

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์



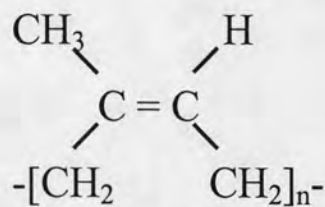
#### 2.1 ยางรถยนต์ [3]

ยางรถยนต์เป็นนวัตกรรมที่มีการพัฒนาทั้งทางด้านวัตถุ และด้านการออกแบบที่น่าสนใจมาก จากตอนแรกๆที่เริ่มมีการประดิษฐ์ออกมานั้น ยางรถยนต์ทำจากยางธรรมชาติทั้งหมดมีลักษณะเป็นล้อยตันทั้งชิ้น ต่อมาจึงค่อยๆมีการเปลี่ยนแปลงและพัฒนาจนกลายเป็นล้อยางที่บรรจุลมภายในเช่นทุกวันนี้ ปัจจุบันยางรถยนต์เป็นวัสดุกลุ่มหนึ่งเรียกว่า “คอมโพสิต (Composite)” และเมื่อนำยางรถยนต์เส้นหนึ่งมาวิเคราะห์องค์ประกอบต่างๆ แล้วพบว่าประกอบไปด้วย ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR) ยางสังเคราะห์ชนิดต่างๆ เช่น ยางสไตรีน- บิวทาไดอีน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR) ยางบิวทาไดอีน (Butadiene Rubber, BR) คาร์บอนแบล็ก (Carbon Black) สารวัลคาไนซ์ (Vulcanizing Agents) และสารเติมแต่งอื่นๆ (Additive Others) เห็นได้ว่ายางรถยนต์นั้นมีองค์ประกอบมากมาย และวัสดุต่างๆที่ใส่ลงไปนั้นก็เพื่อให้ได้สมบัติการใช้งานของยางตามต้องการด้วย ซึ่งสมบัติต่างๆขององค์ประกอบของยางรถยนต์แสดงดังนี้ [4, 5]

##### 2.1.1 องค์ประกอบเคมีของยางรถยนต์

###### - ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR)

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีว่า ซิส-1, 4-พอลิไอโซพรีน (Polyisoprene,  $C_5H_8$ ) ซึ่งได้จากหน่วยของ ไอโซพรีนต่อกันแบบหัวต่อหาง (Head to Tail) ลักษณะของ *Cis*-Configuration เป็นดังรูปที่ 2.1



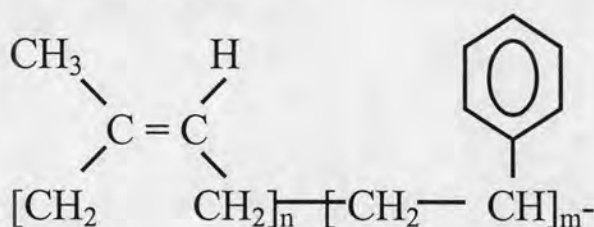
รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ.

ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลสูงเนื่องจากเมื่อถูกยืดออก โมเลกุลจะเรียงตัวเป็นระเบียบมีความต้านทานแรงดึงสูง สมบัติการคืนตัวและการกระดอน (Resilience) สูงกว่ายางสังเคราะห์อื่นๆ การใช้สารเสริมแรง (Reinforcing Filler) เช่น คาร์บอนแบล็ก (Carbon Black) สามารถช่วย

ปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้ดีขึ้น ยางธรรมชาติมีจุดอ่อนตัว (Softening Point) ประมาณ 120 องศาเซลเซียส มีความทนทานน้ำ กรดเจือจาง ต่าง และเกลือได้ดี แต่กับ โอโซน แสงแดด และแสง แอลตราไวโอเล็ต ทำให้ยางธรรมชาติเกิดการแตกหักหรือเสื่อมสภาพได้ นอกจากนี้ความทนทาน น้ำมันของยางธรรมชาติมีค่าต่ำมาก

#### - ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR)

ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน เป็นยางสังเคราะห์ที่มีความสำคัญ และถูกนำไปใช้งานมากกว่า ยางสังเคราะห์ชนิดอื่นเพราะสามารถใช้งานได้กว้างขวาง โดยเฉพาะในการทำยางรถยนต์ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน เป็นโคพอลิเมอร์ ของสไตรีนและบิวทาไดอีน (สไตรีนปริมาณ 23- 40 %) โครงสร้างโมเลกุลของยางชนิดนี้ดังแสดงในรูป 2.2



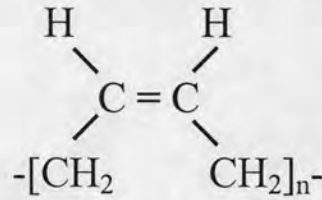
รูปที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน.

โดยโมโนเมอร์ทั้งสองอยู่คู่ละกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้มีลักษณะคล้ายยาง (Rubberlike) และจากความไม่สม่ำเสมอของโครงสร้างจึงไม่สามารถเกิดผลึกได้เมื่อนำไปดึงให้ยืดออก (Non-Strain Crystallization) ดังนั้นความทนแรงดึงของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน จึงไม่สูงมากนัก จำเป็นต้องใส่สารเสริมแรง เช่น คาร์บอนแบล็ก หรือซิลิกาเข้าไปเพื่อเพิ่มความทนแรงดึง การผสมยางสไตรีน-บิวทาไดอีน กับสารเคมีต่างๆไม่จำเป็นต้องทำซ้ำหลายครั้งเพราะสามารถขึ้นรูปด้วยการอัดรีดได้ดีกว่ายางธรรมชาติ และมีแนวโน้มที่จะเกิดการบ่มก่อนกำหนด (Scorch) ในระหว่างกระบวนการผลิตน้อยกว่ายางธรรมชาติ ในการใช้งานอาจผสมยางสไตรีน-บิวทาไดอีน กับยางอื่นๆ เช่น ยางธรรมชาติ ยางบิวทาไดอีน ทำยางรถยนต์ส่วนแก้มยางและดอกยาง

#### - ยางบิวทาไดอีน (Butadiene Rubber, BR)

การค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะอินทรีย์ (Organometallic Catalyst) สำหรับพอลิเมอร์ไรซ์ บิวทาไดอีนในตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงมากมายในอุตสาหกรรม เพราะสามารถพอลิเมอร์ไรซ์บิวทาไดอีนแบบสารละลาย (Solution Polymerization) ได้ และพอลิ-บิวทาไดอีนที่ผลิตได้ถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวางทั้งในการทำสารประกอบยางรถยนต์ และ ไม่ใช่สารประกอบยางรถยนต์ โดยเฉพาะใช้ผสมกับยางธรรมชาติและยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

ยางบิวทาไดอิน ประกอบด้วยหน่วยของบิวทาไดอินรวมตัวกันที่ตำแหน่ง 1,4 (ส่วนใหญ่เป็น *cis*-1,4 แต่อาจมี *trans*-1,4 ได้บ้าง) และที่ตำแหน่ง 1,2 ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของยางบิวทาไดอิน.

ยางบิวทาไดอินส่วนใหญ่เป็น *cis*-1,4 (> 90%) มี  $T_g$  ประมาณ -90 องศาเซลเซียส ทำให้มีสภาพยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำดีมาก รวมทั้งมีการกระดอนและความต้านทานการขูดฉีกดีเยี่ยม และยางบิวทาไดอินนิยมใช้ผสมกับยางธรรมชาติ และยางสไตรีน-บิวทาไดอินเพื่อที่จะ

- สามารถใส่คาร์บอนแบล็ก และน้ำมันได้มากขึ้น
- เพิ่มอัตราการรีด (Extrusion) ให้สูงขึ้น
- เพิ่มความแข็งแรงของยางก่อนป่ม (Green Strength)
- ไหลเข้าแม่แบบได้ดีขึ้น

ยางบิวทาไดอินสามารถผสมกับยางไดอินที่ไม่มีขั้วอื่นๆได้ง่ายโดยทั่วไปสัดส่วนของยางบิวทาไดอินมีปริมาณประมาณ 30 - 50 %

#### - คาร์บอนแบล็ก (Carbon Black)

คาร์บอนแบล็ก เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี การผลิตจากการเผาแก๊สธรรมชาติหรือน้ำมันที่พุ่งออกมาเป็นฝอยในเตาเผา โดยควบคุมให้อากาศผ่านเข้าไปในเตาน้อยที่สุดแล้วแยกเอา เขม่าดำที่เกิดขึ้นออกจากเปลวไฟโดยให้กระทบผิวโลหะที่เย็นหรือโดยวิธีดักจับด้วยเครื่องแยกแบบไซโคลน คาร์บอนแบล็กจัดเป็นส่วนผสมสำคัญในผลิตภัณฑ์หลายประเภท อาทิ ผลิตภัณฑ์ยางรถยนต์, หมึกพิมพ์, พลาสติก, ฟิล์ม, สี และแล็กเกอร์ แต่ส่วนใหญ่กว่าร้อยละ 90 ของผลผลิตคาร์บอนแบล็กถูกใช้ไปในกิจการผลิตยางรถยนต์ โดยในยางรถยนต์ 1 เส้น จะต้องใช้คาร์บอนแบล็กประมาณร้อยละ 25 - 30 ของน้ำหนักยาง โดยคาร์บอนแบล็กมีสมบัติช่วยในการเสริมแรง ทนต่อแรงดึง และลดต้นทุนการผลิต

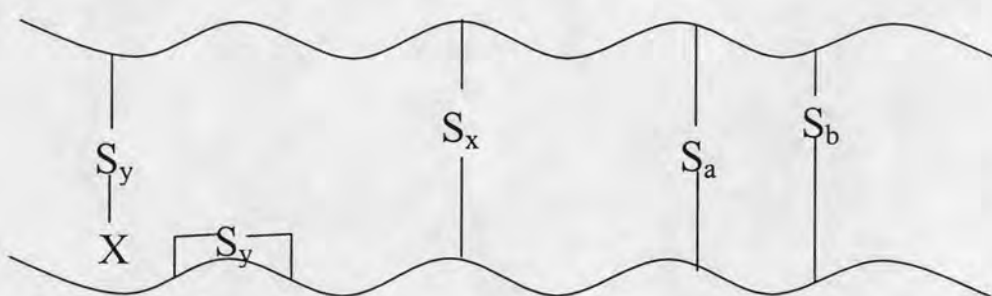
#### - สารวัลคาไนซ์ (Vulcanizing Agents)

การวัลคาไนซ์ยางทำให้ยางอยู่ในสภาพที่คงตัว และสามารถรักษารูปร่างไว้ได้ทั้งในลักษณะยืดหยุ่น หรือแข็งกระด้าง โดยการใช้สารวัลคาไนซ์ทำให้เกิดการเชื่อมขวางโมเลกุล ณ ตำแหน่งที่วงไวต่อปฏิกิริยา สารวัลคาไนซ์ที่สำคัญของยางธรรมชาติได้แก่ กำมะถัน เปอร์ออกไซด์

และออกไซด์ของโลหะ แต่สารที่นิยมใช้มากที่สุดได้แก่ กำมะถัน เนื่องจากมีราคาถูกละลายได้ดีในยางและที่สำคัญที่สุดคือ ยางส่วนมากเป็นยางที่ไม่อิ่มตัว มีพันธะคู่ เช่น ยางธรรมชาติ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ยางบิวทาไดอีน ส่วนยางสังเคราะห์อื่นๆอาจใช้สารวัลคาไนซ์แตกต่างกันตามชนิดของยาง การวัลคาไนซ์ยางทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสำคัญ 4 ประการคือ

1. ยางเปลี่ยนโครงสร้างจากแบบเชิงเส้นเป็นแบบร่างแห โดยทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลและ ยางจะเปลี่ยนจากสภาพพลาสติกเป็นสภาพพลาสติกที่มีความแข็งแรงมากขึ้น
2. ทำให้ผลลิตกัณฑ์ไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์หลายๆชนิด
3. ทำให้สมบัติเชิงกลเช่น ความทนแรงดึง ความต้านทานการขาด และความต้านทานการฉีกขาดเพิ่มขึ้น
4. ทำให้ยางมีความต้านทานความร้อน และแสงเพิ่มขึ้น สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้น

การเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยพันธะเคมีระหว่าง C และ S เกิดได้หลายรูปแบบดังรูปที่ 2.4



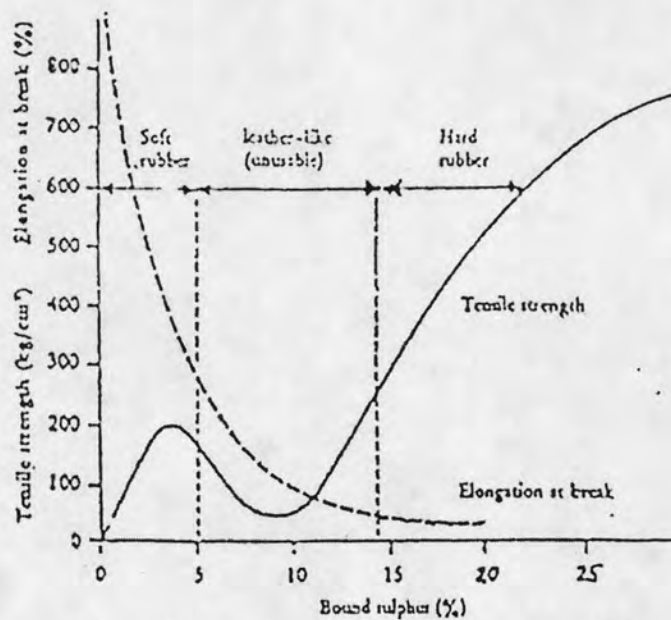
รูปที่ 2.4 การเชื่อมขวางโมเลกุลของยางด้วยกำมะถัน [4].

กระบวนการวัลคาไนเซชันที่ใช้กำมะถันและความร้อนเท่านั้นเกิดปฏิกิริยาช้ามากต้องใช้เวลาหลายชั่วโมง และต้องใช้กำมะถันปริมาณมากเกินพอ ซึ่งส่วนใหญ่กำมะถันเกิดพันธะกันเองเป็นสายยาว (ทำให้  $x$ ,  $y$ ,  $a$  และ  $b$  มีมากเกินไป) หรือออกมาอยู่ในรูปกำมะถันเสรีอยู่ในเนื้อยางเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหานี้จึงต้องใช้ สารเร่งวัลคาไนซ์ (Accelerator) ร่วมกับสารวัลคาไนซ์เพื่อลดเวลาที่ใช้ในการวัลคาไนซ์โดยการทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ลงทำให้ลดการซึมของกำมะถันขึ้นมาบนผิวของยาง นอกจากนี้มีการเติม สารกระตุ้นวัลคาไนซ์ (Activator) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของสารเร่งวัลคาไนซ์

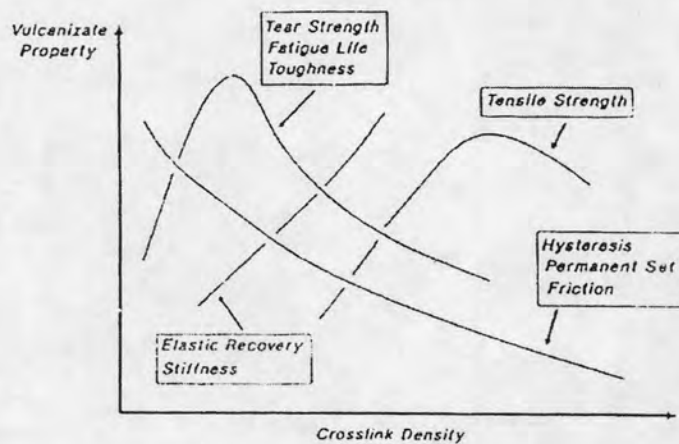
การเชื่อมขวางทำให้โมเลกุลของยางมีขนาดใหญ่ขึ้นดังนั้นการหลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อนหรือการแข็งตัวเมื่อได้รับความเย็นจึงเกิดได้ยากรวมทั้งการละลายในตัวทำละลายก็เป็นไปได้ยากมีก็เป็นเพียงการบวมตัวเท่านั้นการเชื่อมขวางที่เพิ่มขึ้นทำให้สมบัติ เช่นความทนแรงดึง ความแข็งแรง มอดูลัส การยึดจนขาด และการกระดอนของยางเปลี่ยนไป



ปริมาณกำมะถันที่ใช้อยู่ในช่วง 1 – 3 phr แต่โดยทั่วไปไม่เกิน 2.5 phr เนื่องจากทำให้ยางมีค่าความแข็งแรงดิ่งสูงที่สุด นอกจากนี้ถ้าต้องการให้ยางมีค่ามอดูลัสต่ำ เช่น ลูกโป่ง การเชื่อมขวางทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและปริมาณของกำมะถันที่ใช้มีผลต่อสมบัติของยางดังรูปที่ 2.5 แสดงผลของปริมาณกำมะถันต่อความแข็งแรงดิ่ง การดิ่งยืด ณ จุดขาด เห็นได้ว่าปริมาณกำมะถัน 0 – 5 phr ยางมีสภาพยืดหยุ่น ปริมาณ 5 – 15 ทำให้ยางมีลักษณะยืดได้เล็กน้อยคล้ายหนัง (Leather like) เมื่อปริมาณกำมะถันมากกว่า 15 phr ทำให้ยางมีความแข็งแรงมาก และรูปที่ 2.6 แสดงสมบัติเชิงกลด้านต่างๆ ของผลิตภัณฑ์ยางที่เปลี่ยนไป เมื่อความหนาแน่นในการเชื่อมขวาง (Crosslink Density) เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.5 ผลของปริมาณกำมะถันต่อความแข็งแรงดิ่ง และการดิ่งยืด ณ จุดขาด [6].



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นในการเชื่อมขวางของยางกับสมบัติเชิงกลบางประการของยาง [7].

การวัลคาไนซ์ด้วยเปอร์ออกไซด์ (Peroxide Vulcanization) เริ่มมีใช้ตั้งแต่ต้นปี ค.ศ. 1950 วิธีเชื่อมขวางนี้มีข้อเด่นเหนือการเชื่อมขวางด้วยกำมะถันคือ

- สามารถใช้ได้ทั้งกับยางที่อิ่มตัว (Saturated Rubbers) และยางที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated) แต่นิยมใช้โดยเฉพาะยางอิ่มตัวที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเชื่อมขวาง เช่น ยางเอทิลีนพรอพิลีน และยางซิลิโคน
- ยางที่เชื่อมขวางด้วยเปอร์ออกไซด์ มีเสถียรภาพมากกว่า สามารถทนต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อนได้ดีกว่า
- ยางที่เชื่อมขวางด้วยเปอร์ออกไซด์ มีการเปลี่ยนรูปถาวร (Permanent Set) น้อยกว่า และมีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ (Low Temperature Flexibility) ดีกว่า
- สามารถใช้เชื่อมขวางผลิตภัณฑ์ยางที่ต้องการสีธรรมชาติยางใสหรือยางสีขาว เนื่องจากจะไม่ก่อให้เกิดสีเหลืองเนื่องจากกำมะถัน และสีที่ได้มีความเสถียร

สารประกอบเปอร์ออกไซด์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาง ได้แก่ ไดคิวมีลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl Peroxide, DCP) ไดบิวทิลเปอร์ออกไซด์ (Di-t-Butyl Peroxide, DBP) ไดเมทิลเปอร์ออกไซด์เฮกเซน (2,5-Dimethyl-2,5-Di(t-Butyl Peroxide) hexane)

#### - สารเติมแต่งอื่น ๆ (Additive Others)

น้ำมัน (Oil) เป็นน้ำมันที่ได้จากปิโตรเลียมช่วยลดต้นทุนการผลิตและช่วยผสมสารเติมแต่งอื่นๆ ให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกับยาง

พลาสติกไซเซอร์หรือสารทำให้นิ่ม (Plasticizers or Softeners) เป็นสารที่ใส่เข้าไปในยางเพื่อช่วยในด้านการผสมเพิ่มความยืดหยุ่น และช่วยให้ยางติดกันได้ง่ายไม่ร่วน

สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (Ageing Resistors) เช่น สารออกซิเดนทิก สารแอนติออกซิเจน และสารอื่นๆ ที่ช่วยป้องกันยางจากการเสื่อมสภาพในขณะใช้งานหรือตั้งทิ้งไว้ โดยมีออกซิเจน โอโซน แสง ความร้อน เร่งให้ยางเสื่อมสภาพเร็วขึ้น

เส้นใย และ เหล็ก (Fiber and Steel) มีส่วนช่วยเสริมแรงให้กับยางรถยนต์

### 2.1.2 ขั้นตอนการผลิตยางรถยนต์ [3]

เนื่องจากยางรถยนต์ถูกผลิตขึ้นมาจากวัสดุหลายชนิดด้วยกัน ดังนั้นเทคนิคการผลิตจึงมีความซับซ้อนพอสมควร โดยสามารถแบ่งขั้นตอนการผลิตยางรถยนต์ออกเป็น 8 ขั้นตอนดังนี้

1. การผสม (Mixing) ในขั้นนี้จะนำน้ำยางชนิดต่างๆ ทั้งยางธรรมชาติ และยางสังเคราะห์ มาผสมรวมกันในเครื่องบดผสม (Banbury) จากนั้นจึงผสม คาร์บอนแบล็กและส่วนผสมอื่นๆ ลงไป ส่วนผสมที่ผสมเสร็จเรียบร้อยแล้วเรียกว่า “มาสเตอร์แบตช์ (Masterbatch)”

2. การรีด (Calendering) ในขั้นนี้ผ้าใบที่ทำจากไนลอนหรือใยเหล็กหรือวัสดุอื่นๆ ถูกเคลือบด้วยยางทั้งสองด้าน และผ้าใบที่เคลือบแล้วจะนำมาใช้เป็นโครงในยางรถยนต์ (Casing) ส่วนใยเหล็กจะใช้เป็นเข็มขัดรัดหน้ายาง (Belt) ต่อไป

3. การอัดรีดหน้ายางและแก้มยาง (Tread and Sidewall Extrusion) หน้ายางและแก้มยางผลิตจากยางผสมที่ปรับแต่งสมบัติแล้ว โดยเครื่องอัดรีดสามารถผลิตยางออกมาอย่างต่อเนื่อง และยางรีดออกมาแล้วถูกทำให้เย็นลงและตัดให้ได้ขนาดตามต้องการ

4. การทำขอบยาง (Bead Construction) ขอบยางรถยนต์ทำมาจากเส้นลวดที่มีความเหนียวเป็นพิเศษ ลวดถูกพันบนวงล้อที่มีขนาดกำหนดไว้จนครบจำนวนรอบตามต้องการ หุ้มทับด้วยผ้าใบฉาบยางอีกครั้ง

5. การประกอบยางรถยนต์ (Tyre Building) ขั้นตอนประกอบมีอยู่ 2 ขั้นตอนด้วยกัน ขั้นแรกขึ้นส่วนต่างๆ ที่เตรียมเสร็จแล้วถูกวางบนฐานประกอบ (Build Drum) ไม่ว่าจะเป็นเส้นลวด ผ้าใบ และแก้มยาง ขั้นที่สองส่วนของหน้ายาง เข็มขัดรัดหน้ายางถูกประกบเข้ามายางที่ประกอบเสร็จแล้วในขั้นนี้ยังคงเป็นยางรถยนต์ดิบอยู่

6. การทำยางให้สุก (Curing) ยางรถยนต์ดิบที่ประกอบเสร็จแล้วถูกใส่เข้าไปในแบบพิมพ์ที่มีความดันและอุณหภูมิที่สูงภายในแม่พิมพ์ จะทำใหยางส่วนต่างๆ หลอมรวมเป็นเนื้อเดียวและมีรูปร่างและลวดลายเหมือนยางที่วางจำหน่าย

7. การตัดแต่ง (Trimming) ขั้นนี้เป็น การตัดเศษยางส่วนเกินออกจากตัวยางรถยนต์

8. การตรวจสอบ (Inspection) ยางที่ผลิตออกมาแล้วต้องผ่านการตรวจสอบคุณภาพ เพื่อให้แน่ใจว่ายางรถยนต์ที่ผลิตออกมามีรูปทรงและคุณภาพที่ดี

### 2.1.3 ส่วนประกอบของยางรถยนต์

ยางรถยนต์ทุกวันนี้มีการพัฒนาเปลี่ยนแปลงจากล้อยางตันในยุคแรกมาเป็น ยางรถยนต์ที่ใช้ในปัจจุบันผลิตจากวัสดุหลายชนิด ซึ่งส่วนประกอบของยางรถยนต์แต่ละชั้นมีดังนี้

1. เข็มขัดรัดหน้ายาง (Steel Belts) ประกอบด้วยลวดใยเหล็กเส้นเล็กละเอียดถักทอเป็นผืนหุ้มด้วยเนื้อยางมีความกว้างครอบคลุมพื้นที่หน้ายาง รัศมีโครงยางไว้โดยรอบโดยแต่ละชั้นวางสลับไขว้มุมกัน เมื่อพิจารณามุมแต่ละชั้นทับกันพบว่าเป็นรูปสามเหลี่ยมที่สมดุลงานมหาศาลช่วยให้หน้ายางมีความแข็งแรงมากที่สุด ชั้นเข็มขัดรัดหน้ายางช่วยป้องกันการยืดขยายตัวของโครงสร้างยางอันเนื่องมาจากแรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลาง ขณะรถยนต์วิ่งด้วยความเร็วสูง ยางจะคงความกลมใน

ทุกสภาพการใช้งาน นอกจากนี้ยังช่วยการเกาะถนน การทรงตัวในโค้ง เนื้อยางชั้นต่างๆ แม้ว่ามีส่วนผสมต่างกัน แต่ก็ต้องใช้เทคนิคระดับสูงทำให้ยึดเกาะกันได้อย่างสมบูรณ์

2. เส้นลวดขอบยาง (Bead Wire) ประกอบด้วยมัดลวดโลหะชนิดทนแรงดึงสูง (High Tensile – Strength) จำนวนระหว่าง 10 – 150 เส้น เส้นลวดเหล่านี้ทำหน้าที่รัดขอบยางให้ติดกับกระทะล้ออย่างแน่นหนา โดยเฉพาะอย่างยิ่งในยางรถยนต์ที่ไม่มียางใน

3. แก้มยาง (Side Wall) ทำหน้าที่ปกป้องด้านข้างของโครงยางจากการกระแทกหรือเสียดสีกับพื้นถนน ในปัจจุบันสามารถเลือกใช้วัสดุหลายชนิดในการทำแก้มยาง เช่น ยางธรรมชาติ (Natural Rubber) ยางธรรมชาติผสมกับยางสไตรีน-บิวทาไดอิน (Styrene-Butadiene Rubber) สำหรับแก้มยางของยางเรเดียลใช้ยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีน (Polyisoprene) ผสมกับยางธรรมชาติและยางสไตรีน-บิวทาไดอิน ในขณะที่ยางรถยนต์ขนาดใหญ่มักใช้ยางธรรมชาติผสมกับยางคลอโรบิวทิล (Chlorobutyl) และยางอีพีดีเอ็ม (EPDM = Ethylene-Propylene-Diene Copolymer)

4. หน้ายาง (Tread) เป็นพื้นที่ส่วนเดียวของยางรถยนต์ที่สัมผัสผิวถนนขณะใช้งาน หน้ายางจึงต้องมีสมบัติหลายอย่างคือ ต้องทนต่อการสึกหรอ สามารถยึดเกาะถนนได้ดีทั้งในสภาพแห้งและเปียก ดังนั้นผู้ผลิตจึงใช้ยางมากกว่า 1 ชนิดในการผลิต ทำให้หน้ายางมีสมบัติที่แตกต่างกันออกไป อย่างเช่น ยางที่ทำจากยางธรรมชาติ 80% และยางพอลิบิวทาไดอิน 20% จะทำให้ได้ยางที่ยึดเกาะถนนได้ดีในสภาพถนนเปียก หน้ายางที่ได้จากยางสไตรีน-บิวทาไดอินและยางพอลิบิวทาไดอินจะได้ยางที่ลดอาการลื่นไถล และเพิ่มความต้านทานต่อการสึกหรอ แต่หากใช้งานในสภาพพื้นที่ที่มีอากาศหนาวเย็นเนื้อยางจะแข็งกระด้างได้ง่าย ขาดความยืดหยุ่นซึ่งเป็นอันตรายอย่างมากหากนำไปใช้ นอกจากวัสดุที่ทำหน้ายางจะมีผลต่อการยึดเกาะถนนของยางแล้ว ลักษณะของลวดลายบนยางหรือ ดอกยาง ก็มีผลต่อการใช้งานด้วยเช่นกัน

5. ดอกยาง (Tread Pattern) ยางรถยนต์ที่จำหน่ายในท้องตลาดนั้นมีลวดลายหลากหลายแบบมากเนื่องจากบริษัทผู้ผลิตต่างพยายามพัฒนารูปแบบลายของดอกยาง ให้มีทั้งความสวยงามและประสิทธิภาพควบคู่กันไป แต่หากพิจารณาโดยละเอียดแล้วพบว่าลายดอกยางแบบต่างๆนั้นสามารถแบ่งได้ 4 รูปแบบด้วยกันคือ

ก) ดอกละเอียด (Rib Shape) มีลักษณะเป็นลายดอกและร่องที่คดโค้งหรือเป็นเหลี่ยม เป็นแถวตามเส้นรอบวงของยาง มีสมบัติช่วยให้ยางยึดเกาะถนนได้ดี มีแรงต้านทานการหมุนน้อย บังคับเลี้ยวง่าย แต่มีข้อด้อยในเรื่องการหยุดหรือชะลอและการเร่งความเร็วในถนนเปียก ดอกยางชนิดนี้เหมาะกับถนนที่ลาดยาง และรถบรรทุกหรือรถโดยสาร

ข) ดอกบั้ง (Lug Shape) มีลักษณะลายดอกและร่องยางเป็นแนวขวางกับเส้นรอบวงของยาง เวลาารถเคลื่อนทำให้เกิดแรงตะกรุยสูง จุดเด่นของดอกยางลักษณะนี้คือ



ตอบสนองต่อการหยุดหรือชะลอได้ดี แต่มีข้อเสียคือเกิดเสียงดังในขณะที่วิ่งด้วยความเร็วสูง และยางมีแรงต้านการหมุนสูงกว่าแบบอื่นๆ ดอกยางลักษณะนี้เหมาะสำหรับรถบรรทุกขนาดใหญ่ หรือรถที่วิ่งด้วยความเร็วต่ำถึงปานกลาง

ค) ดอกแบบผสม (Rib – Lug Shape) ดอกยางลายนี้มาจากการใช้ลายดอกละเอียดในบริเวณตรงกลางและใช้ลายดอกบั้งบริเวณไหล่ยาง ซึ่งลายดอกผสมนี้มีสมบัติที่ดีทั้งในเรื่องการชะลอหรือการหยุดรถ และการเกาะถนน

ง) ดอกแบบบล็อก (Block Shape) มีหน้ายางเป็นลักษณะก้อนสี่เหลี่ยมหรือโค้งมนมีช่องว่างระหว่างบล็อก ซึ่งถ้ามองตามเส้นรอบวงยางจะเห็นร่องเหมือนของดอกยางละเอียด ลักษณะดอกยางแบบนี้ทำให้เกาะถนนดีมากอีกทั้งยังรีดน้ำออกได้เร็วเนื่องจากมีร่องยางมาก จึงเหมาะกับทุกสภาพถนนไม่เว้นแม้ถนนเปียก แต่เนื่องจากมีดอกยางเล็กดังนั้นจึงทำให้เกิดการสึกหรอได้ง่าย ลักษณะดอกยางแบบนี้เหมาะสำหรับรถยนต์นั่งส่วนบุคคล หรือรถเก๋ง

6. ชั้นโครงยาง (Carcass) ประกอบด้วยวัสดุเป็นเส้นใยสังเคราะห์หุ้มด้วยเนื้อยางทำหน้าที่เป็นโครงยางหลักของยาง ช่วยให้ยางแข็งแรง โครงยางสามารถผลิตจากวัสดุหลายชนิดด้วยกัน ซึ่งวัสดุแต่ละชนิด มีจุดเด่นในด้านสมบัติเชิงกลที่ไม่เหมือนกัน

เรยอน (Rayon) ผลิตได้จากเส้นใยธรรมชาติ โครงยางที่ใช้เรยอนมีข้อดีคือตัวโครงยางมีการสูญเสียรูปทรงขณะใช้งานเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และเส้นเรยอนยึดติดกับยางได้ง่าย แต่เรยอนมีข้อเสียที่สามารถ ดูดความชื้นได้มากกว่าเส้นใยสังเคราะห์

พอลิเอมิด (Polyamide) เส้นใยพอลิเอมิดที่นำมาใช้ได้แก่ ไนลอน 6 หรือ ไนลอน 66 เนื่องจากทนทานต่อการฉีกขาดมีความแข็งแรงต่อการล้าและการกระแทกสูง ดูดซับความชื้นน้อย และน้ำหนักเบากว่าเส้นใยเซลลูโลสแต่ข้อด้อย คือ การติดไนลอนกับยางทำได้ยากกว่า และมีการยึดตัวง่ายหากได้รับแรงกระทำ

พอลิอะรามิด (Polyaramide) เป็นเส้นใยเอมิดอีกชนิดหนึ่ง ซึ่งมีโครงสร้างแบบอะโรมาติกส์ (Aromatic) จึงทำให้โครงยางที่ทำจากวัสดุชนิดนี้มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น มีความแข็งแรงต่อแรงดึง (Tensile Strength) ความคงรูปทรง (Dimension Stability) การทนความร้อน (Heat Endurance) ทนทานต่อสารเคมีสูง (Chemical Resistance) เป็นต้น ข้อด้อยคือติดกับวัสดุยางได้ยาก

พอลิเอสเทอร์ (Polyester) เส้นใยพอลิเอสเทอร์ที่นิยมใช้ทำโครงยางคือ เพท (PET = Poly(ethylene terephthalate)) เนื่องจากดูดซับความชื้นต่ำ ยึดตัวน้อยเมื่อมีแรงกระทำ และมีความเป็นผลึกสูง แต่โครงยางที่ทำจากเพทซึ่งเป็นวัสดุสังเคราะห์ จะยึดติดกับยางได้ยาก

ใยเหล็ก (Metallic Threads) นิยมนำเหล็กไปใช้ในยางเรเดียลมาก ใยเหล็กนี้จะผลิตจากเหล็กชนิดพิเศษที่ประกอบด้วย 0.4 – 0.7% Mn, 0.15 – 0.3% Si, min 0.65% C, max

0.03% S, max 0.03% P และธาตุ Cu, Ni, Cr อีกเล็กน้อย ข้อดีของการใช้ไฮเหล็กคือ มีความแข็งแรงต่อการฉีกขาดสูง และทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดี แต่ข้อเสียคือโครงสร้างมีน้ำหนักมากขึ้น มีความแข็งแรงต่อความล้าต่ำ และมันกัดกร่อนได้ง่าย

7. ชั้นยางด้านใน (Inner Liners) เป็นชั้นยางที่ทำหน้าที่เก็บกักข้างในยางเอาไว้ ดังนั้นวัสดุที่นำมาใช้จึงต้องสามารถป้องกันการซึมผ่านของแก๊สได้ดี วัสดุที่นำมาใช้ทำได้แก่ ยางธรรมชาติ ผสมกับยางฮาโลจีเนต บิวทิล (Halogenated Butyl Rubber) หรือยางบิวทิล (Butyl Rubber) ผสมกับอีพีดีเอ็ม ซึ่งยางสังเคราะห์ประเภทยางบิวทิลสามารถป้องกันการซึมผ่านของแก๊สได้ดีกว่ายางจากธรรมชาติ ผลดีคือทำให้ผู้ใช้รถไม่ต้องเติมลม หรือตรวจเช็คความดันอากาศในยางบ่อยๆ

## 2.2 การใช้ประโยชน์จากยางรถยนต์ใช้แล้ว [2, 8]

1. การนำกลับมาใช้ใหม่ (Reusing) เป็นการนำยางรถยนต์มาแปรสภาพเป็นของใช้ต่างๆ เช่น แก้ว กระดาษต้นไม้ ถึงขยะ เป็นมาตรการหนึ่งในการนำยางกลับมาใช้ใหม่ แต่ของใช้เหล่านี้ก็กลับกลายเป็นขยะในที่สุด

2. การหล่อดอกยางใหม่ (Retreading) เป็นการนำยางรถยนต์ที่ใช้งานเป็นระยะทางไม่เกินกว่า 20,000 – 40,000 ไมล์ มาหล่อดอกยางใหม่โดยส่วนนอกสุดที่หุ้มยางรถยนต์ต้องอยู่ในสภาพดี

3. ดาวไซคลิง (Downcycling) เป็นการนำยางรถยนต์มาลดขนาดและใช้เป็นสารเติมแต่ง เช่น ผสมในยางมะตอย หรือการผลิตยางใหม่

4. ยางรีเคลม (Reclaimed Rubber) เป็นการทำให้เกิดดีวัลคาไนเซชัน (Devulcanization) มากที่สุดและทำให้เกิดการแตกสลายในสายไซโมเลกุล (Depolymerization) น้อยที่สุดเพื่อให้มีสมบัติเหมือนยางใหม่ทั่วไป ซึ่งวิธีการต่างๆในการแตกพันธะเชื่อมโยงของยางได้แก่ การปรับแต่งทางเคมี การแตกโมเลกุลด้วยความร้อน (Thermal Breakdown) การแตกโมเลกุลทางชีวภาพ (Biological Breakdown) ดีวัลคาไนเซชันเชิงกล (Mechanical Devulcanization) การใช้คลื่นอัลตราโซนิกและไมโครเวฟ (Ultrasonic and Microwave) โดยการทำให้ยางกลับคืนสู่สถานะพลาสติกนั้นต้องมีการทำลายพันธะเชื่อมขวางในยาง แต่เนื่องจากค่าพลังงานพันธะระหว่าง C-C C-S และ S-S มีค่าใกล้เคียงกันคือ 370, 310 และ 270 กิโลจูลต่อโมลตามลำดับ [9] ในกระบวนการผลิตยางรีเคลม ทุกพันธะมีโอกาสแตกออกจากกันได้ ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นร่วมกันคือการแตกออกของพันธะเชื่อมขวาง (Devulcanization) และการแตกออกของสายไซโมเลกุลของยาง (Depolymerization) ซึ่งการที่โครงสร้างโมเลกุลของยางถูกทำลายนี้เอง ส่งผลให้ยางรีเคลมมีสมบัติเชิงกลด้อยกว่ายางใหม่

5. การนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง (Tire Derived Fuel, TDF) เนื่องจากยางรถยนต์มีองค์ประกอบเป็นสารไฮโดรคาร์บอนมากกว่า 90% ดังนั้นเมื่อเกิดการเผาไหม้สามารถให้พลังงานได้ประมาณ 13,000 – 15,000 บีทียูต่อปอนด์ ซึ่งมีค่าสูงเมื่อเทียบกับเชื้อเพลิงชนิดอื่น เช่น ถ่านหิน และ ไม้ แสดงดังตารางที่ 2.1

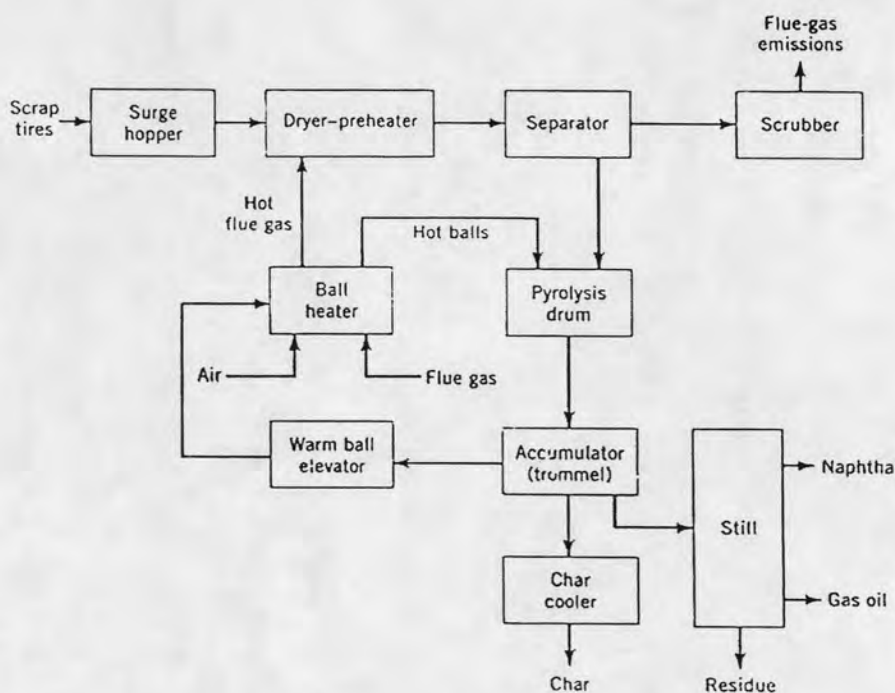
ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบพลังงานที่ได้จากเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [8]

Fuel Type	Energy (Btu/lb)
Petroleum coke	14,000
Wood	4,400
Bitumous coal	13,000
Lignite coal	7,000
TDF	13,000 - 15,000

ยางรถยนต์มีค่าพลังงานความร้อนสูงจึงถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตยางใหม่ อุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ และกระดาษ แต่การใช้ยางรถยนต์เป็นพลังงานโดยการเผาไหม้โดยตรง เป็นวิธีการที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก

6. ไพโรไลซิส (Pyrolysis) เมื่อพิจารณาองค์ประกอบของยางรถยนต์ซึ่งมีไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนประกอบถึงประมาณ 90 % โดยน้ำหนัก ยางรถยนต์ถือได้ว่าเป็นแหล่งพลังงานแหล่งใหญ่ แหล่งหนึ่ง กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) ยางรถยนต์ที่ใช้แล้วเป็นการสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal Decomposition) ของยางในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนผลิตภัณฑ์ที่ได้แบ่งออกเป็น 3 ชนิดคือ ของแข็ง ของเหลว และ แก๊สสำหรับของเหลวที่ได้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนซึ่งสามารถนำไปกลั่นสำหรับใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้

ตัวอย่างของกระบวนการไพโรไลซิส ได้แก่ Tosco II process แผนผังของกระบวนการแสดงดังรูปที่ 2.7 ขั้นตอนในการผลิตเริ่มจากเศษยางถูกนำเข้าสู่ดรัมแบบหมุน (Rotary Drum) โดยภายในบรรจุเม็ดเซรามิกร้อน (Hot Ceramic Balls) อุณหภูมิ 480 °C ซึ่งใช้เป็นตัวกลางในการให้ความร้อน โดยภายในดรัมนี้ยางถูกไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศรีดิวซิงค์ (Reducing Atmosphere) จากนั้นผลิตภัณฑ์ถูกนำเข้าสู่ถังพัก (Accumulator) เพื่อแยกเอาถ่านชาร์ (Char) ออกจากเม็ดเซรามิก สำหรับผลิตภัณฑ์ส่วนที่เป็นแก๊สและของเหลว ถูกนำไปกลั่นแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาได้แก่ แนฟทา น้ำมันที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบอยู่ประมาณ 1% โดยสามารถใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้ สำหรับในส่วนของแก๊สประกอบไปด้วยเอทิลีน โพรพีลีน บิวทีลีน



รูปที่ 2.7 Tosco II process [10].

## 2.3 ไพโรไลซิส (Pyrolysis)

เป็นการสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal Degradation) ภายใต้ภาวะที่ปราศจากออกซิเจน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ง่ายและมีประสิทธิภาพในการผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์ปฏิกิริยาไพโรไลซิสต้องการความร้อนทั้งทางตรงจากการออกซิเดชันเพียงบางส่วน หรือจากปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ และทางอ้อม (รีเทอร์ท) ซึ่งในปัจจุบันการสลายตัวทางความร้อนในภาวะที่มีออกซิเจนน้อย หรือในที่มีการถ่ายเทความร้อนให้เกิดไพโรไลซิสโดยตรงจากการเผาไหม้บางส่วนของชาร์และแก๊ส เรียกได้ว่าเป็นกระบวนการไพโรไลซิส [11]

### 2.3.1 ไพโรไลซิสถ่านหิน

กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) เกิดขึ้นเมื่อถ่านหินได้รับความร้อนในที่อับอากาศหรือออกซิเจนเกิดการก่อก้อนและสลายตัวเกิดแก๊ส น้ำมันทาร์ และถ่านชาร์ ช่วงแรกแก๊สและไอน้ำถูกปล่อยออกมาก่อนที่จะอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส แต่การสลายตัวจริง ๆ นั้น เกิดตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียสขึ้นไป การปลดปล่อยของสารระเหยเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และคงที่ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป

ระหว่างไพโรไลซิส ยังเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพด้วย ขณะที่สารระเหยออกมาจากพื้นผิวภายในของถ่านหิน โครงสร้างถ่านหินเกิดการเปลี่ยนแปลงกลายเป็นถ่านชาร์ที่มีความพรุนมากขึ้น ที่อุณหภูมิสูงขึ้นพื้นผิวภายนอกของถ่านหินเกิดการอ่อนและเยิ้มตัวมีลักษณะคล้าย



พลาสติก อีกทั้งยังเกิดการพองตัวเนื่องจากสารระเหยปะทุออกมาอย่างรุนแรง แล้วกลับมารวมตัวกันใหม่กลายเป็นถ่านโค้ก

ขณะที่ถ่านหินได้รับความร้อน สารประกอบที่มีจุดเดือดต่ำเกิดการระเหยตัวและกลั่นตัวออกมาโดยไม่เกิดการแตกตัวของพันธะทางเคมี แต่โมเลกุลที่มีน้ำหนักสูงและโมเลกุลที่มีพันธะไขว้ (Cross-linked) เกิดการแตกตัวของ C-O, C-S และ C-C พร้อมทั้งเกิดสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (Intermediate) สารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยาที่เกิดจากการสลายตัวครั้งแรกจะตั้งไฮโดรเจนจากสารระหว่างปฏิกิริยาอื่น แล้วกลั่นตัวและเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกลายเป็นถ่านโค้ก ถ่านหินส่วนที่เหลือที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยากลายเป็นถ่านชาร์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวในขั้นแรกเกิดการสลายตัวต่อไปอีกที่อุณหภูมิสูง

เมื่อถ่านหินถูกไฟโรไลสในบรรยากาศเฉื่อยที่ความดันบรรยากาศ ทารซึ่งเป็นของเหลวเกิดในระหว่างไฟโรไลซิสเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) และถูกแก๊สฟาย (Gasified) ต่อก่อให้เกิด มีเทน ไฮโดรเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวก่อตัวจากโมเลกุลของถ่านหินที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อน เกิดออกไซด์ของคาร์บอนจากการสลายตัวของ Carboxyl, Carbonyl และ Ethyl groups แก๊สไฮโดรคาร์บอนก่อตัวจากกลุ่มแอลคิลจากปฏิกิริยาแอลคิเลชัน (Alkylation) ไฮโดรเจนเกิดจากดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) ของวงแหวนแนฟทีนิก (Naphthenic ring) และการสลายตัวของโครงสร้างอะโรมาติกส์ นอกจากนี้ยังพบว่า มีเทนส่วนใหญ่เกิดในช่วงนี้ โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากการไฟโรไลซิสกับซิมิซาร์ (Sime-char)

โดยสรุปจะได้ว่าไฟโรไลซิสมีขั้นตอนที่เป็นพื้นฐาน 3 ขั้นตอน คือ

ขั้นที่ 1 ที่อุณหภูมิมระหว่าง 100-300 องศาเซลเซียส สารระเหยได้ที่ออกมาปริมาณไม่มาก และแก๊สที่ได้ส่วนใหญ่เป็นน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์

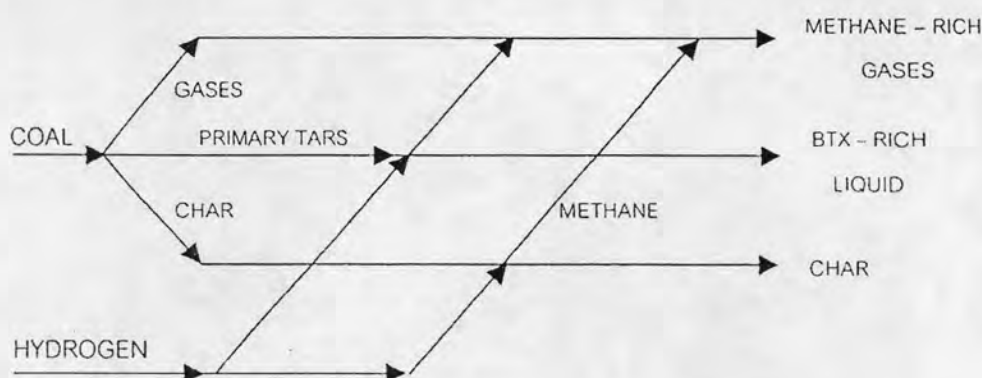
ขั้นที่ 2 ที่อุณหภูมิตั้งแต่ประมาณ 300-500 องศาเซลเซียส ประมาณ 2 ใน 3 ของสารระเหยได้ทั้งหมดถูกปล่อยออกมา

ขั้นที่ 3 ที่อุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียส เกิดแก๊สที่ไม่ควบแน่น (Noncondensable gases) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นแก๊สไฮโดรเจนทำให้เกิดเซกันดารีดีแก๊สซิฟิเคชัน (Secondary degasification) ซึ่งจะมีผลต่อเนื่องกับการเปลี่ยนรูปเป็นถ่านชาร์

จากการสลายตัวของโครงสร้างโมเลกุลของถ่านหิน ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ในรูปของเชื้อเพลิงแบบต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- แก๊สถ่านหิน (Coal gas) ประกอบด้วย แก๊สไฮโดรเจน มีเทน และคาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นส่วนใหญ่และมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน ออกซิเจน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นแก๊สที่เผาไหม้ได้ นอกจากนี้ยังมีแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และแอมโมเนียซึ่งต้องขจัดออกก่อนนำไปใช้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงในกระบวนการต่าง ๆ
- น้ำมันทาร์ (Tar) เป็นน้ำมันที่กลั่นตัวแยกออกจากแก๊สถ่านหิน เป็นของผสมที่ซับซ้อนของไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดและสารอินทรีย์อื่น ๆ รวมถึงน้ำมันเบา (Light oil) ซึ่งเรียกว่าน้ำมันเบนโซลิติบ (Crude benzole) ประกอบด้วย เบนซีน โทลูอิน และ ไซลีน ส่วนที่เป็นน้ำมันหนัก (Heavy oil) จะผ่านการกลั่นลำดับส่วนแยกเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ น้ำมันเตาและสารเคมีชนิดต่าง ๆ เช่น น้ำมันครีโอสต แนฟทาลิน แอนทราซีน ฟีนอล ไซลอล ไพรีดีน เป็นต้น หรือใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีในอุตสาหกรรมต่าง ๆ
- ถ่านชาร์ (Char) เป็นของแข็งที่เหลือจากไพโรไลซิส มีสมบัติและลักษณะแตกต่างกันออกไปตามชนิดของถ่านหินและระดับอุณหภูมิในขณะไพโรไลซิส เช่น ถ่านหินชนิดบิทูมินัสเป็นถ่านหินที่มีสมบัติในการเยิ้มและพองตัวเกาะกันเป็นเค้ก (Caking properties) ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป จากสมบัตินี้และการที่ไอระเหยของน้ำมัน และแก๊สดันออกสู่อากาศตลอดเวลา ทำให้ถ่านหินกลายเป็นถ่านโค้กที่มีรูพรุน มีปริมาณคาร์บอนสูง และมีความแข็งแรงสูง เรียกว่า ถ่านโค้ก

กระบวนการอีกกระบวนการหนึ่งซึ่งมีหลักการคล้ายกับไพโรไลซิส คือ ไฮโดรไพโรไลซิส (Hydropyrolysis) เป็นการสลายตัวทางความร้อนภายใต้บรรยากาศไฮโดรเจน เป็นขั้นตอนระหว่างกระบวนการผลิตของเหลวและการผลิตเชื้อเพลิงแก๊สสมบูรณ์ (Integral Gasification) แก๊สไฮโดรเจนทำหน้าที่ยับยั้งการแตกตัวทางความร้อนของน้ำมันที่เกิดขึ้นในช่วงแรกผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วยสารเอโรแมติกโดยเฉพาะเบนซีน โทลูอิน และไซลีน และบางส่วนเกิดปฏิกิริยาไฮโดรแกสิฟิเคชัน (Hydrogasification) ของผลิตภัณฑ์แข็งได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรคาร์บอน โดยเฉพาะมีเทนและอีเทน ปฏิกิริยาเหล่านี้ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา อัตราการให้ความร้อน ความดัน และองค์ประกอบของสารตั้งต้น ไฮโดรไพโรไลซิสนี้ส่วนมากใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงพิเศษ (Premium Fuel) ในรูปของมีเทน ขั้นตอนในกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิส แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ขั้นตอนในกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิส [12].

### 2.3.2 ผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อกระบวนการไพโรไลซิส [13]

กระบวนการไพโรไลซิสส่วนใหญ่จะสนใจถึงอัตราและปริมาณของสารระเหยที่ได้ การกระจายของผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ รวมถึงภาวะในการทดลอง โดยตัวแปรทางเคมีที่สำคัญ คือ ธาตุองค์ประกอบของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ในสารตั้งต้นที่นำมาไพโรไลซิสที่มีสมบัติแตกต่างกันไป นอกจากนี้ตัวแปรพื้นฐานทางกายภาพที่สำคัญได้แก่ อุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน ซึ่งตัวแปรเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อไพโรไลซิสดังจะอธิบายต่อไปนี้

#### - องค์ประกอบของสารตั้งต้น

สารตั้งต้นต่างชนิดกันย่อมมีองค์ประกอบของสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ต่างกัน ซึ่งรวมถึงโครงสร้าง ของสารประเภทนั้นด้วย สารเหล่านี้แต่ละชนิดมีคุณสมบัติทางความร้อน และก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ต่างกันไป เช่น ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของถ่านหิน โดยถ่านหินที่มีศักดิ์ต่างกันมีความสามารถในการสลายตัวที่ต่างกัน คือ ลิกไนต์ หรือ ซับพิทูนินัส มีสารระเหยและความชื้นสูง เมื่อไพโรไลซิส ทำให้ได้น้ำมันทาร์ และแก๊ส มากกว่า แอนทราไซต์ที่มีความชื้นและสารระเหยอยู่ต่ำกว่า เป็นต้น

#### - อุณหภูมิในกระบวนการไพโรไลซิส

ช่วงอุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสมีผลกระทบต่อทั้งปริมาณ และองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้ โดยไพโรไลซิสแบ่งได้เป็น 3 ชั้นคือ ชั้นแรกที่อุณหภูมิมะหว่าง 200 – 300 องศาเซลเซียส จะมีการปลดปล่อยสารระเหยเล็กน้อย และแก๊สที่ประกอบด้วยออกไซด์ของคาร์บอน และน้ำเป็นส่วนใหญ่ ชั้นที่สองอุณหภูมิระหว่าง 300 – 500 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวที่ปล่อยสารระเหยออกมาประมาณสามในสี่ของสารระเหยทั้งหมด ชั้นที่สาม อุณหภูมิระหว่าง 500 – 800 องศาเซลเซียส มีการไล่แก๊สออกอีกเป็นครั้งที่สอง พร้อมกับมีการเปลี่ยนแปลงของชาร์รวมถึงการปลดปล่อยแก๊สที่ไม่สามารถควบแน่นได้ซึ่งส่วนใหญ่เป็นพวกไฮโดรเจน และมีเทน

### -อัตราการให้ความร้อน

ผลของอัตราการให้ความร้อนเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อปริมาณและองค์ประกอบของสารระเหยที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส แต่เดิมภาวะในการให้ความร้อนถูกแบ่งได้ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิประมาณ 20 องศาเซลเซียสต่อวินาที ซึ่งเป็นช่วงที่ทำให้เกิดการปลดปล่อยสารระเหยออกอย่างรวดเร็ว ดังนั้นอัตราการให้ความร้อนต่ำ นิยมให้มีผลต่างของอุณหภูมิเท่ากับหรือน้อยกว่าค่าที่กำหนด และโดยทั่วไปอัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็วจะมีผลต่างของอุณหภูมิมากกว่า  $10^3 - 10^5$  องศาเซลเซียสต่อวินาที

ตารางที่ 2.2 แสดงสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากกระบวนการต่างๆจากไพโรไลซิสถ่านหินโดยปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากไพโรไลซิสถ่านหินประกอบด้วย  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_6$ ,  $CH_4$ , tar + liquid และ  $H_2$  ตามลำดับ กระบวนการไพโรไลซิสสามารถแบ่งได้ 2 ลักษณะตามอัตราการให้ความร้อนและอุณหภูมิแสดงดังตารางที่ 2.3 ซึ่งสำหรับอัตราการให้ความร้อนต่ำถึงปานกลาง (Slow and Intermediate) ใช้สำหรับคาร์บอนไอซ์เซชัน (Carbonization) เพื่อผลิตถ่านโค้ก (Coke) ในส่วนของไพโรไลซิสที่อัตราการให้ความร้อนสูง (Rapid) มีจุดมุ่งหมายสำหรับผลิตสารระเหยในปริมาณที่มากและได้ถ่านชาร์จำนวนน้อย ที่อัตราการให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว (Flash) ถ่านหินเปลี่ยนไปเป็นแก๊สที่มีสัดส่วนของพวกอะเซทิลีน และสารไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวสูงเป็นส่วนใหญ่ และได้ชาร์จำนวนน้อยมาก ซึ่งผลของอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน และเวลาต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ แสดงดังตารางที่ 2.4 และ รูปที่ 2.9 แสดงผลของอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน และเวลาต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์โดยที่อัตราการให้ความร้อนเดียวกันปริมาณสารระเหย และอัตราส่วนของแก๊สต่อของเหลวเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิต่ำ ( $500\text{ }^{\circ}C$ ) เมื่ออัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น ปริมาณสารระเหยเพิ่มมากขึ้น แต่อัตราส่วนของแก๊สต่อของเหลวลดลง ที่อุณหภูมิสูง ( $1000\text{ }^{\circ}C$ ) และอัตราการให้ความร้อนที่สูงทำให้ปริมาณสารระเหยและแต่อัตราส่วนของแก๊สต่อของเหลวเพิ่มขึ้นดังที่กล่าวไว้ข้างต้น



**ตารางที่ 2.2** กระบวนการปลดปล่อยสารผลิตภัณฑ์จากไพโรไลซิสถ่านหิน [14]

Product	Source	Process
1. Tar + Liquid	Weakly bonded ring clusters	Distillation+Decomposition
2. CO <sub>2</sub>	Carboxyl groups	Decarboxylation
3. CO(<500 °C)	Carboxyl groups and ether linkages	Decarbonylation
4. CO (>500 °C)	Hetero-oxygens	Ring rupture
5. H <sub>2</sub> O	Hydroxyl groups	Dehydroxylation
6. CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Alkyl groups	Dealkylation
7. H <sub>2</sub>	Aromatic C-H bonds	Ring rupture

**ตารางที่ 2.3** การจำแนกลักษณะของไพโรไลซิสตามอัตราการให้ความร้อน และอุณหภูมิ [14]

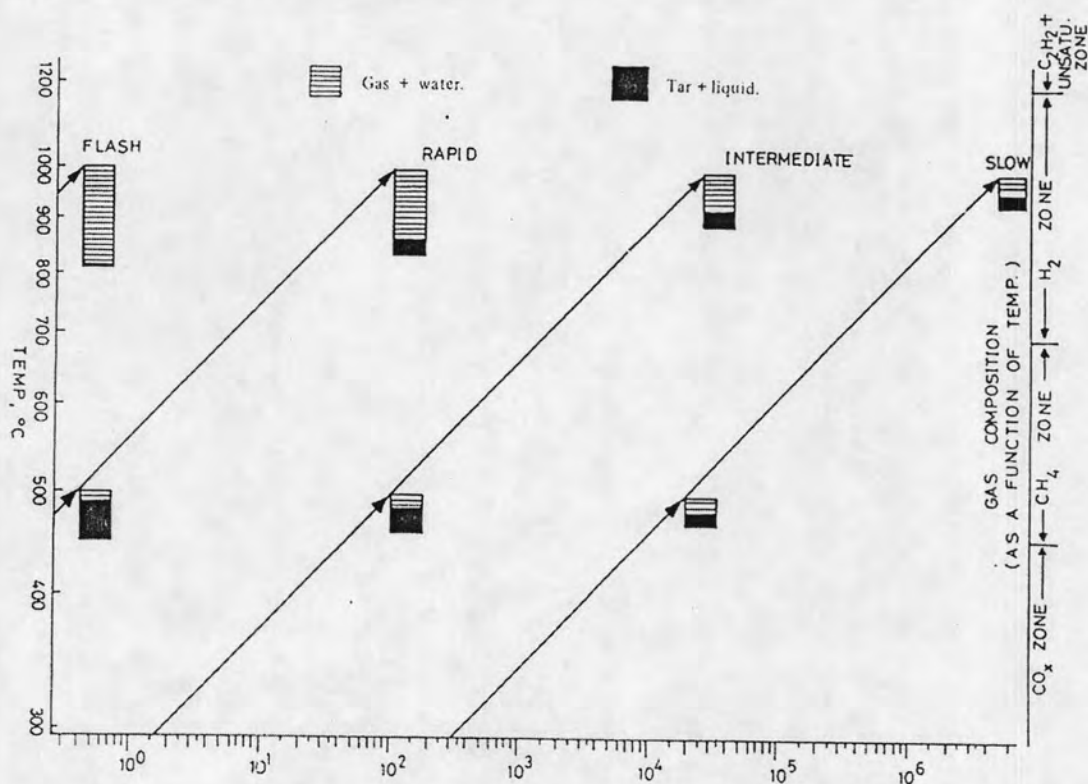
A.Classification of Heating Rate	Heating Rate (°C/s)
Slow Heating	< 1
Intermediate Heating	5 ~ 100
Rapid Heating	500 ~ 10 <sup>4</sup>
Flash Heating	> 10 <sup>5</sup>

B.Classification of Temperature	Temperature (°C)
Low Temperature Pyrolysis	~ 500
Intermediate Temperature Pyrolysis	~ 750
High Temperature Pyrolysis	~ 1,000
Very High Temperature Pyrolysis	> 1,200

ตารางที่ 2.4 ผลของอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน และเวลาต่อการเกิดผลิตภัณฑ์จากไพโรไลซิสถ่านหิน [14]

Suggested Temperature Programming Mode				
Desired Volatile Product	Heating Rate	Temperature of Carbonization	Solid Residence Time	Volatile Residence Time
1. Tar	Rapid	Low (~500 °C)	Long	Short
2. Liquid	Rapid	Intermediate (~750 °C)	Long	Long
3. Gas	Rapid	High (~1000 °C)	Long	-
4. CH <sub>4</sub>	Rapid	~600 °C	Long	-
5. H <sub>2</sub>	Rapid	1000~1100 °C	Long	-
6. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + Unsat.	Flash	>1200 °C	Long	Intermediate
7. CO	-	Intermediate (~750 °C)	Long	-



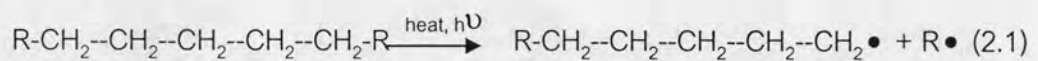
รูปที่ 2.9 ผลของอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน และเวลาต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ จากไพโรไลซิสถ่านหิน [14].

### 2.3.3 การแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal Cracking) [15, 16, 17, 18 ]

การแตกตัวด้วยความร้อนเป็นกระบวนการเปลี่ยนโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ให้มีขนาดของโมเลกุลที่เล็กลงโดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง โดยหากควบคุมให้การแตกตัวเป็นไปได้อย่างพอดีจะมีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เนื่องจากการให้ความร้อนเกินพอดีทำให้เกิดการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กเกินไปจนอยู่ในรูปแก๊ส  $C_1 - C_4$  ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการเพราะนำมาใช้ประโยชน์ได้ยาก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาโดยเฉพาะส่วนที่มีแซนโอเลฟิน (Olefin) และไดโอเลฟิน (DiOlefin) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากันเองต่อไป

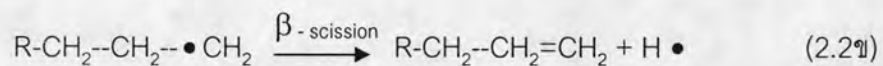
กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเป็นปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ (Free Radical) แบบห่วงโซ่ ประกอบด้วยสามขั้นตอน [19]

1. ขั้นเริ่มต้น (Initiation Step) เป็นขั้นตอนการเกิดอนุมูลอิสระ เกิดจากความร้อนไปสลายสายโซ่ทำให้สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนขาดออกจากกัน เกิดเป็นอนุมูลอิสระดังสมการ 2.1 ซึ่งทำปฏิกิริยาในขั้นต่อไป



2. ขั้นการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ (Propagation Step) เกิดจากอนุมูลอิสระในขั้นเริ่มต้นทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง การแตกตัวจะเริ่มจากอนุมูลอิสระเข้าไปยังพันธะคาร์บอนที่ตำแหน่ง  $\beta$  เกิดอนุมูลอิสระขึ้นใหม่ ( $\beta$  - fission) ซึ่งทำให้ในสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเกิดความไม่เสถียร ดังสมการ 2.2 ส่งผลให้เกิดขั้นตอนการถ่ายโอนไฮโดรเจน (Chain Transfer) ดังสมการ 2.3 เพื่อให้โมเลกุลเกิดความเสถียร จึงเกิดเป็นสารต่างๆที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงจากเดิม พร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้นต่อเพื่อเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปเรื่อยๆ

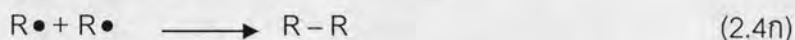
$\beta$  - fission



Chain Transfer



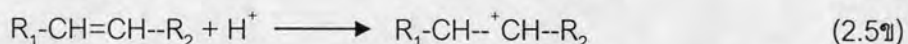
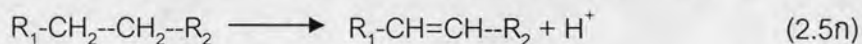
ขั้นหยุดปฏิกิริยา (Termination Step) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่องโดยทำปฏิกิริยากันเองเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลใหญ่ขึ้น โดยอาจเกิดเป็นโมเลกุลใหญ่โมเลกุลเดียว หรือ เกิดเป็นโมเลกุลย่อย 2 โมเลกุลดังสมการ 2.4



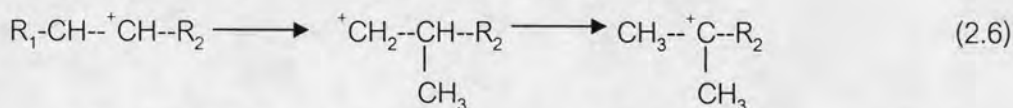
### 2.3.4 การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Cracking) [17, 18, 20]

การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามามีบทบาทในการช่วยแตกสลายโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ให้เล็กลงให้ได้โครงสร้างที่เหมาะสมคุณภาพดีสำหรับนำไปใช้ประโยชน์ได้ตามต้องการ กลไกของการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย

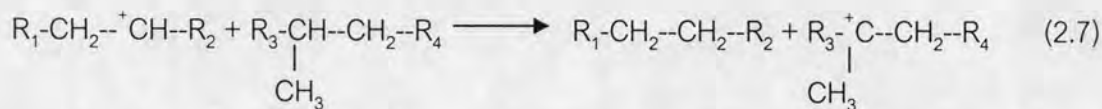
1. ดีไฮโดรจีเนชัน (DeHydrogenation) และปฏิกิริยาการเกิดคาร์บอนเนียมไอออน (Carbonium ion) ซึ่งเกิดจากการที่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสูญเสียไฮไดรด์ไอออน (Hydride ion) ที่มีประจุบวกให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด ทำให้คาร์บอนเนียมไอออนมีสภาพเป็นบวกทางไฟฟ้า โดยคาร์บอนเนียมที่เกิดขึ้นมีเสถียรภาพแตกต่างกันตามโครงสร้างของไอออน โดย Tertiary ion จะมีเสถียรภาพมากกว่า Secondary ion และ Primary ion ตามลำดับ ดังสมการ 2.5



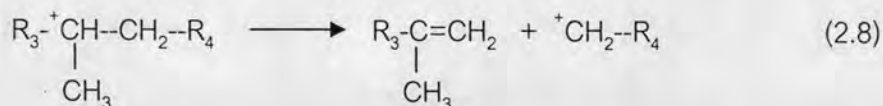
2. การเกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายหมู่เมทิลของคาร์บอนเนียมไอออน ซึ่งเกิดจากการที่โครงสร้างของคาร์บอนเนียมไอออนมีเสถียรภาพต่างกันดังสมการ 2.6



และเกิดการเคลื่อนย้ายไฮไดรด์ (Hydride Transfer) โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนเนียมไอออนกับโมเลกุลของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนดังสมการ 2.7

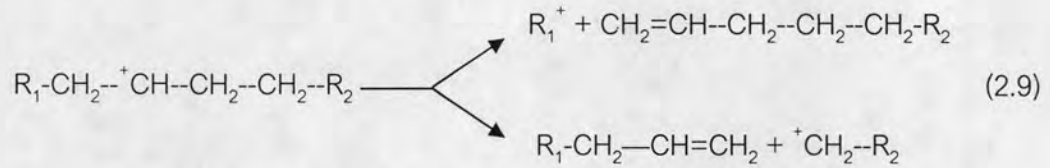


สำหรับคาร์บอนเนียมไอออนที่มีขนาดใหญ่สามารถเกิดปฏิกิริยา  $\beta$  - fission หรือการแตกตัวที่ตำแหน่ง  $\beta$  นับจากจุดที่มีประจุบวก ซึ่งให้สารประกอบโอเลฟินและคาร์บอนเนียมไอออนที่มีขนาดเล็กกว่าโดยมักจะเป็น Primary Carbonium ion ดังสมการ 2.8

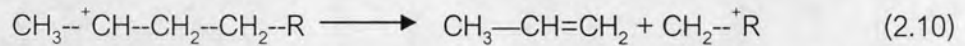




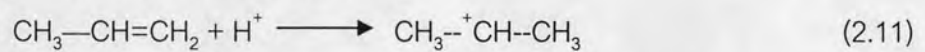
ในบางกรณีคาร์บอเนียมไอออนสามารถเกิดการแตกตัวได้มากกว่า 1 รูปแบบ เช่นในตัวอย่างของ Secondary Carbonium ion ดังสมการที่ 2.9



ถ้า  $R_1$  คือ H การเกิด  $\beta$  - fission สามารถเกิดผลิตภัณฑ์ได้เพียงตัวเดียวดังสมการ 2.10



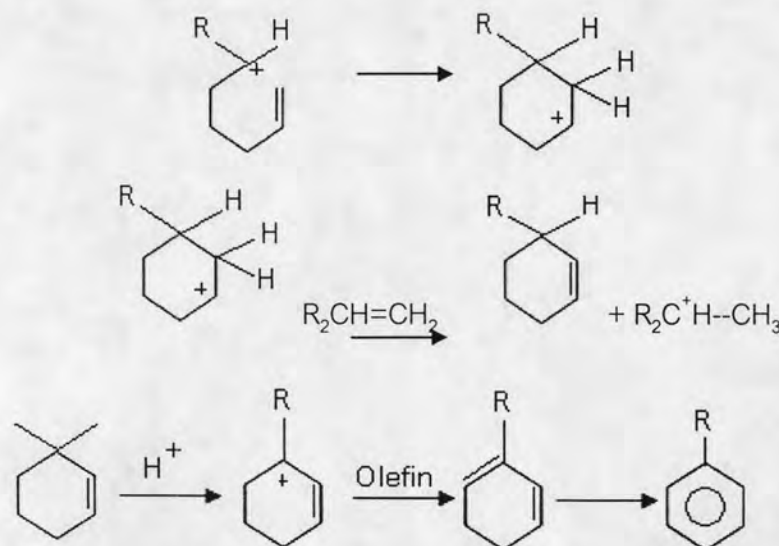
โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้คือโพรพีนเกิดปฏิกิริยาการเติมโปรตอนและอยู่ในรูปคาร์บอเนียมไอออนซึ่งไม่สามารถเกิด  $\beta$  - fission ต่อไปได้ดังสมการ 2.11



(Isopropyl Carbonium ion)

Isopropyl carbonium ion จะเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนไฮโดรด์กับโมเลกุลประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพรเพน หรืออาจเกิดการสูญเสียโปรตอน ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพรพีน

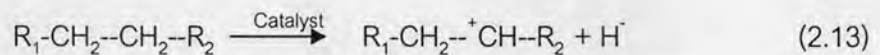
ในการเกิดวงแหวนเอโรแมติกจากปฏิกิริยาดีไฮโดรไซคลิกเซชัน (Dehydrocyclization) โดยโอเลฟินเกิดเป็นคาร์บอเนียมไอออนแล้วเกิดปฏิกิริยา  $\beta$  - fission ได้สารประกอบโอเลฟินคาร์บอเนียมไอออน (Olefin carbonium ion) ที่มีลักษณะเป็นวงแหวน จากนั้นเกิดปฏิกิริยากับโอเลฟินเกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายไฮโดรด์ไอออน จากบริเวณที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะได้ Allylic carbonium ion ที่มีเสถียรภาพและเกิดการรับโปรตอนจาก Cyclohexadiene ซึ่งในขั้นสุดท้ายได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบเอโรแมติกดังกลไกตามสมการที่ 2.12



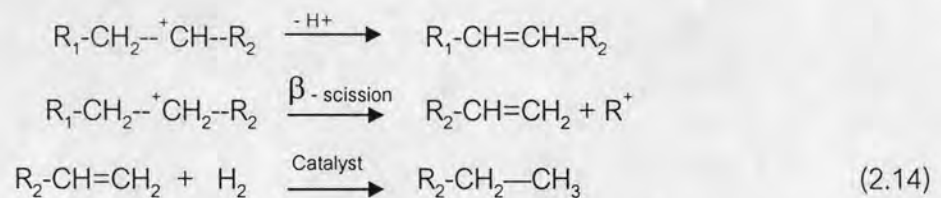
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย แก๊สที่มีโอเลฟินสูง และองค์ประกอบของเบนซีนที่มีค่าออกเทนสูงเนื่องจากมีสารจำพวกแอมโรแมติก และโอเลฟินมาก องค์ประกอบของน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนต่ำ กากน้ำมันชนิดใส และ ค็อก (Coke) ที่เกาะติดอยู่ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้พื้นที่ผิว รูพรุน และ ความว่างวៃของตัวเร่งปฏิกิริยา ลดลงจนเกิดการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 2.3.5 การแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม (Hydrocracking) [15, 17, 21, 22, 23]

การแตกตัวโดยใช้ไฮโดรเจนร่วมเป็นกระบวนการที่รวมระหว่างการแตกโมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและการเติมไฮโดรเจน ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีแขนแตกแขนงจำนวนมาก เกิดเป็นพาราฟิน และแนฟทีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นประเภท 2 หน้าที่ (Dual Function) คือ ช่วยในการแตกพันธะคาร์บอน - คาร์บอน ของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนและช่วยเติมไฮโดรเจนจึงมักประกอบด้วย สารซิลิกา - อะลูมินา ที่สามารถช่วยในการแตกพันธะคาร์บอนได้พร้อมๆกับการเติมไฮโดรเจนโดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเริ่มต้นจากการเกิดคาร์บอนเนียมไอออน ตรงบริเวณที่เป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ 2.13



คาร์บอนเนียมไอออนอาจมีการจัดเรียงตัวใหม่โดยการขจัดโปรตอนออกจากโอเลฟินหรือเกิดการแตกตัวที่ตำแหน่ง  $\beta$  ( $\beta$  - scission) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโอเลฟินและคาร์บอนเนียมไอออนตัวใหม่ จากนั้นเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนและการดึงไฮโดรเจน โอเลฟินที่ผ่านการเติมไฮโดรเจน เกิดเป็นสารประกอบประเภทพาราฟิน ดังกลไกตามสมการ 2.14



หากปฏิกิริยาที่ภาวะที่อุณหภูมิ 400 - 480 องศาเซลเซียส ความดัน 35 - 170 บรรยากาศ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารประกอบที่อิมตัวค่อนข้างมาก ซึ่งทำให้เกิดแก๊สซีลีนที่ได้จากกระบวนการนี้มีค่าออกเทนต่ำกว่ากระบวนการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณสารประกอบแอมโรแมติกน้อย เพราะเกิดปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนมากกว่า สารที่ได้จึงมักนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องบิน (Jet Fuel) รวมทั้งยังได้สารประกอบประเภท LPG ซึ่งสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการปิโตรเคมี อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ใดๆนั้น ต้องอาศัยปัจจัยอื่นๆควบคู่กันไป โดยตัวแปรที่สำคัญได้แก่ เวลาการทำปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งชนิดของปฏิกิริยาและชนิดของผลิตภัณฑ์

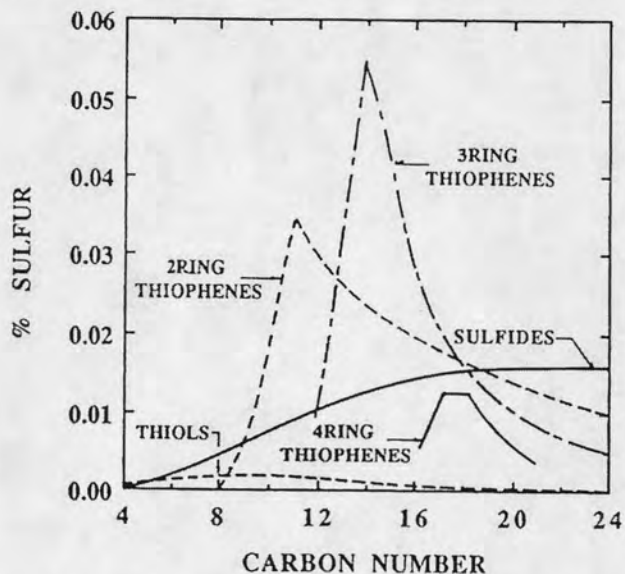
นอกจากนี้การเติมไฮโดรเจนบริเวณที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยทำความสะอาดให้กับผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาไปพร้อมๆกันด้วย เนื่องจากการเติมไฮโดรเจนช่วยขจัดโค้กที่เกิดขึ้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาออกไป กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยการใช้ไฮโดรเจนร่วมนี้ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนทำให้เกิดการเพิ่มอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ จึงจำเป็นต้องมีการควบคุมการเพิ่มของอุณหภูมิเป็นอย่างดี เพราะหากอุณหภูมิสูงเกินไปอาจทำให้เกิดโค้ก และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสูญเสียความสามารถไป หรือทำให้เครื่องปฏิกรณ์ได้รับความเสียหายรวมทั้งไม่ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ

## 2.4 สารประกอบกำมะถัน [15]

ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดิบอาจมีได้ตั้งแต่ 0.04% ถึง 5.0% โดยน้ำหนักขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบ สำหรับน้ำมันดิบที่มีปริมาณกำมะถันสูง ปริมาณเนื่อกำมะถันที่วิเคราะห์ได้อาจดูไม่สูงนัก แต่จำนวนสารประกอบที่มีกำมะถันอยู่ด้วยจะมีสูงมาก ตัวอย่างเช่น น้ำมันดิบที่มีเนื่อกำมะถันอยู่ 5% โดยน้ำหนักอาจมีจำนวนโมเลกุลของสารประกอบกำมะถันอยู่ด้วยมากถึง 50% ของน้ำหนักทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำมัน และมักปรากฏว่าน้ำมันที่มีความถ่วงจำเพาะสูงจะมีปริมาณกำมะถันสูงเช่นกันแต่ก็ไม่แน่นอนเสมอไป สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบมักมีโครงสร้างยุ่งยากซึ่งจะสลายตัวออกมาเมื่อถูกความร้อน ให้แกสไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) และสารอินทรีย์ที่มีกำมะถันอื่นซึ่งมีโครงสร้างง่ายกว่า (Organic sulfur compound) สารประกอบกำมะถันในน้ำมันดิบส่วนใหญ่จะมีจุดเดือดสูงจึงมักจะอยู่ในส่วนหนัก เช่น ส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา ในทางอุตสาหกรรมน้ำมันแบ่งสารประกอบกำมะถันออกเป็นสองประเภท คือ ประเภทที่มีฤทธิ์กัดกร่อน และประเภทที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน สารประกอบกำมะถันประเภทที่มีฤทธิ์กัดกร่อน ได้แก่ แก๊สไข่เน่าและสารประกอบพวกเมอร์แคปแทน (Mercaptans) แก๊สไข่เน่ามีจุดเดือด -62 องศาเซลเซียส และละลายอยู่ในผลิตภัณฑ์เบาๆที่กลั่นออกมาได้ นอกจากจะเป็นกรดอ่อนแล้วยังมีพิษอย่างรุนแรงจึงจำเป็นต้องขจัดออกจากผลิตภัณฑ์ส่วน สารประกอบพวกเมอร์แคปแทนมีสูตรทั่วไปว่า R-S-R (R แทนหมู่แอลคิล) ถ้าโมเลกุลยิ่งเล็กก็จะมีฤทธิ์กัดกร่อนมาก โดยเฉพาะกับทองแดง เช่น เมทิลเมอร์แคปแทน ( $CH_3-S-H$ ) เอทิลเมอร์แคปแทน ( $C_2H_5-S-H$ ) สารทั้งสองนี้มีกลิ่นเหม็นมาก ส่วนสารประกอบกำมะถันที่ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อน ได้แก่พวกเมอร์แคปแทนอื่นๆที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

สารประกอบกำมะถันในน้ำมันปิโตรเลียมมักพบในส่วนของน้ำมันปิโตรเลียมที่มีจุดเดือดสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส สารประกอบกำมะถันที่พบเป็นสารประกอบกลุ่มซัลไฟด์ (Sulfide) ไดซัลไฟด์ (Disulfide) ไทแอล (Thiols) และอนุพันธ์ของไทโอเฟน (Thiophene) เช่น Thiophene, Benzothiophene, Dibenzothiophene และอนุพันธ์ของสารดังกล่าว หรือมักเรียกว่า Refractory Sulfur Compound โดยเฉพาะ 4,6-Dimethyldibenzothiophene ซึ่งมีหมู่เมทิลเกาะที่ตำแหน่ง 4

และ 6 จะเป็นตัวขัดขวางการสร้างพันธะระหว่างอะตอมของกำมะถันในสารประกอบกำมะถัน กับผิวหน้าของตัวดูดซับทำให้ยากต่อการกำจัดออกด้วยวิธีไฮโดรดีซัลไฟเอโรเซชัน



รูปที่ 2.10 ชนิดสารประกอบกำมะถันที่แตกต่างกันตามจำนวนคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นตามน้ำมันดิบชนิด Middle East [24].

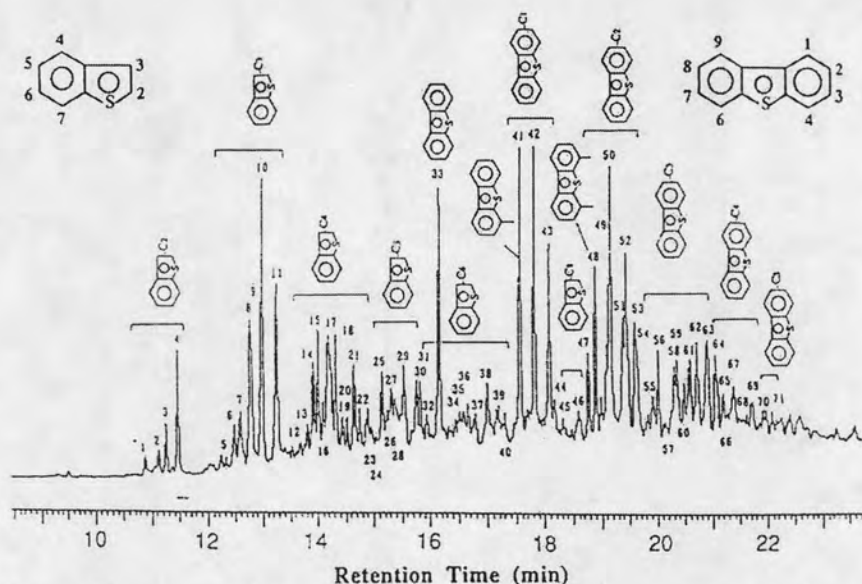
จากรูปที่ 2.10 สารประกอบไทโอพีนและอนุพันธ์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อจำนวนอะตอมของคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะที่จำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 ถึง 16 อะตอมซึ่งอยู่ในช่วงของแก๊สออยล์ (Gas Oil) จำนวนสารประกอบไทโอพีนและอนุพันธ์ที่เพิ่มขึ้น แสดงปริมาณกำมะถันที่เพิ่มสูงขึ้นเช่นกัน ในขณะที่ปริมาณของไทเอลและซัลไฟด์ไม่สูงมากนัก

#### ตารางที่ 2.5 องค์ประกอบพื้นฐานในน้ำมันดิบ [25]

Ultimate Analysis (%)	Weight %
Carbon	84-87
Hydrogen	11-14
Sulfur	0-3
Nitrogen	0-0.6

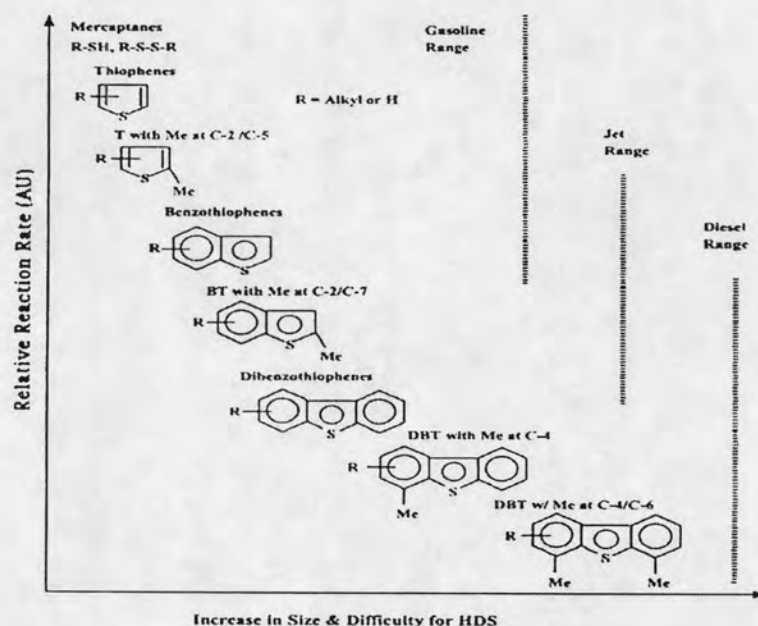
จากตารางที่ 2.5 ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดิบอาจมีค่าสูงถึง 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักซึ่งมีผลต่อการกำจัดกำมะถันในผลิตภัณฑ์น้ำมัน เพราะปริมาณกำมะถันที่สูงหมายถึงต้นทุนในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้น





รูปที่ 2.11 โครมาโทแกรมของ Poly Aromatic Sulfur Compound (PASC) ในมิลเดิลดีเซลชนิดกลั่นตรง (SR – MD) ของน้ำมันดิบ Arabian Light Crude โดยใช้เครื่องมือวัด GC – AED (Gas Chromatograph – Atomic Emission Detector) [26].

จากรูปที่ 2.11 พบว่ามิลเดิลดีเซล มีสารประกอบไทโอฟีนและอนุพันธ์เป็นจำนวนมาก และมี Retention Time ใกล้เคียงกัน ดังนั้นการแยกสารประกอบดังกล่าวแต่ละชนิดออกจากกันจึงทำได้ค่อนข้างยาก


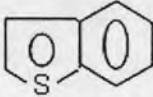
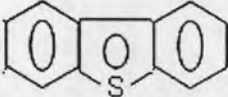
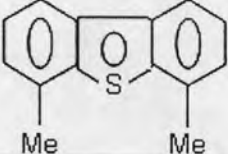


รูปที่ 2.12 ชนิดของสารประกอบกำมะถันในเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [27]

จากรูป 2.12 ในน้ำมันดีเซลมีสารประกอบกำมะถัน ชนิดที่เรียกว่า Refractory Sulfur Compound และมีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่าโมเลกุลที่พบในน้ำมันชนิดอื่นๆ ซึ่งขนาดที่เพิ่มสูงขึ้นส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาไฮโดรดีซัลไฟไรเซชัน เพื่อขจัดกำมะถันออกจากน้ำมัน

จากตารางที่ 2.6 สารประกอบกำมะถันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น ไทแอล และ ซัลไฟด์ มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงซึ่งง่ายต่อการขจัดออกโดยการทำให้ไฮโดรดีซัลไฟไรเซชัน แต่เมื่อโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและโครงสร้างเป็นแบบวงแหวน เช่น ไทโอฟีนและอนุพันธ์ การขจัดกำมะถันออกโดยไฮโดรดีซัลไฟไรเซชันเริ่มยากขึ้นเพราะความเกะกะของหมู่เมทิล ที่เกาะอยู่กับวงแหวนอะโรมาติกส์เป็นตัวขัดขวางการทำปฏิกิริยาโดยเฉพาะอย่างยิ่ง 4,6-DMDBT(4,6-Dimethyldibenzothiophene)

ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างสารประกอบกำมะถันที่พบในมิดเดิลดีเซลทิลเลต [26]

Sulfur Compound	Structure
Thiols	R-S-H
Sulfides	R-S-R
Thiophene	
Benzothiophene	
Dibenzothiophene	
4,6-Dimetethyldibenzothiophene	

## 2.5 การขจัดกำมะถัน (Desulfurization) [28]

วิธีการขจัดกำมะถันในเชื้อเพลิงแข็งแบ่งตามช่วงเวลาของการขจัดดังนี้

1. การขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้ (Pre-Combustion) เป็นการขจัดกำมะถันก่อนการเผาไหม้ โดยอาจใช้วิธีทางกายภาพ เคมี หรือชีวภาพ

2. การขจัดกำมะถันขณะเผาไหม้ (Combustion) เป็นการเติมสารบางชนิดลงไประหว่างการเผาไหม้เพื่อรวมตัวกับกำมะถันที่สลายตัวจากการเผาไหม้เกิดเป็นสารประกอบที่สามารถแยกออกได้ เช่น การเติมปูนขาว (Lime, CaO) หรือหินปูน (Limestone, CaCO<sub>3</sub>) เมื่อถ่านหินเผาไหม้

แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ถูกขจัดและเปลี่ยนไปอยู่ในรูปสารประกอบแคลเซียมซัลเฟต ( $\text{CaSO}_4$ ) ซึ่งสามารถขจัดได้ง่ายโดยใช้เครื่องขจัดฝุ่นไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Precipitator) หรือถุงกรอง (Filter bag)

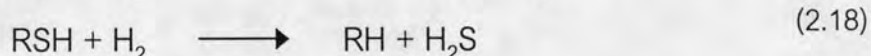
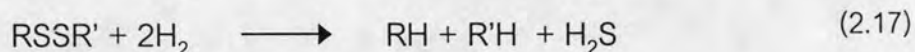
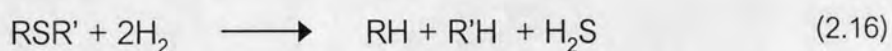
3. การขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้ (Post-Combustion) การขจัดกำมะถันหลังการเผาไหม้โดยใช้สารเคมี เช่น ปูนขาว หรือ หินปูน ดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ออกมาพร้อมกับฟลูแก๊สหลังการเผาไหม้ (FGD, Flue Gas Desulfurization) วิธีการนี้มีประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันสูงมาก

### 2.5.1 ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization)

ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน (Hydrodesulfurization) เป็นวิธีขจัดกำมะถันออกจากน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยไฮโดรเจน ข้อได้เปรียบที่สำคัญของกระบวนการนี้ คือ ไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $\text{H}_2\text{S}$ ) โดยตรงแทบไม่มีการสูญเสีย และไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกแยกออกและเปลี่ยนเป็นธาตุกำมะถันด้วย Claus process จากจุดนี้บางส่วนของไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกออกซิไดส์ไปเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์โดยอากาศและเกิดเป็นกำมะถันถูกสร้างดังปฏิกิริยาที่ 2.15

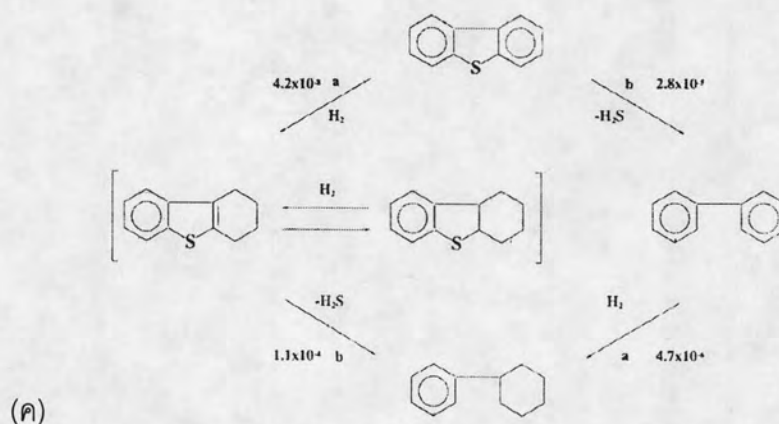
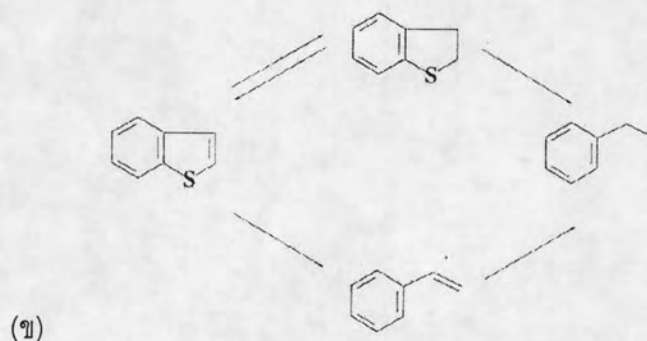
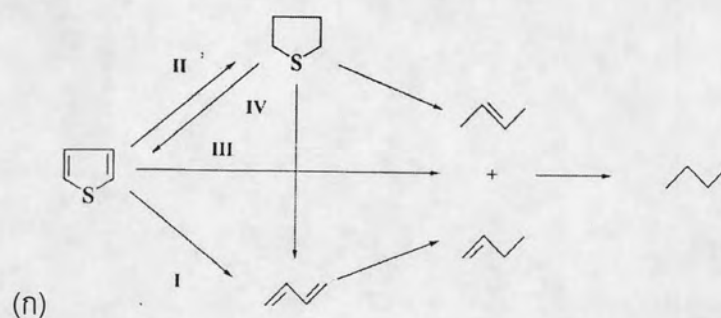


กำมะถันส่วนใหญ่อยู่ในรูปไทแอล (Thiol) และ ซัลไฟด์ (Sulfide) ไทโอฟิน (Thiophene) และอนุพันธ์ของไทโอฟินต่างๆ ได้แก่ Benzothiophenes และ Dibenzothiophenes เมอร์แคปแทนและซัลไฟด์ทำปฏิกิริยาเพื่อสร้างไฮโดรเจนซัลไฟด์และไฮโดรคาร์บอนดังสมการที่ 2.16 – 2.18



R และ R' คือกลุ่มไฮโดรคาร์บอนต่างๆ

ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชันของ Thiophene, Benzothiophene, Dibenzothiophene แสดงดังรูปที่ 2.13 (ก) – (ค)



รูปที่ 2.13 ไฮโดรดีซัลไฟด์เฟโรเซนของ: (ก) Thiophene, (ข) Benzothiophene, (ค) Dibenzothiophene [16].

### ตัวเร่งปฏิกิริยา และความไวต่อปฏิกิริยา [15]

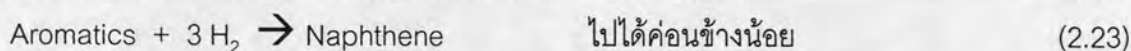
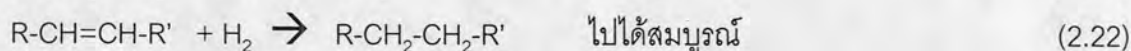
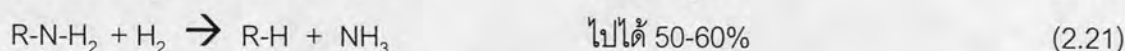
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีอยู่ 2 ประเภทคือ

- 1) โคบอลต์ - โมลิบดีนัม (Co - Mo)
- 2) นิกเกิล - โมลิบดีนัม (Ni - Mo)

โลหะโคบอลต์, นิกเกิล และโมลิบดีนัม เป็นตัวสำคัญเพราะ ซัลไฟด์ ของมันทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงและให้การเลือกเกิด (Selectivity) ที่ดี ในการเปลี่ยน S, O, N ที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารอินทรีย์ ให้ไปเป็น  $H_2S$ ,  $H_2O$  และ  $NH_3$  นอกจากนั้นโอเลฟินส์ที่มีอยู่



เปลี่ยนเป็นพาราฟินได้ แต่ปฏิกิริยากับอะโรมาติกส์เกิดขึ้นน้อยโลหะเหล่านี้ เคลือบอยู่บนผิวของ อะลูมินาในรูปของออกไซด์ ซึ่งเปลี่ยนเป็นซัลไฟด์ก่อนนำเข้าใช้งาน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นใน กระบวนการดังสมการที่ 2.19 – 2.23



ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาอาจกล่าวรวมๆ ได้เป็นขั้นตอน ดังนี้

1. โมเลกุลของน้ำมันที่มีกำมะถัน และไฮโดรเจนที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ผ่านฟิล์มบางๆ ของของเหลวที่อยู่รอบๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปถึงผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
2. โมเลกุลเหล่านั้นจะแพร่กระจาย (Diffuse) เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
3. เกิดการดูดซับของโมเลกุลเหล่านั้นบน Active Site
4. เกิดปฏิกิริยาขึ้นที่ Active Site
5. ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกคาย (Desorb) ออกจาก Active Site ตัวเร่งปฏิกิริยา
6. เกิดการแพร่กระจายของผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. ผลิตภัณฑ์เดินทางผ่านฟิล์มของเหลวรอบๆ ตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาในเนื้อน้ำมันเพื่อ ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ต่อไป

ทั้ง 7 ขั้นนี้ บางอย่างก็มีเกิดต่อกัน บางอย่างก็พร้อมกัน บางขั้นก็เร็ว บางขั้นก็ช้า โดยทั่วไปขั้น 1, 3, 5, 7 เร็ว แต่ 2, 4, 6 ช้า ขั้น 1/2 และ 6/7 ต่อกันเนื่องกัน แต่ 2/3 และ 5/6 อาจ เกิดพร้อมกันก็ได้

ดังนั้นอัตราเร็วของการขจัดกำมะถันขึ้นอยู่กับการแพร่กระจายเข้าและออกจากรูพรุน และ ความเร็วของปฏิกิริยาที่เกิด สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงสำคัญมาก กล่าวคือขนาดและรูปร่างของ เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา และความพรุน ตลอดจนขนาดของรูพรุนต้องสัมพันธ์กันอย่างดี ทางทฤษฎีอาจ หาความสัมพันธ์ระหว่างความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยากับสมบัติอื่นๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งจะ ช่วยบอกว่าควรเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างไรให้ได้ความว่องไวสูง

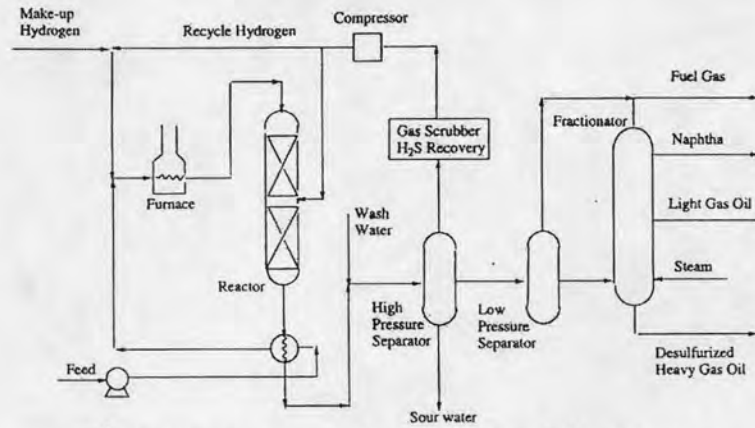


- 2) ความพรุนของเม็ดควรจะมีมากที่สุด โดยไม่ทำให้ความแข็งแรงของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำเกินไป
- 3) Pore Diameter ไม่ควรจะมีเล็กกว่า 50 Å เพราะโมเลกุลจะเคลื่อนไหวได้ยากในรูเล็ก
- 4) Specific Surface Area มากที่สุด ให้พอดีกับความต้องการในข้อ 2) และ 3)
- 5) Catalyst Bulk Density สูงเท่าที่จะพอดีกับความต้องการในข้อ 2)
- 6) ปริมาณโลหะที่เคลือบลงไปควรจะมีมากที่สุดโดยไม่ไปอุดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไป

ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลง เมื่อในสารป้อนมีสารประกอบกำมะถันชนิดที่เป็นวงแหวนอยู่ เพราะสารประกอบกำมะถันกลุ่มนี้จะขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยา ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน ระหว่างไฮโดรเจนกับกำมะถัน [29, 30, 31] ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีกำมะถันสูง แต่ถ้าต้องการให้ความสามารถในการขจัดกำมะถันยังคงเท่าเดิม จำเป็นที่จะต้องเพิ่มปัจจัยตัวอื่น เช่น อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่เข้าทำปฏิกิริยา หรืออาจจะต้องลดอัตราการป้อนสารตั้งต้น ซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการผลิตของโรงกลั่นน้ำมัน สุดท้ายคือโอกาสในการทำกำไรของธุรกิจ

โดยทั่วไปกระบวนการขจัดกำมะถันสำหรับผลิตภัณฑ์น้ำมันเชื้อเพลิง แบ่งออกได้สองกลุ่มคือ [32]

1. กระบวนการที่ใช้แก๊สไฮโดรเจน (HDS) ในกระบวนการนี้แก๊สไฮโดรเจนจะถูกใช้ในการแยกสลายสารประกอบอินทรีย์ของกำมะถันและขจัดออกไปในท้ายที่สุด จากรูปที่ 2.14 สารป้อน (Feed) จะถูกส่งเข้าเตาเผาพร้อมกับแก๊สไฮโดรเจนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิ จากนั้นของผสมทั้งสองจะเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งภายในประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> หรือ Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าประมาณ 350 – 370 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 50 บรรยากาศ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกแยกออกทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกส่งเข้าสู่กระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ก่อนที่เข้าสู่หน่วยกลั่นลำดับส่วนได้ผลิตภัณฑ์ออกมาตามจุดเดือดได้แก่เชื้อเพลิงแก๊ส แนฟทา แก๊สออยล์เบาและแก๊สออยล์หนักซึ่งมีปริมาณกำมะถันต่ำ



รูปที่ 2.14 แผนภาพของหน่วยไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรเซชัน [16].

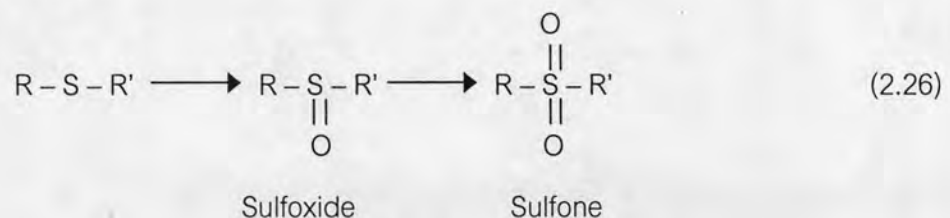
2. กระบวนการที่ไม่ใช้แก๊สไฮโดรเจน (Non-HDS)

ก) การเลื่อนจุดเดือดด้วยแอลคิลเลชัน (Shifting the Boiling Point by Alkylation) อาศัยหลักการที่ว่า เมื่อสารประกอบอินทรีย์ของกำมะถันมีจุดเดือดสูงขึ้นก็สามารถแยกองค์ประกอบที่เบากว่าออกไปได้ด้วยกระบวนการกลั่น ตัวอย่างเช่น การเกิดปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน ของสารประกอบไทโอเฟนด้วยโอเลฟินส์ จากไทโอเฟนที่มีจุดเดือด 85 องศาเซลเซียส เมื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ (3-Hexylthiophene) จะมีจุดเดือดสูงถึง 221 องศาเซลเซียส ดังสมการที่ 2.25



ข) การสกัดด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม (Solvent Extraction) อาศัยหลักการ คือ สารประกอบอินทรีย์ ของกำมะถันสามารถละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสมได้ดีกว่าไฮโดรเจน

ค) การขจัดกำมะถันโดยวิธีออกซิไดซ์เฟอโรเซชัน (Oxydesulfurization) [33] เป็นกระบวนการที่จะต้องใช้ออกซิไดซ์ เพื่อเปลี่ยนอะตอมของกำมะถันในน้ำมันให้เป็นสารประเภท Sulfoxide หรือ Sulfone ซึ่งสารประเภท Sulfoxide หรือ Sulfone เป็นสารที่มีสภาพขั้ว (Polarity) สูงขึ้นกว่าเดิม ดังสมการที่ 2.26 โดยปกติน้ำมันเป็นสารประเภทไม่มีขั้ว (Non-Polar) และสารกำมะถันประเภท Sulfoxide หรือ Sulfone มีจุดเดือดสูงขึ้นกว่าเดิม การเปลี่ยนสมบัติของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันให้ต่างจากสมบัติของน้ำมันทั่วไป ทำให้สามารถแยกสารประกอบกำมะถันจากน้ำมันได้ง่ายขึ้น เช่น การสกัดด้วยตัวทำละลายโดยใช้ตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น เมทานอล น้ำ หรืออื่นๆ



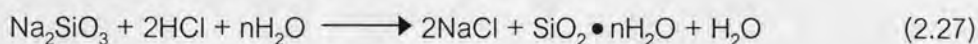


ง) การดูดซับบนตัวดูดซับที่เป็นของแข็ง (Desulfurization by Adsorption on Solid Sorbent) เนื่องจากการดูดซับเป็นการใช้ประโยชน์พื้นผิวของตัวดูดซับ การเลือกตัวดูดซับ จำเป็นต้องพิจารณาถึง ลักษณะและสมบัติของตัวดูดซับแต่ละชนิด ซึ่งมีลักษณะแตกต่างกันดังนี้

- ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนของสารที่มีองค์ประกอบคาร์บอนต่างๆ เช่น ไม้ ชี้อ่อน กะลามะพร้าว ถ่านหิน กระจุก เป็นต้น เพื่อให้ได้ถ่านที่ปราศจากสารระเหยง่าย จากนั้นมาทำการกระตุ้นผิวด้วยสารเคมีที่เหมาะสม เช่น ไอน้ำ กรด แก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ และอื่นๆ เพื่อปรับผิวให้เหมาะกับการดูดซับ ถ่านกัมมันต์ใช้มากในการดูดซับแก๊สต่างๆ ใช้ในการขจัดสีของน้ำมัน และเป็นตัวกรองที่มีประสิทธิภาพสูง

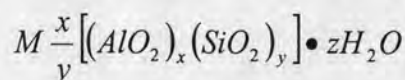
- อะลูมินา (Alumina) ผลิตจากสารประกอบอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ( $Al(OH)_3$ ) ตามธรรมชาติ โดยการเผาไหม้โมเลกุลของน้ำออกจากสารประกอบ ที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ เพื่อให้เกิดผลึกอะลูมินา ซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 250 ตารางเมตรต่อกรัม หรืออาจเผาไอน้ำที่อุณหภูมิ 400 – 800 องศาเซลเซียส ในช่วงเวลาสั้นๆ เพื่อให้ได้อะลูมินาที่มีพื้นที่ผิวประมาณ 300 – 350 ตารางเมตรต่อกรัม และมีรูพรุนที่ใหญ่กว่า 50 อังสตรอม นอกจากนี้พื้นที่ผิวของอะลูมินามีลักษณะเป็นขั้วสูงจึงเหมาะสำหรับการดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วเช่นไอน้ำ [34]

- ซิลิกาเจล (Silica Gel) เป็นสารประกอบที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารประกอบซิลิเกตกับกรดเกลือ (HCl) ดังสมการที่ 2.27



ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือผลึกซิลิกาเจล ลักษณะสมบัติของซิลิกาเจล เมื่อบีบให้แห้งจะได้ผลึกของซิลิกาเจล ลักษณะสมบัติของซิลิกาเจลขึ้นกับความเข้มข้นของซิลิกา อุณหภูมิ และความเป็นกรดต่างในกระบวนการผลิต ดังนั้นซิลิกาเจลจึงแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ ชนิดธรรมดาซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 750 – 850 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุน 22 – 26 อังสตรอม และชนิดความหนาแน่นต่ำซึ่งมีพื้นที่ผิวประมาณ 300 – 350 ตารางเมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุน 100 – 150 อังสตรอม เพราะว่าพื้นที่ผิวของซิลิกาเจลมีความเป็นขั้วจึงสามารถนำไปใช้ดูดซับโมเลกุลที่มีขั้วได้ดี

- ซีโอไลต์ (Zeolite) [35,36] เป็นผลึกของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต ของธาตุหมู่ที่ 1 หรือ 2 เช่น โซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม และแคลเซียม โดยโมเลกุลของซีโอไลต์มีสูตรดังนี้



โดยที่ x และ y เป็นจำนวนเต็มและอัตราส่วน  $y/x$  มากกว่าหรือเท่ากับหนึ่ง ส่วน n เป็นจำนวนประจุบวกของธาตุ M และ z เป็นจำนวนโมเลกุลของน้ำที่มีอยู่ในผลึกของซีโอไลต์ ซึ่งสามารถไล่ออกได้ด้วยความร้อน

โครงสร้างของผลึกซีโอไลต์ ประกอบด้วยทรงผลึกสี่หน้าของ  $\text{SiO}_4$  และ  $\text{AlO}_4$  ซึ่งแต่ละหน่วยจัดเรียงตัวต่อกันโดยการใช้ออกซิเจนร่วมกัน เกิดเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นวงของอะตอมออกซิเจน และต่อกันเป็นโครงสร้างที่เป็นรูปทรงหลายเหลี่ยม และโครงสร้างดังกล่าวประกอบเข้ากันด้วยในลักษณะสามมิติเกิดเป็นโครงผลึกของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ โดยลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนมีผลต่อสมบัติการดูดซับของผลึกซีโอไลต์ ดังนั้นชนิดของซีโอไลต์จึงขึ้นกับสัดส่วนของอะตอมซิลิกอนต่ออะตอมอะลูมิเนียม ชนิดของไอออนและโลหะที่ใช้ดุลประจุของผลึกตัวอย่างเช่น

ซีโอไลต์ชนิด A คือผลึกอะลูมิเนียมซิลิเกต ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 1 ผลึกประกอบด้วยอะตอมของธาตุนอกซิเจนจาก  $\text{SiO}_4$  และ  $\text{AlO}_4$  จำนวน 8 อะตอมเรียงเป็นวง ซึ่งขนาดของรูพรุนขึ้นกับ ชนิดของโลหะประจุบวกที่ใช้สำหรับดุลประจุบนอะตอมอะลูมิเนียม ดังแสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 ซีโอไลต์ ที่ดุลประจุลบด้วยโลหะหมู่ I และหมู่ II [35]

Designation	Cation	Unit Cell Formula	Aperture Size, $\text{A}^\circ$
3A	$\text{K}^+$	$\text{K}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	2.9
4A	$\text{Na}^+$	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	3.8
5A	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}_5\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	4.4
10X	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}_{43}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	8.0
13X	$\text{Na}^+$	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	8.4

ซีโอไลต์ชนิด X และ Y มีลักษณะโครงสร้างเหมือนกันแตกต่างกันที่อัตราส่วนของ Si/Al นั้นคือ 1.0 – 1.5 และ 1.5 ตามลำดับส่วนรูพรุนของผลึกประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจนใน  $\text{SiO}_4$  และ  $\text{AlO}_4$  จำนวน 12 อะตอมเรียงกันเป็นวงซึ่งขนาดของรูพรุนขึ้นกับชนิดของโลหะประจุบวกที่ใช้สำหรับดุลประจุบนอะตอมอะลูมิเนียมเช่นเดียวกับซีโอไลต์ชนิด A ดังแสดงในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 อัตราส่วน Si/Al ซีโอไลต์ชนิด X และ Y ที่ดุลประจุลบด้วยโลหะหมู่ I และหมู่ II [35]

Designation	Si/Al Ratio	Aperture Size, $\text{A}^\circ$
NaX	1.0 - 1.5	8.4
CaX	1.0 - 1.5	8.0
NaX/KY	1.5 - 3.0	8.0

### การขจัดกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยตัวดูดซับ [37, 38]

เนื่องจากในปัจจุบันมาตรการด้านสิ่งแวดล้อมมีความเข้มข้นมากขึ้น ดังนั้นจึงส่งผลให้ต้องมีการควบคุมระดับของกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงให้อยู่ในระดับที่ต่ำมาก (ต่ำกว่า 50 ppm) การขจัดกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ปัจจุบันใช้กระบวนการ ไฮโดรดีซัลฟิวไรเซชัน (Hydrodesulfurization) ซึ่งกระบวนการนี้ต้องใช้อุณหภูมิและความดันของไฮโดรเจนที่สูงก่อให้เกิดค่าใช้จ่ายที่สิ้นเปลือง และมีข้อจำกัดในการขจัดกำมะถันอินทรีย์ ที่มีโครงสร้างเป็นแอโรแมติก เช่น Thiophene, Benzothiophene, Dibenzothiophene ซึ่งมักพบที่ระดับกำมะถันต่ำกว่า 500 ppm และเมื่อเร็ว ๆ นี้ได้มีการนำซีโอไลต์และตัวดูดซับประเภทอื่น ๆ มาใช้ในการดูดซับกำมะถันพวกนี้ออกจากน้ำมันเชื้อเพลิง ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ที่ได้มีการศึกษาเช่น NaX และ NaY เป็นต้น

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yanik et al. [39] ศึกษาผลของชนิดพอลิเมอร์ที่เป็นส่วนประกอบของเศษยางรถยนต์ ต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไพโรไลซิส ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่อุณหภูมิ 550, 650 และ 850 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เศษยางรถที่ใช้ได้แก่ ยางรถยนต์นั่ง และ ยางรถบรรทุก ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-TCD พบว่าองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากไพโรไลซิสของทั้งสองชนิดคล้ายกันคือมีแก๊สไฮโดรคาร์บอนเป็นหลัก น้ำมันที่ได้วิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-FID, GC-MS, H-NMR และการแจกแจงตัวของจุดเดือดของน้ำมันวัดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีพร้อมด้วยซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น โดยเปรียบเทียบกับน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ในท้องตลาด น้ำมันที่ได้มีสมบัติเบาว่าน้ำมันดีเซลแต่หนักกว่าน้ำมันเบนซิน สมบัติกายภาพของน้ำมันจากไพโรไลซิสของทั้งสองคล้ายกัน แต่ปริมาณสารแอโรแมติก และกำมะถันในยางรถยนต์นั่งมีมากกว่ายางรถบรรทุก นอกจากนี้ศึกษาการผลิตถ่านกัมมันต์จากคาร์บอนแบล็ก ซึ่งคาร์บอนแบล็กที่ได้จากยางรถบรรทุกเหมาะที่นำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์มากกว่าเพราะมีปริมาณเถ้าที่ต่ำ

Moran et al. [40] ศึกษาไพโรไลซิสยางรถยนต์โดยสองกระบวนการที่แตกต่างกัน กระบวนการหนึ่งคือ ไพโรไลซิสยางรถยนต์ภายใต้บรรยากาศแก๊สฮีเลียมด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในห้องปฏิบัติการโดยมีการออกแบบเพื่อแยกผลิตภัณฑ์ส่วนที่เป็น ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ออกจากกัน อีกกระบวนการหนึ่งคือไพโรไลซิสยางรถยนต์ในเครื่องปฏิกรณ์ขยายขนาดแบบสายพาน โดยได้ผลิตภัณฑ์เพียงสองชนิดคือ ของแข็งและแก๊ส สำหรับส่วนที่เป็นของแข็งนำไปวิเคราะห์สมบัติแบบประมาณ วิเคราะห์แบบแยกธาตุ และหาค่าความร้อน สมบัติของแข็งของทั้ง



สองกระบวนการมีผลต่างอย่างไม่มีนัยสำคัญ ในส่วนของแก๊สพบว่าการทดลองในห้องปฏิบัติการให้แก๊สที่มีค่าความร้อนและคาร์บอนสองอะตอมมากกว่าการทดลองแบบขยายขนาด แต่มีแก๊สมีเทนและไฮโดรเจนต่ำกว่า

Mastral et al. [41] ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสของเศษยางรถยนต์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งขนาดบรรจุยางรถยนต์ 300 กรัม ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 400 – 700 องศาเซลเซียส มีอัตราการให้ความร้อน 12 องศาเซลเซียสต่อนาที หลังจากอุณหภูมิถึงค่าที่กำหนดไว้รักษาให้คงที่เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยคำนวณ residence time ของแก๊สได้ 1-1.5 นาที สำหรับการแจกแจงของผลิตภัณฑ์ทั้งสามชนิด (ของแข็ง ของเหลว แก๊ส) ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ โดยมีร้อยละผลได้ของแข็ง 47 - 63 ร้อยละผลได้ของเหลว 30 - 43 ร้อยละผลได้แก๊ส 2.4 - 4.4 ซึ่งร้อยละผลได้ของเหลวเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 400 เป็น 500 องศาเซลเซียสและคงที่ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ สำหรับร้อยละผลได้ของแข็งให้ผลตรงข้ามกับของเหลว ในส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊สมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 400 องศาเซลเซียส (ร้อยละ 2.4) เป็น 700 (ร้อยละ 4.4) องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์แก๊สถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี โดยผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นเป็น  $H_2$ ,  $CO$  และ  $CO_2$  และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวก  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  และ  $C_4H_8$  ซึ่งส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊สเบา ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

Zabaniotou et al. [42] ศึกษาการเตรียมและการวิเคราะห์สมบัติถ่านกัมมันต์จากเศษยางรถยนต์โดยการกระตุ้นแบบสองขั้นตอนคือ ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 45 นาที ซึ่งมีอัตราการป้อนยางเป็น 1 ตันต่อชั่วโมง หลังจากนั้นทำการกระตุ้นคาร์บอนแบล็กที่ได้ด้วยไอน้ำผสมกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อุณหภูมิ 970 องศาเซลเซียส และตรวจสอบถ่านกัมมันต์ที่ได้โดยใช้เทคนิคการดูดซับของแก๊สฮีเลียมและไนโตรเจนและดูพื้นผิวด้วย SEM สำหรับการตรวจสอบสมบัติของถ่านกัมมันต์ นอกจากนี้เปรียบเทียบถ่านกัมมันต์ที่ได้กับงานวิจัยอื่นๆและ ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในเชิงการค้าพบว่ามีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน

Barbooti et al. [43] ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสเศษยางรถยนต์สำหรับผลิตถ่านกัมมันต์และผลิตภัณฑ์อื่นๆภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งขนาดยาว 1.25 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.3 เมตร โดยภาวะที่ใช้ในการทดลองคือ อุณหภูมิ 400 - 460 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 0.2 - 0.5 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง ขนาดอนุภาคของยาง 2 - 20 มิลลิเมตร จากการทดลองได้ภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส อัตราการ



ไหลของแก๊สไนโตรเจน 0.35 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง และขนาดอนุภาค 10 มิลลิเมตร ให้ผลิตภัณฑ์คาร์บอนแบล็กร้อยละ 32.5 และ น้ำมันร้อยละ 51.0

Moran et al. [44] ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสเศษยางรถยนต์ ซึ่งเป็นการหาความเป็นไปได้ที่นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยอุณหภูมิสุดท้ายสามอุณหภูมิคือ 350 450 550 องศาเซลเซียส ที่ถูกเลือกมาทำการทดลองได้ข้อมูลมาจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องเทอร์มัลกราวิเมตริก โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ให้ความร้อนแบบนอน หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาส่วนของแข็ง (ถ่านชาร์) ยังคงอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนที่เป็นแก๊สผ่านอุปกรณ์ควบแน่นกลายเป็นน้ำมันส่วนที่ไม่ควบแน่นผ่านเข้าสู่ระบบอกเก็บแก๊ส สำหรับของแข็งและของเหลว วิเคราะห์ด้วยเครื่องเทอร์มัลกราวิเมตริก เพื่อหาสมบัติด้านการเผาไหม้ แก๊สที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี เพื่อหาปริมาณ  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  และไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ในส่วนของการศึกษาปริมาณกำมะถันและคลอรีน ที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์ต่างๆ พบว่ากำมะถันและคลอรีนก่อให้เกิดปัญหาในการนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาใช้เป็นเชื้อเพลิง ไพโรไลซิสยางรถยนต์ทำให้ปริมาณกำมะถันและคลอรีนกระจายตัวอยู่ในกากของแข็งมากที่สุด ซึ่งสัมพันธ์กับค่าความร้อนของถ่านชาร์ที่มีค่าต่ำกว่ายางเริ่มต้น สำหรับในส่วนของน้ำมัน ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิสูงมีค่าความร้อนสูงกว่า 40 เมกะจูลต่อกิโลกรัม และมีปริมาณคลอรีนอยู่น้อยมาก

Itoh et al. [45] ศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อนของทรายน้ำมัน โดยกระบวนการไพโรไลซิสแบบสองขั้น ด้วยอุณหภูมิ 440 องศาเซลเซียส และ 750-800 องศาเซลเซียส น้ำมันจากไพโรไลซิสขั้นแรกผ่านเข้าสู่ไพโรไลซิสในขั้นที่สองโดยได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนร้อยละ 12-14 โดยน้ำหนัก สำหรับเวลาในการทำปฏิกิริยาในขั้นที่สองนั้นใช้เวลาเพียง 1.2 วินาทีเท่านั้น และกากน้ำมันหนักจากปิโตรเลียมให้ปริมาณเอทิลีนร้อยละ 16 โดยน้ำมันจากทรายน้ำมันประกอบด้วยสารพาราฟินโซตรงที่มีขนาดเล็กกว่ากากน้ำมันหนักจากปิโตรเลียม ซึ่งปริมาณพาราฟินโซตรงมีผลโดยตรงต่อผลได้ของเอทิลีน