.
10. Shi, M., et al., *Health risk assessments of polycyclic aromatic hydrocarbons and chlorinated/brominated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particles in a haze frequent area in China*. Emerging Contaminants, 2020. **6**: p. 172-178.
11. Sharma, M., P. Sharma, and J.N. Kim, *Solvent extraction of aromatic components from petroleum derived fuels: a perspective review*. RSC Advances, 2013. **3**(26).
12. Vashist, D., N. Kumar, and M. Bindra, *Technical Challenges in Shifting from BS IV to BS-VI Automotive Emissions Norms by 2020 in India: A Review*. Archives of Current Research International, 2017. **8**(1): p. 1-8.
13. Bresó-Femenia, E., B. Chaudret, and S. Castillón, *Selective catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons promoted by ruthenium nanoparticles*. Catalysis Science

- & Technology, 2015. **5**(5): p. 2741-2751.
14. 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.
 15. Vargas-Villagrán, H., et al., *Tuning of activity and selectivity of Ni/(Al)SBA-15 catalysts in naphthalene hydrogenation*. Catalysis Today, 2021. **360**: p. 27-37.
 16. Law, K., et al., *The United States' contribution of plastic waste to land and ocean*. Science Advances, 2020. **6**: p. eabd0288.
 17. Chen, H.L., et al., *The plastic waste problem in Malaysia: management, recycling and disposal of local and global plastic waste*. SN Applied Sciences, 2021. **3**(4).
 18. Giacobelli, C., *Single-Use Plastics: A Roadmap for Sustainability (rev. 2)*. 2018.
 19. Siddiqui, J. and G. Pandey, *A review of plastic waste management strategies*. Int. Res. J. Environ. Sci, 2013. **2**(12): p. 84.
 20. GRID-Arendal, *Global plastic production, accumulation and future trends*. 2021.
 21. Pan, D., et al., *Research progress for plastic waste management and manufacture of value-added products*. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2020. **3**(4): p. 443-461.
 22. Tulashie, S.K., E.K. Boadu, and S. Dapaah, *Plastic waste to fuel via pyrolysis: A key way to solving the severe plastic waste problem in Ghana*. Thermal Science and Engineering Progress, 2019. **11**: p. 417-424.
 23. Kan, T., V. Strezov, and T.J. Evans, *Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **57**: p. 1126-1140.
 24. 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.
 25. Hyunok Choi, R.H., Hannu Komulainen, and Juana M. Delgado Saborit. *WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants*.; Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK138709/>.
 26. สำนักคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงกรมธุรกิจพลังงาน. น้ำมันยูโร 4. 2552; Available from: https://www.doeb.go.th/knowledge/data/uro_4.pdf.
 27. Nkosi, N., et al., *Developments in waste tyre thermochemical conversion processes*:

- gasification, pyrolysis and liquefaction*. RSC Adv, 2021. **11**(20): p. 11844-11871.
28. Shimada, I., et al., *Catalytic cracking of polycyclic aromatic hydrocarbons with hydrogen transfer reaction*. Fuel, 2015. **161**: p. 207-214.
 29. Choi, Y., et al., *Selective hydroconversion of naphthalenes into light alkyl-aromatic hydrocarbons*. Applied Catalysis A: General, 2015. **492**: p. 140-150.
 30. หาสิตะพันธุ์, ค.ภ. *Hydrogenation ปฏิริยาเคมีพื้นฐานที่สร้างมูลค่าให้สมุนไพรร*. 2560.
 31. นิมสุข, อ.ค.ฐ. *ตัวเร่งปฏิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม*. Available from:
http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/t_chimsook/%E0%B8%84%E0%B8%A1443-%E0%B8%95%E0%B8%B1%E0%B8%A7%E0%B9%80%E0%B8%A3%E0%B9%88%E0%B8%87%E0%B8%9B%E0%B8%8F%E0%B8%B4%E0%B8%81%E0%B8%B4%E0%B8%A3%E0%B8%B4%E0%B8%A2%E0%B8%B2%E0%B9%83%E0%B8%99%E0%B8%AD%E0%B8%B8%E0%B8%95%E0%B8%AA%E0%B8%B2%E0%B8%AB%E0%B8%81%E0%B8%A3%E0%B8%A3%E0%B8%A1%E0%B8%9B%E0%B8%B4%E0%B9%82%E0%B8%95%E0%B8%A3%E0%B9%80%E0%B8%A5%E0%B8%B5%E0%B8%A2%E0%B8%A14p.pdf.
 32. นพิตา หิณฐิระนันท์, ช.ง., *เทคโนโลยีตัวเร่งปฏิริยา*. 2556.
 33. Chaudhary, V. and S. Sharma, *An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions*. Journal of Porous Materials, 2017. **24**(3): p. 741-749.
 34. 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.
 35. Xin, L., et al., *Efficient Conversion of Light Cycle Oil into High-Octane-Number Gasoline and Light Olefins over a Mesoporous ZSM-5 Catalyst*. Energy & Fuels, 2017. **31**(7): p. 6968-6976.
 36. Ortega-Domínguez, R.A., et al., *A facile method to increase metal dispersion and hydrogenation activity of Ni/SBA-15 catalysts*. Fuel, 2017. **198**: p. 110-122.
 37. Ochoa-Hernández, C., et al., *Hydrocarbons production through hydrotreating of methyl esters over Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15*. Catalysis Today, 2013. **210**: p. 81-88.

38. de Souza, C.V. and S.M. Corrêa, *Polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel emission, diesel fuel and lubricant oil*. Fuel, 2016. **185**: p. 925-931.
39. Williams, P.T. and D.T. Taylor, *Aromatization of tyre pyrolysis oil to yield polycyclic aromatic hydrocarbons*. Fuel, 1993. **72**(11): p. 1469-1474.
40. Zhang, X., Y. Wang, and F. Xin, *Coke deposition and characterization on titanium silicalite-1 catalyst in cyclohexanone ammoxidation*. Applied Catalysis A: General, 2006. **307**(2): p. 222-230.
41. Gómez-Cazalilla, M., et al., *Characterization and acidic properties of Al-SBA-15 materials prepared by post-synthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(3): p. 1130-1140.
42. Socci, J., et al., *The catalytic cracking of sterically challenging plastic feedstocks over high acid density Al-SBA-15 catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2019. **570**: p. 218-227.
43. Badoga, S., et al., *Combined Effects of EDTA and Heteroatoms (Ti, Zr, and Al) on Catalytic Activity of SBA-15 Supported NiMo Catalyst for Hydrotreating of Heavy Gas Oil*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(6): p. 2137-2156.
44. Vargas, H., et al., *Effect of the preparation method on the hydrogenation activity of Ni/SBA-15 catalysts: Comparison of EDTA complexation and DPU*. Catalysis Today, 2018. **305**: p. 133-142.
45. Gbadamasi, S., et al., *Promising Ni/Al-SBA-15 catalysts for hydrodeoxygenation of dibenzofuran into fuel grade hydrocarbons: synergetic effect of Ni and Al-SBA-15 support*. RSC Advances, 2016. **6**(31): p. 25992-26002.
46. Ungureanu, A., et al., *Effect of aluminium incorporation by the "pH-adjusting" method on the structural, acidic and catalytic properties of mesoporous SBA-15*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **163**: p. 51-64.
47. Yuan, T. and W.D. Marshall, *Catalytic hydrogenation of polyaromatic hydrocarbon (PAH) compounds in supercritical carbon dioxide over supported palladium*. J Environ Monit, 2007. **9**(12): p. 1344-51.
48. Chintakanan, P., et al., *Bio-jet fuel range in biofuels derived from hydroconversion of palm olein over Ni/zeolite catalysts and freezing point of biofuels/Jet A-1 blends*. Fuel, 2021. **293**.
49. Jin, S., et al., *Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over*

- supported nickel catalysts*. Catalysis Today, 2014. **234**: p. 125-132.
50. Duan, J., et al., *Diesel-like hydrocarbons obtained by direct hydrodeoxygenation of sunflower oil over Pd/Al-SBA-15 catalysts*. Catalysis Communications, 2012. **17**: p. 76-80.
 51. Miao, P., et al., *Combined mild hydrocracking and fluid catalytic cracking process for efficient conversion of light cycle oil into high-quality gasoline*. Fuel, 2021. **292**.
 52. Huirache-Acuna, R., et al., *SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts-Review*. Materials (Basel), 2013. **6**(9): p. 4139-4167.
 53. Badoga, S., et al., *Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfided NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **125**: p. 67-84.
 54. Murti, S.D.S., et al., *Analysis and removal of heteroatom containing species in coal liquid distillate over NiMo catalysts*. Fuel, 2005. **84**(2-3): p. 135-142.
 55. Zhang, X., et al., *Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts*. Bioresour Technol, 2013. **134**: p. 73-80.
 56. Sangnikul, P., et al., *Role of copper- or cerium-promoters on NiMo/γ-Al₂O₃ catalysts in hydrodeoxygenation of guaiacol and bio-oil*. Applied Catalysis A: General, 2019. **574**: p. 151-160.
 57. Song, Y., et al., *Aromatization and isomerization of methylcyclohexane over Ni catalysts supported on different supports*. Green Energy & Environment, 2019. **4**(1): p. 75-82.
 58. Prins, R., *Catalytic hydrodenitrogenation*. 2001.
 59. Eschenbacher, A., et al., *Fast pyrolysis of polyurethanes and polyisocyanurate with and without flame retardant: Compounds of interest for chemical recycling*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021. **160**.
 60. Huang, Y., et al., *Upgrading pine sawdust pyrolysis oil to green biofuels by HDO over zinc-assisted Pd/C catalyst*. Energy Conversion and Management, 2016. **115**: p. 8-16.
 61. Li, D., et al., *Production of Clean Fuels by Catalytic Hydrotreating a Low Temperature Coal Tar Distillate in a Pilot-Scale Reactor*. Energy & Fuels, 2017. **31**(10): p. 11495-11508.
 62. Rollmann, L.D., *Catalytic hydrogenation of model nitrogen, sulfur, and oxygen compounds*. Journal of Catalysis, 1977. **46**(3): p. 243-252.

63. Ramírez-Corredores, M.M. and A.P. Borole, *Biocatalysis in oil refining*. 2011: Elsevier.
64. Siang, T.J., et al., *Combined steam and CO₂ reforming of methane for syngas production over carbon-resistant boron-promoted Ni/SBA-15 catalysts*. Microporous and Mesoporous Materials, 2018. **262**: p. 122-132.
65. Girgis, M.J. and B.C. Gates, *Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991. **30**(9): p. 2021-2058.
66. Zanato, A.F.S., et al., *Bimetallic magnetic PtPd-nanoparticles as efficient catalyst for PAH removal from liquid media*. Applied Nanoscience, 2017. **7**(8): p. 781-791.
67. Khromova, S.A., et al., *Anisole hydrodeoxygenation over Ni–Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity*. Applied Catalysis A: General, 2014. **470**: p. 261-270.
68. Aguado, J., et al., *Deactivation and regeneration of a Ni supported hierarchical Beta zeolite catalyst used in the hydrotreating of the oil produced by LDPE thermal cracking*. Fuel, 2013. **109**: p. 679-686.
69. Boscagli, C., et al., *Effect of pyrolysis oil components on the activity and selectivity of nickel-based catalysts during hydrotreatment*. Applied Catalysis A: General, 2017. **544**: p. 161-172.
70. Spencer, M.S. and M.V. Twigg, *Metal Catalyst Design and Preparation in Control of Deactivation*. Annual Review of Materials Research, 2005. **35**(1): p. 427-464.
71. Philippov, A.A., et al., *Some like it weak: different activity of Raney® nickel in transfer hydrogenation under air and inert atmosphere*. Applied Catalysis A: General, 2020. **605**.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวปวีศา นาคศรี
วัน เดือน ปี เกิด	12 มิถุนายน 2540
สถานที่เกิด	นราธิวาส
วุฒิการศึกษา	ระดับมัธยมศึกษา จบจากโรงเรียนสุโขทัย-ลก ระดับปริญญาตรี จบจากคณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร
ที่อยู่ปัจจุบัน	99/1102 ซอย A4/1 หมู่บ้านพาร์คเวย์โฮม ซอยราษฎร์พัฒนา 22 ถนน ราษฎร์พัฒนา แขวงสะพานสูง เขตสะพานสูง กรุงเทพมหานคร 10240

