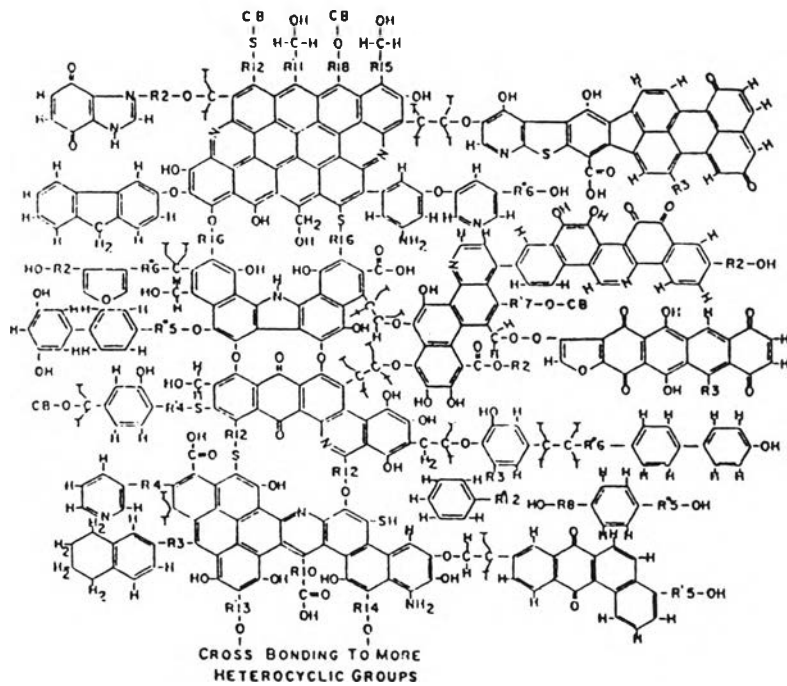


## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 1. ถ่านหิน (coals) [4, 9, 10, 11]

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงแข็งชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีการตั้งสมมติฐานกันว่า ถ่านหินเกิดจากการทับถมของซากพืช พรรณไม้ สิ่งมีชีวิต ชิ้นส่วนของพืช (vegetable materials) ที่ถูกพัดมา หรือดินโคลนที่มีอินทรีย์วัตถุ (organic materials) ถูกทับถมอยู่ภายใต้พื้นดินที่มีความกดดันและความร้อนสูงเป็นเวลานานนับหลายล้านปี ทำให้สิ่งเหล่านี้ยุบพัง แล้วเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ฟิสิกส์ และชีววิทยาจนกระทั่งเกิดแรงกดดันบีบอัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ แปรสภาพเป็นชั้นของถ่านหิน โดยมีธาตุที่เป็นองค์ประกอบสำคัญคือ คาร์บอน ไฮโดรเจน และอาจมีธาตุอื่นเจือปนบ้างเช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน เป็นต้น



รูปที่ 2.1 possible chemical structure of coal

ที่มา : U.S.Patent 3244615

ถ่านหินที่มีอายุมากจะมีลักษณะเนื้อแน่น สีดำ ถ้ามีปริมาณธาตุคาร์บอนมากก็จะทำให้ค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงสูง ถ่านหินชนิดเดียวกันแต่มีแหล่งกำเนิดต่างกัน อาจมีค่าความร้อนทางเชื้อเพลิงไม่เท่ากันได้ ทั้งนี้ย่อมขึ้นอยู่กับปริมาณส่วนประกอบของคาร์บอนและไฮโดรเจนและค่าความชื้น (moisture) ของถ่านหินนั้นๆ

### 1.1 ประเภทของถ่านหิน (classification of coals) [4, 32]

เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ทางธรณีวิทยา และทางชีววิทยาของแหล่งสะสมซากพืช ทำให้เกิดการสะสมทางเคมีอินทรีย์ (organic sediment) แล้วแปรสภาพเป็นถ่านหินที่มีอายุและคุณภาพต่างๆกัน ถ่านหินที่จัดอยู่ในชนิดถ่านหินชั้นเลว หรือถ่านหินที่มีอายุและคุณภาพต่ำที่สุด โดยเริ่มจากถ่านพีต จนกระทั่งกลายเป็นถ่านหินแข็งต้องใช้เวลานับเป็นล้านๆปี เราสามารถแบ่งชนิดของถ่านหินตั้งแต่ชนิดที่มีคุณภาพต่ำไปจนถึงถ่านหินที่มีคุณภาพสูงตามคําศัพท์ (rank) ได้ 4 ชนิดคือ ถ่านพีต (peat), ถ่านลิกไนต์ (lignite), ถ่านบิทูมินัส (bituminous) และ ถ่านแอนทราไซต์ (anthracite)

ถ่านหินประกอบด้วยธาตุต่างๆต่อไปนี้คือ คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน ไนโตรเจน นอกจากนี้ยังมีซิลิกอน อะลูมิเนียม เหล็ก แคลเซียม และ แมกนีเซียม ธาตุเหล่านี้เมื่อเกิดการรวมตัวกับออกซิเจน จะได้ออกไซด์ของโลหะต่างๆ ซึ่งจะทำให้เกิดจากการเผาไหม้ของถ่านหินประกอบด้วยออกไซด์ของโลหะเหล่านี้ ในระหว่างที่ถ่านหินมีการเปลี่ยนแปลงสภาพ ไฮโดรเจนและออกซิเจนจะลดลงตามลำดับเนื่องจากเกิดการระเหิด (volatile matter) ซึ่งมีผลทำให้ความชื้นของธาตุทั้งสองที่กล่าวมาถูกขับออกไปและจะทำให้อัตราส่วนของธาตุคาร์บอนของถ่านหินเพิ่มขึ้นไปด้วยโดยขึ้นอยู่กับเวลา จากเหตุผลดังกล่าวนี้เองจึงทำให้มีการแยกชั้นของถ่านหิน และมีชื่อเรียกแตกต่างกันออกไป แสดงดังตารางที่ 2.1

Class	Group	Fixed Carbon Limited, percent (Dry, mineral Matter -Free Bassis)		Volatile Matter Limits percent (Dry, mineral Matter -Free Bassis)		Calorific Value Limits Btu /pound ( moisture, mineral Matter -Free Bassis)		Agglomerating Character
		Equai or Greater Than	Less than	Greater than	Equal or less Than	Equal or Greater Than	Less than	
1.Anthra citic	1. Meta anthracite	98	...	...	2	...	...	nonagglomerating
	2. Anthracite	92	98	2	8	...	...	
	3. Semianthracite	86	92	8	14	...	...	
2 Bitumino us	1. Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	...	...	commonly agglomerating
	2. Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	...	...	
	3. High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	14000	...	
	4. High volatile B bituminous coal	...	...	...	...	13000	14000	
	5. High volatile C bituminous coal	...	...	...	...	11500	13000	
						10500	11500	agglomerating
3. Subitumi nous	1. Subituminous A coals	...	...	...	...	10500	11500	nonagglomerating
	2. Subituminous B coals	...	...	...	...	9500	10500	
	3. Subituminous C coals	...	...	...	...	8300	9500	
4. Lignite	1. Lignite A	...	...	...	...	6300	8300	nonagglomerating
	2. Lignite B	...	...	...	...	...	6300	

ตารางที่ 2.1 ASTM classification of coal by rank

ที่มา : ASTM annual book of standards, 1981

## 1.2 ลิกไนต์ (lignite) [4, 11]

จัดเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำ มีวิวัฒนาการมาจากถ่านพีตซึ่งอาจต้องใช้เวลาในการแปรสภาพถึงหลายร้อยล้านปี และบางครั้งยังมีร่องรอยของเนื้อไม้ปรากฏให้เห็นอยู่บ้าง ลิกไนต์ที่มีคุณภาพสูงจะเป็นสีดำหรือ ลิกไนต์ดำ (black lignite) เมื่อนำไปเผาจะให้ความร้อนสูงกว่าและเกิดควันน้อยกว่าถ่านพีต

1.2.1 ลักษณะโครงสร้างของลิกไนต์ มีลักษณะโครงสร้างที่สำคัญๆ 3 ประเภทคือ

1. โครงสร้างคล้ายดินเหนียว (earthy)
2. โครงสร้างคล้ายเส้นใย (fiber)
3. โครงสร้างคล้ายเปลือกหอย (concordal)

ลักษณะทางกายภาพของลิกไนต์ ลักษณะภายนอกของลิกไนต์ที่สามารถเห็นได้จะมีลักษณะดังนี้คือ

1. สี ส่วนใหญ่จะมีสีน้ำตาล หรือสีดำๆเมื่อแตกหักใหม่มีสีน้ำตาลหรือสีน้ำตาลปนแดง จะเปลี่ยนสีเป็นสีดำภายในเวลา 2-3 นาที
2. ความเปราะ ถ้าแห้งจะแตกร่วนได้ง่าย
3. ความชื้นจะมีความชื้นสูงมาก
4. การลุกติดไฟ ลุกไหม้ได้ง่ายเมื่อทิ้งไว้ในอากาศถ้ากองสูงถ่านไว้จำนวนมาก

1.2.2 ประโยชน์ของลิกไนต์

จากลักษณะและสมบัติของลิกไนต์สามารถนำมาใช้เป็นประโยชน์ได้หลายอย่างเช่น

1. ใช้เป็นเชื้อเพลิงหุงต้มตามครัวเรือน โดยทำเป็นถ่านอัดก้อนและใช้ผสมกับเศษวัสดุอื่น
2. ใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ เช่นโรงงานอุตสาหกรรมเหล็ก โรงบ่มใบยาสูบ
3. ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า
4. ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงสังเคราะห์
5. ใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์
6. ใช้ในการเป็นวัตถุดิบผลิตสารเคมี เช่น ปุ๋ยแอมโมเนีย ปุ๋ยยูเรีย และแอมโมเนียมซัลเฟต
7. นำมาแปรสภาพเป็นถ่านโค้กเทียม เพื่อใช้เป็นส่วนหนึ่งของวัตถุดิบในอุตสาหกรรมถลุงเหล็ก อุตสาหกรรมทำแคลเซียมคาร์ไบด์ และอุตสาหกรรมทำปูนขาว
8. นำมาเป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตถ่านกัมมันต์ (active carbon) ซึ่งใช้ในการดูดกลิ่น ฟอกสี ในงานอุตสาหกรรมอื่นๆ
9. ในด้านการขนส่ง

### 1.2.3 ปัญหาที่เกิดจากการใช้ลิกไนต์เป็นเชื้อเพลิง

ข้อควรพิจารณาเกี่ยวกับการนำลิกไนต์มาใช้ก็คือ

1. ถ้าโรงงานที่จะใช้อยู่ห่างจากแหล่งมาก จะทำให้ราคาค่าขนส่งเพิ่มสูงขึ้น
2. การเก็บรักษาและการเตรียมลิกไนต์ก่อนนำมาใช้
3. ปัญหาเรื่องของเถ้าและฝุ่นผงที่หลุดลอยออกไปทำความรบกวนบริเวณข้างเคียงทำให้เกิดมลภาวะ
4. การปรับปรุงดัดแปลงอุปกรณ์ของเตาเชื้อเพลิงเพื่อให้เหมาะสมกับการใช้ลิกไนต์
5. แหล่งที่มาของลิกไนต์ ความสม่ำเสมอทั้งในด้านคุณภาพและปริมาณ

การใช้ลิกไนต์ ถึงแม้ว่าจะมีปัญหายุ่งยากกว่าการใช้น้ำมันก็จริงอยู่ แต่ถ้าได้เข้าใจวิธีการและการเลือกอุปกรณ์ให้เหมาะสมกับสมบัติของลิกไนต์ก็จะช่วยแก้ปัญหาได้ ในอนาคตลิกไนต์อาจจะเข้ามาเป็นพลังงานทดแทนที่สำคัญ ถึงแม้ว่าปริมาณที่สำรวจพบแล้วจะมีไม่มากนัก แต่ก็ได้มีการสำรวจพบเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ หากดูจากปริมาณที่พบในโลกแล้ว จะเห็นได้ว่าพบในประเทศที่พัฒนาแล้วมากที่สุด เพราะประเทศที่พัฒนาได้มีการสำรวจ และนำมาใช้ก่อนประเทศอื่นๆ สำหรับประเทศไทยพบแล้ว 20 แหล่ง แต่ได้ทำการขุดสำรวจทราบปริมาณเบื้องต้นเพียงไม่กี่แหล่งเท่านั้น แหล่งที่ยังไม่ได้สำรวจปริมาณยังมีอีกมาก

1.3 วิธีการพัฒนาการใช้ถ่านหินในปัจจุบัน [4.19] มีวิธีการพัฒนาการใช้ถ่านหินอยู่ 2 ประการคือ

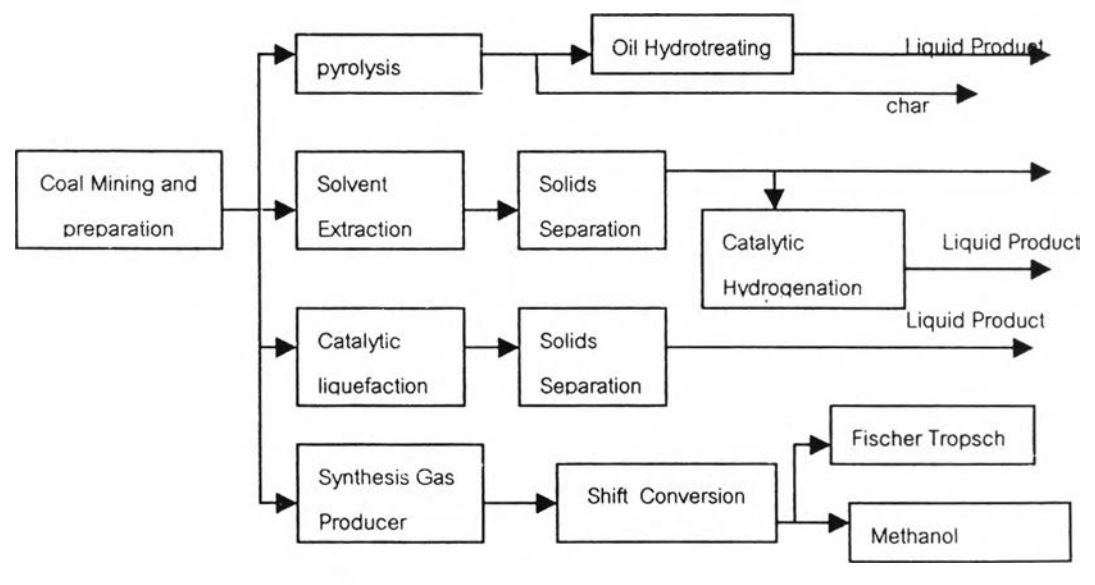
#### 1.3.1 การพัฒนาเทคนิคการใช้ถ่านหินโดยตรง

คือการพยายามค้นหาเทคนิคใหม่ๆ หรือปรับปรุงเทคนิคการใช้ถ่านหินที่มีอยู่เดิมให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น โดยสามารถนำไปใช้กับถ่านหินที่มีคุณภาพต่างๆ กันได้ และสามารถลดมลพิษที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินให้น้อยลงด้วย ซึ่งช่วยให้การนำถ่านหินมาใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงเป็นไปได้อย่างกว้างขวางยิ่งขึ้น ปัจจุบันได้มีการทดลองนำเอาถ่านหินบดละเอียดผสมกับน้ำมัน (coal - oil mixture หรือ COM) เพื่อใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงสำหรับทดแทนน้ำมันในเตาเผา หรือหม้อต้มน้ำที่มีอยู่เดิมในอุตสาหกรรมต่างๆ โดยสามารถใช้ถ่านหินผสมได้ถึง 20-50 เปอร์เซ็นต์ แต่วิธีการนี้เป็นการแก้ปัญหาในระยะสั้น ในระยะยาวแล้วการพยายามค้นคว้าเทคนิคการใช้ถ่านหินอย่างมีประสิทธิภาพเป็นเป้าหมายที่สำคัญของการพัฒนาการใช้ถ่านหิน จากการค้นคว้าของประเทศสหรัฐอเมริกาได้มีการสร้างอุปกรณ์การเผาถ่านหินชนิดใหม่ที่เรียกว่า ฟลูอิดไรซ์เบด (fluidized -bed combustion) ที่มีการปรับปรุงระบบการเผาถ่านหินให้มีประสิทธิภาพดีกว่าเตาเผาชนิดเดิม

### 1.3.2 การพัฒนาเทคนิคการผลิตแก๊สและน้ำมันสังเคราะห์จากถ่านหิน [17,19, 30]

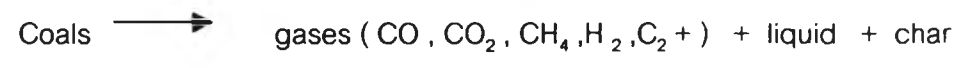
เนื่องจากปริมาณไฮโดรเจนในถ่านหินค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงธรรมชาติชนิดอื่นๆ ดังนั้นในการแปรสภาพถ่านหินให้เป็นแก๊สหรือน้ำมัน จะต้องอาศัยกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่สลับซับซ้อน เพื่อให้มีการเพิ่มปริมาณไฮโดรเจนพร้อมกับลดปริมาณของออกซิเจน กำมะถัน และไนโตรเจนด้วย ในปัจจุบันนี้การผลิตแก๊สจากถ่านหินมีหลายวิธี วิธีที่ใช้มาตั้งแต่สมัยก่อนสงครามโลกครั้งที่ 2 คือกระบวนการเลอร์ก (Lurgi process) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้ในประเทศสาธารณรัฐแอฟริกาใต้และประเทศแถบยุโรปตะวันออกในปัจจุบัน ส่วนวิธีวงเลอร์ฟลูอิดิซเบด (Winkler fluidized bed) และคอปเปอร์ทอตซ์ (Koppers-Totzed ; KT) ก็เป็นการนำเอาถ่านหินมาผลิตแก๊สเพื่อนำไปใช้ผลิตปุ๋ยและแอมโมเนีย นอกจากนี้ก็ได้มีการค้นคว้าหาวิธีการผลิตแก๊สจากถ่านหินโดยวิธีต่างๆ ที่จะทำให้การผลิตก๊าซเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วย

1.4 การผลิตน้ำมันสังเคราะห์จากถ่านหิน (coal liquefaction) [26] แบ่งได้เป็น 4วิธีใหญ่คือกระบวนการไพโรไลซิส, กระบวนการสกัดโดยตัวทำละลาย, กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยทางอ้อม และกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2.2

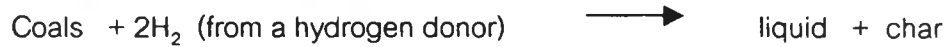


รูปที่ 2.2 Coal Liquefaction Routes  
ที่มา : FE /1261-2

1.4.1 ไพโรไลซิส (pyrolysis) คือการนำเอาถ่านหินมาเผาในสภาวะอากาศด้วยอุณหภูมิสูงมาก จะทำให้ได้เชื้อเพลิงเหลว แก๊สและถ่านโค้ก สามารถเขียนสมการได้ดังนี้



1.4.2 กระบวนการสกัดโดยตัวทำละลาย (solvent extraction) คือการทำให้ถ่านหินแตกตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส โดยตัวทำละลายที่ใช้มีสมบัติในการเป็นตัวให้ไฮโดรเจนอะตอมอิสระกับถ่านหินทำให้ถ่านหินอยู่ในสภาพของเหลวชั้นที่มีโมเลกุลเล็กลง และผ่านเข้าสู่กระบวนการเติมไฮโดรเจนซึ่งจะเกิดการแตกตัวและจับตัวกันใหม่ สามารถเขียนสมการได้ดังนี้



1.4.3 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยทางอ้อม (indirect liquefaction) วิธีนี้มีกระบวนการขั้นต้นเหมือนกับวิธีการผลิตแก๊สเชื้อเพลิงจากถ่านหิน (gasification) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นแก๊สผสมซึ่งประกอบด้วย คาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สผสมอื่น ที่ได้จะถูกทำให้บริสุทธิ์โดยแยกเอาแก๊สที่ปะปนอยู่ออกไปจากนั้นผ่านเข้าสู่กระบวนการปรับอัตราส่วนผสม โดยให้อัตราส่วนของแก๊สไฮโดรเจนนั้นสูงขึ้น และเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดจับตัวของโมเลกุลขึ้นใหม่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลวขึ้น แสดงได้ดังสมการ



1.4.4 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic liquefaction) [30] เป็นกระบวนการทำให้ถ่านหินเปลี่ยนสภาพกลายเป็นของเหลวโดยมีการเติมแก๊สไฮโดรเจนกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยจะต้องทำให้มีการกระจายอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาในถ่านหินอย่างสม่ำเสมอ

ข้อดีของกระบวนการนี้

1. มีการกระจายตัวของคะตะลิสต์ บนถ่านหิน
2. ทำงานที่ความดันต่ำ
3. เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาสั้น
4. สามารถควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ได้

ข้อเสียของกระบวนการนี้

1. แยกส่วนที่ไม่ทำปฏิกิริยา และ ถ้ำออกจากน้ำมันหนัก (heavy oil) ได้ยาก
2. จะต้องมีการนำน้ำมันหนักกลับมาใช้ใหม่
3. เกิดการเสื่อมสภาพของสารเร่งปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว
4. ค่าใช้จ่ายสูงเนื่องจากการ regenerate ตัวเร่งปฏิกิริยา

### 1.5 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงเหลวจากถ่านหิน [17, 30]

1. reactivity คือถ่านหินมีสมบัติที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นของเหลวได้ยากง่ายเพียงใด เช่น ถ่านหินที่มีศักยภาพต่ำๆ เช่น sub bituminous หรือ ลิกไนต์ สามารถเปลี่ยนเป็นของเหลวได้แต่ให้ผลิตภัณฑ์ต่ำ

2. rate of heating to liquefaction temperature โดยอุณหภูมิที่เลือกใช้จะอยู่ที่ 400-500 องศาเซลเซียส โดยอัตราในการเพิ่มความร้อนจะต้องรวดเร็วเพื่อป้องกันการรวมตัวของพอลิเมอร์อีกครั้ง

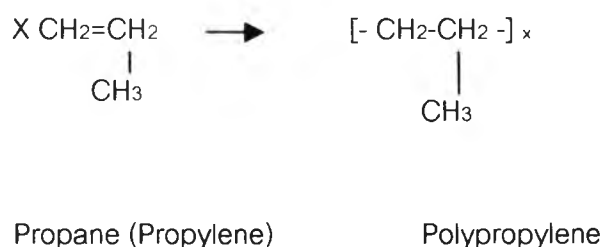
3. catalyst มีโลหะหลายชนิดถูกเลือกมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และจะต้องทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิที่เลือกใช้

4. pressure ความดันที่ต้องการสำหรับกระบวนการนี้ จะอยู่ในช่วง 500-4000 psi

5. contact time เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ต้องไม่มาก

### 2. พอลิพรอพิลีน [25, 31]

พอลิพรอพิลีนคือพอลิเมอร์หลักชนิดหนึ่งที่มีการเติบโตอย่างรวดเร็ว ซึ่งในระยะเวลา 5 ปีที่ผ่านมาพอลิพรอพิลีนสามารถขยายตลาดได้อย่างรวดเร็วเทียบเท่ากับพอลิเอทิลีน โดยในช่วงปลายปี 1994 ถึงปี1999 ความสามารถในการนำพอลิพรอพิลีนไปใช้เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ สูงถึง 52 % เมื่อเทียบเป็นอัตราต่อปีพบว่าเพิ่มขึ้นถึง10% ต่อปี และคาดว่าในปี 2003 จะเพิ่มขึ้นอีกราวๆ 34% พอลิพรอพิลีนเป็นพลาสติกประเภทเทอร์โมพลาสติกที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน มีสมบัติเฉพาะตัวคือ ความถ่วงจำเพาะต่ำ ความแข็งเปราะ (brittle) สูง อุณหภูมิบิตตัวสูง ทนทานต่อสารเคมีดี มีสมบัติต้านไฟฟ้าดี จึงมีการนำมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆหลายชนิด เช่น ภาชนะบรรจุภัณฑ์ อุปกรณ์ในครัวเรือน ของเด็กเล่น ตลอดจนชิ้นส่วนรถยนต์ เป็นต้น พอลิพรอพิลีนมีหน่วยย่อยซ้ำ (repeating unit) คือพรอพิลีนมอนอเมอร์ (propylene monomer) มีสูตรทั่วไปแสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างทั่วไปของพอลิพรอพิลีน

ที่มา: recycling and recovery of plastic 1995

## 2.1 การสังเคราะห์พอลิพรอพิลีน [27]

พอลิพรอพิลีน สามารถสังเคราะห์ได้จากพรอพิลีนมอนอเมอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทซิกเกิล (Ziegler-type catalyst) ซึ่งสมบัติของพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับชนิดและโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์นั้น พรอพิลีนมอนอเมอร์จะถูกบรรจุลงในถังสังเคราะห์ พอลิเมอร์ (polymerization vessel) ภายใต้ความดัน โดยที่สารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารร่วมเกิดปฏิกิริยา (reaction diluent) ซึ่งมักจะเป็นแนฟทา จะแยกอยู่อีกส่วนหนึ่งสำหรับในกระบวนการแบบเดี่ยว (batch process) นั้นจะทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1-4 ชั่วโมง โดยมอนอเมอร์จะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันได้พอลิเมอร์ประมาณร้อยละ 80-85

เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปภายในถังสังเคราะห์พอลิเมอร์จะประกอบด้วยสารต่างๆ ได้แก่ พอลิพรอพิลีนที่มีโครงสร้างแบบไอโซแทกติก (isotactic) และพอลิพรอพิลีนที่มีโครงสร้างแบบเอแทกติก (atactic) ตัวทำละลาย (solvent) มอนอเมอร์และตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งต้องทำการแยกเอาส่วนผสมต่างๆ ออกจากกันโดยผ่านสารทั้งหมดเข้าสู่ถังแยก (flash drum) เพื่อแยกมอนอเมอร์ที่ยังไม่ทำปฏิกิริยาออก และนำกลับไปใช้อีกภายหลังจากทำให้บริสุทธิ์ สำหรับพอลิพรอพิลีนที่มีโครงสร้างแบบเอแทกติกซึ่งละลายอยู่ในแนฟทาจะถูกแยกออกจากส่วนผสมโดยการเหวี่ยงแยก (centrifugal separation) นำส่วนผสมที่เหลือไปทำปฏิกิริยากับสารเคมีที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น เมทานอล ผสมกรดไฮโดรคลอริกเล็กน้อย ทำการแยกพอลิพรอพิลีนที่มีโครงสร้างแบบไอโซแทกติกออกอีกครั้งโดยการเหวี่ยงแยก ล้างพอลิเมอร์ที่ได้ และทำให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส นำพอลิเมอร์ที่ได้ไปผสมกับสารป้องกันการเกิดออกซิเดชัน แล้วนำไปทำการรีดและตัดเป็นเม็ดต่อไป โดยแสดงแผนผังการผลิตดังรูปที่ 2.4

การผลิตพอลิพรอพิลีนทางอุตสาหกรรม มีส่วนละเอียดและปลีกย่อยอีกมากรวมทั้งขั้นตอนพิเศษ เพื่อลดปริมาณเอแทกติกพอลิพรอพิลีนให้เหลือน้อยที่สุด

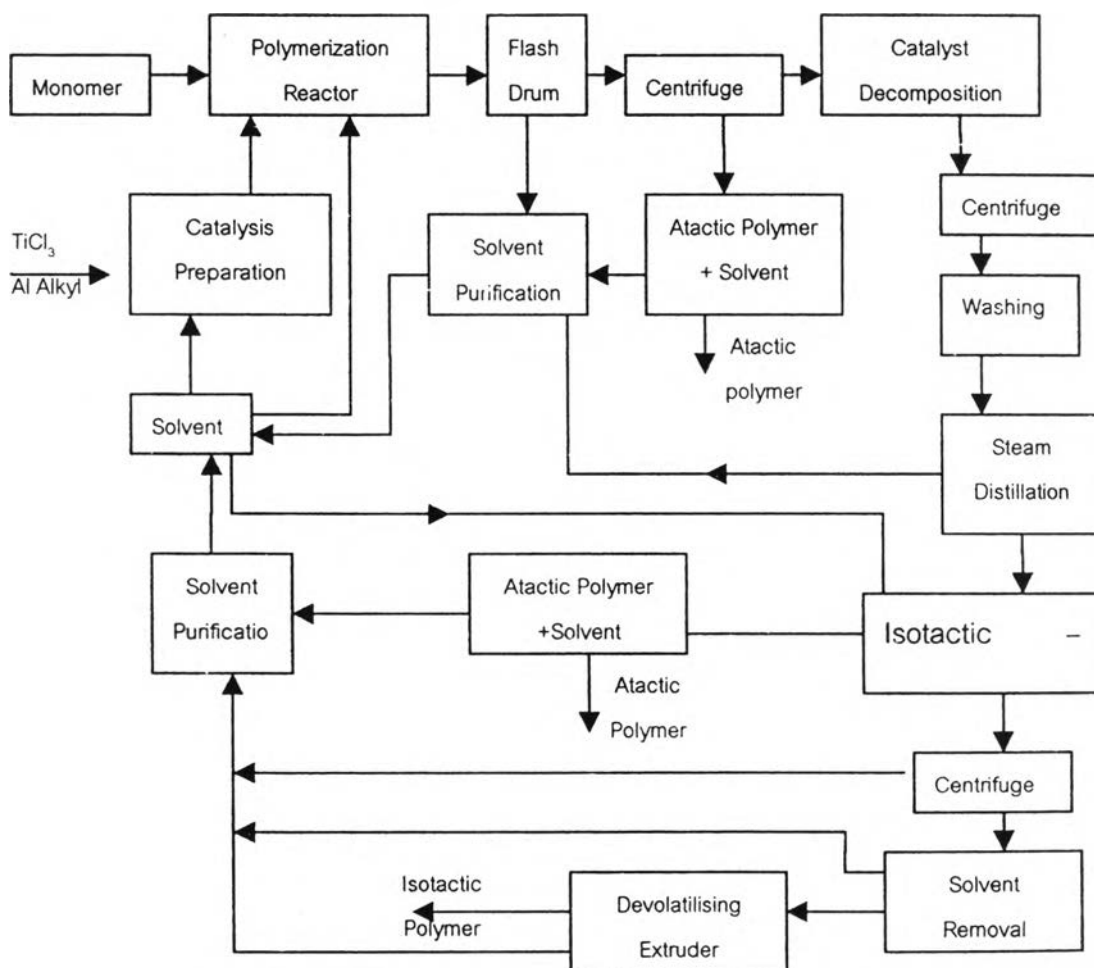
## 2.2 โครงสร้างและสมบัติของพอลิพรอพิลีน [27]

พอลิพรอพิลีนเป็นไฮโดรคาร์บอนพอลิเมอร์ ที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงและประกอบด้วยโครงสร้างที่ไม่อิ่มตัว (unsaturate) น้อยมากหรือไม่มีเลย การสลับที่ของหมู่เมทิล (methyl group) ไปตามคาร์บอนอะตอมบนสายโซ่โมเลกุลทำให้สมบัติต่างๆของพอลิเมอร์แตกต่างกันไปได้มากมาย โดยหมู่เมทิลนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างแทกติกซิตี (tacticity) ของพอลิเมอร์ที่ได้ โดยเป็นแบบไอโซแทกติก เมื่อหมู่เมทิลทั้งหมดอยู่ด้านเดียวกันของสายโซ่โมเลกุล แบบซินดิโอแทกติก (syndiotactic) เมื่อหมู่เมทิลอยู่สลับกันบนสายโซ่โมเลกุล และเป็นแบบเอแทกติกเมื่อหมู่เมทิลอยู่ไม่เป็นระเบียบแบบแผนบนสายโซ่โมเลกุล แสดงดังรูปที่ 2.5 โครงสร้างแทกติกซิตี จะมีอิทธิพลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ ทำให้พอลิพรอพิลีนไม่สามารถเกิดโครงสร้างผลึกในระนาบแบบพอลิเอทิลีน

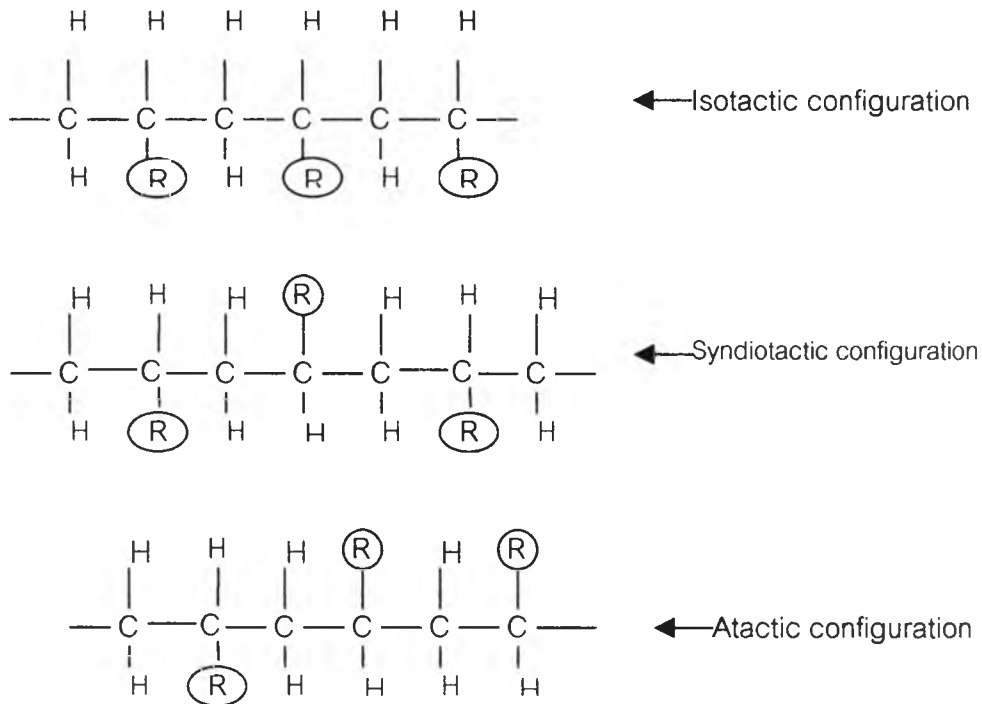


ได้ เนื่องจากหมู่เมทิลเกาะเกาะอยู่ แต่จะเกิดผลึกในลักษณะเกลียว (hilex) พอลิพรอพิลีนทางการค้า จะประกอบด้วยพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบไอโซแทกติกประมาณร้อยละ 90-95

พอลิพรอพิลีนเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น จะมีจุดหลอมเหลวและความต้านทานแรงกระแทกเพิ่มมากขึ้น แต่สมบัติด้านความแข็งแรง ความแข็ง ความแข็งตึง (stiffness) อุณหภูมิอ่อนตัว (softening point) และอุณหภูมิเปราะตัว (brittle point) จะลดลงซึ่งสันนิษฐานว่าเมื่อพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะเกิดลักษณะการเป็นผลึกได้ยากกว่าเมื่อมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และปริมาณความเป็นผลึก (degree of crystallisation) มีอิทธิพลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ อิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน แสดงในตารางที่ 2.2 โดยที่อัตราการไหล (melt flow rate) จะลดลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.4 แผนผังการผลิตพอลิพรอพิลีนโดยทั่วไป  
ที่มา : recycling and recovery of plastic 1995



รูปที่ 2. 5 โครงสร้างแทคติซิตีของพอลิพรอพิลีน

ที่มา : recycling and recovery of plastic 1995

### 2.3 สมบัติของไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีน [23]

สมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิพรอพิลีนนอกจากขึ้นอยู่กับโครงสร้างที่เป็นแบบไอโซแทกติกแล้ว ยังขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วย ตารางที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆของพอลิพรอพิลีนทางการค้า ซึ่งทำการผลิตจากแหล่งเดียวกัน ทดสอบวิธีเดียวกัน และมีปริมาณโครงสร้างไอโซแทกติกใกล้เคียงกันมาก แต่น้ำหนักโมเลกุลต่างกัน ปรากฏว่าเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น คือเมื่อดรรชนีการไหล (melt flow index) ลดลง พลาสติกจะมีความต้านทานแรงดึงขาด ความแข็งดึง ความแข็ง และ อุณหภูมิจุดเปราะต่ำลงลง ในขณะที่ความต้านทานแรงกระแทกสูงขึ้น

### 2.4 เอแทกติกพอลิพรอพิลีน [1, 14.]

เอแทกติกพอลิพรอพิลีน สามารถทำการผลิตได้โดยตรง หรือเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิต ตามปกติพอลิพรอพิลีนชนิดเอแทกติกอย่างสมบูรณ์จะมีโครงสร้างอสัณฐาน แต่ในทางการค้ายังมีส่วนที่เป็นผลึกหลงเหลืออยู่บ้าง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 20,000-80,000 และมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 0.86 กรัม/ ลูกบาศก์เซนติเมตร

เอแทกติกพอลิพรอพิลีนมีลักษณะอยู่กึ่งกลางระหว่างไข (wax) และยาง สามารถทำปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจน ได้เช่นเดียวกับไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีน แต่เอแทกติกพอลิพรอพิลีน จะเกิดการบวม (swell) อย่างมากในสารไฮโดรคาร์บอนทั้งประเภทอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว และรวมตัวได้ดีกับตัวเติมจำพวกแร่ บิทูมินัส (bituminous) และเรซินต่างๆ

ในอดีตเอแทกติกพอลิพรอพิลีนเป็นผลพลอยได้ที่ไม่เป็นที่ปรารถนาในการผลิต แต่ในปัจจุบันเริ่มมีการนำมาใช้งานมากขึ้น ในยุโรปใช้ผสมกับบิทูมินัส เพื่อให้ทารอยต่อต่างๆ เช่น กระเบื้องหลังคา เป็นต้น การผสมพลาสติกชนิดนี้จะช่วยให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติทนทานต่อสภาพแวดล้อมได้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังใช้กับงานโครงสร้างถนนเพื่อช่วยให้ผิวถนนที่เป็นแอสฟัลต์มีความคงทนมากขึ้น

## 2.5 พอลิพรอพิลีนชนิดโฮโมพอลิเมอร์ (polypropylene – homopolymer)

ไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีนในเชิงธุรกิจมี 3 แบบคือ โฮโมพอลิเมอร์, บล็อกโคพอลิเมอร์ และแรนดัมโคพอลิเมอร์

พอลิพรอพิลีนชนิดโฮโมพอลิเมอร์ถูกผลิตขึ้นจากพรอพิลีนโมโนเมอร์เพียงอย่างเดียว นำไปใช้ในการผลิต Fiber, Filament, Cast film, Injection molded parts, Blow mold bottle

## 2.6 พอลิพรอพิลีนชนิดโคพอลิเมอร์ (polypropylene –copolymer)

พอลิพรอพิลีนชนิดโคพอลิเมอร์มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง ทั้งบล็อกโคพอลิเมอร์ และ แรนดัมโคพอลิเมอร์

บล็อกโคพอลิเมอร์ นิยมใช้ในการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ บล็อกโคพอลิเมอร์ มีการใช้เอทิลีนมอนอเมอร์ร่วมกับพอลิพรอพิลีนมอนอเมอร์ ในขั้นตอนการผลิตซึ่งจะเกิดเป็น Rubber phase ของ ethylene –propylene rubber ขึ้นทำให้ความต้านทานแรงกระแทก (impact) สูงขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงอุณหภูมิต่ำๆ ในขณะที่โฮโมพอลิเมอร์จะมีความแกร่ง (stiffness) มาก

แรนดัมโคพอลิเมอร์ (random copolymer) มีจุดเด่นทางด้านความใส มีช่วงอุณหภูมิการหลอมตัวต่ำและกว้าง แรนดัมโคพอลิเมอร์ ถูกผลิตขึ้นโดยมีการเติมเอทิลีนมอนอเมอร์ เข้าไปแบบ random addition ที่อุณหภูมิเยือกแข็ง แรนดัมโคพอลิเมอร์จะมีความต้านทานแรงกระแทกสูงกว่าโฮโมพอลิเมอร์ แต่จะต่ำกว่า บล็อกโคพอลิเมอร์ ความใสจะดีกว่าบล็อกโคพอลิเมอร์ การนำไปใช้งานส่วนใหญ่จะเป็น Injection molding เครื่องใช้ภายในบ้านเรือน งาน molding พวกขวด และ cast film ในงาน blow molding ภาชนะบรรจุอาหาร จะมีความเด่นในเรื่องของความใส มีความเหมาะสมของความสามารถในการทนแรงกระแทก หรือความเหนียวกับความแข็งแรง ในงาน blow molding พวกขวดจะมีจุดเด่นที่ความใส ทนอุณหภูมิได้สูง ผิวงานมีความมันเงา และมีช่วงการเชื่อมประสานด้วยความร้อน ที่กว้างสำหรับงาน cast film โดยจะแสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของพอลิพรอพิลีนทั้ง 3 ประเภทในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิพรอพิลีน

สมบัติ	วิธีการทดสอบ	ไฮโมพอลิเมอร์		
ดรรชนีการไหล	(ก)	3	0.7	0.2
ความต้านทานแรงดึงขาด (ปอนด์ / ตารางนิ้ว) ( เมกะพาสคาล)	(ข)	5000	4400	4200
ร้อยละการยืดตัวเมื่อขาด	(ข)	34	30	29
มอดูลัสการบิดโค้ง ( ปอนด์/ ตารางนิ้ว)(* 10 <sup>5</sup> ) ( เมกะพาสคาล)	-	350	115	175
จุดอ่อนตัวไวแคท (C)	ici /ASTM D.476	1.9	1.7	1.6
อุณหภูมิเปราะตัว (C)	BS 2782	1310	1170	1100
จุดอ่อนตัวไวแคท (C)	-	15	0	0
ความแข็งตามสเกลรีอคเวล (สเกล อาร์)	-	145-150	148	148
ความต้านทานแรงกระแทก ( ฟุต -ปอนด์) (จูล)	(ค)	95	90	90
		10	25	34
		13.5	34	46

ที่มา : นงเยาว์ 2533

(ก) ใช้พอลิเอทิลีนเกรดมาตรฐาน: ขึ้นรูปครั้งละ 2.16 กิโลกรัม อุณหภูมิการขึ้นรูป 230 °C

(ข) อัตราเร็วในการดึง (straining rate )18 นิ้ว /

นาที

(ค) ทดสอบโดยใช้ตุ้มน้ำหนักมาตรฐาน ขนาด คก. 14 นิ้วทดสอบ ณ อุณหภูมิ

20 °C

## 2.7 สมบัติทางเคมีของพอลิพรอพิลีน [14, 27]

### 1. ความต้านทานต่อสารเคมี

เนื่องจากพอลิพรอพิลีนเป็นสารที่ไม่มีขั้วจึงแสดงสมบัติการต้านทานต่อสารเคมีได้อย่างมาก โดยพอลิพรอพิลีนจะทนต่อกรด (ยกเว้นพวก oxidizing acid) เบส สารละลายพวกเกลือ ตัวทำละลายชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิห้อง แต่พอลิพรอพิลีนจะไม่ทนต่อสารอะโรมาติก เช่น เบนซีน เป็นต้น ที่อุณหภูมิสูงๆ

### 2. ทนต่อสภาพแวดล้อม

พอลิพรอพิลีนจะทนต่อแสงแดดได้ไม่ดีนักเมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีน เนื่องจากลักษณะทางโครงสร้างของคาร์บอนอะตอมพอลิพรอพิลีนเป็นแบบ tertiary

### 3. ความสามารถในการติดไฟ

พอลิพรอพิลีนสามารถลุกติดไฟได้เอง ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส

## ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของพอลิพรอพิลีน

สมบัติทางกายภาพ	homopolymer	random copolymer	block copolymer
ความถ่วงจำเพาะ	0.904	0.9	0.91
ปริมาตร ลบ. นิ้ว/ ปอนด์	30.6	31	30.5
แรงดึง (tensile) ปอนด์ / ตร.นิ้ว	5,500	4,500	4,400
แรงกระแทก (impact) ปอนด์ / ตร.นิ้ว	1.5	10	15
ความร้อนโดยปกติ (°F)	275	220	216
ความใส (clarity)	โปร่งใส	โปร่งใส	ทึบ
แสงแดด	พอใช้	พอใช้	พอใช้
กรดอ่อน	ได้	ได้	ได้
กรดแก่	ถูกทำลายอย่างช้าๆ จาก Oxidizing Acid		
ด่าง	ได้	ได้	ได้
สารละลาย	ทนได้ถ้าต่ำกว่า 175 °F		ถูกทำลายโดยไฮโดรคาร์บอน

## 2.8 การใช้ประโยชน์ [1, 14]

การเลือกพอลิเมอร์ให้เหมาะสมกับการใช้งานนั้น ต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ เช่นลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการใช้งาน ความต้องการของตลาด เป็นต้น พอลิพรอพิลีนชนิดไฮโมพอลิเมอร์ และ โคพอลิเมอร์นั้นเหมาะสำหรับการขึ้นรูปชิ้นงานประเภทที่ต้องการสมบัติด้านการทนทานต่อสภาพแวดล้อม และความร้อนได้ดี ลักษณะเด่นของพอลิพรอพิลีน คือชิ้นงานที่เป็นแผ่นบางๆ จะมีความทนทานต่อการหักงอไปมาได้สูง จึงนิยมใช้สำหรับขึ้นรูปชิ้นงานประเภทกล่อง สำหรับประเภท โคพอลิเมอร์จะมีสมบัติด้านความต้านทานการกระแทกสูง มีจุดเปราะตัวที่อุณหภูมิต่ำ จึงนิยมใช้สำหรับขึ้นรูปชิ้นส่วนเครื่องซักผ้า และชิ้นส่วนตัวถังของรถยนต์ เช่นฝาครอบไฟกล่องแบตเตอรี่ เป็นต้น การใช้งานในปัจจุบันพยายามที่จะปรับปรุงสมบัติต่างๆของพอลิพรอพิลีนให้เหมาะสมกับการขึ้นรูปแบบฉีด มีการผสมวัสดุจำพวกยางเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมรถยนต์ เช่นกันชนรถยนต์ หน้าปัด เป็นต้น พอลิพรอพิลีนชนิดที่ผสมทัลค (talc) ใช้กับงานที่ต้องการสมบัติด้านความแข็งแรงสูง รวมทั้งสมบัติการต้านทานความร้อน

## 3. ตัวเร่งปฏิกิริยา [12,15,16]

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สาร (substance) ที่เติมลงไปในปฏิกิริยาในจำนวนน้อยมากเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น แล้วทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction rate) เร็วขึ้นโดยสารนั้นจะไม่ถูกใช้ไปเลย

### 3.1 สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1) ไม่ไปรบกวนสมดุลของปฏิกิริยา
- 2) ช่วยลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา
- 3) ต้องเป็นสสารเสมอ

การที่บอกว่าเมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมาในปริมาณที่เท่าเดิม โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งจริง ๆ แล้วตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีการเปลี่ยนแปลงไปในโครงสร้างและองค์ประกอบเนื่องจากกลไกของปฏิกิริยาที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปเกี่ยวข้อง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะบริสุทธิ์ ปกติจะมีการเปลี่ยนแปลงของความหนาของผิวหน้าหรือโครงสร้างของผลึก อัตราส่วนของออกซิเจนต่อโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เป็นโลหะออกไซด์ปกติจะเปลี่ยนไปเนื่องจากอุณหภูมิและองค์ประกอบของสารที่มาสัมผัส

### 3.2 ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิส (Catalytic reaction หรือ Catalysis)

คือปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เข้ามาช่วยเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทคือ

3.2.1 ปฏิกิริยาอะคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous Catalytic Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นอยู่ในสถานะเดียวกัน

ต้นฉบับ หน้าขาดหาย

ต้นฉบับ หน้าขาดหาย



3. การชนกันจะต้องทำให้เกิดพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานกระตุ้น ในกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยโดยการเอาสารตั้งต้นมาสะสมเอาไว้ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้โอกาสที่สารตั้งต้นจะชนกันมีมากขึ้น

ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาคะตะไลซิสแบบเอกพันธ์และแบบวิวิธพันธ์

คะตะไลซิสแบบเอกพันธ์	คะตะไลซิสแบบวิวิธพันธ์
1) ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นมีสถานะเดียวกัน	1) ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นมีสถานะที่แตกต่างกัน
2) ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายเป็นเนื้อเดียวกันกับระบบและการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนกับสารประกอบอื่นๆ	2) ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เป็นเนื้อเดียวกันระบบการเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างไปจากสารประกอบตัวอื่นๆ
3) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยาโดยอาศัยโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งโมเลกุลและอัตราเร็วของปฏิกิริยาแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา	3) การเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาอาศัยพื้นผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราเร็วของปฏิกิริยาแปรผันโดยตรงกับพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัมผัสกับสารตั้งต้นและความเข้มข้นของโมเลกุลที่ดูดซับบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst preparation) [12, 20]

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นส่วนสำคัญในการศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่ใช้ในทางอุตสาหกรรมต้องมีความว่องไวในเชิงปฏิกิริยา ต้องอยู่ตัว และสามารถไม่ให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในทางอุตสาหกรรมองค์ประกอบทางเคมีมักจะเป็นส่วนที่สำคัญในการพิจารณามากที่สุดแต่ปัจจัยอย่างอื่นทางด้านกายภาพปกติก็มีความสัมพันธ์เช่นเดียวกัน คือ

3.4.1 พื้นผิว (surface area) การที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวสูงจะต้องมีพื้นที่ผิวมาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะเป็นพวกที่มีรูพรุน พื้นที่ผิวภายในจะมีค่าอยู่ในช่วง 10 ตารางเมตร / กรัม – 1000 ตารางเมตร / กรัม อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่มีรูพรุนในตัวเร่งปฏิกิริยา และการกระจายขนาดของรูพรุน อาจทำให้เกิดการต้านทานการแพร่กระจายซึ่งมีผลกระทบต่อความง่าย

ของสารตั้งต้นที่จะเข้าไปยังตำแหน่งที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst site) และการหลุดออกมาของผลิตภัณฑ์ ทำให้มีผลต่ออัตราการเร่งและการเลือกของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.2 ความคงทน (stability) มีความทนทานต่อความร้อน สารพิษ และภาวะการที่ให้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

3.4.3 สมบัติเชิงกล (mechanical properties) ทนต่อการขัดสี มีความแข็งแรงทนต่อแรงกระแทกและแรงดัน

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะมีอยู่ 2 แบบคือ วิธีการตกตะกอน (precipitation method) และวิธีการฝังตัว (impregnation method)

1. วิธีการตกตะกอน เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรมน้อยกว่าวิธีการแบบฝังตัว แต่มีข้อได้เปรียบคือสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้มีเปอร์เซ็นต์สูงขึ้นได้ โดยวิธีการตกตะกอนมี 2 วิธี คือ

1.1 วิธีการตกตะกอน เพื่อให้ได้โลหะออกไซด์เพียงอย่างเดียว โดยเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงในสารละลายพวก อัลคาไลด์ไฮดรอกไซด์

1.2 การตกตะกอนร่วม (coprecipitation) คล้ายกับวิธีการตกตะกอน แต่แทนที่จะใช้โลหะเกลือเพียงชนิดเดียว ต้องใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิด เพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน ที่เรียกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาพรีเคอร์เซอร์ (catalyst precursor) ข้อควรระวังในการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอน คือการควบคุมภาวะในการเตรียม เช่น pH ในสารละลาย อัตราการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมาก

2. วิธีการแบบฝังตัว เป็นวิธีที่ง่ายและใช้กันมากที่สุด ทำได้โดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายของเกลือโลหะ เกลือโลหะจะแพร่เข้าสู่ตัวรองรับ จากนั้นทำให้เกลือโลหะร้อน เพื่อให้เกลือของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับสลายตัว ให้ออกไซด์เกาะบนตัวรองรับ ซึ่งการเตรียมสามารถแบ่งได้ 2 วิธี คือ

2.1 การฝังตัวแบบเปียก (wet impregnation) วิธีนี้เติมตัวรองรับลงในสารละลาย ของเกลือโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ดังนั้นปริมาณเกลือโลหะที่เกาะบนตัวรองรับจะรู้จักต่อเมื่อรู้ปริมาณของเกลือโลหะก่อนและหลังเตรียม ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่สะดวกนัก

2.2 การฝังตัวแบบแห้ง (dry impregnation หรือ impregnation to incipient wetness) นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัว และพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นที่เหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ต้องใช้ ต้องมีปริมาณเท่ากับปริมาตรของรูพรุนทั้งหมดของตัวรองรับ หรือน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งเป็นการควบคุมปริมาณขององค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้ง ถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสารหลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะถูกทำให้แห้ง และนำไปเผาที่

อุณหภูมิสูง ปริมาณและการแจกแจงของเกลือโลหะบนพื้นผิวภายในของตัวรองรับมีผลต่อสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ซึ่งปริมาณและการแลกเปลี่ยนขึ้นอยู่กับลักษณะการดูดซับของเกลือ ที่เข้าไปอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปประกอบด้วย 2 ส่วนที่สำคัญคือ

1. ตัวรองรับ (support) เป็นส่วนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจริงๆมาเกาะอยู่ ตัวอย่างเช่น ซิลิกา, อะลูมินา และ ถ่านกัมมันต์ เป็นพวกที่มีรูพรุนอยู่เป็นจำนวนมาก และพื้นที่ผิว (surface area) ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูพรุน พื้นที่ผิวข้างนอกของตัวรองรับจะมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ตัวรองรับสามารถมีพื้นที่ผิวในรูพรุน ได้ตั้งแต่ 1-1,000 ตารางเมตร / กรัม

2. ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นส่วนที่มีหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้รวดเร็ว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปกระจาย ตัวอยู่บนตัวรองรับทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้น

### 3.5 ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst support) [3, 23]

ความคิดเริ่มต้นของตัวรองรับคือเป็นสารเฉื่อยที่ใช้สำหรับการกระจายตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง เช่น โลหะ Pt สำหรับการใช้ประโยชน์สูงสุดหรือ ปรับปรุงสมบัติทางด้านเชิงกลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อ่อน แต่อย่างไรก็ตามตัวรองรับอาจจะแสดงความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาด้วย ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และภาวะของปฏิกิริยา และอาจทำปฏิกิริยาบางส่วนกับสารประกอบอื่นๆของตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่างกระบวนการผลิต เช่นเดียวกับตัวรองรับสามารถทำให้โครงสร้างที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยามีความเฉื่อย

การเลือกตัวรองรับพิจารณาจากการมีลักษณะที่ต้องการของตัวรองรับ รวมถึงผลทางด้านเคมี และสมบัติทางกายภาพก็มีความสำคัญ ซึ่งประกอบไปด้วย

1. เฉื่อยต่อปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ
2. มีสมบัติเชิงกลที่ต้องการ ทนต่อแรงกด มีความแข็ง ทนต่อการขัดสี
3. เสถียรภายใต้ภาวะของการทำปฏิกิริยา และภาวะที่ใช้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ (regenerate)
4. พื้นที่ผิวสูง
5. มีรูพรุน ประกอบด้วย ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และการกระจายของขนาดรูพรุน
6. ราคาถูก

ตัวรองรับที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมีหลายชนิด เช่น อะลูมินา ซิลิกา และถ่านกัมมันต์

### 3.6 ถ่านกัมมันต์ (active carbon) [5,7]

หมายถึงสารดูดซับชนิดหนึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งสีดำ อาจอยู่ในรูปของผงหรือเม็ดก็ได้ ใช้ประโยชน์ในการกำจัดกลิ่น สี หรือแก๊ส โดยทั่วไปมีลักษณะดังนี้ มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ

หลัก มีพื้นที่ผิวมาก มีโครงสร้างเป็นรูพรุนขนาดเล็กสูง มีความว่องไว และความจุในการดูดซับสูง โดยวัสดุที่ที่ใช้ในการผลิตถ่านกัมมันต์ควรมีสสมบัติดังต่อไปนี้

- เป็นของเหลือทิ้ง หรือมีราคาถูก
- มีปริมาณคาร์บอนสูง
- มีปริมาณสารอินทรีย์ต่ำ
- มีความสะดวกในการนำมาใช้งาน เช่น ไม่สลายตัวเมื่อเก็บไว้นานๆ
- สามารถใช้ผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพสูงได้

โดยนำวัสดุที่ผ่านกระบวนการกระตุ้น (activation) ให้มีพื้นที่ผิวสูง มีปริมาณคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก มีความจุในการดูดซับสูง และมีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก เช่น กะลามะพร้าว ขานอ้อย กะลาปาล์ม หรือพวกถ่านหินประเภทลิกไนต์ เป็นต้น

### 3.6.1 วิธีการผลิตถ่านกัมมันต์ [7]

การผลิตถ่านกัมมันต์ทำโดยใช้วิธีการกระตุ้น คือการทำให้คาร์บอนหรือถ่านมีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเพิ่มพื้นที่ผิว และการทำให้พื้นที่ผิวมีความว่องไวมากขึ้น Mukherjee (1947) ได้พิจารณาความหมายของการกระตุ้นไว้เป็น 3 ลักษณะคือ

1. เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวที่ว่องไว (active surface area) โดยเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ทำให้โมเลกุลบางกลุ่มหลุดออกไป และเกิดส่วนที่มีอำนาจดูดซับขึ้นมาแทน
2. เป็นการเพิ่มความว่องไวในการดูดซับให้ผิวที่มีอยู่แล้ว ซึ่งหมายถึงการทำให้อะตอมของคาร์บอนมีพลังงานศักย์สูงขึ้น โดยจัดเปลี่ยนโครงสร้างใหม่ ให้มีความว่องไวในการดูดซับสูงขึ้น
3. เป็นการกำจัดอินทรีย์วัตถุต่างๆซึ่งเป็นสารปนเปื้อนออกจากบริเวณที่ทำหน้าที่ดูดซับ (active centers)

### 3.6.2 โครงสร้างทางเคมีของผิวถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์มักเตรียมจากถ่านที่ได้จากการเผาผลาญสารอินทรีย์ด้วยความร้อน (pyrolysis) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่าการคาร์บอนไนเซชัน ในระหว่างการเผาผลาญอะตอมต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ออกซิเจน, ไนโตรเจน และไฮโดรเจน จะถูกกำจัดออกไปในรูปของแก๊ส อะตอมคาร์บอนที่เหลืออยู่จะจัดเรียงเป็นชั้นๆ แต่แต่ละชั้นประกอบด้วยวงแหวนอะโรมาติก (aromatic ring) เชื่อมโยงกันอย่างไม่เป็นระเบียบและเกิดช่องว่างหรือโพรง ซึ่งจะเป็นที่อยู่ของพวกพหุวัฏ และสารอื่นๆที่ได้จากการเผาผลาญ ช่องว่างเหล่านี้จะกลายเป็นรูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับด้วยกระบวนการที่เรียกว่าการกระตุ้น โดยการล้างพวกพหุวัฏและสารต่างๆที่ได้จากการเผาผลาญ ออกจากช่องว่างหรือโพรง และสร้างหมู่ฟังก์ชันนัลขึ้นมาแทน ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์จึงเป็นผลต่อเนื่องจากโครงสร้างทางเคมีด้วย

ถ่านกัมมันต์มีโครงสร้างคล้ายผลึกกราฟาไฟต์ กล่าวคืออะตอมคาร์บอนจะวางตัวเป็นชั้น ดังรูปที่ 2.8 แต่ละชั้นห่างกันประมาณ 0.335 นาโนเมตร แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นคือแรงแวนเดอร์วาลส์ แต่ละชั้นประกอบไปด้วยกลุ่มอะตอมคาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายรูปหกเหลี่ยม อะตอมคาร์บอนแต่ละตัวจะใช้ซิกมาอิเล็กตรอนสร้างพันธะเดี่ยวกับอะตอมข้างเคียง 3 อะตอม ความยาวระหว่างอะตอมภายในชั้นประมาณ 0.144 นาโนเมตร อิเล็กตรอนที่เหลืออีกหนึ่งตัวเป็นไพออิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้ในการสร้างพันธะที่ไม่อิ่มตัว คือพันธะคู่ (double bond) แต่โดยทั่วไปแล้วถ่านกัมมันต์จะมีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่อะตอมคาร์บอนบางตัวจึงต้องรับอิเล็กตรอนดังกล่าวไว้ ทำให้มีความหนาแน่นประจุสูง อะตอมดังกล่าวจะปล่อยให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังอะตอมข้างเคียง (resonance) เพื่อลดความหนาแน่นของประจุ เพื่อให้โครงสร้างเสถียรยิ่งขึ้น Riley (1974) ได้ศึกษาโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ และได้เสนอโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ไว้ 2 แบบคือ แบบที่มีลักษณะกราฟาไฟต์ แต่การวางตัวระหว่างชั้นไม่ตั้งฉากกัน ช่องว่างระหว่างชั้นจึงชิดมาก ทำให้แรงกระทำน้อยกว่าของผลึกกราฟาไฟต์ สำหรับอีกแบบหนึ่งเป็นแบบที่มีลักษณะไม่เป็นระเบียบ คือการเชื่อมโยงระหว่างอะตอมที่ไม่อยู่ในตำแหน่งที่ตั้งฉากกัน โครงสร้างแบบนี้จะเสถียรมากขึ้นเมื่อมีอะตอมออกซิเจน

ความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์เกิดจากอิเล็กตรอนอิสระในวงโคจรนอกสุดมีไม่ครบ 2 หรือ 8 ตัว (unsaturated valencies) ตามกฎออกเตต (octate law) จึงพยายามที่จะเกาะกลุ่มกับอะตอมอื่น เช่น อะตอมต่างๆที่อยู่ในสารตั้งต้น กระบวนการกระตุ้นจะช่วยให้การเกาะกันของอะตอมคาร์บอนกับอะตอมอื่นกลายเป็นพันธะทางเคมีที่แข็งแรง มักเกิดกับอะตอมที่อยู่ที่ขอบของวงหกเหลี่ยมถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับทางเคมี (chemisorb) กับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 400 - 500 องศาเซลเซียส และกลายเป็นออกไซด์ที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงกับอะตอมไฮโดรเจน ดังอะตอมซิลเฟอร์ออกจากโมเลกุลไฮโดรเจนซัลไฟด์ และตั้งอะตอมกลุ่มฮาโลเจนออกจากโมเลกุลฮาโลเจนที่อยู่ในสภาพแก๊สหรือของเหลวก็ได้ เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันต่างๆบนผิวของถ่านกัมมันต์ ที่สำคัญคือผิวที่เกิดจากอะตอมคาร์บอนและออกซิเจนหรือที่เรียกว่า ผิวออกไซด์ นั้นมี 2 ชนิดคือ ชนิดที่เป็นกรด และชนิดที่เป็นด่าง

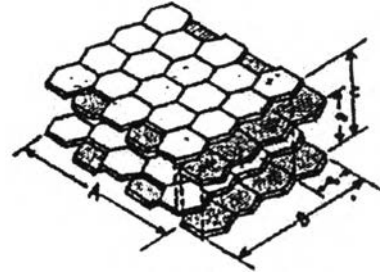
ชนิดที่เป็นกรด มักเกิดในถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นที่อุณหภูมิไม่สูงมาก หมู่ฟังก์ชันนี้ที่เกาะอยู่บนผิวของถ่านกัมมันต์จะมีสมบัติคล้ายกรด ได้แก่ carbonyls, phenols, lactone, aldehyde, ketones, quinones, hydroquinones, hydroquinone, และ anhydride เป็นต้น โครงสร้างของถ่านกัมมันต์แบบนี้ค่อนข้างที่จะเสถียรแม้จะอยู่ในสูญญากาศ โดยทั่วไปโครงสร้างเหล่านี้จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $200^{\circ}\text{C}$  ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้เล็กน้อยจะสลายตัวเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้มากๆจะเกิดการสลายตัวเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน แสดงดังรูปที่ 2.9

3.6.3 ประโยชน์ของถ่านกัมมันต์ [5,7]

ในอุตสาหกรรมต่างๆมีการนำถ่านกัมมันต์มาใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยส่วนมากนิยมนำมาใช้ในการดูดซับกลิ่นและสีที่ไม่พึงปรารถนาออกไปเนื่องจากถ่านกัมมันต์เหล่านี้มีราคาไม่แพง เพราะสามารถใช้เศษวัสดุเหลือทิ้งมาใช้จึงช่วยในการลดต้นทุนการผลิต



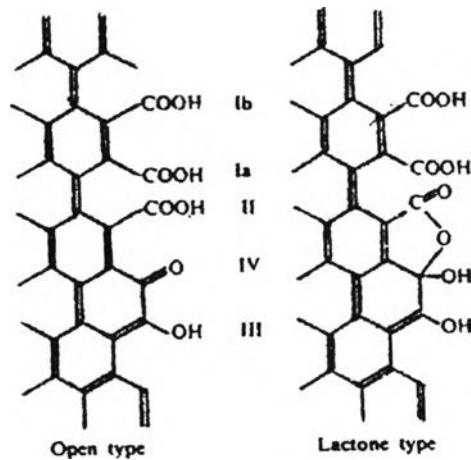
ที่มา: Suzuki (1990)



ที่มา: Tereshko (1969)

รูปที่ 2.8 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์

ที่มา: Suzuki (1990)



รูปที่ 2.9 ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันที่เป็นกรดบนผิวถ่านกัมมันต์

ที่มา: Suzuki (1990)

### 3.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีตัวรองรับ (Supported metal catalyst) [3, 15, 16]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะจะใช้ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับไฮโดรเจนไม่ว่าจะเป็นสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ โดยโลหะที่สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โลหะหมู่ VIII แถวแรก และหมู่ IB

#### 3.7.1 ความว่องไวของโลหะ (Metal activity)

ความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาสูงสุดคือการเข้าร่วมตัวอย่างรวดเร็ว แต่ไม่เกิดการดูดซับทางเคมี ที่แข็งแรงจนเกินไปของสารตั้งต้น โลหะทรานสิชันในหมู่ VIII แถวแรกค่าความว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยาจะเป็นไปตามลำดับดังนี้  $Fe > Co >$  โลหะทรานสิชันในหมู่ VIII แถวสองและแถวสามถูกเรียกว่าโลหะหมู่แพลตตินัม (pgm) ในทฤษฎีนี้ Pt และ Pd จะมีความสำคัญสุดในปฏิกิริยาอะตะไลซิส

### 3.8 กระบวนการแตกโมเลกุลโดยความร้อน (Thermal cracking) [2, 6]

คือการเปลี่ยนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็กๆโดยใช้อุณหภูมิสูง การแตกตัวนี้ถ้าเป็นไปได้ควรแตกให้พอดี จึงจะเรียกว่ามีการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสม ในการแตกตัวโดยความร้อนจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะส่วนที่มีแซนโอเลฟิน และไดโอเลฟิน ผลิตภัณฑ์เหล่านี้จะทำปฏิกิริยากันเองต่อไป

ปฏิกิริยา thermal cracking จัดเป็นปฏิกิริยาอนุมูลอิสระ (Free radical) แบบเป็นห่วงโซ่ประกอบด้วยปฏิกิริยา 3 ชั้น คือ

1. การเริ่มต้น (Initiation) คือการเกิดอนุมูลอิสระนั่นเอง ซึ่งปฏิกิริยานี้จะทำให้แซนยิดระหว่างอะตอมคาร์บอนแตกออกจากกัน และเกิดเป็นอนุมูลอิสระอันเป็นต้นกำเนิดของปฏิกิริยาอื่นๆต่อไป

2. การเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ (Chain - carrying) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อเนื่องคือ เกิดการเปลี่ยนรูปไอโซเมอร์ และแตกออกเป็นโมเลกุลย่อยๆต่อไป พร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้น เช่นเดียวกันอนุมูลอิสระอาจจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น เกิดเป็นอนุมูลอิสระตัวใหม่ และไฮโดรคาร์บอนที่ย่อยลง

3. การหยุดปฏิกิริยา (Termination) อนุมูลอิสระจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่องโดยการทำปฏิกิริยากันเอง รวมเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้น

### 3.9 กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ไฮโดรเจนร่วม - ไฮโดรแครกกิง (Hydrocracking) [2, 6, 20, 34]

ปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทใหญ่ๆคือ

1. non catalyst ในปฏิกิริยาที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ความร้อนกับแก๊สไฮโดรเจนที่เติมลงไป ช่วยในการแตกพันธะ C-C ได้เป็นอนุมูลอิสระของไฮโดรคาร์บอน หรือเรียกว่า hydrolysis

2. monofunctional จะเกิดการแตกพันธะ C-C โดยแก๊สไฮโดรเจนที่เติมลงไปช่วยในการการแตกตัวโดยจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบนพื้นที่ที่ว่างวอของโลหะ ออกไซด์ของโลหะ หรือ ซัลไฟด์ หรือเรียกว่า hydrogenolysis

3. bifunction เกิดการแตกพันธะ C-C โดยตัวเร่งปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน ที่เติมเข้าไป โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะประกอบด้วยการแตกตัว (cracking) ที่จะเกิดบริเวณตัวรองรับ ที่มีความเป็นกรด และเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันบนโลหะที่กระจายบนตัวรองรับ หรือเรียกว่า hydrocracking

การเติมไฮโดรเจนและไฮโดรแครกกิงเป็นกระบวนการที่เก่าแก่มากระบวนกรหนึ่ง เริ่มใช้ในประเทศเยอรมัน ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1927 เพื่อทำถ่านลิกไนต์ให้เป็นเบนซิน และภายหลังใช้เปลี่ยนกากน้ำมันดิบ ให้เป็นน้ำมันที่กลั่นออกมาได้ กระบวนการไฮโดรแครกกิงสมัยใหม่ได้นำมาใช้ในสหรัฐอเมริกาในปี ค.ศ. 1959 ที่ standard oil of califomia เป็นโรงแรก ซึ่งเป็นหน่วยขนาดเล็กแค่ 1,000 บาร์เรลต่อวันเท่านั้น หลังจากนั้นความนิยมได้เพิ่มขึ้น เพราะเป็นกระบวนการที่มีสมบัติที่ดีมากโดยเฉพาะน้ำมันเบนซิน และน้ำมันเครื่องเจ็ท จัดเป็นกระบวนการที่มีความสามารถสูงในการเปลี่ยนน้ำมันหนักให้เป็นน้ำมันเบา และปรับให้ได้น้ำมันชนิดใดมากน้อยแค่ไหนด้วย ซึ่งหน่วยอื่นไม่สามารถกระทำได้

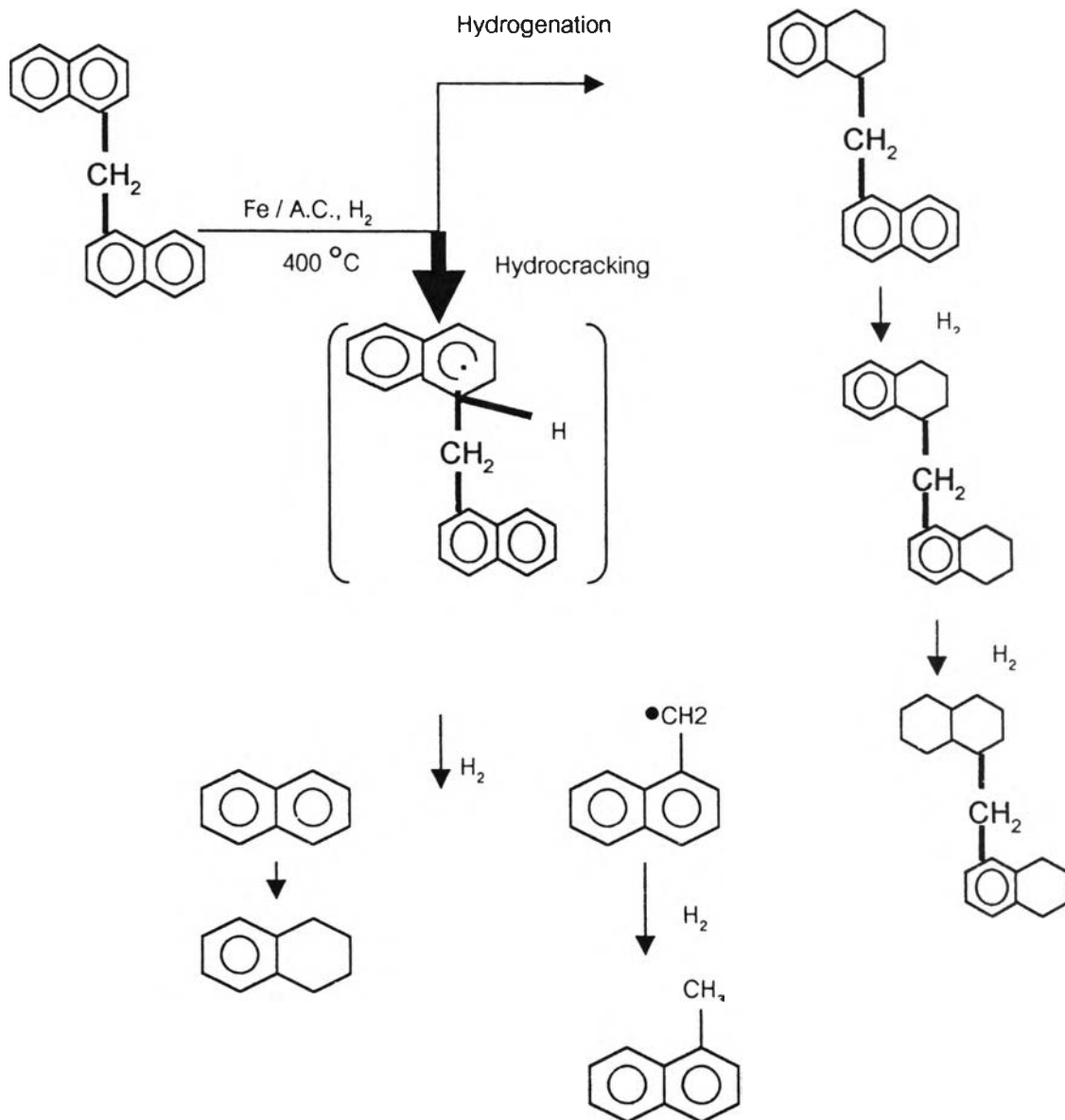
### 3.9.1 เคมีของไฮโดรแครกกิง

กระบวนการนี้เป็นการรวมเคมีเกี่ยวกับคาร์โบเนียมไอออน ของกระบวนการคะตะลิติกแครกกิงเข้ากับเคมีด้านการเติมไฮโดรเจน ผลก็คือ เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีแขนแตกแขนงมาก ปฏิกิริยาของพาราฟิน และแนฟทีน เริ่มต้นจากการเกิดโอเลฟินที่บริเวณที่เป็นโลหะของสารเร่งปฏิกิริยา โอเลฟินก็จะไปทำให้เกิดคาร์โบเนียมที่บริเวณกรดต่อไป จากนั้นจะเกิดการแตกตัวแล้วก็ถูกเติมไฮโดรเจนให้อิ่มตัวทันที ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ชั้นต่างๆ แสดงในรูปที่ 2.10 สารเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการที่ใช้

สารเร่งปฏิกิริยาเป็นประเภททำหน้าที่สองอย่าง dual function catalyst คือทั้งแตกพันธะ C-C และเติมไฮโดรเจนจึงมักประกอบด้วยสารพวกซิลิกา-อะลูมินาสำหรับแตกตัวพร้อมด้วยโลหะสำหรับเติมไฮโดรเจนร่วมกัน ปฏิกิริยาที่เกิดตรงผิวโลหะเป็นการเติมไฮโดรเจน ซึ่งจะช่วยให้บริเวณที่มีฤทธิ์เป็นกรด (Acid site) สะอาดไปด้วย เพราะคอยเติมพวกไฮโดรเจนกำจัดพวกที่จะทำให้เกิดได้ก็ออกไป

ปฏิกิริยาที่เกิดรวมแล้วเป็นประเภทให้ความร้อน จึงทำให้เกิดการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์ การออกแบบกระบวนการจึงต้องมีการควบคุมอุณหภูมิขึ้นเป็นอย่างดี เพราะถ้าคุมไม่อยู่อาจจะเกิดเป็นโค้ก และสารเร่งปฏิกิริยาเสียไป โดยแสดงกลไกการแตกตัวดังรูปที่ 2.10





รูปที่ 2.10 แสดงกลไกการแตกตัวโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ (Fe / A.C.) แบบhydrogenation / hydrocrackingในสารละลายDNM(di (1- naphthyl )methane) ที่ $400\text{ }^\circ\text{C}$  ที่มา Xain -yong wei 1992

### 3.10 Crude oil evaluation [8, 9]

เป็นการวิเคราะห์หาค่าของน้ำมันดิบอย่างละเอียด เพื่อหาองค์ประกอบและสมบัติของส่วนต่างๆ ในน้ำมันดิบเริ่มต้นหาปริมาณและองค์ประกอบของแก๊สที่มีอยู่โดยวิธี gas chromatography แล้วนำน้ำมันมากลั่นแยกเป็นส่วนตามคาบจุดเดือด (boiling range) ของมันอย่างละเอียด นิยมแยกออกเป็นส่วนแคบๆ ชนิดคาบจุดเดือดเพียง 5 - 10 °C วิธีดังกล่าวนี้ใช้ค่าใช้จ่ายแพงมากและเป็นการเปลืองเวลา จึงไม่นิยมใช้ ปัจจุบันจึงได้มีการแยกน้ำมันดิบออกตามคาบจุดเดือดต่างๆ ให้พอดีกับที่จะนำไปใช้ประโยชน์ในการผลิตน้ำมันสำเร็จรูปกล่าวอย่างหยาบสามารถแบ่งได้เป็น

1. พวกที่มีคาบจุดเดือดตั้งแต่ IBP จนถึง 200 °C เรียกว่าส่วนของแก๊สโซลีน (Gasoline fraction) มักใช้ในการผลิตน้ำมันเบนซิน
2. พวกที่มีคาบจุดเดือดระหว่าง 200-250°C เรียกว่าส่วนน้ำมันก๊าด (Kerosine fraction) มักใช้เป็นน้ำมันก๊าดที่ให้แสงสว่าง ถ้าจุดเกิดควันไม่ต่ำจนเกินไป
3. น้ำมันก๊าดที่มีคุณภาพที่ดี และมีจุดเยือกแข็งต่ำจะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงอากาศยานไอพ่นได้ซึ่งต้องขึ้นกับสมบัติอื่นๆ ด้วย
4. พวกที่มีคาบจุดเดือดระหว่าง 250-370 °C เราเรียกว่าส่วนของแก๊สออยล์ (Gas oil fraction) เหมาะในการนำมาใช้เป็นน้ำมันเครื่องยนต์ดีเซล
5. พวกที่มีคาบจุดเดือดเหนือกว่า 370 °C เรียกว่าส่วนกาก (Residue) อาจนำไปใช้ได้หลายอย่างแล้วแต่สมบัติของมัน เช่น นำมาใช้เป็นน้ำมันเตา หรือนำไปผลิตเป็นยางมะตอย หรือผลิตเป็นน้ำมันเครื่องหรือนำมาเป็นสารป้อน (Feed stock) อื่นๆ ตามที่สมควร

## งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1. Nakamura and K. Fujimoto 1996 [35] ได้ทำการศึกษาถึงผลของ activity ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ในกระบวนการทำพลาสติกพอลิพรอพิลีนให้เป็นของเหลวที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำ 380 องศาเซลเซียสเมื่อมีการเติม  $H_2S$  ลงไปเล็กน้อย พบว่าผลผลิตภัณฑ์เหลวสูงถึง 98 % และไม่มีสีอีกด้วย โดยกลไกของปฏิกิริยาจะเป็นอนุมูลอิสระบนถ่านกัมมันต์จะเป็นตัวริเริ่มในการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัว โดยตั้งไฮโดรเจนเพื่อให้อยู่ในรูปอนุมูลไฮโดรคาร์บอน ทั้ง  $H_2S$  และ  $HS\bullet$  จะช่วยส่งเสริมการเคลื่อนที่ของอนุมูลอิสระ ไปยังโมเลกุลขนาดใหญ่ของไฮโดรคาร์บอน ระวังการแตกตัวอย่างต่อเนื่องของอนุมูลอิสระไฮโดรคาร์บอน และส่งเสริมการแตกตัวโมเลกุลขนาดใหญ่ที่ไม่สามารถสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งได้

L. L. Anderson, W. Tuntawiroon and W. B. Ding 1995 [42] ได้ศึกษาปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จาก ถ่านหิน พลาสติก และถ่านหินผสมกับ พลาสติก โดยถ่านหินที่ใช้ในงานวิจัยเป็นชนิด subbituminous coal และชนิดของพลาสติก เป็น PE (polyethylene), PP (polypropylene), PS (polystyrene) และ PET (Polyethylene tetraphthalate) โดยเลือกใช้ 5 %  $TiCl_3$  เป็นคะตะลิสต์ ภายใต้ความดัน 1000 psig ของแก๊สไฮโดรเจน (เย็น) ในเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 400, 420 และ 430 °C พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 420 °C ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของพลาสติกชนิด HDPE เกือบจะ 100 เปอร์เซ็นต์ และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สำหรับถ่านหินนั้นมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ประมาณ 50% และเมื่อนำ พลาสติกกับ ถ่านหินมาผสมกันในอัตราส่วน 1: 1 ที่สภาวะเดียวกันโดยใช้คะตะลิสต์ชนิด 20% HZSM-5/ $Al_2O_3$ , 5% Ni / $SiO_2$   $Al_2O_3$ , 2% Pt/  $SiO_2$   $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  / $Al_2O_3$  (25%) และไม่เติมคะตะลิสต์ พบว่าจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงต่ำกว่า 50% และคะตะลิสต์ที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงดีที่สุดก็คือ 2% Pt/  $SiO_2$   $Al_2O_3$

G. P. Huffman, Z. Feng, F. E. Huggins และคณะวิจัย 1995 [36] ได้ทำการศึกษาถึงความดันภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน และ ไนโตรเจน ว่ามีผลต่อการทำพลาสติกให้เป็นของเหลวโดยทดลองที่อุณหภูมิ 430 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงมีค่าใกล้เคียงกันจึงสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เกิดขึ้นนั้นไม่ขึ้นกับความดันภายใต้บรรยากาศของแก๊สทั้งสองชนิด และได้เปรียบเทียบการทำพลาสติกผสมกับถ่านหินในอัตราส่วน 1 :1 ที่อุณหภูมิ 430 °C เวลา 60 นาที ภายใต้ความดัน 800 psig  $H_2$  และมี HZSM-5 เป็นคะตะลิสต์ พบว่าการผสมกันระหว่าง PP: subbituminous coal จะมีการเสริมกันในปฏิกิริยาเป็นผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงกว่า PE: subbituminous coal และยังศึกษาถึงชนิดของตัวทำละลาย โดยเลือกใช้ tetralene และ waste oil พบว่าในอัตราส่วนที่ waste oil มากกว่า tetralene จะเกิดผลิตภัณฑ์ในส่วนที่เป็นน้ำมันมากขึ้น และนำมาใช้ในกระบวนการทำพลาสติกเป็นของเหลว

ภายใต้ปฏิกิริยาที่มีความดัน 800 psig ในเวลา 60 นาที มีการเติมสารละลาย tetralene และใช้ HZSM-5 และ SiAl เป็นคะตะลิสต์ พบว่า tetralene เป็นตัวทำละลายที่เหมาะสมในการทำถ่านหินเป็นของเหลว แต่ไม่ใช่ตัวทำละลายที่ดีสำหรับ aliphatic plastic และพบว่า ซิลิกา-อะลูมินาเป็นคะตะลิสต์ที่ดีเมื่อเทียบกับ HZSM-5

MM. Taghiei, Z. Feng, FE. Huggins and GP. Huffman 1994 [44] ทำการศึกษาเพื่อเปรียบเทียบการนำขยะพลาสติก และ ขยะพลาสติกผสมกับถ่านหินมาทำเป็นของเหลว ภายใต้อุณหภูมิ 420-450 °C เป็นเวลา 60 นาที ที่ความดัน 800 psig โดยเลือกใช้ คะตะลิสต์ 2 ชนิด Iron-based catalyst กับ HZSM -5 catalyst โดยในการทดลองนำพลาสติกชนิด PE, PP, PET มาใช้กับ HZSM -5 catalyst ในช่วงอุณหภูมิ 420-430°C พบว่า ค่าของผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันสูงถึง 80-98% และร้อยละการเปลี่ยนแปลง 90-100% ในขณะที่ Iron-based catalyst ให้ผลใกล้เคียงกันแต่ต้องทำที่อุณหภูมิสูงกว่า สำหรับในกระบวนการทำถ่านหินผสมกับพลาสติกในอัตราส่วน 1:1 ให้เป็นของเหลวนั้น โดยถ่านหินที่นำมาใช้คือ bituminous coal, subbituminous และ lignite โดยเลือกใช้คะตะลิสต์ชนิด Iron-based catalyst กับ HZSM -5 catalyst พบว่า ค่าของผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันสูงถึง 60-80% และร้อยละการเปลี่ยนแปลง 90%

K. Gimouhopoulos. D. Doulia., A. Vlyssides., D. Georgiou. 1999 [43] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์เชื้อเพลิงเหลว โดยใช้กระบวนการร่วมระหว่างลิแกนด์กับเศษพลาสติกที่ถูกใช้แล้วโดยศึกษาผลจากการเติมคะตะลิสต์ชนิดต่างๆ เช่น VaN, MoN, NiO และ ZrO และผลจากตัวทำละลายชนิดต่างๆ เช่น petroleum residual, coal derived solvent, petroleum residual, และ waste tire oil ที่อุณหภูมิ 420 °C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน ที่ 800 psig เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังต่อไปนี้ พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวที่เกิดขึ้นนั้นขึ้นกับตัวทำละลายอินทรีย์และ คะตะลิสต์ที่เติมลงไป และพบว่าในภาวะการทดลองนี้ ตัวทำละลายชนิด waste tire oil มีผลดีต่อการทำปฏิกิริยามากที่สุด สำหรับตัวทำละลายชนิด petroleum residual และ petroleum residual นั้นไม่เหมาะในการนำมาใช้เป็นตัวทำละลายในระบบนี้ และพบว่าในระบบที่มีการเติมคะตะลิสต์นั้นจะให้ผลของการเกิดผลิตภัณฑ์เหลวมากกว่าที่ไม่เติมคะตะลิสต์

Harriet F. Ades, Kumble R. Subbaswamy 1996 [18] การพบความแตกต่างในกระบวนการทำให้เป็นของเหลวของ พอลิพรอพิลีน และพอลิเอทิลีน กับถ่านหิน black thunder โดยมีซีโอไลต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าในระบบที่ พอลิพรอพิลีนผสมกับถ่านหินโดยให้คาร์บอนลด การเปลี่ยนแปลงและปริมาณผลิตภัณฑ์ของน้ำมันมีค่าสูง ในขณะที่ระบบของ พอลิเอทิลีนผสมกับ ถ่านหินนั้นจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น preasphaltene และ asphaltene สูง โดยในการทดลองได้ บรรยายความแตกต่างของพฤติกรรม ของกระบวนการร่วมในการทำให้เป็นของเหลวของพอลิเมอร์ สองชนิด และได้ทำการศึกษา ควอนตัมทางเคมีของระบบทั้งสองโดยการวิเคราะห์ถึงความเป็นไปได้ ในการแตกตัวของพอลิเมอร์สองชนิด และศึกษาถึงการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนและปฏิกิริยาการ เพิ่มระหว่างโกลูอิน และเศษของพอลิเมอร์ ซึ่งพบว่า การเติมโกลูอินมีผลสำคัญต่อพอลิเอทิลีนมากกว่า พอลิพรอพิลีน โดยการเติมนี้จะทำให้โมเลกุลของพอลิเอทิลีนมีน้ำหนักสูงขึ้น ส่วนในการเคลื่อนที่ของไฮโดรเจนไปยัง benzylic cation จากพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในระยะห่างที่ไกล พบว่าในปฏิกิริยาของพอลิพรอพิลีน จะมีการส่งเสริมกันของปฏิกิริยามากกว่าในส่วนของพอลิเอทิลีน

Manjula M. Ibraliium and Mohindar S. Seehra. 1996. [26] electron spin resonance ของอนุมูลอิสระ ถูกนำมาใช้ในการศึกษากระบวนการของถ่านหินกับยางรถยนต์ ที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 480 °C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สอาร์กอน ที่ความดัน 1000 psig โดยเปรียบเทียบความหนาแน่นของอนุมูลอิสระของถ่านหินและยางรถยนต์เพียงอย่างเดียวเท่านั้น เทียบกับ ถ่านหินผสมกับยางรถยนต์ในอัตราส่วน 1:1 ภายใต้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนที่ 500-1000 psig และภายใต้ความดันของแก๊สเฉื่อย อาร์กอนที่ 1000 psig โดยพบว่า มีการเสริมกันของปฏิกิริยาที่แข็งแรงระหว่างถ่านหินกับเศษยางรถยนต์ โดยพบว่า ความหนาแน่นของอนุมูลอิสระที่ว่องไว ภายใต้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนจะเพิ่มมากยิ่งขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจาก 200 °C – 350 °C และพบว่าเมื่อมีการเพิ่มความดันของแก๊สไฮโดรเจน จาก 500 – 1000 psig จะทำให้ความหนาแน่นของอนุมูลอิสระลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ในการทำปฏิกิริยาของยางรถยนต์จะให้ค่าความว่องไวของ electron spin resonance ต่ำเนื่องจากลักษณะเฉพาะของยางรถยนต์จะถูกเปลี่ยนไปอย่างกระทันหันที่อุณหภูมิ 140-200 °C เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงในยางรถยนต์ ผลจากการเสริมกันของปฏิกิริยานั้นสอดคล้องกับผลการทดลอง โดยพบว่าการปรับปรุงผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ของกระบวนการร่วมในการทำให้เป็นของเหลวของ ถ่านหินผสมกับยางรถยนต์

W. B. Ding, W. Tuntawiroon, J. Liang, and L.L. Anderson. 1996. [33] ศึกษาผลจากการเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการเติมไฮโดรเจน และกระบวนการแตกตัวโดยไฮโดรเจน (hydrogenation – hydrocracking) ของกระบวนการร่วมในการทำให้เป็นของเหลวของถ่านหินผสมกับ พอลิเอทิลีนและ พลาสติกผสม โดยระบบนี้ได้รับความสนใจภายใต้ภาวะ ที่อุณหภูมิ 430 °C ที่ความดันภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 2000 psig เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมี silica – alumina ถูก impregnate โดยโลหะชนิดต่างๆ เช่น Pt, Ni, Pd, และ Fe พบว่าโลหะเหล่านี้จะช่วยเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา โดยที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ (% conversion) มากกว่าที่ไม่มีโลหะอยู่ด้วย ในส่วนของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน จะเกิดขึ้นบริเวณพื้นที่ผิวของโลหะที่ว่องไว สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง จะเกิดขึ้นบริเวณพื้นที่ผิวที่ว่องไวของ silica – alumina และพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ทั้งหมดจะสูงขึ้นเมื่อไม่การเติมตัวทำละลายลงไปด้วย โดยที่ภาวะดังกล่าวที่อุณหภูมิ 430 °C ที่ความดันภายใต้บรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจน 2000 psig เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันนั้นจะค่อยๆลดลงเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังต่อไปนี้ Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> > Fe / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> > Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> > thermal > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ 2 หน้า ที่ ซึ่งได้แก่ Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, Fe / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> และ Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> ให้ผลดีต่อการเปลี่ยนแปลงไปเป็นน้ำมัน และร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ และพบว่าดังปฏิกรณ์ที่ต่างชนิดกันให้ผลต่างกันอีกด้วย โดยดังปฏิกรณ์ที่มีการเขย่าจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมากกว่าแบบที่ไม่มีการเขย่าด้วย

Z. Feng, J. Zhao, J. Rockwell, D. Bailey and G. Huffman 1996. [36] ศึกษาถึงปฏิกิริยาการทำให้เป็นของเหลวโดยตรงสำหรับพลาสติกเหลือทิ้งจำพวก พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และความหนาแน่นกลาง พอลิพรอพิลีน และถ่านหินผสมกับ พลาสติกโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาศึกษาประกอบด้วย 4 ประเภท คือ HZSM – 5 ทางการค้า และสังเคราะห์ขึ้นมาอีก 3 ชนิด คือ ferrihydrite กับกรดซัลฟูริก ferrihydrite ตกตะกอนร่วมกับ silica – alumina และ ternary ferrihydrite silica – alumina จากปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น HZSM – 5 หรือ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> ที่ใช้ในทางการค้า จะช่วยเพิ่มผลิตภัณฑ์ประเภทน้ำมัน และผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวทั้งหมด และพบว่าตัวทำละลายจำพวก waste oil และการไม่เติมตัวทำละลาย มีส่วนช่วยให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวทั้งหมดมีปริมาณเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับระบบที่มีการใช้ตัวทำละลายพวก tetraline พบว่าพอลิเอทิลีนจะให้ผลิตภัณฑ์สูงมากที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส ส่วนพอลิพรอพิลีนจะให้ผลิตภัณฑ์ที่ดี ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส ส่วนพลาสติกผสมจะให้ผลิตภัณฑ์ที่สูงในช่วงอุณหภูมิสูง 445-460 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณของน้ำมัน และผลิตภัณฑ์ที่เป็นของ

เหลวทั้งหมดที่ได้จากพอลิเอทิลีน และพลาสติกผสมนั้นจะลดลงเล็กน้อยเมื่อความดันของไฮโดรเจน ลดลงจาก 800-100 psig

โดยในงานวิจัยนี้ได้นำเอาพลาสติกพอลิเอทิลีน, พอลิพรอพิลีน และพลาสติกผสมมาใช้ร่วมกับถ่านหินในอัตราส่วน 50 : 50 โดยในการทดลองนี้จะให้ผลดีที่สุดเมื่อมีการเติมตัวทำละลาย tetraline หรือ tetralineผสม waste oil ส่วนในการเติม waste oil เพียงอย่างเดียว หรือไม่เติมตัวทำละลายเลยนั้น จะเกิดผลิตภัณฑ์ต่ำ โดยพบว่า ปริมาณของน้ำมัน และผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวทั้งหมดจะเพิ่มขึ้นประมาณ 10% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM - 5 หรือ  $Al_2O_3 - SiO_2$  ferrihydrite ที่อุณหภูมิ  $460^{\circ} C$  และพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากพอลิพรอพิลีนผสมกับถ่านหินจะมากกว่า พอลิเอทิลีนผสมกับถ่านหิน

A.M. Mastal, R. Murillo, Jose M. Palacios, M. Carmen Mayoral, and M. Callen. 1997. [13] ศึกษากระบวนการไฮโดรแครกกิงถ่านหินที่มีศักย์ต่ำ กับยางรถยนต์ โดยใช้เหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าความดันของแก๊สไฮโดรเจนมีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์อย่างมากได้ทำการศึกษาค่าผลของอัตราส่วนของถ่านหินกับยางรถยนต์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงการกระจายไปเป็นผลิตภัณฑ์ โดยในการทดลองใช้ดังปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ถูกจุ่มลงในกระบอกแบบฟลูอิดซ์เป็นตัวให้ความร้อนโดยในระบบใช้อุณหภูมิ  $400^{\circ} C$  และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้นำมาสกัดโดยตัวทำละลาย THF และ n- hexane และนำมาวิเคราะห์โดยเครื่อง thin layer chromatography โดยพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่นำมาใช้นั้นกับความดันของไฮโดรเจน ที่ความดันสูง 10 MPa ไม่มีผลมากนักเนื่องจากให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงอยู่แล้ว สำหรับที่ความดันปานกลาง 7.5 - 5 Mpa จะให้ปริมาณแอสฟัลท์เพิ่มมากขึ้น ในภาวะที่ทำการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่เติมลงไปในกระบวนการของยางนั้นไม่มีผลต่อการเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนแปลง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กที่เติมลงไปในกระบวนการร่วมของถ่านหินกับยางนั้น จะช่วยเพิ่มผลิตภัณฑ์ชนิดที่มีหัวให้สูงขึ้น และพบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสะท้อนถึงปริมาณแอสฟัลท์ที่มากขึ้น ส่วนความดันของแก๊สไฮโดรเจนจะช่วยเพิ่มผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันสูงขึ้น

K. Hirano, M. Kouzu, T. Okada, M. Kobayashi, N. Ikenaka, and T. Suzuki 1999. [22] ศึกษาลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาของ pyrite และ  $\alpha$ - FeOOH ที่สังเคราะห์ขึ้นมาใช้ในกระบวนการทำถ่านหินให้เป็นของเหลว ได้รับความสนใจในการนำมาใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเพื่อนำมาพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรม พบว่าผลที่เกิดขึ้นนั้น แสดงถึงว่า  $H_2S$  ช่วยให้มีการเคลื่อนย้ายแก๊สไฮโดรเจน และป้องกันการเสื่อม ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วย promote ปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิง ของถ่านหินและการเติมไฮโดรเจนของผลิตภัณฑ์ ความว่องไวของการรวมตัวกันของ  $H_2S$  ที่มากเกินไปกับกำมะถัน โดยมีอัตราส่วนโดยโมล  $Fe / S = 2$  บริเวณพื้นที่ที่ว่องไว

ต่อปฏิกิริยาอยู่บนผิวด้านนอกพบว่าทั้ง pyrite และ  $\alpha$ -FeOOH มีความเพียงพอสำหรับค่าการกระตุ้นที่สูงในกระบวนการนี้ ในกระบวนการทำถ่านหินเป็นของเหลวที่พบ pyrite มีความเป็นไปได้ในการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเนื่องจากมีราคาไม่แพง และไม่ต้องมีการเติมกำมะถันเพิ่มด้วย โดยในการทดลองนี้ทำภายใต้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนที่ 5.0 MPa ที่อุณหภูมิห้องจากนั้นทำให้ร้อนที่ 693 K โดยให้อัตราเพิ่มขึ้นที่ละ 20 K /นาที่ โดยในภาวะนี้ไม่รุนแรงเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่นที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงแล้วทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง

Xain – yong wei, Eisuke Ogata, Zhi- Min Zong and Etsuo Niki 1992 [34] ได้ทำการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาหลักชนิดต่างๆ องค์ประกอบของซัลเฟอร์, แก๊สไฮโดรเจน และ ตัวทำละลายที่ใช้ในการแตกตัวโดยไฮโดรเจน (hydrocracking) ภายใต้ภาวะที่แตกต่างกันโดยตัวเร่งปฏิกิริยาหลักจะแสดงผลทั้งทางกายภาพและทางเคมี เช่น พื้นที่ผิว โดยในการเติมสารประกอบซัลเฟอร์ จะแสดงผลที่เพิ่มมากขึ้นในการเปลี่ยนแปลงของ สารละลาย di (1- naphthyl) methane (DNM) ที่ 430° C และพบว่าที่ 300 องศาเซลเซียสเมื่อมีการเติมซัลเฟอร์จะทำให้มีการลดผลของปฏิกิริยา hydrogenation ของ DNM แต่จะส่งเสริมปฏิกิริยา hydrocracking ของ DNM