บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของตัวแปรต่อกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงสะอาดจากยางรถยนต์ใช้แล้วโดยวิธีดำเนินการสองขั้นได้แก่ ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและไพโรไลซิส ทำการออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียล 2 ระดับโดยปัจจัยที่ศึกษา 4 ตัวคือ อุณหภูมิ เวลา อัตราการไหลแก๊ส และชนิดของแก๊สไนโตรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และปัจจัยที่ศึกษาไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันยางรถยนต์ มี 3 ตัวคือ อุณหภูมิ เวลา อัตราการไหลแก๊สไฮโดรเจน

ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์ปริมาณ และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ ผลการทดลองที่ได้แสดงผลของแต่ละตัวแปรต่อ ร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละผลได้ของเหลว ของแข็ง และแก๊ส และสมบัติของผลิตภัณฑ์ จากนั้นศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและไพโรไลซิส

4.1 การวิเคราะห์สมบัติยางรถยนต์

ผลการวิเคราะห์แบบประมาณ (Proximate Analysis) ของยางรถยนต์ด้วยมาตรฐาน ASTM D 3173 – 3175 (ภาคผนวก ข) ได้แก่ ความชื้น เถ้า สารระเหย และคาร์บอนคงตัว ผลการวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (Ultimate Analysis) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ธาตุ (CHN Elemental Analyzer) ผลการวิเคราะห์ปริมาณกำมะถันรวมตามมาตรฐาน (ASTM D 3172 Method B) และค่าความร้อน (Gross Calorific Value, MJ kg^{-1}) ตามมาตรฐาน ASTM D 2015 ดังแสดงในตารางที่ 4.1

จากผลการวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของยางรถยนต์ ยางรถยนต์ที่ใช้ในการทดลองมีปริมาณความชื้นต่ำมาก คือ ประมาณร้อยละ 0.4 ปริมาณสารระเหยสูงถึงร้อยละ 67.1 มาจากปริมาณยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ชนิดต่างๆในยางรถยนต์ สำหรับคาร์บอนคงตัวมาจากคาร์บอนแบล็กในยางรถยนต์เป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้ยางรถยนต์ยังมีปริมาณธาตุคาร์บอนสูงถึงร้อยละ 84.2 สำหรับกำมะถันในยางรถยนต์มาจากการเติมกำมะถันในกระบวนการ วัลคาไนเซชัน (Vulcanization)

ตารางที่ 4.1 การวิเคราะห์แบบประมาณ แบบแยกธาตุ และค่าความร้อนของยางรถยนต์

การวิเคราะห์แบบประมาณ (% as received basis)	ร้อยละ	การวิเคราะห์แบบแยกธาตุ (% dry basis)	ร้อยละ
ความชื้น	0.4	คาร์บอน	84.2
เถ้า	5.7	ไฮโดรเจน	7.9
สารระเหย	67.1	ไนโตรเจน	1.0
คาร์บอนคงตัว	26.8	กำมะถัน	1.5
ค่าความร้อน(MJ kg^{-1})	33.2	ออกซิเจน	5.4

4.2 กระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้ว

4.2.1 ผลการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลของไพโรไลซิสยางรถยนต์

โดยตัวแปรที่ศึกษาสำหรับไพโรไลซิสยางรถยนต์มี 4 ตัวแปรคือ อุณหภูมิ (A) เวลา (B) อัตราการไหลแก๊ส (C) และชนิดของแก๊ส (D) โดยออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2^4 ซึ่งมีการทดลองรวมทั้งหมด 16 การทดลอง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2

จากผลการทดลองพบว่าร้อยละการเปลี่ยนรวมและร้อยละผลได้ของแข็งมีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมาก สำหรับร้อยละผลได้ของเหลวมีค่าระหว่าง 44.3 - 61.2 ร้อยละผลได้แก๊สมีค่าระหว่าง 6.8 – 23.6 และร้อยละผลได้ของแนฟทามีค่าระหว่าง 15.9 - 24.8 และร้อยละผลได้ของกากน้ำมันมีค่าระหว่าง 9.3 – 23.6

จากผลการทดลองขั้นต้นนำไปวิเคราะห์ค่าความแปรปรวน (Analysis of Variance: ANOVA) เพื่อตรวจสอบผลของตัวแปรแสดงดังตารางที่ 4.3 สำหรับร้อยละผลได้ของเหลว ตารางที่ 4.4 สำหรับร้อยละผลได้แก๊ส ตารางที่ 4.5 สำหรับร้อยละผลได้แนฟทา และตารางที่ 4.6 สำหรับร้อยละผลได้กากน้ำมัน และผลของตัวแปรต่างๆของไพโรไลซิสสร้างเป็น Half Normal Probability Plot ดังรูปที่ 4.1 – 4.4 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 ผลการทดลองเชิงแฟกทอเรียลของไพโรไลซิสยางรถยนต์

ตัวแปร				ร้อยละ				ร้อยละองค์ประกอบของเหลว*				
A	B	C	D	การเปลี่ยนรวม	ของแข็ง	ของเหลว	แก๊ส	แนฟทา	เคโรซีน	แก๊สออยล์เบา	แก๊สออยล์	กากน้ำมัน
-	-	-	-	68.9	31.1	59.4	9.5	20.9	4.7	14.8	2.6	16.3
+	-	-	-	67.1	32.9	52.5	14.5	23.6	4.7	11.7	2.0	10.6
-	+	-	-	68.6	31.4	57.3	11.3	18.1	4.0	14.2	2.6	18.4
+	+	-	-	68.1	31.9	46.8	21.3	20.6	4.5	10.7	1.8	9.3
-	-	+	-	69.3	30.7	60.9	8.4	16.0	3.5	15.0	2.8	23.5
+	-	+	-	68.1	31.9	58.2	9.9	24.8	5.0	13.3	2.3	12.9
-	+	+	-	69.1	30.9	58.7	10.4	19.5	4.2	15.1	2.7	17.3
+	+	+	-	67.4	32.6	60.7	6.8	21.0	4.7	14.4	2.6	18.1
-	-	-	+	69.4	30.6	56.5	12.9	18.5	3.8	13.7	2.5	18.0
+	-	-	+	67.4	32.6	51.0	16.4	22.3	4.6	11.7	1.9	10.5
-	+	-	+	69.7	30.3	57.1	12.6	18.4	3.8	13.9	2.6	18.4
+	+	-	+	67.0	33.0	49.1	17.9	21.8	4.5	11.1	1.9	9.9
-	-	+	+	69.0	31.0	56.3	12.7	16.0	3.4	13.7	2.5	20.6
+	-	+	+	68.7	31.3	46.8	21.9	18.3	4.2	11.3	1.9	11.1
-	+	+	+	68.6	31.4	61.2	7.4	15.9	3.5	15.2	3.0	23.6
+	+	+	+	67.9	32.1	44.3	23.6	18.5	4.2	10.5	1.7	9.5

A: อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) = 400(-) – 500(+)

B: เวลา (นาที) = 10(-) – 30(+)

C: อัตราการไหลแก๊ส (ลิตรต่อนาที) = 1.0(-) – 2.0(+)

D: ชนิดของแก๊ส = CO_2 (-) – N_2 (+)

*ร้อยละองค์ประกอบของเหลว = แนฟทา + เคโรซีน + แก๊สออยล์เบา + แก๊สออยล์ + กากน้ำมัน

สำหรับผลของตัวแปรต่อร้อยละผลได้ของเหลวและร้อยละผลได้แก๊สจาก Half Normal Probability Plot ในรูปที่ 4.1 และ 4.2 ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกนอกเส้นตรงคือตัวแปร A คือ อุณหภูมิ การวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนเพื่อตรวจสอบผลของตัวแปรดังตาราง 4.3 และ 4.4 เมื่อพิจารณา F_O (ร้อยละผลได้ของเหลว 11.42 ร้อยละผลได้แก๊ส 7.01) ของตัวแปรที่มากกว่า F_C(4.84) พบว่าตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวและร้อยละผลได้แก๊สมีเพียงอุณหภูมิเท่านั้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิผลิตภัณฑ์น้ำมันแตกตัวเป็นแก๊สได้มากขึ้น ซึ่งสามารถสร้างสมการสำหรับทำนายค่าร้อยละผลได้ของเหลวและร้อยละผลได้แก๊ส ดังสมการ (4.1) และ (4.2)

$$Y = 54.80 - 3.63X_A \tag{4.1}$$

$$Y^* = 13.59 + 2.84X_A \tag{4.2}$$

โดย Y และ Y^* คือ ค่าการทำนายร้อยละผลได้ของเหลวและร้อยละผลได้แก๊สตามลำดับ

X_A คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสของอุณหภูมิ

ผลของตัวแปรต่อร้อยละผลได้แนฟทาและร้อยละผลได้กากน้ำมันจาก Half Normal Probability Plot ในรูปที่ 4.3 ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกนอกเส้นตรงคือตัวแปร A คือ อุณหภูมิ และ D คือ ชนิดของแก๊ส สำหรับรูปที่ 4.4 ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกนอกเส้นตรงคือตัวแปร A คือ อุณหภูมิ และ C คือ อัตราการไหลแก๊ส การวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนเพื่อตรวจสอบผลของตัวแปรดังตาราง 4.5 และ 4.6 เมื่อพิจารณา F_O ของร้อยละผลได้แนฟทา (11.18) และ F_O ของร้อยละผลได้กากน้ำมัน (32.01) ของตัวแปรที่มากกว่า F_C(4.84) พบว่าตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละผลได้แนฟทาได้แก่ อุณหภูมิและชนิดของแก๊ส สำหรับตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละผลได้กากน้ำมันได้แก่ อุณหภูมิและอัตราการไหลแก๊ส ซึ่งสามารถสร้างสมการสำหรับทำนายค่าร้อยละผลได้แนฟทาและร้อยละผลได้กากน้ำมัน ดังสมการ (4.3) และ (4.4)

$$Z = 19.64 + 1.73X_A - 0.93X_D \tag{4.3}$$

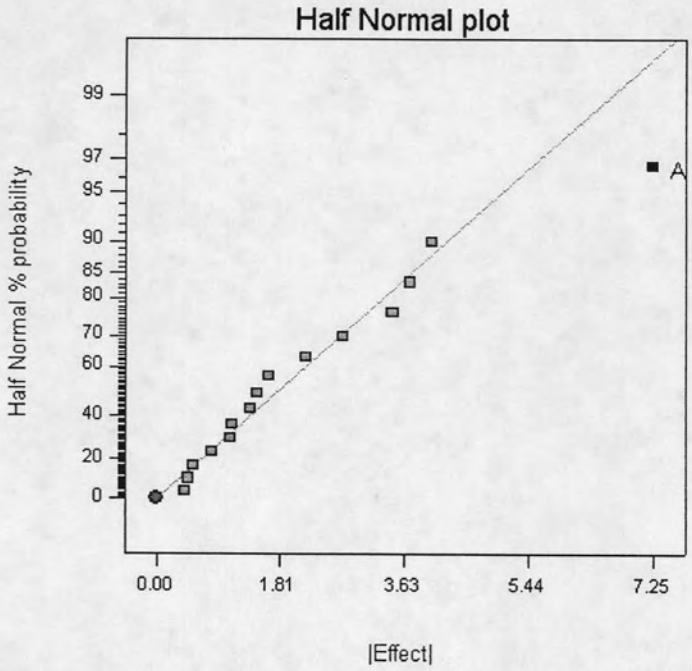
$$Z^* = 15.50 - 4.01X_A + 1.57X_C \tag{4.4}$$

โดย Z และ Z^* คือ ค่าการทำนายร้อยละผลได้แนฟทาและร้อยละผลได้กากน้ำมัน ตามลำดับ

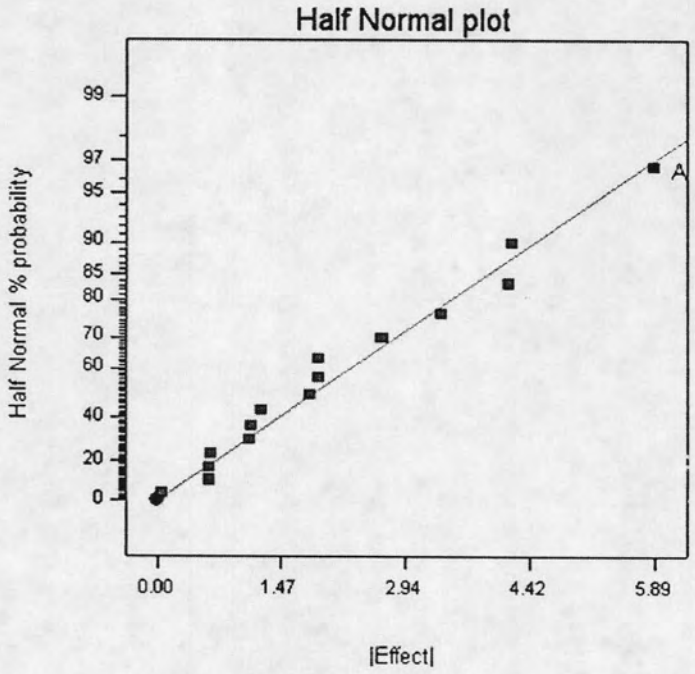
X_A คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสของอุณหภูมิ

X_C คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสของอัตราการไหลแก๊ส

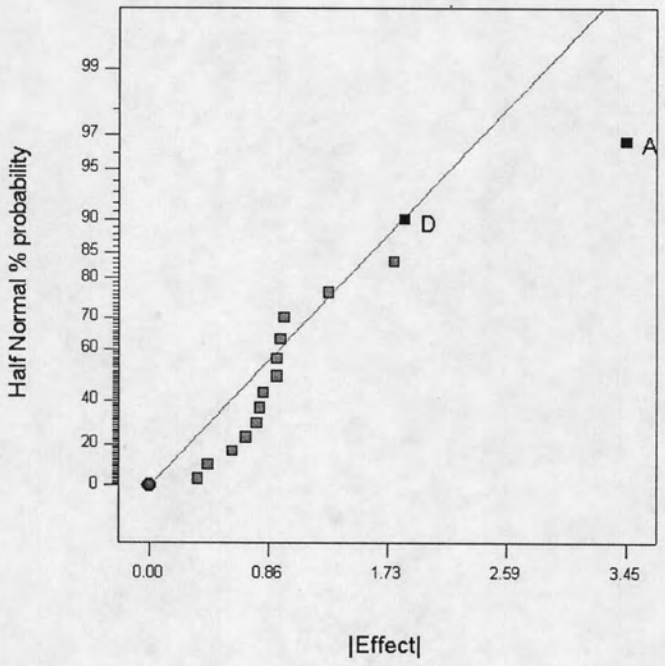
X_D คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสของชนิดของแก๊ส



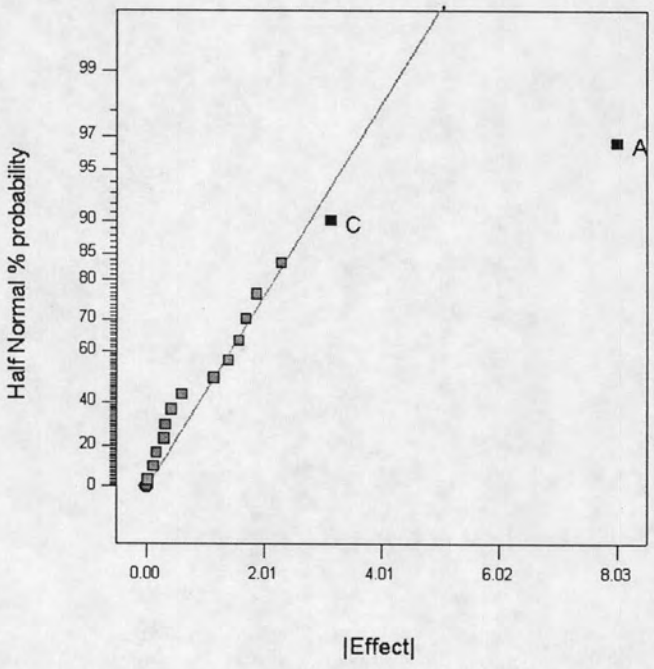
รูปที่ 4.1 Half Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้ของเหลว.



รูปที่ 4.2 Half Normal Probability Plot ร้อยละผลได้ของแก๊ส.



รูปที่ 4.3 Half Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้แนฟทา.



รูปที่ 4.4 Half Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้กากน้ำมัน.

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของเหลว

Source of Variation	Sum of Square	Degrees of Freedom	Mean Square	F_0	P-value
A	210.3	1	210.3	13.48*	0.0037
B	2.6	1	2.6	0.16	0.6931
C	18.9	1	18.9	1.21	0.2942
D	64.8	1	64.8	4.16	0.0663
Error	171.5	11	15.6		
Total	468.1	15			

ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้แก๊ส

Source of Variation	Sum of Square	Degrees of Freedom	Mean Square	F_0	P-value
A	156.9	1	156.9	11.12*	0.0067
B	4.1	1	4.1	0.29	0.6006
C	9.5	1	9.5	0.67	0.4304
D	57.4	1	57.4	4.07	0.0688
Error	155.2	11	14.1		
Total	383.0	15			

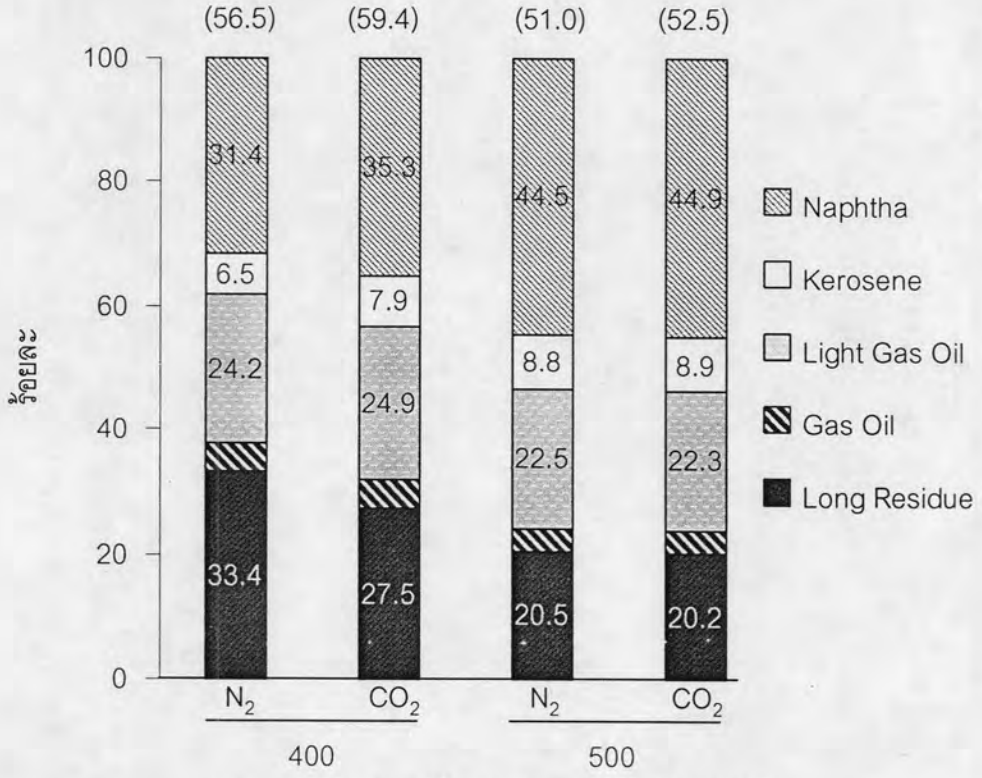
ตารางที่ 4.5 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้แนฟทา

Source of Variation	Sum of Square	Degrees of Freedom	Mean Square	F_0	P-value
A	47.6	1	47.6	17.12*	0.0017
B	2.7	1	2.7	0.98	0.3437
C	12.6	1	12.6	4.53	0.0567
D	13.7	1	13.7	4.92*	0.0485
Error	30.6	11	2.8		
Total	107.2	15			

ตารางที่ 4.6 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้กากน้ำมัน

Source of Variation	Sum of Square	Degrees of Freedom	Mean Square	F_0	P-value
A	257.60	1	257.60	39.65*	< 0.0001
B	0.0625	1	0.0625	0.01	0.9236
C	39.69	1	39.69	6.11*	0.0310
D	1.44	1	1.44	0.22	0.6470
Error	71.47	11	6.50		
Total	370.26	15			

* มีความสำคัญใน F-test ที่มีความน่าเชื่อถือ 95%, $F_{0.05,1,11} = 4.84$ ($F_0 > F_{0.05,1,11}$)



รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิและชนิดบรรยากาศแก๊สต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมันจากไพโรไลซิส และ อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที (ในวงเล็บ:ร้อยละผลได้ของเหลว).

จากรูปที่ 4.5 เป็นผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันตามการแจกแจงจุดเดือดสำหรับไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที ผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำให้องค์ประกอบที่เป็นน้ำมันเบา เช่น แนฟทาและเคโรซีนเพิ่มขึ้น และองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันหนัก เช่น กากน้ำมันลดลง เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำให้กากน้ำมันแตกตัวเป็นแนฟทาและเคโรซีนมากขึ้น ตามลำดับ สำหรับบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมัน แนฟทาและเคโรซีนมากกว่าบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเล็กน้อยซึ่งทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของอัตราการไหลแก๊สและชนิดของแก๊สในหัวข้อต่อไป

4.2.2 ผลของอุณหภูมิและชนิดของบรรยากาศแก๊ส ต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ของไพโรไลซิสยางรถยนต์

การศึกษาไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400, 450, 500 และ 550 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และแก๊สผสม คาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจนอัตราส่วน 1:1 (เวลา 10 นาที เมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนด) ตารางที่ 4.7 แสดงผลของอุณหภูมิและชนิดของบรรยากาศแก๊ส ต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 400 องศาเซลเซียส เป็น 550 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของแข็งมีแนวโน้มคงที่ แสดงว่ายางรถยนต์เกิดการสลายตัวสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว สำหรับทุกบรรยากาศของแก๊สต่างๆ สำหรับรูปที่4.6 แสดงผลิตภัณฑ์น้ำมันมีปริมาณลดลง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงการสลายตัวทางความร้อนของยางรถยนต์ส่งผลให้ปริมาณแก๊สเพิ่มขึ้น ภาวะที่ให้ร้อยละของเหลวสูงสุดคือที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส บรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ให้ร้อยละผลได้ของเหลว 59.4 โดยร้อยละการเปลี่ยนมีแนวโน้มคงที่เนื่องจากยางรถยนต์สามารถสลายตัวด้วยความร้อนหมดในช่วงอุณหภูมิของการทดลอง

รูปที่ 4.7 – 4.8 แสดงผลของอุณหภูมิและชนิดของบรรยากาศแก๊ส ต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมันพบว่าไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันมากที่สุด แต่มีปริมาณองค์ประกอบของน้ำมันในส่วนที่เบา เช่น แนฟทาและเคโรซีน อยู่ในปริมาณน้อยและมีปริมาณกากน้ำมันอยู่สูง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 550 องศาเซลเซียส ปริมาณแนฟทาและเคโรซีนเพิ่มขึ้นมีปริมาณมากที่สุด และปริมาณกากน้ำมันลดลงมีปริมาณน้อยที่สุด โดยเป็นผลมาจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้มีองค์ประกอบหนักสามารถสลายตัวต่อไปเป็นองค์ประกอบเบาได้มากขึ้น

จากตารางที่ 4.7 และ รูปที่ 4.7 – 4.8 ไพโรไลซิสแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจนที่อัตราส่วน 1:1 ผลการทดลองมีแนวโน้มเป็นค่าเฉลี่ยของผลการทดลอง สำหรับบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และบรรยากาศไนโตรเจน แสดงว่าไม่มีผลของการส่งเสริมกัน (Synergistic Effect) ของ คาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน

จากตารางที่ 4.7 และ รูปที่ 4.7 ไพโรไลซิสในบรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันและแนฟทามีแนวโน้มมากกว่าในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน แม้ปริมาณมากกว่าเพียงเล็กน้อยแต่มีนัยสำคัญ ที่อุณหภูมิ 400 และ 450 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาย้อนกลับของ Water gas shift และ Fischer-Tropsch ดังสมการที่ (4.6) และ (4.7)

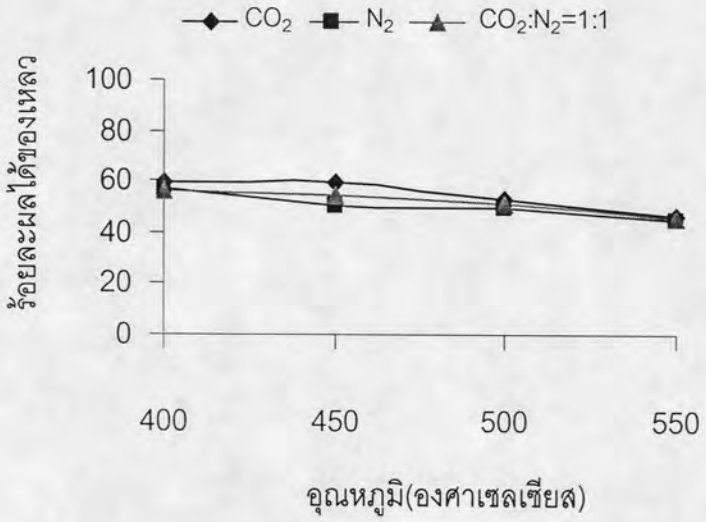
$$H_2 + CO_2 \longrightarrow H_2O + CO \qquad (4.6)$$

$$CO + 2H_2 \longrightarrow -(CH_2)- + H_2O \qquad (4.7)$$

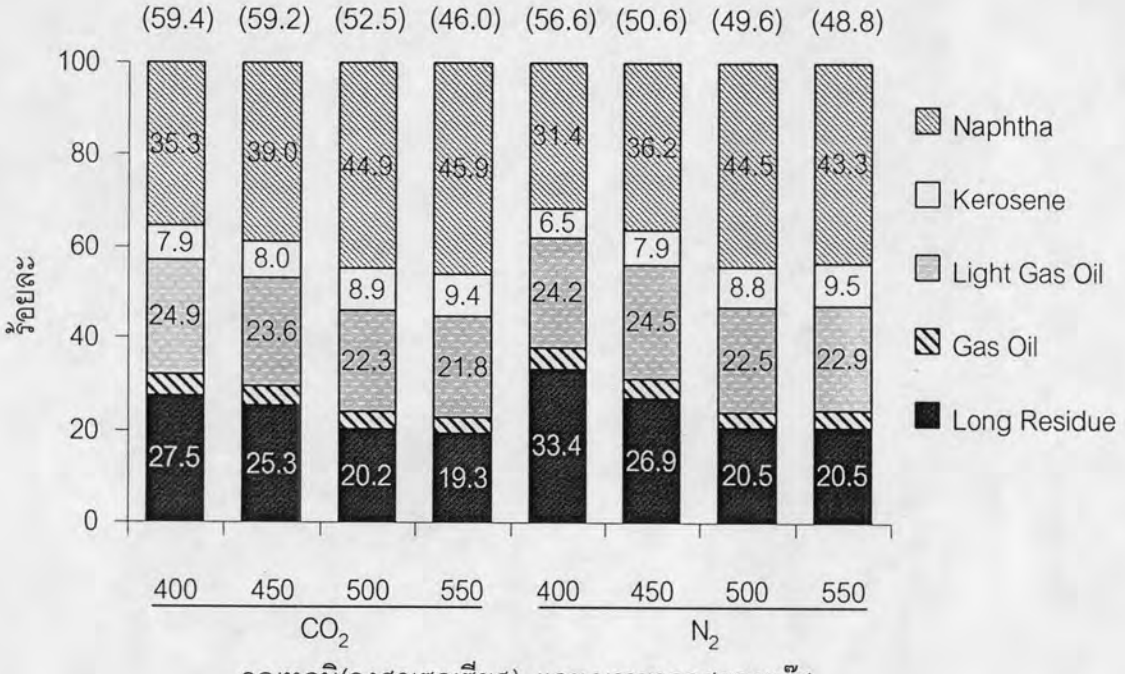
เมื่อพิจารณาเอนทาลปีของปฏิกิริยา (4.6) มีค่าเท่ากับ 41.2 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนดังนั้นที่ภาวะการทดลองจึงสามารถเกิดปฏิกิริยานี้ได้ เมื่อมีคาร์บอนมอนอกไซด์มากขึ้นในระบบจึงทำให้เกิดปฏิกิริยา (4.7) เกิดได้มากขึ้น แต่ปฏิกิริยา Fischer-Tropsch เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนมีค่าเอนทาลปีเท่ากับ -231.1 กิโลจูลต่อโมลและมีค่าพลังเสรีกิบส์ (Gibbs Free Energy, G) อยู่ระหว่าง (-53.7) – (-15.1) กิโลจูลต่อโมลใ นช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลองแสดงว่าปฏิกิริยานี้สามารถเกิดขึ้นได้ แต่ปฏิกิริยานี้สามารถดำเนินไปได้ด้วยดีเมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้นที่ภาวะการทดลองจึงเกิดเพียงเล็กน้อยทำให้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเท่านั้น

ตารางที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิและชนิดของบรรยากาศแก๊สต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมันสำหรับไพโรไลซิสที่ อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที

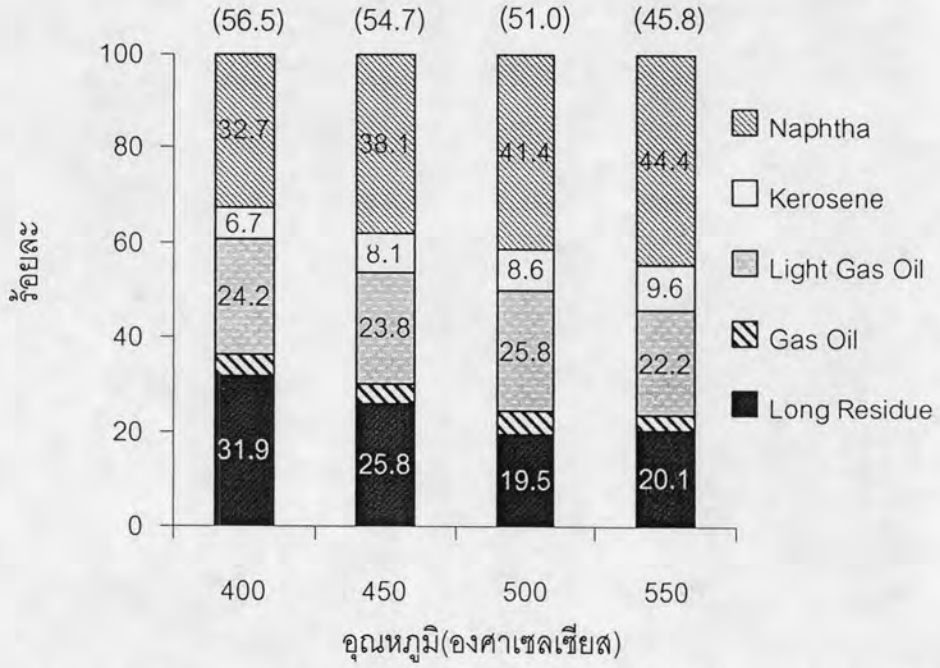
บรรยากาศแก๊ส	แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์				แก๊สผสม CO_2:N_2 = 1:1				แก๊สไนโตรเจน			
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	400	450	500	550	400	450	500	550	400	450	500	550
ร้อยละการเปลี่ยน	68.9	69.0	67.1	67.2	69.4	69.1	67.4	67.6	69.5	69.3	67.0	67.2
ร้อยละผลได้												
ของแข็ง	31.1	31.0	32.9	32.8	30.6	30.9	32.6	32.4	30.5	30.7	33.0	32.8
ของเหลว	59.4	59.2	52.5	46.0	56.5	54.7	51.0	45.8	56.6	50.6	49.6	44.8
แก๊ส	9.5	9.8	14.5	21.2	12.9	14.3	16.4	21.8	12.9	18.6	17.4	22.5



รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิและชนิดบรรยากาศแก๊สต่อปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันสำหรับไพโรไลซิสที่อัตราการไหลของแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที.



รูปที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิและชนิดบรรยากาศของแก๊สต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมันที่อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที (ในวงเล็บ:ร้อยละผลได้ของเหลว).



รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมันที่อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาทีภายใต้แก๊สผสมอัตราส่วนของ CO_2:N_2 เป็น 1:1 (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว)

4.2.3 <u>ผลของอัตราการไหลแก๊สต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ของไพโรไลซิสยางรถยนต์</u>

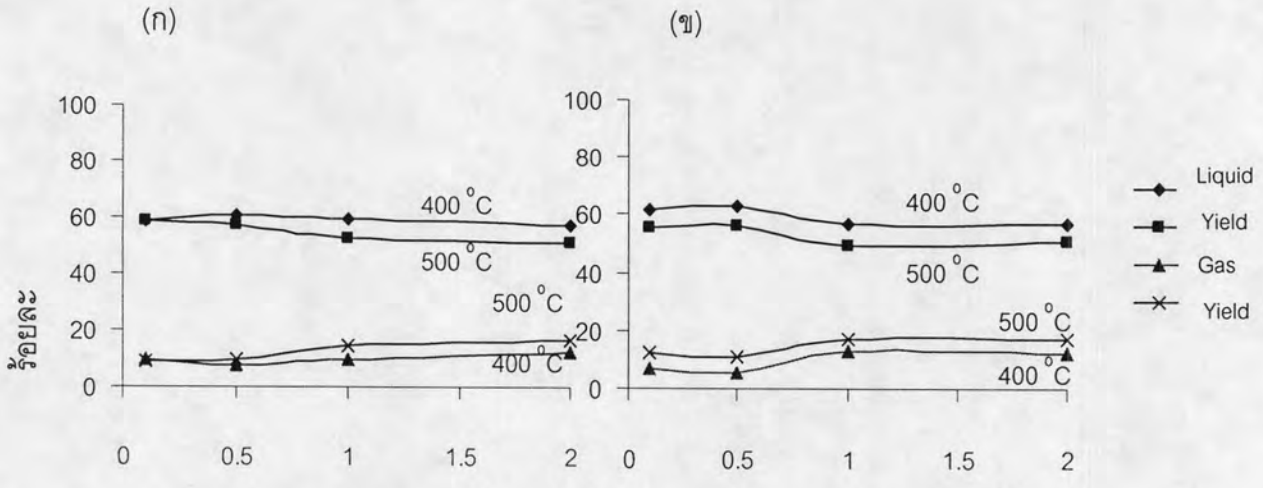
ในส่วนนี้เป็นการศึกษาไพโรไลซิส ภายใต้บรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส (เวลา 10 นาที เมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนด) โดยศึกษาการเปลี่ยนอัตราการไหลแก๊ส 0.1, 0.5, 1.0 และ 2.0 ลิตรต่อนาที ตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.9 แสดงผลของอัตราการไหลต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ในบรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 500 อาศาเซลเซียสเมื่ออัตราการไหลแก๊สลดลงจาก 2.0 เป็น 0.1 ลิตร ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สมีแนวโน้มลดลง เป็นผลมาจากเมื่ออัตราการไหลแก๊สลดลงระยะเวลา (Residence time) ของผลิตภัณฑ์น้ำมันในเครื่องปฏิกรณ์มากขึ้น ทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของยางเกิดการรวมตัวกันได้มากขึ้น เกิดเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันได้มากขึ้น สำหรับอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของแก๊สมีผลเล็กน้อย

จากรูปที่ 4.10 แสดงการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมันภายใต้บรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์พบว่าที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส เมื่ออัตราการไหลลดลง ปริมาณองค์ประกอบของน้ำมันส่วนเบา เช่น แนฟทาเพิ่มมากขึ้น และกากน้ำมันหนักลดลง เพราะองค์ประกอบน้ำมันหนักสามารถสลายตัวเป็นน้ำมันเบาด้วยเวลาที่มากขึ้น โดยภาวะที่ดีที่สุดคือ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 0.1 ลิตรต่อนาที ให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์น้ำมันดีที่สุดคือมีปริมาณแนฟทาร้อยละ 52.1

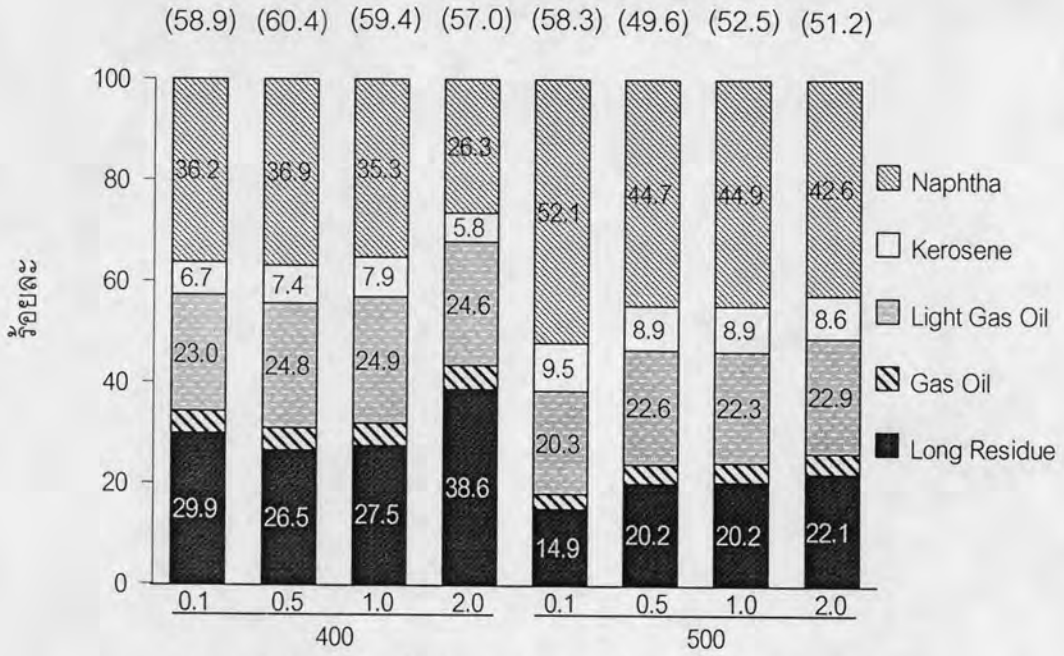
สำหรับบรรยากาศของไนโตรเจนดังรูปที่ 4.11 พบว่าผลการทดลองสอดคล้องกับผลไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์คือเมื่ออัตราการไหลแก๊สลดลง ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและปริมาณองค์ประกอบของน้ำมันส่วนเบาเช่น แนฟทาเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยไพโรไลซิสที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน 0.1 ลิตรต่อนาทีอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้องค์ประกอบแนฟทาสูงถึงร้อยละ 50.7 และกากน้ำมันต่ำสุดที่ร้อยละ 15.8

ตารางที่ 4.8 ผลของอัตราการไหลและอุณหภูมิต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ ภายใต้บรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไนโตรเจน

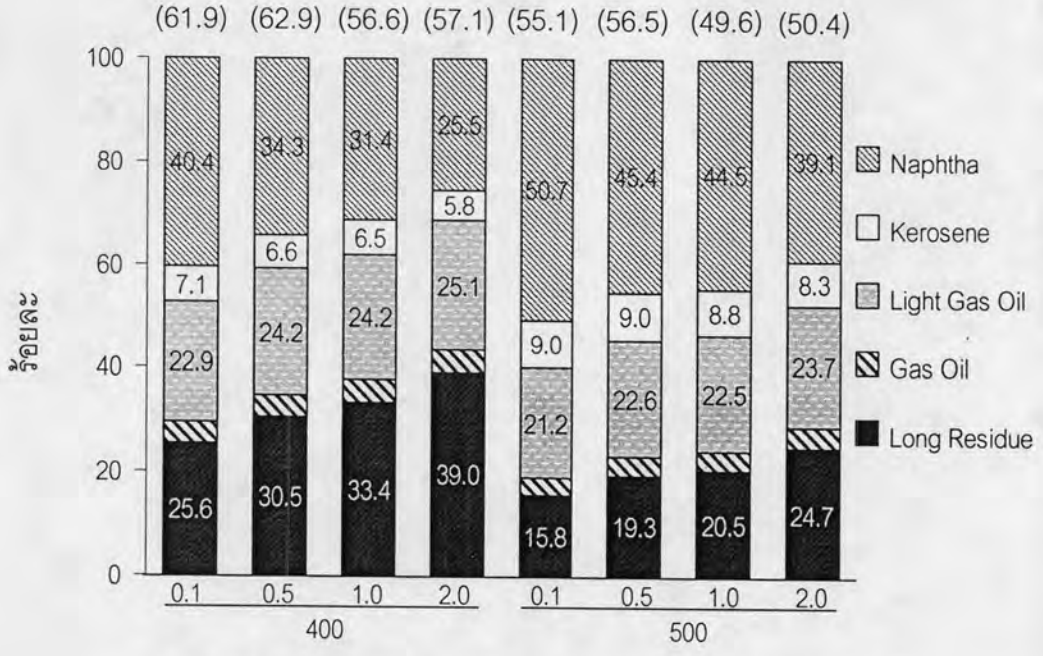
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	400				500			
อัตราการไหลแก๊ส (ลิตรต่อนาที)	0.1	0.5	1.0	2.0	0.1	0.5	1.0	2.0
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์								
ร้อยละการเปลี่ยน	68.7	68.4	68.9	69.3	67.6	66.7	67.6	68.1
ร้อยละผลได้								
ของแข็ง	31.3	31.6	31.1	30.7	32.4	33.3	32.9	31.9
ของเหลว	58.9	60.4	59.4	57.0	58.3	57.3	52.5	51.2
แก๊ส	9.8	7.9	9.5	12.3	9.3	9.4	14.5	16.9
แก๊สไนโตรเจน								
ร้อยละการเปลี่ยน	68.8	68.4	69.5	69.6	67.7	67.6	67.0	67.2
ร้อยละผลได้								
ของแข็ง	31.2	31.6	30.5	30.4	32.3	32.4	33.0	32.8
ของเหลว	61.9	62.9	56.6	57.1	55.1	56.5	49.6	50.4
แก๊ส	6.9	5.5	12.9	12.5	12.6	11.1	17.4	16.8



รูปที่ 4.9 ผลของอัตราการไหลแก๊สและอุณหภูมิต่อผลิตภัณฑ์น้ำมันและแก๊สภายใต้บรรยากาศของ ก)คาร์บอนไดออกไซด์ ข) ไนโตรเจน.



รูปที่ 4.10 ผลของอัตราการไหลแก๊สและอุณหภูมิต่อการแจกแจงจุดเดือดของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่บรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ในวงเล็บ: ร้อยละผลได้ของเหลว).



รูปที่ 4.11 ผลของอัตราการไหลแก๊สและอุณหภูมิต่อการแจกแจงจุดเดือดของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน (ในวงเล็บ:ร้อยละผลได้ของเหลว).

4.3 การผลิตเชื้อเพลิงสะอาดจากยางรถยนต์ใช้แล้วโดยวิธีดำเนินการสองขั้นได้แก่ ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและไพโรไลซิส

4.3.1 ผลการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันยางรถยนต์

สำหรับไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน (Hydrodesulfurization, HDS) ของยางรถยนต์ตัวแปรที่ศึกษา 3 ตัวแปรคือ อุณหภูมิ (A) เวลา (B) และ ตราการไหลแก๊สไฮโดรเจน (C) โดยการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2^3 ทำการทดลองทั้งหมด 8 การทดลอง ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.9 พบว่าร้อยละการขจัดกำมะถันในยางรถยนต์มีค่าน้อยร้อยละ 10.8 – 19.6 โดยมีค่าสูงสุดที่ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที อัตราการไหลแก๊สไฮโดรเจน 0.1 ลิตรต่อนาที ผลการวิเคราะห์ค่าความแปรปรวน (Analysis of Variance: ANOVA) เพื่อตรวจสอบผลของตัวแปรแสดงดังตารางที่ 4.10 และ Half Normal Probability Plot ดังรูปที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิ(A) เวลา(B) และ อันตรกิริยาระหว่างเวลาและอัตราการไหลแก๊สไฮโดรเจน (BC) มีผลต่อร้อยละการขจัดกำมะถัน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและเวลาร้อยละการขจัดกำมะถันเพิ่มขึ้น ในขณะที่อันตรกิริยาระหว่างเวลาและอัตราการไหลแก๊สไฮโดรเจนมีผลในทางตรงข้าม จากข้อมูลสามารถสร้างสมการสำหรับทำนายค่าร้อยละการขจัดกำมะถันดังสมการ (4.5)

$$S = 15.79 + 2.06X_A + 1.31X_B - 1.34X_{BC} \qquad (4.5)$$

โดย S คือ ค่าการทำนายร้อยละการขจัดกำมะถัน

X_A คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสของอุณหภูมิ

X_B คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสของเวลา

X_{BC} คือ ตัวแปรที่ถูกเข้ารหัสของอันตรกิริยาระหว่าง เวลา และ อัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน

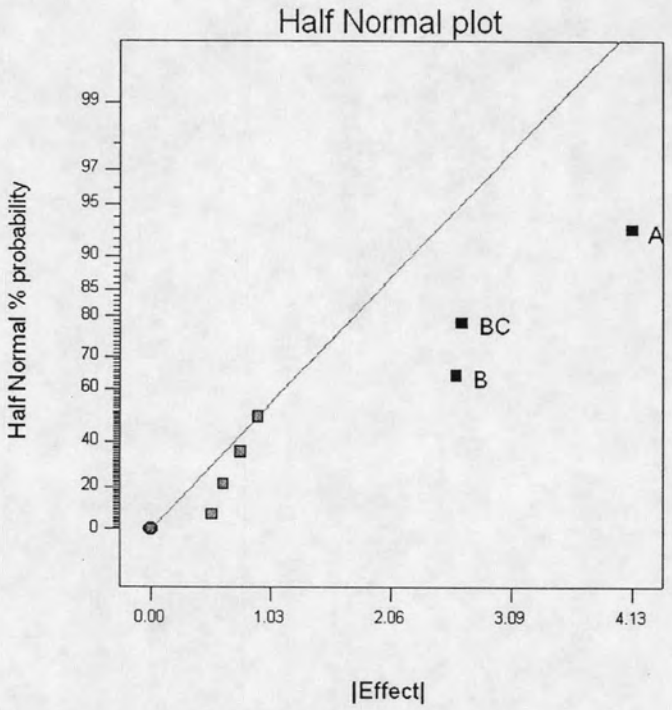
ตารางที่ 4.9 ผลการทดลองเชิงแฟกทอเรียลไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันยางรถยนต์

ตัวแปร			ร้อยละการขจัดกำมะถัน
A	B	C	
-	-	-	10.8
+	-	-	14.7
-	+	-	16.5
+	+	-	19.6
-	-	+	13.1
+	-	+	19.3
-	+	+	14.5
+	+	+	17.8

A: อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) = 400(-) – 500(+)

B: เวลา (นาที) = 10(-) – 30(+)

C: อัตราการไหลไฮโดรเจน (ลิตรต่อนาที) = 0.1(-) – 1.0(+)



รูปที่ 4.12 Half Normal Probability Plot ของร้อยละการขจัดกำมะถัน

ตาราง ที่ 4.10 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการขจัดกำมะถัน

Source of Variation	Sum of Square	Degrees of Freedom	Mean Square	F_0	P-value
A	34.03	1	34.03	32.07*	0.0048
B	13.78	1	13.78	12.99*	0.0227
BC	14.31	1	14.31	13.49*	0.0213
Error	4.25	4	1.06		
Total	66.37	7			

* มีความสำคัญใน F-test ที่มีความน่าเชื่อถือ 95%, $F_{0.05,1,4} = 7.71$ ($F_0 > F_{0.05,1,4}$)

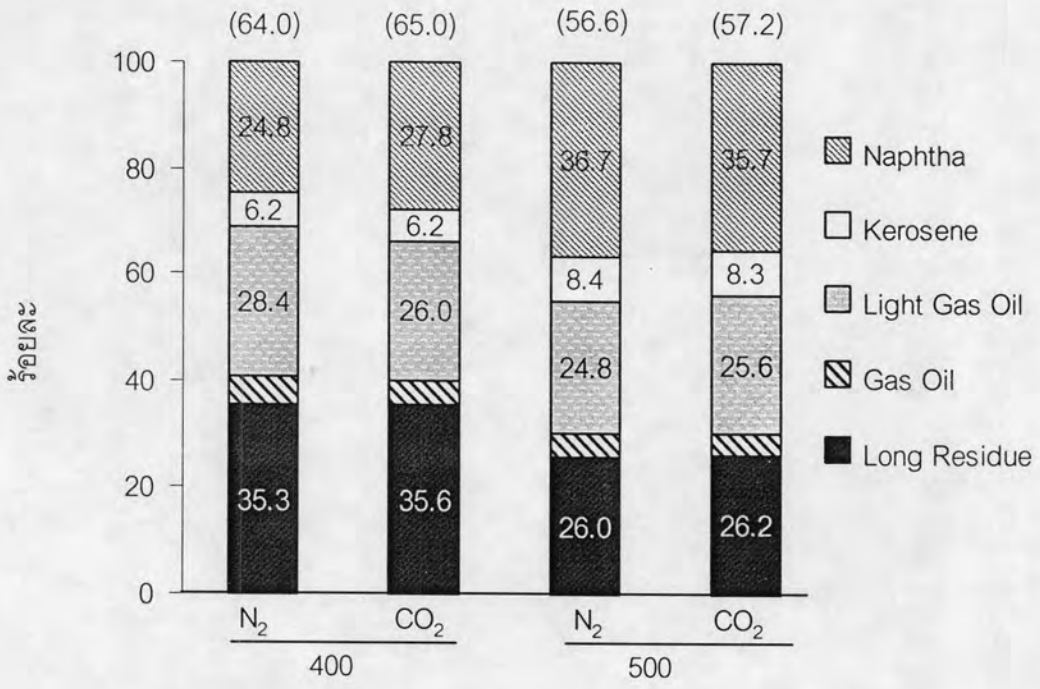
4.3.2 ผลของไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและตามด้วยไพโรไลซิสยางรถยนต์

จากหัวข้อ 4.3.1 ผลการออกแบบการทดลองเชิงแฟกทอเรียลของ ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน (HDS) ยางรถยนต์ ได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการขจัดกำมะถันออกจากยางรถยนต์ก่อนที่ยางรถยนต์จะสลายตัวด้วยความร้อน คืออุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราการไหลไฮโดรเจน 0.1 ลิตรต่อนาที เวลา 60 นาที ซึ่งสามารถขจัดกำมะถันได้ร้อยละ 19.6 ดังนั้นจึงใช้ภาวะนี้สำหรับไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน(ขจัดกำมะถันในยางรถยนต์) และตามด้วยไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลแก๊ส 1 ลิตรต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไนโตรเจน และแก๊สผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน อัตราส่วน 1:1 (เวลา 10 นาทีเมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้)

ตารางที่ 4.11 แสดงผลไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและตามด้วยไพโรไลซิสยางรถยนต์ต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ พบว่ามีปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันเพิ่มขึ้น (ร้อยละ 56.6 – 65.0) มากกว่าการทดลองที่ไม่ได้ทำไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน (ร้อยละ 49.6 – 59.4)(จากตารางที่ 4.7) และมีปริมาณแก๊สที่ต่ำกว่า และปริมาณแก๊ส (ร้อยละ 3.7 – 11.9) น้อยกว่าการทดลองที่ไม่ได้ทำไฮโดรดีซัลเฟอ-ไรเซชัน (ร้อยละ 9.5 – 17.4) การเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันนี้เป็นผลมาจากเมื่อมีแก๊สไฮโดรเจนในระบบ แก๊สไฮโดรเจนสามารถทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของยางรถยนต์เกิดเป็นโมเลกุลที่เสถียร และให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันเพิ่มมากขึ้น แต่ในขณะเดียวกันเมื่อพิจารณาการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมันดังรูปที่ 4.13 เปรียบเทียบกับผลการทดลองรูปที่ 4.7 และ 4.8 ซึ่งไม่มีไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันก่อน พบว่าเมื่อใช้กระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและตามด้วยไพโรไลซิส จะให้ปริมาณองค์ประกอบน้ำมันส่วนเบาน้อยกว่า และมีปริมาณองค์ประกอบน้ำมันหนักเพิ่มมากขึ้น เพราะว่าเมื่อแก๊สไฮโดรเจนรวมตัวกับอนุมูลอิสระเกิดเป็นโมเลกุลที่เสถียร ซึ่งมีจุดเดือดที่สูงขึ้นส่งผลให้เกิดองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันหนักมากขึ้น

ตารางที่ 4.11 ผลไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและตามด้วยไพโรไลซิสยางรถยนต์ ต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์

บรรยากาศแก๊ส	N_2		CO_2	
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	400	500	400	500
ร้อยละการเปลี่ยน	68.8	68.5	68.7	67.3
ร้อยละผลได้				
ของแข็ง	31.4	31.5	31.3	32.7
ของเหลว	64.0	56.6	65.0	57.2
แก๊ส	4.6	11.9	3.7	10.1



รูปที่ 4.13 ผลของอุณหภูมิและชนิดบรรยากาศของแก๊ส ต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมัน ในกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราการไหลไฮโดรเจน 0.1 ลิตรต่อนาที เวลา 60 นาทีและตามด้วยไพโรไลซิสยางรถยนต์ ที่อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตร เวลา 10 นาที.

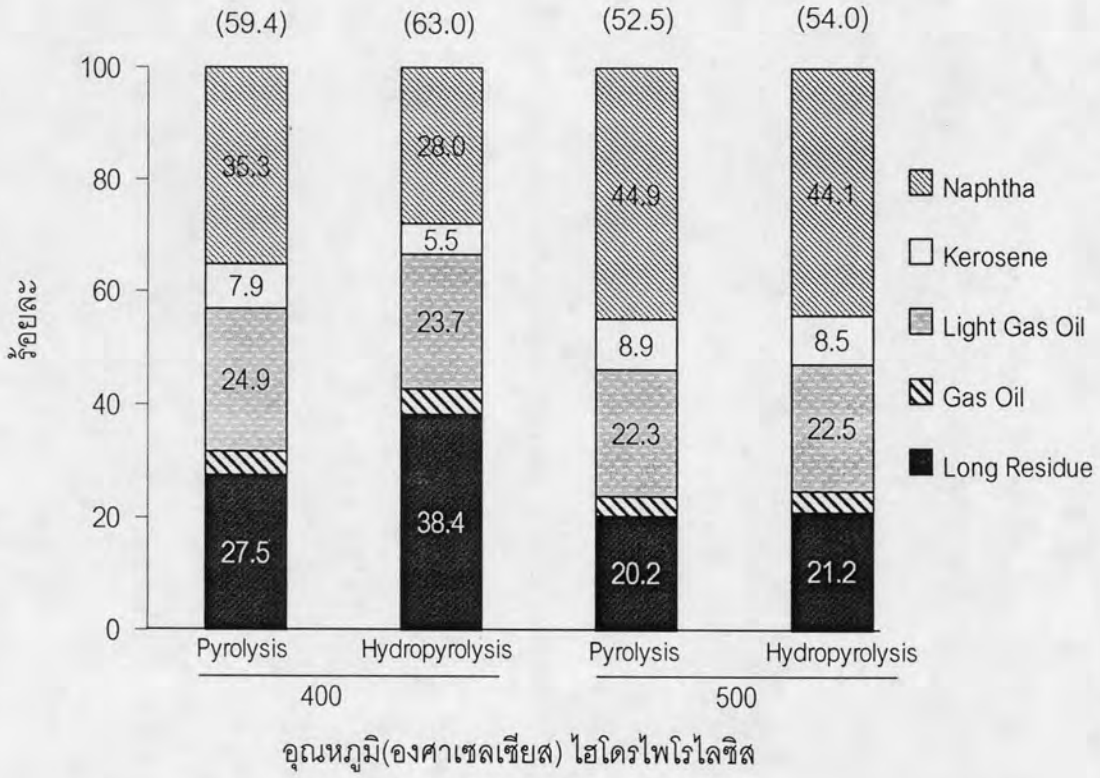
4.3.3 **ผลของไฮโดรไพโรไลซิสยางรถยนต์**

การทดลองส่วนนี้เป็นการศึกษาผลของไฮโดรไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลคาร์บอนไดออกไซด์หรือไนโตรเจน 1 ลิตรต่อนาที อัตราการไหลแก๊สไฮโดรเจน 0.1 ลิตรต่อนาที เวลา 10 และ 60 นาที ตารางที่ 4.12 แสดงผลของไฮโดรไพโรไลซิสยางรถยนต์ต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ จากผลการทดลองตารางที่ 4.11 เมื่อมีแก๊สไฮโดรเจนในระบบทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันปริมาณเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และให้ผลไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับผลการทดลองตารางที่ 4.7 เนื่องจากการทดลองในส่วนนี้แก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 400 – 500 องศาเซลเซียส ทำให้การเกิดปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนกับอนุมูลอิสระ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดได้ยากขึ้น ส่งผลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันเปลี่ยนแปลงน้อยมาก และเมื่อการแปรเวลา 10 นาที และ 60 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน การแจกแจงผลิตภัณฑ์ต่างๆมีแนวโน้มคงที่เนื่องจากยางรถยนต์สามารถสลายตัวด้วยความร้อนจนหมดภายในระยะเวลาที่สั้น และผลิตภัณฑ์น้ำมันและแก๊สได้ไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์เข้าสู่อุปกรณ์ควบแน่นจนหมดแล้ว สำหรับไฮโดรไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้นปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เนื่องมาจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าการนำความร้อนสูงกว่าแก๊สไนโตรเจน จึงทำให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ควบแน่นแล้วระเหยออกจากอุปกรณ์ควบแน่นไปเป็นแก๊สได้บางส่วน ส่งผลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันลดลงและปริมาณแก๊สเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

เมื่อเปรียบเทียบกับไพโรไลซิสในบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์(ไม่ใช้ไฮโดรเจน) ดังรูปที่ 4.14 พบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ไฮโดรไพโรไลซิสที่บรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์ให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีปริมาณองค์ประกอบของน้ำมันเบาที่ต่ำกว่า เนื่องมาจากการเพิ่มแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้อัตราการไหลรวมของแก๊สในเครื่องปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นจาก 1.0 ลิตรต่อนาที เป็น 1.1 ลิตรต่อนาที(อัตราการไหลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 1.0 ลิตรต่อนาที และ แก๊สไฮโดรเจน 0.1 ลิตรต่อนาที) ส่งผลให้ระยะเวลาการสลายตัวในเครื่องปฏิกรณ์สั้นลง ทำให้มีปริมาณองค์ประกอบของน้ำมันเบาลดลง แต่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันไม่แตกต่างกัน เพราะที่อุณหภูมิสูงอัตราการสลายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิมากกว่าอัตราการไหลแก๊ส [43]

ตารางที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิ บรรยากาศแก๊ส และ เวลา การแจกแจงผลิตภัณฑ์ในกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิสยางรถยนต์ ที่อัตราการไหลแก๊สรวม เป็น 1.1 ลิตรต่อนาที

เวลา(นาที)	10				60			
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	400		500		400		500	
บรรยากาศแก๊ส	N_2/H_2	CO_2/H_2	N_2/H_2	CO_2/H_2	N_2/H_2	CO_2/H_2	N_2/H_2	CO_2/H_2
ร้อยละการเปลี่ยน	68.9	68.3	68.2	68.0	69.0	68.2	67.1	67.8
ร้อยละผลได้								
ของแข็ง	31.1	31.7	31.8	32.0	31.0	31.8	32.9	32.2
ของเหลว	59.0	63.0	48.2	54.0	59.7	55.3	50.2	49.2
แก๊ส	9.9	5.3	20.0	14.0	9.3	12.9	16.9	18.5



รูปที่ 4.14 ผลของอุณหภูมิและชนิดบรรยากาศแก๊ส ต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมันสำหรับไฮโดรไพโรไลซิสยางรถยนต์ในบรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจน อัตราการไหลแก๊สรวม 1.1 ลิตรต่อนาที

4.4 การผลิตเชื้อเพลิงสะอาดจากยางรถยนต์ใช้แล้วด้วยไฮโดรไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

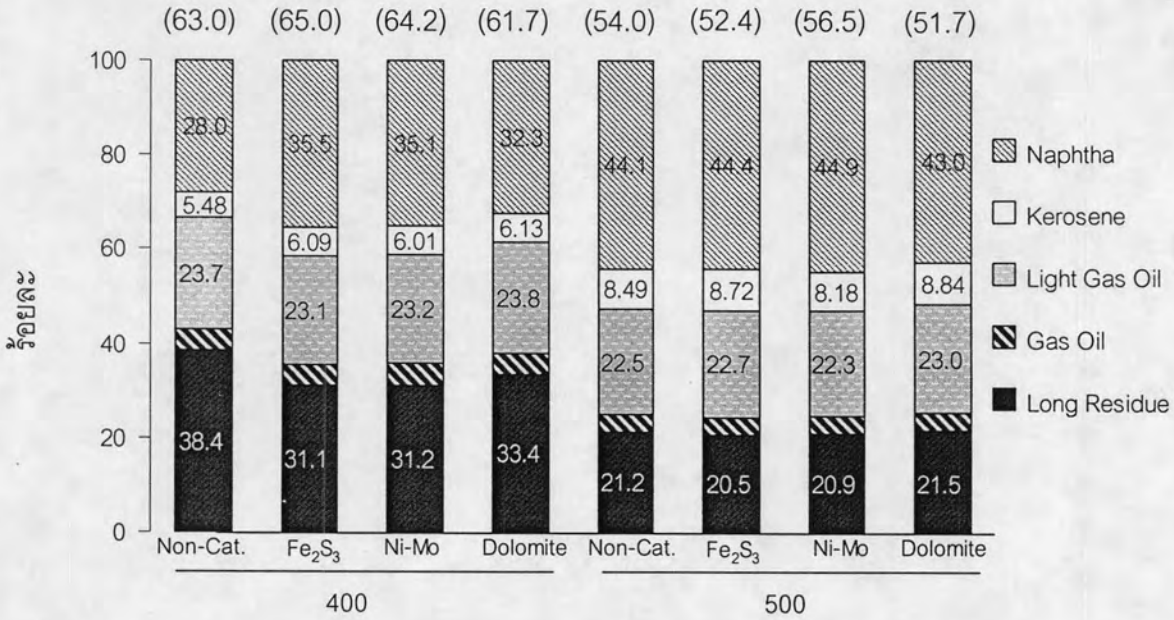
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ และการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ ไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ (ปริมาณเหล็กร้อยละ 3.0) นิกเกิลโมลิบดินัมบนถ่านกัมมันต์ (ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 1 และปริมาณโมลิบดินัมร้อยละ 2) และ โดโลไมต์บนถ่านกัมมันต์ (ปริมาณโดโลไมต์ ร้อยละ 3) เตรียมโดยวิธีอิมเพรกเนต สำหรับไฮโดรไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลไนโตรเจน หรือคาร์บอนไดออกไซด์ 1 ลิตรต่อนาที อัตราการไหลไฮโดรเจน 0.1 ลิตรต่อนาที และ เวลา 10 นาที เมื่ออุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถึงค่าที่กำหนดไว้

ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.13 สำหรับไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาสามชนิดให้ผลที่ไม่แตกต่างกัน คือมีปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันใกล้เคียงกันและเพิ่มขึ้นมากกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กน้อย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไฮโดรเจนกับอนุมูลอิสระได้ดี ยกเว้นโดโลไมต์ สำหรับที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ผลการทดลองที่ใกล้เคียงกับการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาของไฮโดรเจนกับอนุมูลอิสระเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งเกิดได้ไม่ดีที่อุณหภูมิสูงจึงทำให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีปริมาณใกล้เคียงกัน

ผลการทดลองภายใต้บรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดไม่ส่งผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ทั้งสองอุณหภูมิ จากรูปที่ 4.15 แสดงผลการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมัน พบว่าไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณองค์ประกอบของน้ำมันส่วนเบา คือ แนฟทามีปริมาณมากกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละแนฟทามากที่สุดคือไอร์ออน (III) ซัลไฟด์บนถ่านกัมมันต์ เพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของผลิตภัณฑ์น้ำมันได้ดี เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 500 องศาเซลเซียส ปริมาณองค์ประกอบตามการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมันมีแนวโน้มใกล้เคียงกันในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดและใกล้เคียงกับการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องมาจากองค์ประกอบของน้ำมันหนักสามารถสลายตัวได้ดีเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น โดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถช่วยลดอุณหภูมิของการสลายตัวขององค์ประกอบน้ำมันหนักไปเป็นน้ำมันเบาได้ ซึ่งเป็นผลดีในเรื่องของการประหยัดพลังงานในกระบวนการ

ตารางที่ 4.13 ผลของอุณหภูมิ บรรยากาศของแก๊ส และ ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์ ในกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิสยางรถยนต์ ที่อัตราการไหลแก๊สรวมเป็น 1.1 ลิตรต่อนาที

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	400				500			
ตัวเร่งปฏิกิริยา	ไม่ใช้	Fe_2S_3	Ni-Mo	Dolomite	ไม่ใช้	Fe_2S_3	Ni-Mo	Dolomite
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์								
ร้อยละการเปลี่ยน	68.3	68.6	68.6	68.1	68.0	67.4	68.0	68.1
ร้อยละผลได้								
ของแข็ง	31.7	31.4	31.4	31.9	32.0	32.6	32.0	31.9
ของเหลว	63.0	65.0	64.2	61.7	54.0	52.4	56.5	51.7
แก๊ส	5.3	3.6	4.4	6.4	14.0	14.9	11.5	16.4
แก๊สไนโตรเจน								
ร้อยละการเปลี่ยน	68.9	68.6	68.2	68.5	68.2	67.7	67.9	67.8
ร้อยละผลได้								
ของแข็ง	31.1	31.4	31.8	31.5	31.8	32.3	32.1	32.2
ของเหลว	59.0	63.8	63.0	62.0	48.2	49.1	51.3	50.7
แก๊ส	9.9	4.8	4.2	6.5	20.0	18.7	16.6	17.1



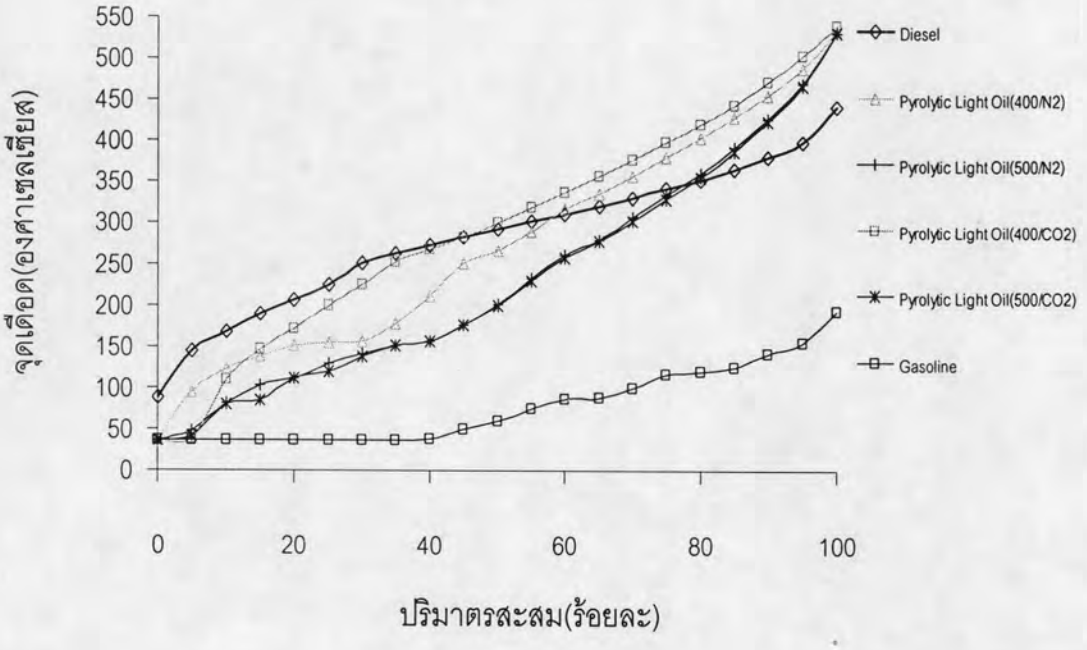
รูปที่ 4.15 ผลของอุณหภูมิ และ ตัวเร่งปฏิกิริยา ต่อการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมัน ในกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิสยางรถยนต์ อัตราการไหลคาร์บอนไดออกไซด์ 1.0 ลิตรต่อนาที.

4.5 สมบัติอื่น ๆของผลิตภัณฑ์

4.5.1 สมบัติของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

4.5.1.1 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วย Simulated Distillation Gas Chromatograph

ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วย Simulated Distillation Gas Chromatograph ผลิตภัณฑ์น้ำมันละลายในคาร์บอนไดซัลไฟด์ที่ อัตราส่วน 1 ใน 100 ส่วนโดยปริมาตร วิเคราะห์ตามภาวะที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.3.6 ผลการวิเคราะห์น้ำมันเบาที่ได้มาจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์ ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลแก๊สเป็น 1 ลิตรต่อนาที ภายใต้บรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไนโตรเจน เวลาทำปฏิกิริยา 10 นาที เปรียบเทียบกับน้ำมัน แก๊สโซลีน (Gasoline) และ น้ำมันดีเซล (Diesel) แสดงดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 Simulated Distillation Gas Chromatograph Curve ของน้ำมันเบา จากไพโรไลซิสยางรถยนต์ ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สไนโตรเจน อัตราการไหลแก๊สเป็น 1 ลิตรต่อนาทีและเปรียบเทียบกับ น้ำมันแก๊สโซลีน และ น้ำมันดีเซล.

พอสมุดกลาง ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากรูปที่ 4.16 ไพโรไลซิสยางรถยนต์มีสมบัติการแจกแจงจุดเดือดอยู่ระหว่างน้ำมันแก๊ส-โซลีน และน้ำมันดีเซล โดยเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้นน้ำมันเบามีสมบัติที่เบาขึ้นคือมีส่วนที่จุดเดือดต่ำในปริมาณที่มากขึ้นเพราะน้ำมันสามารถสลายตัวด้วยความร้อนได้มากขึ้น และน้ำมันเบาที่ได้สามารถนำไปกลั่นเป็นน้ำมันดีเซลมากกว่าร้อยละ 85 และนำไปกลั่นเป็นน้ำมันแก๊สโซลีน ได้ประมาณร้อยละ 25 - 45

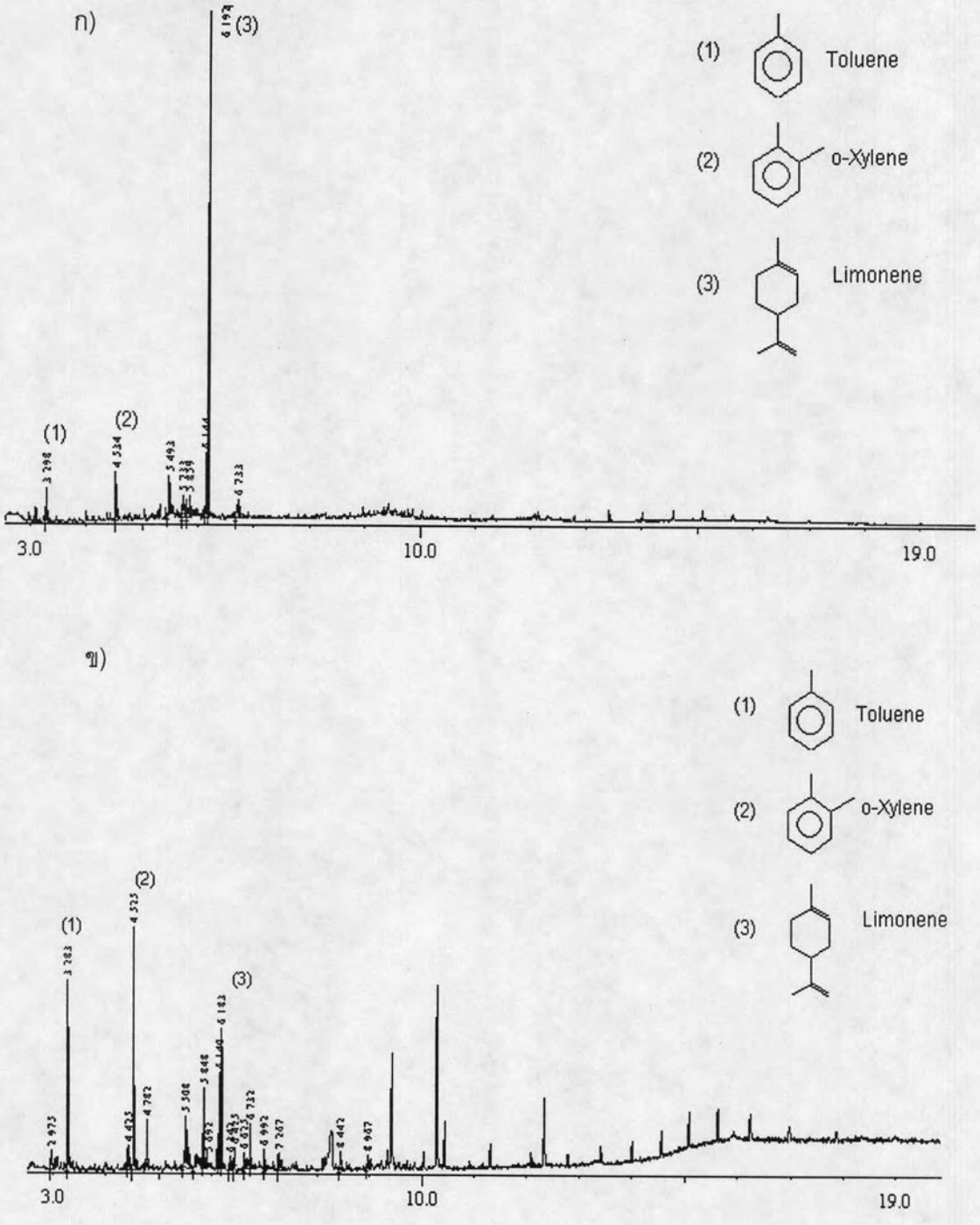
4.5.1.2 <u>การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วย Gas Chromatograph-Mass Spectrometer</u>

ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วย Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC/MS) ผลิตภัณฑ์น้ำมันละลายในคาร์บอนไดซัลไฟด์ที่ อัตราส่วน 1 ใน 100 ส่วนโดยปริมาตร วิเคราะห์ตามภาวะที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.3.6 ผลการวิเคราะห์น้ำมันเบาที่ได้มาจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่ อัตราการไหลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็น 1 ลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.17 ก) และที่ 500 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.17 ข) เปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมในไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.18 ก) และที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.18 ข)

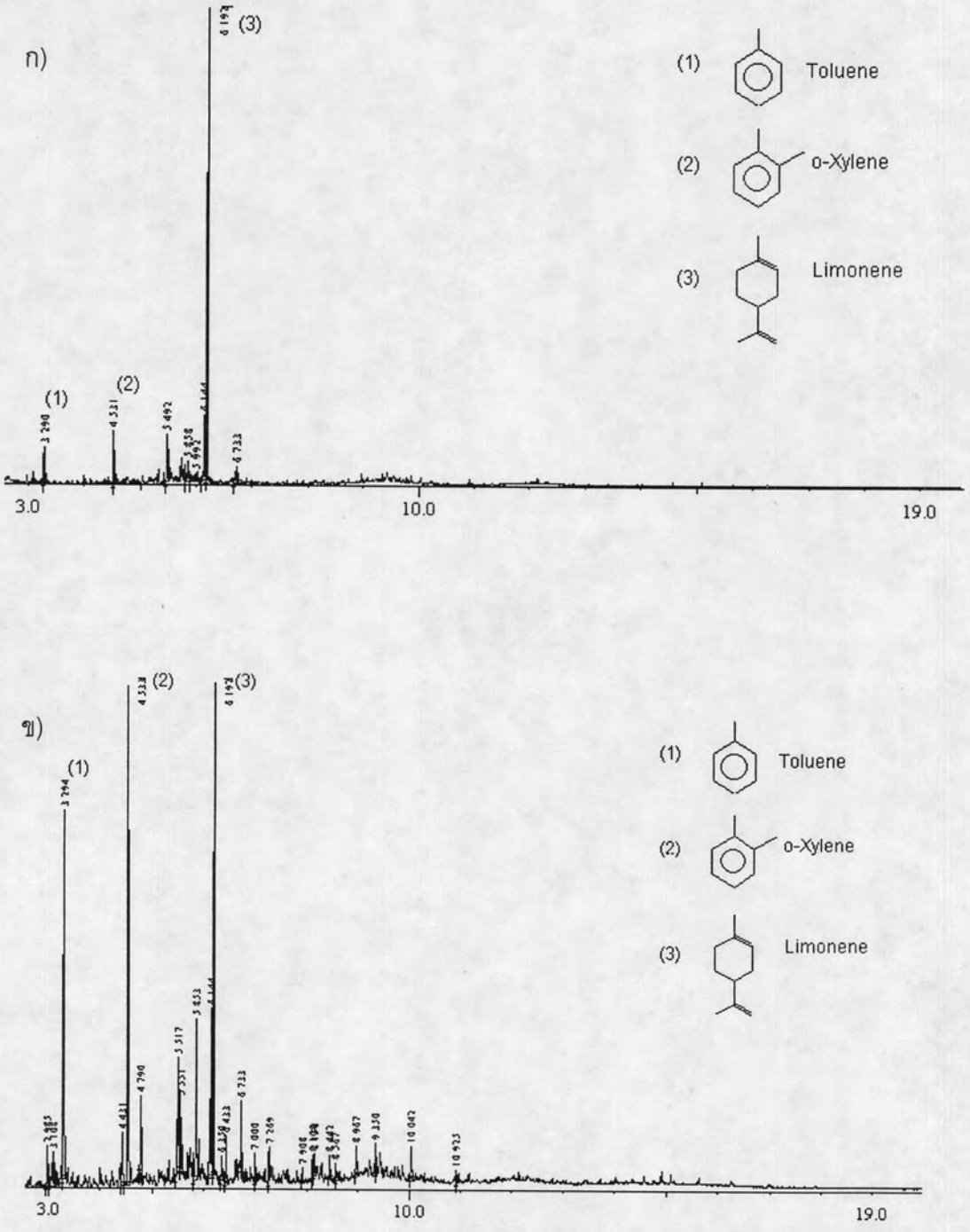
รูปที่ 4.17 ก) – ข) และ รูปที่ 4.18 ก) - ข) แสดงโครมาโทแกรมขององค์ประกอบสำคัญของน้ำมันเบา พบว่ามีสารไฮโดรคาร์บอนลักษณะเป็นวงแหวนไม่อิ่มตัว และ อนุพันธ์ของเบนซีน ได้แก่ Toluene, *o*-Xylene, Limonene เป็นต้น

ตารางที่ 4.14 ก) – ข) แสดงองค์ประกอบหลักในน้ำมันเบาที่ได้จากไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส น้ำมันเบามีสารโมเลกุลใหญ่เช่น Limonene เป็นต้น ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส Limonene สลายตัวด้วยความร้อนเป็นสารที่มีโมเลกุลเล็กลงเช่น Toluene, *o*-Xylene และ *p*-Xylene ได้มากขึ้น

ตารางที่4.15 ก) – ข) แสดงองค์ประกอบหลักในน้ำมันเบาที่ได้จากไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัม สำหรับอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัม ช่วยทำให้เกิดสารที่มีโมเลกุลเล็กเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยในการแตกตัวด้วยความร้อนได้ดียิ่งขึ้น แต่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส สารโมเลกุลใหญ่ส่วนใหญ่สามารถสลายตัวด้วยความร้อนได้ง่ายกว่า ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงไม่แสดงผลอย่างมีนัยสำคัญต่อองค์ประกอบของน้ำมันเบา ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองในหัวข้อ 4.4



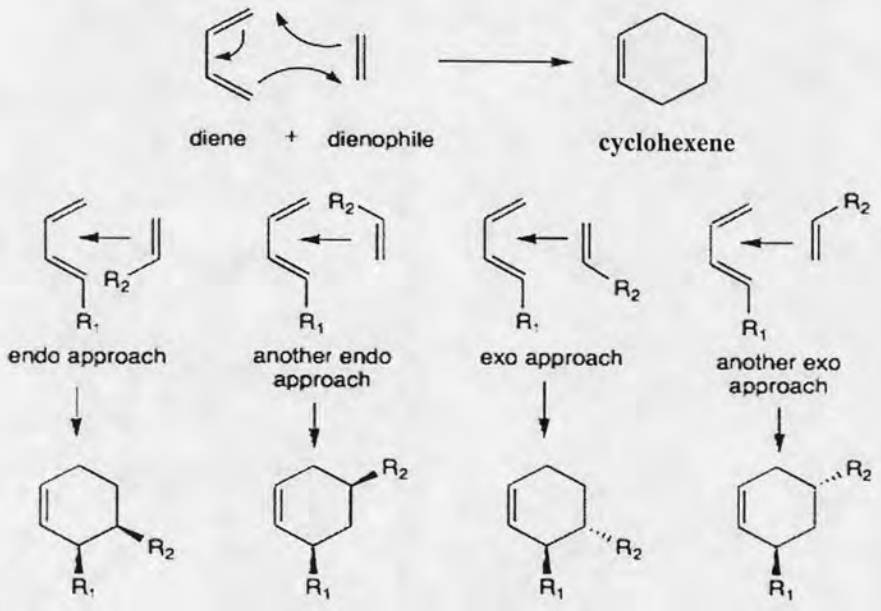
รูปที่ 4.17 GC/MS โครมาโทแกรมของน้ำมันเบาจากไพโรไลซิสยางรถยนต์ อัตราการไหลคาร์บอนไดออกไซด์เป็น 1 ลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ ก) 400 และ ข) 500 องศาเซลเซียส.



รูปที่ 4.18 GC/MS โครมาโทแกรมของน้ำมันเบาจาก ไพโรไลซิสยางรถยนต์ โดยใช้นิกเกิลโมลิบดินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการไหลคาร์บอนไดออกไซด์เป็น 1 ลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ ก) 400 และ ข) 500 องศาเซลเซียส.

โดยที่องค์ประกอบของน้ำมันเบาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ความหลากหลายของผลิตภัณฑ์ที่มากกว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่หลากหลายขึ้น โดยองค์ประกอบในน้ำมันเบาประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนที่มีลักษณะเป็นวงแหวนไม่อิ่มตัวและ อนุพันธ์ของเบนซีน ได้แก่ Toluene, *o*-Xylene, Limonene, 1-Methyl-3-(1-Methylethyl)-Benzene, 1-Methyl-2-(4-Methylethenyl)-Benzene, 2,6-Dimethyl-Naphthalene และ 1,7-Dimethyl-Naphthalene เป็นต้น

จากตารางที่ 4.14 ก) และ ตารางที่ 4.15 ก) ผลการทดลองเป็นที่น่าสังเกตว่าสำหรับไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส น้ำมันเบามีองค์ประกอบของ Limonene (Limonene เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีสถานะเป็นของเหลวใสไม่มีสีที่อุณหภูมิห้องมีกลิ่นคล้ายส้ม มีจุดเดือด 176 องศาเซลเซียส limonene ถูกใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมอาหาร ยารักษาโรค และเครื่องสำอาง) ร้อยละ 59.9 สำหรับกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และ ร้อยละ 54.6 สำหรับกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมซึ่งมีปริมาณที่สูงมาก จากงานวิจัยของ Yanik และคณะ [39] กล่าวว่า Limonene ที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์น้ำมันนั้นเกิดจากปฏิกิริยา Diels Alder Reaction ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.19 โดยเป็นการทำปฏิกิริยากันระหว่าง Diene และ Dienopile ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Cyclohexene และปฏิกิริยานี้สามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้หลากหลายชนิดขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชัน และตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น โดย R_1 และ R_2 เป็นหมู่ฟังก์ชันต่างๆ สำหรับในยางรถยนต์สารตั้งต้นที่ทำให้เกิด Limonene ได้แก่ ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR) และยางสังเคราะห์ได้แก่ ยางสไตรีน - บิวตะไดอีน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR)



รูปที่ 4.19 ปฏิกิริยา Diels Alder.

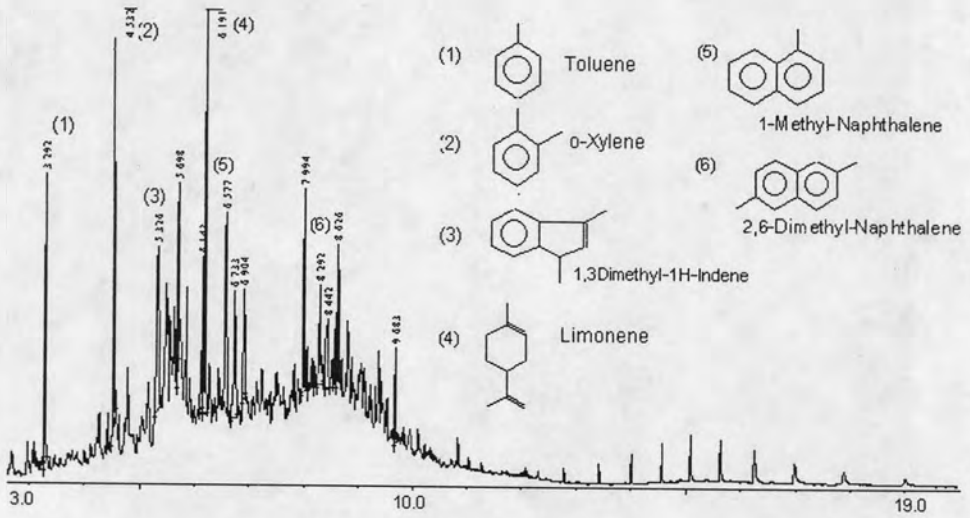
ตารางที่ 4.14 องค์ประกอบหลักในน้ำมันเบาที่ได้จากไพโรไลซิสยางรถยนต์ โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ ก) 400 และ ข) 500 องศาเซลเซียส

	กราฟ (Peak)	เวลา(T_R)	องค์ประกอบ (Compound)	ร้อยละพื้นที่ใต้กราฟ
ก)	1	3.298	Toluene	4.70
	2	4.534	*o*-Xylene	6.97
	3	5.493	1,2-Bis(1-methylethenyl)-trans,Cyclobutane	5.8
	4	5.733	2,6-Dimethyl-2,4,6-Uctatriene	9.43
	5	6.144	1-Methyl-3-(1-methylethyl)-Benzene	8.59
	6	6.192	Limonene	59.93
	7	6.733	1-Methyl-2-(4-methylethenyl)-Benzene	4.60
ข)	1	2.975	3-Methyl-1,3,5-Hexatriene	2.91
	2	3.283	Toluene	18.09
	3	4.425	Ethylbenzene	2.13
	4	4.525	*o*-Xylene	22.60
	5	4.782	*p*-Xylene	3.33
	6	5.508	1-Ethyl-2-Methyl-Benzene	9.93
	7	5.692	1-Ethyl-3-Methyl-Benzene	0.95
	8	5.848	1,2,3-Trimethyl-Benzene	7.36
	9	6.142	1-Methyl-3-(1-Methylethenyl)-Benzene	6.43
	10	6.183	Limonene	10.66
	11	6.342	1H-Indene	1.59
	12	6.425	1,4-Diethyl-Benzene	1.66
	13	6.625	2-Ethyl-1,4-Dimethyl-Benzene	1.30
	14	6.732	1-Methyl-4-(1-Methylethenyl)-Benzene	2.96
	15	6.992	Isodurene	1.25
	16	7.267	2-Methyl-1H-Indene	3.77
	17	8.442	1-Methyl-Naphthalene	1.62
	18	8.967	1,2,3-Trimethyl-1H-Indene	1.49

ตารางที่ 4.15 องค์ประกอบหลักในน้ำมันเบาที่ได้จากไพโรไลซิสยางรถยนต์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมที่อุณหภูมิ ก) 400 ข) 500 องศาเซลเซียส

กราฟ(Peak)		เวลา(T_R)	องค์ประกอบ (Compound)	ร้อยละพื้นที่ใต้กราฟ
ก)	1	3.298	Toluene	5.14
	2	4.534	*o*-Xylene	8.71
	3	5.493	1,2-Bis(1-methylethenyl)-trans,Cyclobutane	7.19
	4	5.733	2,6-Dimethyl-2,4,6-Uctatriene	9.57
	5	6.144	1-Methyl-3-(1-methylethyl)-Benzene	10.43
	6	6.192	Limonene	54.64
	7	6.733	1-Methyl-2-(4-methylethenyl)-Benzene	4.31
ข)	1	2.985	3-Methyl-1,3,5-Hexatriene	2.15
	2	3.108	1,5-Dimethyl-Cyclopentene	2.81
	3	3.294	Toluene	14.83
	4	4.431	Ethylbenzene	2.06
	5	4.533	*o*-Xylene	20.75
	6	4.79	*p*-Xylene	3.18
	7	5.517	1-Ethyl-2-Methyl-Benzene	5.53
	8	5.551	1-Ethyl-3-Methyl-Benzene	2.49
	9	5.853	1,2,3-Trimethyl-Benzene	7.78
	10	6.144	1-Methyl-3-(1-Methylethenyl)-Benzene	8.46
	11	6.192	Limonene	14.77
	12	6.35	Indene	0.76
	13	6.433	1,4-Diethyl-Benzene	1.74
	14	6.733	2-Ethenyl-1,3-Dimethyl-Benzene	2.09
	15	7.000	Prehurtene	0.96
	16	7.269	2-Methyl-1H-Indene	2.03
	17	7.908	2,3-Dihydro-Benzothiophene	0.50
	18	8.108	1,3-Dimethyl-1H-Indene	0.84
	19	8.15	2,3-Dimethyl-1H-Indene	0.82
	20	8.442	1-Methyl-Naphthalene	0.83
	21	8.567	2-Methyl-Naphthalene	1.21
	22	8.967	1,2,3-Trimethyl-1H-Indene	0.95
	23	9.35	2,6-Dimethyl-Naphthalene	1.04
	24	10.042	2,3,6-Trimethyl-Naphthalene	1.03
	25	10.925	Heptadecane	0.41

เมื่อนำส่วนกลั่นน้ำมันเบา < 200 °C วิเคราะห์องค์ประกอบด้วย Gas Chromatograph-Mass Spectrometer พบว่าในองค์ประกอบของส่วนกลั่นของน้ำมันเบามีสารที่เป็นอนุพันธ์ของ Naphthalene เพิ่มมากขึ้นเช่น 1-Methyl-Naphthalene, 2,6-Dimethyl-Naphthalene, 1,7-Dimethyl-Naphthalene และ 2,3,6-Trimethyl-Naphthalene เนื่องจากเมื่อนำน้ำมันเบามากลั่นทำให้ความเข้มข้นของอนุพันธ์ของ Naphthalene มากขึ้น โดยยังคงมีสารชนิดเดิมอยู่เช่น Toluene, *o*-Xylene Limonene แสดงดังรูปที่ 4.20 และ ตารางที่ 4.16



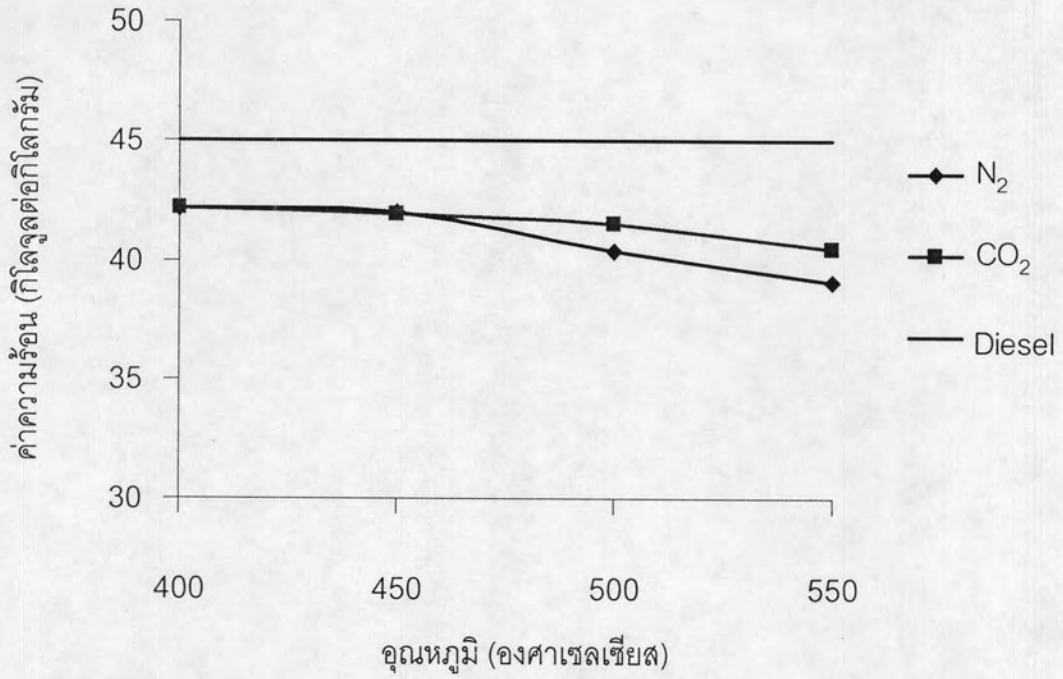
รูปที่ 4.20 GC/MS โครมาโทแกรมของส่วนกลั่นน้ำมันเบา < 200 °C จากไพโรไลซิสยางรถยนต์ อัตราการไหลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็น 1 ลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.

ตารางที่ 4.16 องค์ประกอบหลักในส่วนกลั่นน้ำมันเบา < 200 °C

กราฟ (Peak)	เวลา(T_R)	องค์ประกอบ (Compound)	ร้อยละพื้นที่ใต้กราฟ
1	3.292	Toluene	8.06
2	4.532	*o*-Xylene	11.01
3	5.326	1,3 -Dimethy-1H-indene	12.15
4	5.698	1,2-Bis(1-methylethenyl)-trans-Cyclobutane	5.13
5	6.143	1-Methyl-3-(1-methylethyl)-Benzene	5.28
6	6.191	Limonene	10.44
7	7.577	1-Methyl-Naphthalene	10.80
8	6.733	1-methyl-2-(4-methylethenyl)-Benzene	12.71
9	7.994	1,2,3-Trimethylindene	7.08
10	8.442	2,6-Dimethyl-Naphthalene	10.03
11	8.626	1,7-Dimethyl-Naphthalene	3.62
12	9.683	2,3,6-Trimethyl-Naphthalene	2.70

4.5.1.3 ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

รูปที่ 4.21 และตารางที่ 4.17 แสดงค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้จากหัวข้อ 4.2.2 เปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล พบว่าเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์ลดลงเล็กน้อยในทั้งสองบรรยากาศของแก๊ส เนื่องมาจากผลิตภัณฑ์น้ำมันสามารถสลายตัวด้วยความร้อนเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ได้สารจุดเดือดต่ำซึ่งมีค่าความร้อนต่ำกว่า จึงส่งผลให้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีค่าต่ำเมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิสสูงขึ้น โดยมีค่าความร้อนอยู่ในช่วง 40 – 42 กิโลจูลต่อกิโลกรัม และใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลซึ่งมีค่าความร้อนประมาณ 45 กิโลจูลต่อกิโลกรัม ตารางที่ 4.17 แสดงค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันจากไพโรไลซิส ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส (หัวข้อ 4.2.3) เปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล พบว่าให้ผลการทดลองสอดคล้องกับรูปที่ 4.10 และ 4.11 คือ เมื่ออัตราการไหลแก๊สลดลงส่งผลให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันสามารถสลายตัวด้วยความร้อนได้นานขึ้น ได้สารที่มีองค์ประกอบของน้ำมันเบาซึ่งมีจุดเดือดต่ำและค่าความร้อนต่ำมากขึ้น ดังนั้นเมื่ออัตราการไหลแก๊สเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันเพิ่มขึ้นในทั้งสองบรรยากาศของแก๊ส



รูปที่ 4.21 ผลของอุณหภูมิและชนิดบรรยากาศของแก๊สต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมันสำหรับไพโรไลซิสที่อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาทีเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล.

ตารางที่ 4.17 ผลของภาวะไพโรไลซิสต่อค่าความร้อนของน้ำมัน

น้ำมัน	ค่าความร้อน (กิโลจูลต่อกิโลกรัม)	น้ำมัน	อัตราการไหลแก๊ส (ลิตรต่อนาที)	ค่าความร้อน (กิโลจูลต่อกิโลกรัม)
ดีเซล	45.0	ดีเซล		45.0
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์		*แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์*		
น้ำมันไพโรไลซิส 400 °C	42.1	น้ำมันไพโรไลซิส 400 °C	0.1	41.2
450 °C	42.0		0.5	41.9
500 °C	40.4		1.0	42.1
550 °C	39.0		2.0	42.6
		น้ำมันไพโรไลซิส 500 °C	0.1	40.2
			0.5	41.4
			1.0	41.5
			2.0	41.9
แก๊สไนโตรเจน		*แก๊สไนโตรเจน*		
น้ำมันไพโรไลซิส 400 °C	42.1	น้ำมันไพโรไลซิส 400 °C	0.1	41.5
450 °C	41.9		0.5	41.9
500 °C	41.5		1.0	42.1
550 °C	40.4		2.0	42.7
		น้ำมันไพโรไลซิส 500 °C	0.1	40.2
			0.5	40.3
			1.0	40.4
			2.0	40.8

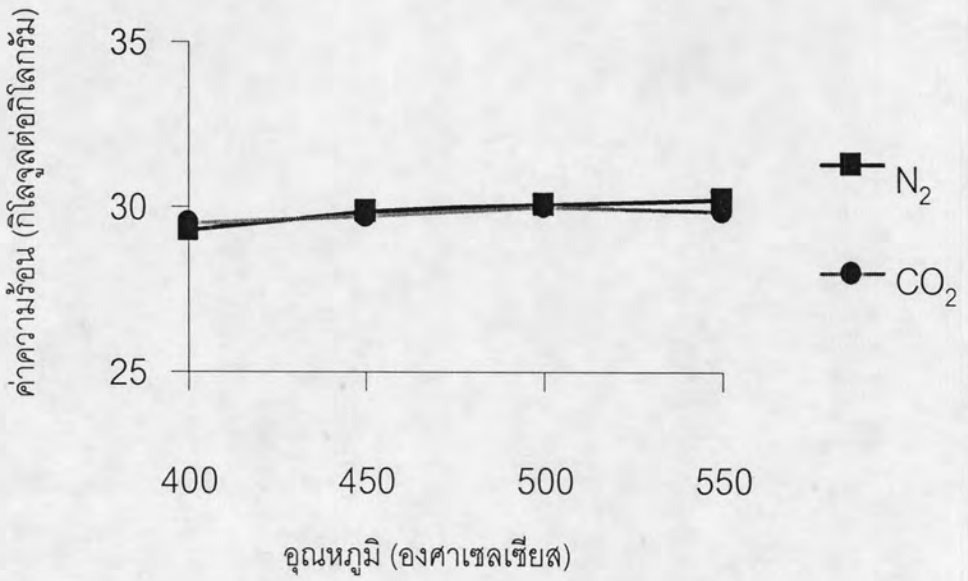
4.5.2 **สมบัติของผลิตภัณฑ์แข็ง**

ตารางที่ 4.18 แสดงผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบแบบประมาณของผลิตภัณฑ์จากไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ 1.0 ลิตรต่อนาที เทียบกับองค์ประกอบแบบประมาณของยางรถยนต์เริ่มต้นก่อนทำการทดลอง และคาร์บอนแบล็ก (Carbon Black) ที่ใช้สำหรับอุตสาหกรรมยาง องค์ประกอบแบบประมาณของผลิตภัณฑ์แข็งของไพโรไลซิส มีแนวโน้มคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิของไพโรไลซิส เนื่องจากสารระเหย (Volatile Matter) ที่มีอยู่มากในยางรถยนต์ สามารถสลายตัวด้วยความร้อนในช่วงที่ทำการทดลองจนหมดภายในระยะเวลาทั้งหมด 10 นาที ทำให้ในผลิตภัณฑ์แข็งมีองค์ประกอบของคาร์บอนคงตัวในปริมาณมาก โดยผลิตภัณฑ์แข็งที่ได้มีสมบัติคล้ายกับคาร์บอนแบล็กคือมีคาร์บอนคงตัวสูงและสารระเหยต่ำ จากข้อกำหนดของมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมของคาร์บอนแบล็กสำหรับอุตสาหกรรมยาง [49] กำหนดว่าคาร์บอนแบล็กสำหรับอุตสาหกรรมยางนั้นต้องมีปริมาณเถ้าที่ต่ำกว่าร้อยละ 1.0 โดยน้ำหนัก ดังนั้นผลิตภัณฑ์แข็งที่ได้จึงไม่สามารถนำไปใช้เป็นคาร์บอนแบล็กสำหรับอุตสาหกรรมยางได้เนื่องจากมีปริมาณเถ้าสูงถึงประมาณร้อยละ 12 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yanik และคณะ [39] สำหรับไพโรไลซิสภายใต้ทั้งสองบรรยากาศของแก๊สให้ผลการทดลองที่เหมือนกัน แสดงว่าชนิดของแก๊สไม่มีผลต่อองค์ประกอบแบบประมาณของผลิตภัณฑ์แข็ง

จากตารางที่ 4.18 พบว่าผลิตภัณฑ์แข็งไม่สามารถนำไปใช้เป็นคาร์บอนแบล็กสำหรับอุตสาหกรรมยางได้ ดังนั้นเมื่อพิจารณาความเป็นไปได้ที่จะนำผลิตภัณฑ์แข็งมาใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งโดยการวิเคราะห์ค่าความร้อนซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.18 และรูปที่ 4.22 พบว่าค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แข็งมีแนวโน้มคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิและชนิดของแก๊สเพราะองค์ประกอบแบบประมาณของผลิตภัณฑ์แข็งไม่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิและชนิดบรรยากาศแก๊ส ผลิตภัณฑ์แข็งมีค่าความร้อนที่สูงประมาณ 30 กิโลจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งได้

ตารางที่ 4.18 ผลของอุณหภูมิต่อองค์ประกอบแบบประมาณของผลิตภัณฑ์แข็งที่ได้จากไพโร-ไลซิสยางรถยนต์ ที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ 1.0 ลิตรต่อนาที เปรียบเทียบกับยางรถยนต์และคาร์บอนแบล็ก

	ของแข็ง								ยาง	คาร์บอนแบล็ก
บรรยากาศแก๊ส	ไนโตรเจน				คาร์บอนไดออกไซด์					
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	400	450	500	550	400	450	500	550		
เถ้า	12.7	12.4	12.4	12.2	12.4	12.6	12.4	12.3	5.67	0.1
สารระเหย	5.2	4.4	4.4	4.0	7.0	5.8	4.1	6.1	67.4	4.7
คาร์บอนคงตัว	82.1	83.2	83.2	83.8	80.6	81.6	83.5	81.6	26.9	95.2
ค่าความร้อน ($MJ\ kg^{-1}$)	29.3	29.8	30.1	30.2	29.5	29.7	30.0	29.8	33.2	-



รูปที่ 4.22 ผลของอุณหภูมิต่อค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แข็งจากไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ 1.0 ลิตรต่อนาที.

4.5.3 **สมบัติของผลิตภัณฑ์แก๊ส**

ตารางที่ 4.19 แสดงองค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์สำหรับไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน และ คาร์บอนไดออกไซด์ เป็น 1.0 ลิตรต่อนาที องค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแก๊สไฮโดรเจนและไฮโดรคาร์บอน $C_1 - C_5$ โดยมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรเจนซัลไฟด์เพียงเล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิไพโรไลซิส สูงขึ้นทำให้องค์ประกอบของแก๊สเบาๆเช่น ไฮโดรเจน และ มีเทน และ อีเทน เพิ่มมากขึ้นเนื่องจากเกิดการสลายเชิงความร้อนของผลิตภัณฑ์น้ำมัน เกิดเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สเหล่านี้ได้มากขึ้นและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับสมมติฐานในหัวข้อ 4.2.2 คือ ในบรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นมีปริมาณน้อยกว่าแก๊สไฮโดรเจนในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน เนื่องมาจากแก๊สไฮโดรเจนสามารถทำปฏิกิริยา Fischer-Tropsch กับแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มากขึ้น

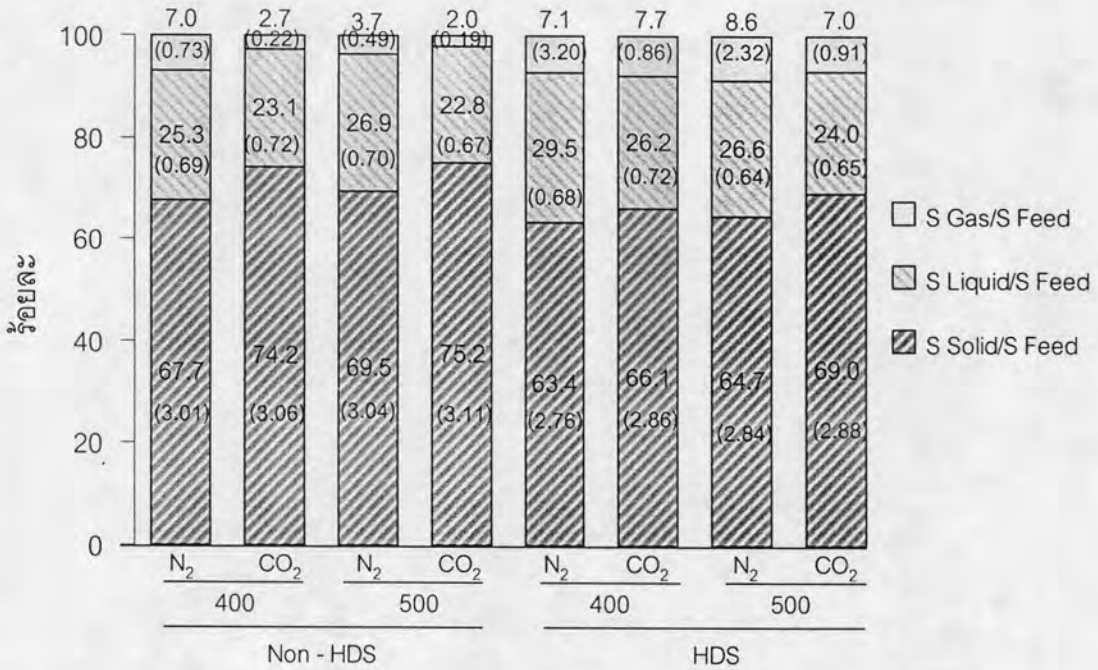
ตารางที่ 4.19 องค์ประกอบของแก๊สผลิตภัณฑ์สำหรับไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ 1.0 ลิตรต่อนาที

บรรยากาศของแก๊ส	ปริมาณ(โมลแก๊สต่อน้ำหนักยางตั้งต้น)			
	ไนโตรเจน		คาร์บอนไดออกไซด์	
อุณหภูมิ(องศาเซลเซียส)	400	500	400	500
ไฮโดรเจน	0.1041	0.1737	0.0648	0.1145
คาร์บอนมอนอกไซด์	0.0036	0.0068	0.0050	0.0116
คาร์บอนไดออกไซด์	0.0083	0.0135	0.0071	0.0111
ไฮโดรเจนซัลไฟด์	0.0016	0.0006	0.0008	0.0004
มีเทน	0.0724	0.1351	0.0850	0.1323
อีเทน	0.0464	0.0703	0.0389	0.0670
โพรเพน	0.0135	0.0039	0.0106	0.0035
บิวเทน	0.0387	0.0513	0.0284	0.0371
เพนเทน	0.0074	0.0051	0.0020	0.0019

4.6 การแจกแจงของกำมะถัน

4.6.1 การแจกแจงของกำมะถันในผลิตภัณฑ์จากไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและตามด้วยไพโรไลซิส

จากรูปที่ 4.23 และตารางที่ 4.20 ก) แสดงการเปรียบเทียบการแจกแจงของกำมะถันในผลิตภัณฑ์ก่อนและหลัง กำมะถันในผลิตภัณฑ์แข็งอยู่ในรูปของ FeS_2 และ ZnS และสารอนินทรีย์อื่นๆซึ่งมีเสถียรภาพสูงโดย ZnS เกิดจากปฏิกิริยาเคมีระหว่าง ZnO กับ S [39] ดังนั้นจึงมีกำมะถันอยู่ในผลิตภัณฑ์แข็งมากที่สุด หลังจากไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันผลิตภัณฑ์แข็งมีปริมาณกำมะถันลดลงเล็กน้อย ผลิตภัณฑ์น้ำมันมีปริมาณกำมะถันคงที่ เพราะกำมะถันในผลิตภัณฑ์น้ำมันอยู่ในรูปของอนุพันธ์ของไทโอฟีน (Thiophene) [24] ซึ่งสามารถขจัดออกได้ยากและผลิตภัณฑ์แก๊สมีปริมาณกำมะถันมากขึ้นเพราะกำมะถันถูกขจัดออกจากผลิตภัณฑ์แข็งในรูปของแก๊ส H_2S



อุณหภูมิ(องศาเซลเซียส) และ บรรยากาศแก๊ส และ ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน

รูปที่ 4.23 ผลของอุณหภูมิบรรยากาศแก๊ส ต่อการแจกแจงของกำมะถันในผลิตภัณฑ์สำหรับไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราการไหลแก๊สไฮโดรเจน 0.1 ลิตรต่อนาที เวลา 60 นาทีและยางรถยนต์ อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที ในผลิตภัณฑ์ (ในวงเล็บ: ร้อยละ โดยน้ำหนักของกำมะถันในผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด).

ตารางที่ 4.20 ก) ร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถันในผลิตภัณฑ์จากไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันและตามด้วยไพโรไลซิส

การขจัดกำมะถัน	Non-HDS				HDS			
อุณหภูมิ(องศาเซลเซียส)	400		500		400		500	
บรรยากาศแก๊ส	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2
ร้อยละกำมะถัน								
ของแข็ง	3.01	3.06	3.04	3.11	2.76	2.86	2.82	2.88
ของเหลว	0.69	0.72	0.70	0.67	0.68	0.72	0.64	0.65
แก๊ส	0.73	0.22	0.49	0.19	3.20	0.86	2.32	0.91

ตารางที่ 4.20 ข) ร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถันในผลิตภัณฑ์จากไฮโดรไพโรไลซิส

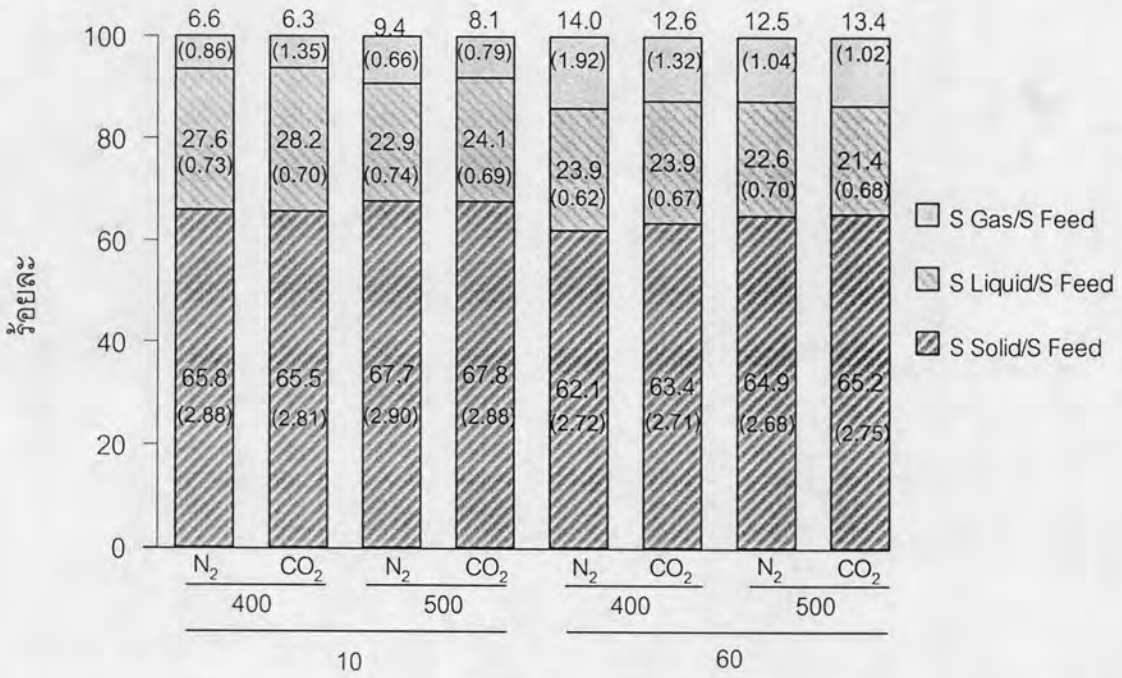
เวลา(นาที)	10				60			
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	400		500		400		500	
บรรยากาศแก๊ส	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2
ร้อยละกำมะถัน								
ของแข็ง	2.88	2.90	2.81	2.88	2.72	2.68	2.71	2.75
ของเหลว	0.73	0.74	0.70	0.69	0.62	0.70	0.67	0.68
แก๊ส	0.86	0.66	1.35	0.79	1.92	1.04	1.32	1.02

ตารางที่ 4.20 ค) ร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถันในผลิตภัณฑ์จากไฮโดรไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Ni - Mo				Dolomite			
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	400		500		400		500	
บรรยากาศแก๊ส	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2
ร้อยละกำมะถัน								
ของแข็ง	2.87	2.88	2.81	2.84	2.89	2.84	2.83	2.85
ของเหลว	0.57	0.58	0.50	0.47	0.74	0.76	0.61	0.66
แก๊ส	2.22	1.11	3.34	1.97	0.63	0.65	1.73	0.94

4.6.2 การแจกแจงของกำมะถันจากกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิสยางรถยนต์

จากรูปที่ 4.24 และตารางที่ 4.20 ข) แสดงการเปรียบเทียบการแจกแจงของกำมะถันในผลิตภัณฑ์เมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิสยางรถยนต์ พบว่าในบรรยากาศของแก๊สทั้งสองชนิดให้ผลการทดลองไม่แตกต่างกัน คือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิทำให้ปริมาณกำมะถันในผลิตภัณฑ์แข็งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่าง ZnO กับ S ซึ่งเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง[39] ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นทำให้การแจกแจงของกำมะถันในผลิตภัณฑ์แข็งมากขึ้น และมีแนวโน้มลดลงเมื่อเวลามากขึ้น เนื่องมาจากสารประกอบกำมะถันสามารถเกิดการสลายตัวได้มากขึ้น และผลิตภัณฑ์แก๊สมีปริมาณกำมะถันมากขึ้น เพราะกำมะถันถูกขจัดออกจากผลิตภัณฑ์แข็งในรูปของแก๊ส H_2S สำหรับผลิตภัณฑ์น้ำมันปริมาณกำมะถันมีแนวโน้มคงที่เพราะกำมะถันในผลิตภัณฑ์น้ำมันอยู่ในรูปของอนุพันธ์ของไทโอฟีน (Thiophene) [24] ซึ่งสามารถขจัดออกได้ยากเมื่อไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



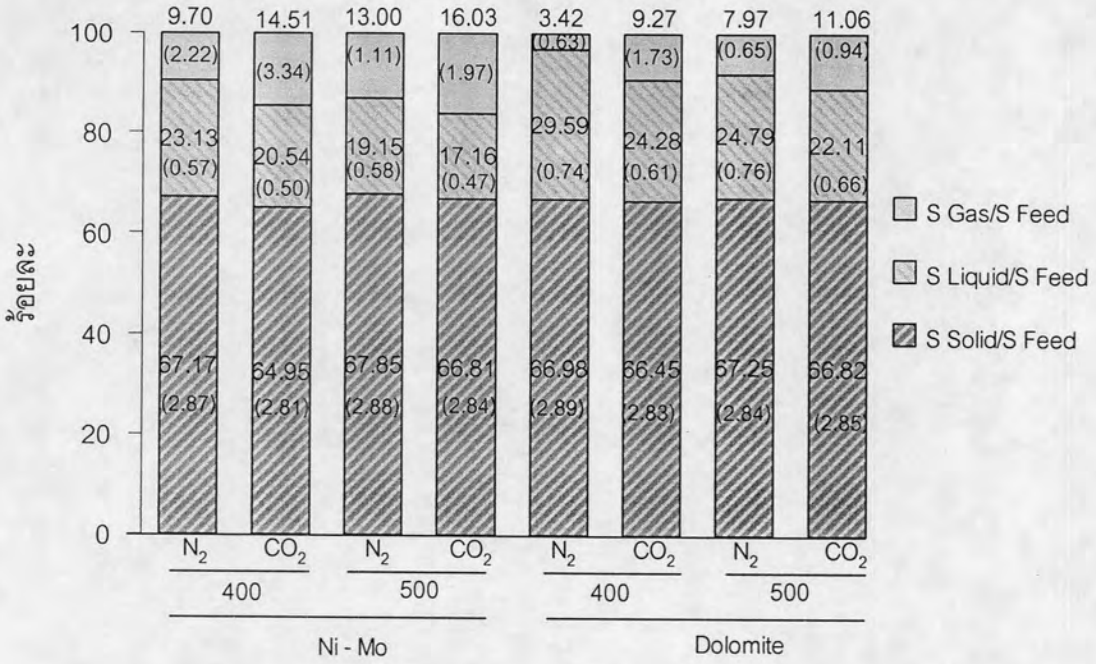
รูปที่ 4.24 ผลของอุณหภูมิและเวลา ต่อการแจกแจงของกำมะถันในผลิตภัณฑ์สำหรับไฮโดรไพโรไลซิสยางรถยนต์ อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที (ในวงเล็บ: ร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถัน ในผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด).

4.6.3 <u>การแจกแจงของกำมะถันในผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา</u>

จากรูปที่ 4.23 และ รูปที่ 4.24 พบว่าปริมาณกำมะถันในผลิตภัณฑ์น้ำมันยังมีค่าสูงอยู่มากและไม่สามารถถูกขจัดออกได้โดยง่ายด้วยวิธีทางกายภาพทั่วไป ดังนั้นการทดลองในส่วนนี้จึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการขจัดกำมะถันได้แก่ นิกเกิลโมลิบดินัมบนถ่านกัมมันต์ และ โดโลไมต์บนถ่านกัมมันต์ ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.25 และตารางที่ 4.20 ค) ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมบนถ่านกัมมันต์สามารถขจัดกำมะถันออกจากผลิตภัณฑ์น้ำมันได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโดโลไมต์บนถ่านกัมมันต์ทุกอุณหภูมิและ ทุกบรรยากาศของแก๊สเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันในอุตสาหกรรมโดยทั่วไป ซึ่งจะเกิดกลไกการขจัดกำมะถันตามหัวข้อ 2.5 โดยไฮโดรเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันในน้ำมันไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S)

สำหรับโดโลไมต์สามารถดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้เท่านั้นจึงทำให้การขจัดกำมะถันในผลิตภัณฑ์น้ำมันต่ำกว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะสามารถขจัดกำมะถันออกจากผลิตภัณฑ์น้ำมันได้มากขึ้นเพราะสารประกอบกำมะถันสามารถสลายตัวได้ดีขึ้น และที่บรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สามารถขจัดกำมะถันออกได้ดีกว่า เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนความร้อนที่สูงกว่า [46]

เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองรูปที่ 4.24 และ 4.25 ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมมีประสิทธิภาพในการขจัดกำมะถันในผลิตภัณฑ์น้ำมันสูงสุดร้อยละ 33 ที่ภาวะไฮโดรไพโรไลซิสอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เวลา 10 นาทีภายใต้บรรยากาศของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งสามารถลดปริมาณกำมะถันในผลิตภัณฑ์น้ำมันลงได้จากร้อยละ 0.69 เป็น ร้อยละ 0.47



รูปที่ 4.25 ผลของอุณหภูมิชนิดบรรยากาศแก๊ส และตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการแจกแจงของกำมะถันในผลิตภัณฑ์ สำหรับไฮโดรไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อัตราการไหลแก๊ส 1.0 ลิตรต่อนาที (ในวงเล็บ: ร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถันในผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด)

4.7 การขจัดกำมะถันออกจากผลิตภัณฑ์น้ำมัน

ในหัวข้อนี้ทำการศึกษาการขจัดกำมะถันออกจากผลิตภัณฑ์น้ำมันส่วนที่เรียกว่า "น้ำมันเบา (Pyrolytic Light Oil)" และ "ส่วนกลั่นน้ำมันเบา < 200 °C (Distillation < 200 °C Pyrolytic Light Oil)" โดยใช้กระบวนการต่างๆ ซึ่งน้ำมันเบาที่ใช้ในขั้นตอนนี้ได้มาจากไพโรไลซิสที่ อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 1.0 ลิตรต่อนาที เวลาปฏิกิริยา 10 นาที โดยน้ำมันเบาและ ส่วนกลั่นของน้ำมันเบาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในส่วนนี้มีปริมาณกำมะถันร้อยละ 0.67 และร้อยละ 0.38 ตามลำดับ

4.7.1 ไฮโดรไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

การทดลองส่วนนี้เป็นศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัม (ที่เตรียมจากหัวข้อ 3.3.2) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมทางการค้ามาใช้ในกระบวนการ ไฮโดรไพโรไลซิส สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมทางการค้าบนตัวรองรับอะลูมินาออกไซด์ ซึ่งมีปริมาณนิกเกิลร้อยละ 5 และโมลิบดินัมร้อยละ 16 จากตารางที่ 4.21 พบว่าไฮโดรไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมบนถ่านกัมมันต์ และ ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมทางการค้าสามารถลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันเบาได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาบนถ่านกัมมันต์ให้ร้อยละการขจัดกำมะถันน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า

4.7.2 ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมในเครื่อง Parr Reactor

การทดลองส่วนนี้ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมบนถ่านกัมมันต์ (เตรียมจากหัวข้อ 3.3.2) และตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมทางการค้าในกระบวนการ ไฮโดรดีซัลเฟอ-ไรเซชัน น้ำมันเบา และส่วนกลั่นของน้ำมันเบาในเครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor ให้ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความดันแก๊สไฮโดรเจน 30 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.22 พบว่าร้อยละการขจัดกำมะถันในน้ำมันทั้งสองชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมบนถ่านกัมมันต์มีค่าใกล้เคียงกัน คือร้อยละ 40.0 สำหรับน้ำมันเบา และร้อยละ 42.1 สำหรับส่วนกลั่นน้ำมันเบา 200 °C แสดงว่าชนิดของน้ำมันที่ใช้ทดลองในขั้นต่อนี้ไม่มีผลต่อร้อยละการขจัดกำมะถันด้วยวิธีไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน เพราะในน้ำมันแต่ละชนิดมีสารองค์ประกอบของกำมะถันอยู่ในปริมาณที่ใกล้เคียงกันจึงทำให้สามารถขจัดกำมะถันออกได้ในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 4.21 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดต่อร้อยละการขจัดกำมะถันในกระบวนการไฮโดรไพโรไลซิสยางรถยนต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

กระบวนการ	Pyrolysis	Hydropyrolysis	
ตัวเร่งปฏิกิริยา		Ni-Mo/Activated Carbon (Ni 1.0% Mo 2.0%)	Commercial Ni-Mo/Al_2O_3 (Ni 5.0% Mo 16.0%)
ร้อยละกำมะถันในน้ำมัน	0.67	0.44	0.33

ตารางที่ 4.22 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการขจัดกำมะถันในน้ำมันแต่ละชนิดต่อร้อยละการขจัดกำมะถัน

			ร้อยละ		
ตัวเร่งปฏิกิริยา	กระบวนการ	ชนิดน้ำมัน	กำมะถันเริ่มต้น	กำมะถันสุดท้าย	การขจัดกำมะถัน
Ni-Mo/Activated Carbon	ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน[1]	น้ำมันเบา	0.67	0.40	40.0
(Ni 1.0% Mo 2.0%)	ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน[1]	ส่วนกลั่นน้ำมันเบา < 200 °C	0.38	0.22	42.1
Commercial Ni-Mo/Al_2O_3	ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน[1]	น้ำมันเบา	0.67	0.037	94.5
(Ni 5.0% Mo 16.0%)	ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน[1]	ส่วนกลั่นน้ำมันเบา < 200 °C	0.38	0.006	98.4
Zeolite type NaY	การดูดซับ	น้ำมันเบา	0.67	0.60	10.4
	การดูดซับ	ส่วนกลั่นน้ำมันเบา < 200 °C	0.38	0.30	21.1

[1]Parr Reactor

สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมทางการค้าให้ร้อยละการขจัดกำมะถันในน้ำมันสองชนิดที่สูงมากคือ ร้อยละ 94.5 สำหรับน้ำมันเบา และ ร้อยละ 98.4 สำหรับส่วนกลั่นน้ำมันเบา 200 °C ซึ่งปริมาณกำมะถันในน้ำมันแต่ละชนิดสามารถลดลงเหลือประมาณ 370 และ 60 ส่วนในล้านส่วน (ppm) ตามลำดับ โดยร้อยละการขจัดกำมะถันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมทางการค้า(Ni 5.0% Mo 16.0%) มีค่าสูงกว่าร้อยละการขจัดกำมะถันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมถ่านกัมมันต์(Ni 1.0% Mo 2.0%) ซึ่งเป็นผลมาจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของโลหะบนตัวรองรับ และชนิดของตัวรองรับ

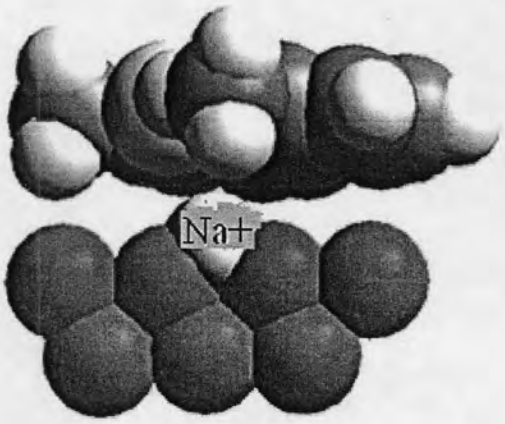
เมื่อนำผลการทดลอง ไฮโดรไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งและ ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันในเครื่อง Parr reactor มาเปรียบเทียบกันพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมบนถ่านกัมมันต์ให้ร้อยละการขจัดกำมะถันที่มากกว่าเล็กน้อยเพราะในระบบมีความดันของแก๊สไฮโดรเจนมากกว่า แต่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมทางการค้าให้ผลการทดลองที่แตกต่างกันมาก คือมีร้อยละการขจัดกำมะถันในน้ำมันเบาสำหรับไฮโดรไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งเป็น 50.7 แต่ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันในเครื่อง Parr reactor มีร้อยละการขจัดกำมะถันเป็น 94.5 และให้ร้อยละการขจัดกำมะถันมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นเองแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นนั้นยังมีประสิทธิภาพด้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า

สำหรับไฮโดรไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมทางการค้าให้ผลการขจัดกำมะถันที่ไม่สูงนักเป็นเพราะภาชนะสำหรับใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 4.325 เซนติเมตร แต่ภาชนะสำหรับใส่ตัวเร่งปฏิกิริยามีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.54 เซนติเมตร (ดูรูปที่ 3.1 ประกอบ) ทำให้มีผลิตภัณฑ์น้ำมันบางส่วนที่ไม่สัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้ร้อยละการขจัดกำมะถันมีค่าไม่สูงเมื่อเทียบกับกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันเพียงอย่างเดียว

4.7.3 <u>การดูดซับกำมะถันในของเหลว</u>

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาการขจัดกำมะถันด้วยการดูดซับโดยใช้ ซีโอไลต์ชนิด NaY ดูดซับกำมะถันในน้ำมันเบาและส่วนกลั่นน้ำมันเบา 200 °C โดยกวนผสมที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลการทดลองการขจัดกำมะถันโดยใช้ดูดซับแสดงดังตารางที่ 4.22 ซีโอไลต์ชนิด NaY ให้ร้อยละการขจัดกำมะถันที่ค่อนข้างต่ำคือร้อยละ 10.4 สำหรับน้ำมันเบา และ ร้อยละ 21.1 สำหรับส่วนกลั่นของน้ำมันเบา 200 °C เพราะการดูดซับกำมะถันด้วยซีโอไลต์ชนิด NaY เกิดการดูดซับแบบ π—Complexation [47, 48] คือ เนื่องจากแรงดึงดูดของประจุบวกของ Na^+ ดังนั้นอิเล็กตรอนที่พันธะคู่ของสารประกอบกำมะถันซึ่งมีความหนาแน่นสูงถูกดึงดูดลงมาทำให้โมเลกุล

ของกำมะถันจะวางตัวในแนวระนาบดังรูปที่ 4.26 แต่น้ำมันเบามีองค์ประกอบที่เป็นสารอะโรมาติกส์โมเลกุลใหญ่มากกว่าส่วนกลั่นน้ำมันเบา 200 °C ทำให้มีการแข่งขันในการดูดซับกำมะถันมากกว่า ทำให้น้ำมันเบามีร้อยละการขจัดกำมะถันที่ต่ำกว่า ส่วนกลั่นน้ำมันเบา 200 °C ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (ตารางที่ 4.14ก และ 4.16)

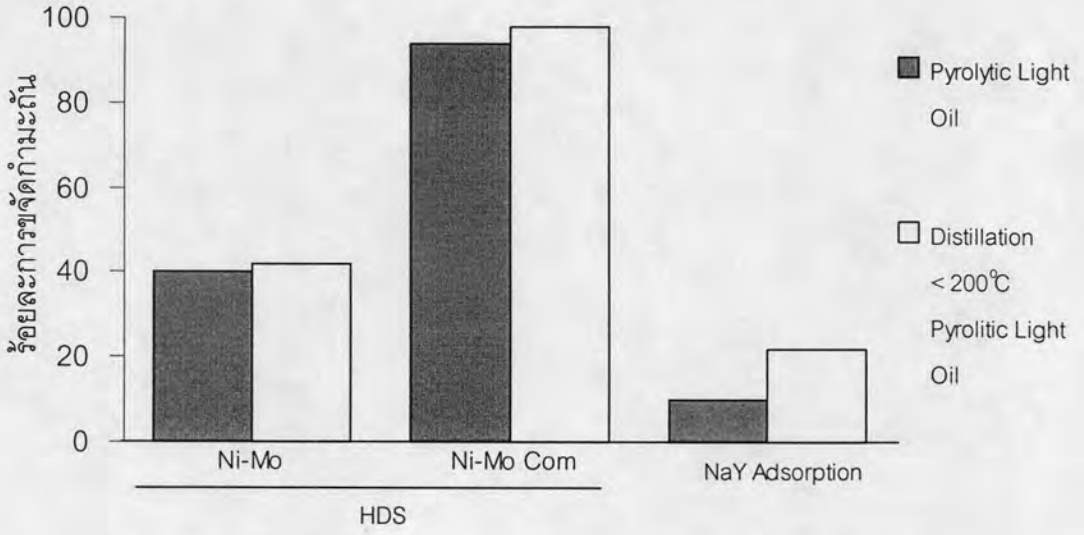


รูปที่ 4.26 การดูดซับสารประกอบกำมะถันด้วยซีโอไลต์ชนิด NaY แบบ π—Complexation

รูปที่ 4.27 แสดงการเปรียบเทียบร้อยละการขจัดกำมะถันออกจาก "น้ำมันเบา (Pyrolytic Light Oil)" และ "ส่วนกลั่นน้ำมันเบา< 200 °C (Distillation < 200 °C Pyrolytic Light Oil)" ด้วยกระบวนการต่างๆ โดยคำย่อต่างๆในรูปคือ

HDS	หมายถึง ไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชัน
Adsorption	หมายถึง ดูดซับกำมะถัน
Ni-Mo	หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัม บนถ่านกัมมันต์
Ni-Mo Com	หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมทางการค้า

ผลการทดลองพบว่ากระบวนไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมทางการค้า ให้ร้อยละการขจัดกำมะถันสูงสุดในน้ำมันทั้งสองชนิด และทั้งในตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมทางการค้าให้ร้อยละการขจัดกำมะถันที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมบนถ่านกัมมันต์ ในทุกกระบวนการ แสดงว่าการขจัดกำมะถันออกจากน้ำมันเบาภายหลังสิ้นสุดกระบวนการไพโรไลซิสแล้วให้ผลที่ดีกว่าการขจัดกำมะถันร่วมกับกระบวนการไพโรไลซิส สำหรับการขจัดกำมะถันโดยการดูดซับนั้นให้ผลต่ำที่สุดดังนั้นการขจัดกำมะถันด้วยวิธีนี้จึงไม่เหมาะกับกระบวนการนี้



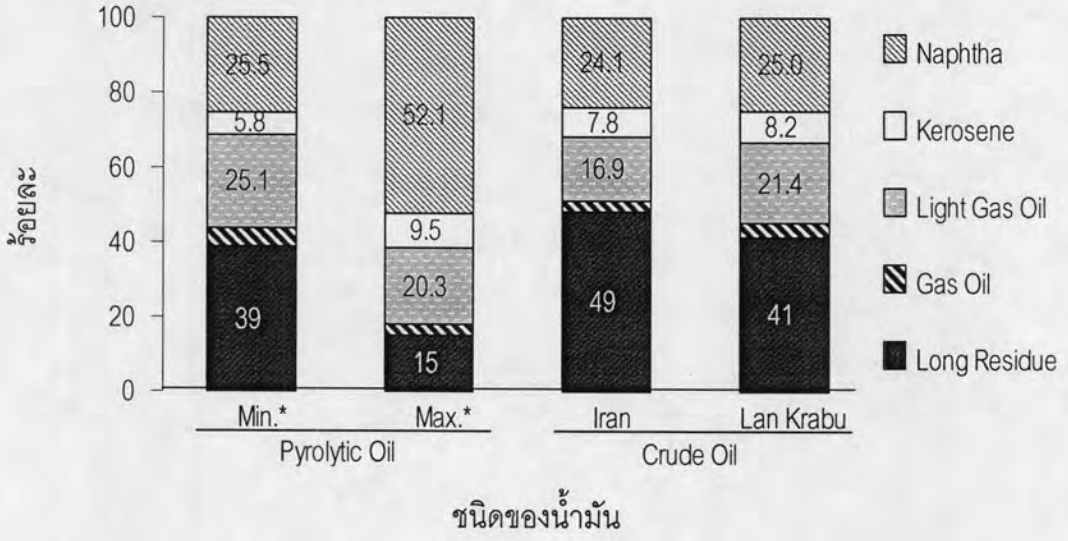
ตัวเร่งปฏิกิริยา และ กระบวนการขจัดกำมะถัน

รูปที่ 4.27 การเปรียบเทียบร้อยละการขจัดกำมะถันออกจากน้ำมันเบาและ น้ำมันส่วนกลั่น < 200 °C ด้วยกระบวนการต่างๆ

4.8 ศักยภาพของผลิตภัณฑ์

4.8.1 ศักยภาพของน้ำมันไพโรไลซิส

รูปที่ 4.28 แสดงการแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ภาวะที่ดีที่สุดของไพโรไลซิส ได้องค์ประกอบของน้ำมันเบาคือ แนฟทามากที่สุด (Max:ไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการไหลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 0.1 ลิตรต่อนาที เวลา10 นาที) และน้อยที่สุด(Min:ไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราการไหลแก๊สไนโตรเจน 2.0 ลิตรต่อนาที เวลา10 นาที) เปรียบเทียบกับน้ำมันดิบจากแหล่งต่างๆได้แก่ น้ำมันดิบจากแหล่งอิหร่าน (Iran) และ น้ำมันดิบจากแหล่งลานกระบือ (Lan Krabu) ของประเทศไทย ผลิตภัณฑ์น้ำมันจากภาวะต่ำ (Min) ที่ได้องค์ประกอบของน้ำมันเบาน้อยที่สุด มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดิบจากทั้งสองแหล่ง โดยมีปริมาณแนฟทาที่ใกล้เคียงกันและน้ำมันไพโรไลซิสมีปริมาณกากน้ำมันหนักน้อยกว่าเล็กน้อย ที่ภาวะสูง(Max)ที่ได้องค์ประกอบของน้ำมันเบามากที่สุด น้ำมันไพโรไลซิสมีสมบัติที่ดีกว่าน้ำมันดิบจากทั้งสองแหล่งโดยมีปริมาณแนฟทาที่ประมาณ 2 เท่าของน้ำมันดิบและน้ำมันไพโรไลซิสมีกากน้ำมันหนักต่ำกว่าน้ำมันดิบมาก จึงสามารถนำไปกลั่นใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ และจากการวิเคราะห์องค์ประกอบน้ำมันเบาด้วย Gas Chromatograph - Mass Spectrometer พบว่าประกอบด้วยสารอนุพันธ์ของเบนซีนเป็นหลักซึ่งสามารถใช้เป็นสารเคมีตั้งต้นในอุตสาหกรรมได้



รูปที่ 4.28 การแจกแจงผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ภาวะสูงสุดและต่ำสุดเปรียบเทียบกับน้ำมันดิบจากแหล่งอิหร่าน(Iran) และ น้ำมันดิบจากแหล่งลานกระบือ (Lan Krabu)

4.8.2 <u>ศักยภาพของผลิตภัณฑ์แข็ง</u>

องค์ประกอบแบบประมาณและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แข็ง ที่ได้จากภาวะไพโรไลซิสต่างกันมีค่าใกล้เคียงกันและค่าเฉลี่ยแสดงดังตารางที่ 4.23 (ค่าเฉลี่ยจากตารางที่ 4.18) เมื่อคิดหลักอ้างอิงเป็นแบบ Dry, Mineral Matter-Free Basis ผลิตภัณฑ์แข็งมีสารระเหยและคาร์บอนคงตัวเฉลี่ยร้อยละ 5.8 และ 94.2 ตามลำดับ และมีค่าความร้อนเฉลี่ย 14,633 บีทียูต่อปอนด์ และเมื่อนำข้อมูลของผลิตภัณฑ์แข็งจากตารางที่ 4.23 เปรียบเทียบการจำแนกถ่านหินตามมาตรฐาน ASTM D388 จากภาคผนวก ข ผลิตภัณฑ์แข็งที่ได้มีศักดิ์อยู่ในช่วงของแอนทราไซต์ (Anthracite) ซึ่งจัดเป็นเชื้อเพลิงศักดิ์สูงที่มีคุณภาพดี

ตารางที่ 4.23 ค่าเฉลี่ยขององค์ประกอบแบบประมาณและค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แข็ง

สมบัติของผลิตภัณฑ์แข็ง (Dry, Mineral Matter-Free Basis %)	ค่าเฉลี่ย
สารระเหย	5.8
คาร์บอนคงตัว	94.2
ค่าความร้อน (บีทียูต่อปอนด์)	14,633

4.8.3 ศักยภาพของผลิตภัณฑ์แก๊สไพโรไลซิส

จากตารางที่ 4.24 แสดงค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์โดยคำนวณจากองค์ประกอบของแก๊สในตารางที่ 4.19 เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความร้อนของแก๊สธรรมชาติ (NG) และแก๊สปิโตรเลียมเหลว (LPG) ค่าความร้อนของแก๊สจากไพโรไลซิสที่บรรยากาศแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าต่ำกว่าแก๊สจากไพโรไลซิสที่บรรยากาศไนโตรเจนเล็กน้อย เนื่องจากในบรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์มีอัตราส่วนโดยโมลของแก๊สไฮโดรเจนที่มีค่าความร้อนต่ำ ในปริมาณที่สูงกว่า ดังนั้นค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์แก๊สมีค่าสูงกว่าค่าความร้อนของแก๊สธรรมชาติเล็กน้อย และผลิตภัณฑ์แก๊สไพโรไลซิสสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้

ตารางที่ 4.24 ค่าความร้อนของแก๊สผลิตภัณฑ์เปรียบเทียบกับค่าความร้อนของแก๊สธรรมชาติ (NG) และแก๊สปิโตรเลียมเหลว(LPG)

Temperature	400		500		NG*	LPG**
Gas	N_2	CO_2	N_2	CO_2		
ค่าความร้อน (กิโลจูลต่อกิโลโมล)	10.34	8.99	10.09	9.09	8.02	22.89

* อ้างอิง แก๊สมีเทน

** อ้างอิง แก๊สโพรเพนร้อยละ 60 โดยโมล และ แก๊สนอมัลบิวเทน ร้อยละ 40 โดยโมล

4.9 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของเหลวและแนฟทากับงานวิจัยอื่น

จากการศึกษาไพโรไลซิสยางรถยนต์ในงานวิจัยนี้ เมื่อเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของเหลวและร้อยละแนฟทากับงานวิจัยอื่นดังแสดงในตารางที่ 4.25 พบว่าไพโรไลซิสในบรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์และไฮโดรเจนมีร้อยละผลได้ของเหลวและร้อยละแนฟทามากขึ้น เปรียบเทียบกับการวิจัยของ Yanik et al. (2005) พบว่าในงานวิจัยนี้มีร้อยละผลได้ของเหลวที่มากกว่า และร้อยละผลได้แนฟทาที่ใกล้เคียงกัน เป็นผลมาจากเครื่องปฏิกรณ์เป็นสำคัญ โดยในงานวิจัยนี้มีชุดควบแน่นต่อกับเครื่องปฏิกรณ์ทำให้สามารถเก็บส่วนที่เป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันได้มากกว่า ในส่วนของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับงานวิจัยของศิริรัตน์ (2548) พบว่าในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อร้อยละผลได้ของเหลวและร้อยละผลได้แนฟทาเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เนื่องจากยางรถยนต์ สามารถสลายตัวด้วยความร้อนได้ง่าย การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีผลเพียงเล็กน้อย

ตารางที่ 4.25 การเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของเหลว และร้อยละผลได้แนฟทากับงานวิจัยอื่น

ผู้วิจัย	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (นาที)	บรรยากาศแก๊ส	ตัวเร่งปฏิกิริยา	เครื่องปฏิกรณ์	ร้อยละ	
						ของเหลว	แนฟทา
Williams et al. (2002)	430 - 600	60	N_2	Y-type Zeolite ZSM-5		55.8	
Barbooti et al. (2004)	400 – 460		N_2	-	เบดนิ่ง	51.0	
Moran et al. (2004)	350 - 550	15	He	-	เบดนิ่ง	30 - 38	
Moran et al. (2005)	500 - 600	30	He	-	ต่อเนื่องขยายขนาด	38	
Mastral et al. (2005)	400 - 700	240	N_2	-	เบดนิ่ง	30 - 43	
Yanik et al. (2005)	550 - 850	60	N_2	-	เบดนิ่ง	47 - 56	25.9 - 30.8
ศิริรัตน์ (2548)	500	50	N_2	SO_4^{2-}/ZrO_2 KNO_3/ZrO_2 Hydrotalcite-Type Clay	เบดนิ่ง	35 - 44	7.0 - 19.0
กัมปนาท (2549)	400 - 550	10 - 60	N_2 CO_2 H_2	Fe_2S_3/AC* Ni-Mo/AC* Dolomite/AC*	เบดนิ่ง	43.9 - 65.0	17.5 - 27.6

*AC = Activated Carbon