



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานวิจัย

การเปลี่ยนรูปพอลิพรอพิลีนเป็นน้ำมัน
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AL-HMS

และ zeolite beta/AL-HMS

โดย

สถาบันวิทยบริการ

ไสมวดี ไชยอนันต์สุจริต

อธิชา ฉายสุวรรณ

นุริยา กาเจ

มกราคม 2552



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานวิจัย

การเปลี่ยนรูปพอลิพรอพิลีนเป็นน้ำมัน
ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AL-HMS

และ zeolite beta/AL-HMS

โดย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โสมวดี ไชยอนันต์สุจริต

อธิชา ฉายสุวรรณ

นุริยา กาใจ

มกราคม 2552

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัย”การเปลี่ยนรูปพอลิพรอพิลีนเป็นน้ำมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS และ zeolite beta/Al-HMS” สามารถบรรลุความสำเร็จได้ด้วยการสนับสนุนจากกองทุน รัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีงบประมาณ 2550 (ครั้งที่ 3) คณะผู้วิจัยใคร่ ขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้

คณะผู้วิจัย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อภาษาไทย

ชื่อโครงการวิจัย การเปลี่ยนรูปพอลิพรอพิลีนเป็นน้ำมันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS
และ zeolite beta/AI-HMS

ชื่อผู้วิจัย ไสยมวดี ไชยอนันต์สุจริต อธิชา ฉายสุวรรณ นุริยา กาเจ

เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ สิงหาคม 2551

ศึกษาการเปลี่ยนรูปพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็กและขนาดกลาง ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมสองชนิด ได้แก่ ZSM-5/AI-HMS และ zeolite beta/AI-HMS สามารถเตรียมได้จากวิธีผสมทางกายภาพระหว่าง ZSM-5, ซีโอไลต์ beta และ AI-HMS ซึ่งวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็ก ZSM-5 (Si/Al= 40) และซีโอไลต์ beta (Si/Al= 60) จะมีความเป็นกรดสูงและโพรงมีขนาด 0.6 นาโนเมตร ในขณะที่วัสดุที่มีโพรงขนาดกลาง AI-HMS มีความเป็นกรดต่ำและโพรงมีขนาด 4.2 นาโนเมตร AI-HMS จะถูกปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการนำไปบำบัดด้วยแอมโมเนียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมลาร์นาน 3 ชั่วโมงเพื่อกำจัดอะลูมินาที่มีโครงสร้างออกตะฮีดรัลและอยู่นอกโครงสร้างเฟรมเวิร์คซิลิกา ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พอลิพรอพิลีนจะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ดีขึ้นและมีความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ AI-HMS ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมทั้งสองชนิดจะมีไฮโดรคาร์บอนในช่วง C_6-C_8 เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งสอดคล้องกับองค์ประกอบของสารมาตรฐานแกโซลีน อย่างไรก็ตามการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของของเหลวส่วนเบาที่ได้จากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS จะแคบกว่าการกระจายตัวของเหลวส่วนเบาที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ beta/AI-HMS เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ศึกษาพบว่าพอลิพรอพิลีนจะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ดีขึ้น โดยอุณหภูมิที่ 380 องศาเซลเซียส อัตราส่วนระหว่างพลาสติกและตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเป็น 10 ต่อ 1 เป็นภาวะที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาผสมในการศึกษาครั้งนี้

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Project Title Conversion of polypropylene to oil by mixed catalysts: ZSM-5/Al-HMS and zeolite beta/Al-HMS

Name of the Investigators Soamwadee Chaianansutcharit, Aticha Chaisuwan, and Nuriya Kache

Year August 2008

Degradation of polypropylene over mixed catalyst between microporous and mesoporous materials has been investigated. The mixed catalysts, ZSM-5/Al-HMS and zeolite beta/Al-HMS, were prepared from ZSM-5, zeolite beta, and Al-HMS, by physical method. Microporous ZSM-5 (Si/Al=40) and zeolite beta (Si/Al=60) exhibit high acidity and pore size diameter approximately 0.6 nm whereas mesoporous Al-HMS (Si/Al=60, 100, and 200) has low acidity and pore diameter in the range of 4.2 nm. Al-HMS catalysts were treated with 1 NH₄Cl for 3 hr in order to remove non-framework octahedral alumina and improve the catalytic activity. At 350°C, conversion of polypropylene and selectivity to liquid fraction increase with increasing the content of Al-HMS in the mixed catalyst. The compositions of distillate oils obtained from both types of mixed catalyst mainly consist of C₆-C₈ which corresponds to the SUPELCO standard hydrocarbon of gasoline. However, the hydrocarbon distribution of distillate oil obtained over the ZSM-5/Al-HMS catalyst is narrower than that over the zeolite beta/Al-HMS. When the reaction temperature increases, conversion increases. The optimal conditions for conversion of PP over mixed catalysts: ZSM-5/Al-HMS and zeolite beta/Al-HMS in this study are at 380°C and the plastic to catalyst ration of 10:1.

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
รายการตารางประกอบ	vii
รายการภาพประกอบ	viii
รายการแผนภาพ	xii
รายการสัญลักษณ์	xiii
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 การทดลอง	6
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	13
3.1 การเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta (Si/Al = 60) ZSM-5 (Si/Al=40), Al-HMS (Si/Al = 60, 100, 200) และการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะ	13
3.1.1 การตรวจสอบโครงสร้างด้วย XRD	13
3.1.2 การพิสูจน์โครงสร้างของอะลูมิเนียมด้วยเทคนิค NMR	15
3.1.3 การวิเคราะห์หาปริมาณอะลูมิเนียม พื้นที่ผิว และความเป็นกรด	17
3.1.4 การตรวจรูปร่างด้วยเทคนิค SEM	19
3.2 ปฏิริยาการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี โพรงขนาดกลาง	21
3.2.1 ศึกษาผลของการบำบัดด้วย NH_4Cl	21
3.2.2 ศึกษาผลของความเป็นกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา	22
3.3 ปฏิริยาการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS	25
3.3.1 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ในอัตราส่วนต่างๆ	25

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.3.2	ศึกษาปริมาณอัตราส่วนระหว่างพลาสติกและตัวเร่งปฏิกิริยาผสม	30
3.3.3	ศึกษาผลของอุณหภูมิในการแตกตัวพอลิพรอพิลีน	33
3.4	ปฏิกิริยาการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS	37
3.4.1	ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ในอัตราส่วนต่างๆ	37
3.4.2	ศึกษาปริมาณอัตราส่วนระหว่างพลาสติกและตัวเร่งปฏิกิริยาผสม	43
3.4.3	ศึกษาผลของอุณหภูมิในการแตกตัวพอลิพรอพิลีน	46
บทที่ 4	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	51
	เอกสารอ้างอิง	53
	ภาคผนวก	55

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการตารางประกอบ

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงคุณสมบัติของซีโอไลต์ beta, ZSM-5 และ AI-HMS ที่เตรียมได้	18
ตารางที่ 3.2 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS (Si/Al=60)	21
ตารางที่ 3.3 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS ที่แปรค่าอัตราส่วน Si/Al	23
ตารางที่ 3.4 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS	26
ตารางที่ 3.5 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา	31
ตารางที่ 3.6 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ	34
ตารางที่ 3.7 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS	38
ตารางที่ 3.8 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา	43
ตารางที่ 3.9 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ	47

รายการภาพประกอบ

หน้า

รูปที่ 2.1 ภาพจำลองปฏิกิริยาการย่อยสลายพอลิพรอพิลีน	11
รูปที่ 3.1 สเปกตรัม XRD ของซีโอไลต์ beta: (ก) ก่อนเผาไล่สารต้นแบบ และ (ข) หลังเผาไล่สารต้นแบบ	13
รูปที่ 3.2 สเปกตรัม XRD ของ ZSM-5: (ก) ก่อนเผาไล่สารต้นแบบ และ (ข) หลังเผาไล่สารต้นแบบ	14
รูปที่ 3.3 สเปกตรัม XRD ของ Al-HMS ที่เผาไล่สารต้นแบบและแปรค่าอัตราส่วน Si/Al	15
รูปที่ 3.4 สเปกตรัม Solid state ²⁷ Al-NMR ของซีโอไลต์ beta และ ZSM-5 (a) ก่อนเผาไล่สารต้นแบบ และ (b) หลังเผาไล่สารต้นแบบ	16
รูปที่ 3.5 สเปกตรัม Solid state ²⁷ Al-NMR ของ Al-HMS (a) ก่อนเผาไล่สารต้นแบบ (b) หลังเผาไล่สารต้นแบบ และ (c) หลังการบำบัดด้วย 1 M NH ₄ Cl	17
รูปที่ 3.6 สเปกตรัมความเป็นกรด (NH ₃ -TPD) ของซีโอไลต์ beta และ Al-HMS (Si/Al=200, 100, 60)	18
รูปที่ 3.7 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta, ZSM-5 และ Al-HMS	20
รูปที่ 3.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ เวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Al-HMS (Si/Al=60)	22
รูปที่ 3.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ เวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Al-HMS ที่แปรค่า อัตราส่วน Si/Al	24
รูปที่ 3.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ เวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ที่แปรค่าปริมาณ Al-HMS	28
รูปที่ 3.11 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้ จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ที่แปรค่าอัตราส่วน Al-HMS ที่อุณหภูมิ 350°C	29

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 3.12	การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัว พอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่แปรค่า อัตราส่วน AI-HMS	29
รูปที่ 3.13	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ เวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วน พลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา	32
รูปที่ 3.14	การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัว พอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนักและแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
รูปที่ 3.15	การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้ จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติก ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา	33
รูปที่ 3.16	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	35
รูปที่ 3.17	การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัว พอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	36
รูปที่ 3.18	การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้ จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	37
รูปที่ 3.19	การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัว พอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่แปรค่า อัตราส่วน AI-HMS	39

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 3.20	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ เวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่แปรค่าปริมาณ AI-HMS	40
รูปที่ 3.21	การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่น ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่แปรค่าอัตราส่วน AI-HMS ที่อุณหภูมิ 350°C	41
รูปที่ 3.22	เปรียบเทียบการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลว ส่วนเบาที่กลั่นได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS และซีโอไลต์ beta/AI-HMS.....	42
รูปที่ 3.23	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ เวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติก ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา	44
รูปที่ 3.24	การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัว พอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา	45
รูปที่ 3.25	การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้จาก การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา	45
รูปที่ 3.26	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ ต่างๆ	48
รูปที่ 3.27	การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้ จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่มี อัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	48

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 3.28 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัว พอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	49
รูปที่ 3.29 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของสารมาตรฐานแก๊สไลน์.....	50



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการแผนภาพ

หน้า

แผนภาพที่ 3.1 กลไกการแตกตัวพลาสติก

24



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการสัญลักษณ์

BET	Brunauer-Emmett-Teller method
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica
MCM-41	Mobil's Composite of Matters-41
°C	องศาเซลเซียส (degree Celsius)
GC	Gas chromatography
g	กรัม (gram, s)
ICP	Inductively Coupled Plasma Emission
SEM	Scanning Electron Microscopy
TPD	Temperature-programmed desorption
XRD	X-ray diffraction



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

พลังงานเป็นสิ่งที่มีความสำคัญมากในชีวิตประจำวัน ปริมาณการใช้พลังงานของโลกที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้การพัฒนาค้นคว้าเพื่อหาแหล่งพลังงานทดแทนจึงได้รับความสนใจอย่างมาก ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมา การนำขยะพลาสติกหรือพลาสติกที่เหลือใช้มาผ่านกระบวนการย่อยสลาย (degradation) หรือแตกตัว (cracking) เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ มีมวลโมเลกุลมาก ให้เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็ก เป็นวิธีหนึ่งที่น่าจะนอกจากจะช่วยลดปริมาณขยะพลาสติกจากสิ่งแวดล้อมแล้ว ยังเป็นการแปรรูปผลิตภัณฑ์พลาสติกให้มีคุณค่าในทางอุตสาหกรรมเชื้อเพลิงได้ ที่ผ่านมามีรายงานการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ต่างๆ เช่น beta และ ZSM-5 เป็นต้น ในการแตกตัวพลาสติกให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงเปรียบเทียบกับ การแตกตัวด้วยความร้อน (thermal cracking) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อนจะมีความจำเพาะ (selectivity) ต่อผลิตภัณฑ์ต่ำกว่า การรแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว ทั้งนี้เนื่องจากซีโอไลต์ beta และ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพื้นที่ผิวสูง (400-600 ตารางเมตร/กรัม) มีความเป็นกรดสูง และมีโพรงขนาดเล็ก (micropore) ประมาณ 3-15 อังสตรอม สามารถให้สารตั้งต้นที่มีโมเลกุลขนาดเล็กผ่านเข้าไปเกิดปฏิกิริยาในโพรงได้ดีและขนาดของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะขึ้นกับขนาดของโพรง¹⁻² อย่างไรก็ตาม ซีโอไลต์ก็มีข้อจำกัดอันเนื่องมาจากโพรงที่มีขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตร ทำให้พอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาภายในโพรงได้ หรือทำให้เกิดอุดตันในโพรง³⁻⁴ ดังนั้นจึงได้มีการนำวัสดุที่มีโพรงขนาดกลาง (mesoporous materials, 20-500 อังสตรอม) เช่น MCM-41⁵ และ HMS⁶ มาใช้ แต่เนื่องจากวัสดุทั้งสองมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ดีนัก จึงมีการเติมโลหะบางชนิดเข้าไปในโครงสร้างเฟรมเวิร์ค (framework structure) ของวัสดุ เพื่อเพิ่มความเป็นกรดและช่วยเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้น

ในช่วงระยะหลังได้มีการพัฒนานำข้อดีของวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็กและขนาดกลางมารวมกัน โดยอาศัยพื้นที่ผิวภายนอกที่สูงของวัสดุที่มีโพรงขนาดกลางในการตัดสายโซ่พอลิเมอร์ก่อนหลัง จากนั้นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กจะเข้าไปทำปฏิกิริยาภายในโพรงซีโอไลต์เกิดเป็นมอนอเมอร์หรืออนุพันธ์ตามที่ต้องการ ซึ่งวัสดุผสมนี้สามารถเตรียมได้จากการผสมสารต่างชนิดกันทางกายภาพ (physical mixture) หรือจากการสังเคราะห์โดยตรง (direct-synthesis) ทำให้ได้สารต่างชนิดเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์

เดียวกัน เมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าวัสดุผสมจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว เช่น ซีโอไลต์ beta/MCM-41 ในปฏิกิริยาการแตกตัวเฮปเทนชนิดไซตรง⁷ และในปฏิกิริยาการแตกตัวน้ำมันปาล์มที่ใช้แล้ว⁸

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมโดยวิธีทางกายภาพและเปรียบเทียบความว่องไวในการแตกตัวพอลิพรอพิลีนที่เป็นองค์ประกอบที่สำคัญในพลาสติกที่ใช้ปัจจุบัน ให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคุณค่าทางอุตสาหกรรม โดยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่สนใจนั้น ได้แก่ ZSM-5/Al-HMS และซีโอไลต์ beta/Al-HMS ซึ่งซีโอไลต์ beta และ ZSM-5 เป็นวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็กแต่มีโครงสร้างและขนาดโพรงแตกต่างกัน ส่วน Al-HMS นั้นเป็นวัสดุที่มีโพรงขนาดกลางเช่นเดียวกับ MCM-41 แต่มีความเป็นระเบียบน้อยกว่าและผนังโพรงมีความหนากว่า⁶ โพรงมีลักษณะคดเคี้ยวคล้ายตัวหนอน สามารถสังเคราะห์ได้ในภาวะไม่รุนแรงเท่า MCM-41 นอกจากนี้สารตั้งต้นและสารต้นแบบที่ใช้มีความเป็นกลาง ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และงานวิจัยเกี่ยวกับการย่อยสลายพลาสติกด้วย Al-HMS ยังมีไม่มากนัก โดยส่วนใหญ่จะเน้นที่ MCM-41 ที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบแต่ไม่เหมาะกับการนำไปใช้จริง เนื่องจาก MCM-41 สามารถดูดความชื้นได้ดีทำให้โครงสร้างยุบตัวได้ง่าย⁹⁻¹⁰ ดังนั้นงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาผสมดังกล่าว รวมถึงปัจจัยที่มีผลต่อการแตกตัวพลาสติก เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็กและโพรงขนาดกลาง ความเป็นกรดของวัสดุที่มีโพรงขนาดกลาง เป็นต้น คาดว่าปัจจัยดังกล่าวจะมีผลต่อปริมาณและองค์ประกอบที่สำคัญของน้ำมันเชื้อเพลิงที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าทางอุตสาหกรรม และเพื่อใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงที่เกิดจากการแตกตัวพลาสติก นอกจากนี้ยังเป็นการช่วยลดมลภาวะให้กับสิ่งแวดล้อมในอนาคต

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chaianansutcharit และคณะ¹⁰ ได้ทำการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนและพอลิเอทิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา HMS ที่มีอัตราส่วน Al ในโครงสร้างแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 380°C และ 410°C ตามลำดับ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา HMS ที่มีอัตราส่วน Si/Al ในเจลเท่ากับ 60 (Si/Al ในผลิตภัณฑ์เป็น 30) จะให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวสูงถึง 83 % โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มปริมาณ Al ในตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น (Si/Al ในผลิตภัณฑ์ต่ำกว่า 30) พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวไม่เปลี่ยนแปลง

แปลงมากนัก ผลผลิตภัณฑของเหลวมีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนที่มีจุดเดือดระหว่าง 36-270°C หรือมีช่วงการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนไซตรง (n-paraffin) ที่เรียกว่า C-NP ในช่วง C₅ ถึง C₁₅

Serrano และคณะ¹¹ ได้ศึกษาการแตกตัวของฟิล์มพลาสติกที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำและเอทิลีนไวนิลอะซิเตต (EVA) ที่อุณหภูมิ 420°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการแตกตัวของฟิล์มพลาสติกเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดกับการแตกตัวด้วยความร้อนพบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ n-HZSM-5 > TiAl-beta > Al-MCM-41 > Al-SBA-15 > thermal cracking โดยที่ n-HZSM-5 มีความจำเพาะกับไฮโดรคาร์บอนประเภทแก๊ส (C₁-C₅) และ TiAl-beta มีความจำเพาะกับไฮโดรคาร์บอนประเภทของเหลว (C₆-C₁₂) มากกว่า Al-MCM-41 และ Al-SBA-15

Park และคณะ¹² ได้ทำการแตกตัวพอลิเอทิลีนชนิดที่มีความหนาแน่นสูงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด FAU, zeolite beta, MOR, MFI และ MWW ที่อุณหภูมิ 380°C และ 410°C เป็นเวลา 180 นาที เพื่อเปรียบเทียบความแตกต่างของรูปร่างโพรง พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกตัวพลาสติกเรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ zeolite beta > MFI > FAU > MWW > MOR โดย zeolite beta และ MFI ที่มีรูปร่างโพรงแบบโค้งมีความจำเพาะกับไฮโดรคาร์บอนประเภทของเหลว (C₅-C₉) ที่ดี

Aguado และคณะ¹³ ได้ศึกษาการแตกตัวของพอลิเอทิลีนทั้งชนิดที่มีความหนาแน่นต่ำ และ ความหนาแน่นสูง รวมทั้งพอลิโพรพิลีน ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 30 นาที โดยใช้ซีโอไลต์ beta เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าซีโอไลต์ beta ที่สังเคราะห์โดยใช้วิธีฟลูออไรด์ (Fluoride method) มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายต่ำ เนื่องจากผลึกมีขนาดใหญ่ (12 μm) และมีปริมาณอะลูมิเนียมในโพรงต่ำ ส่วนซีโอไลต์ beta ที่สังเคราะห์โดยใช้ amorphous xerogel จะให้ผลึกขนาดเล็ก (น้อยกว่า 200 nm) ซึ่งสามารถให้พอลิโพรพิลีนผ่านเข้าออกโพรงได้ และสามารถเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายเป็นเชื้อเพลิงได้ถึง 40 – 60 % โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความเลือกจำเพาะต่อสารไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่ C₅-C₇ ถึง 60-70% และจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่สูงกว่า C₁₃ น้อยกว่า 6%

Lin และคณะ¹⁴ ได้ทำการแตกตัวพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดสารประกอบที่มีโพรงขนาดเล็ก (HZSM-5) และสารประกอบที่มีโพรงขนาดกลาง (Al-MCM-41 และ SAHA) รวมทั้งสารประกอบผสมแบบกายภาพ (SAHA/ZSM-5 และ MCM-41/ZSM-5) ที่อุณหภูมิ 360°C พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์สามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ ZSM-5 > MCM-41/ZSM-5 > Al-MCM-41 > SAHA/ZSM-5 > SAHA

และ ZSM-5 นั้นมีความจำเพาะกับไฮโดรคาร์บอนประเภทแก๊สมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น และ MCM-41 มีความจำเพาะกับไฮโดรคาร์บอนประเภทของเหลว (C_5-C_9) ได้ดี

Guo และคณะ⁷ ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta/MCM-41 โดยวิธีตรง และทำการเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาผสมทางกายภาพในการแตกตัวของ n-heptane ที่อุณหภูมิ 400°C พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอมพอสิตที่เกิดจากการตกผลึก 2 ครั้ง จะมีความเป็นกรดบรอนสเตด (Brønsted) ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดจากการผสมทางกายภาพ ทำให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ดีกว่า

Ooi และคณะ⁸ สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/MCM-41 โดยวิธีตรงจากสารต้นแบบ 2 ชนิดคือ hexadecyltrimethylammonium chloride (C_{16} TMACl) และ tetraethyl ammonium hydroxide (TEAOH) และทำการตกผลึก 2 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 140°C และ 100°C ตามลำดับ จากนั้นนำไปทดสอบประสิทธิภาพในการย่อยสลายน้ำมันปาล์มที่ใช้งานแล้วที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบกับซีโอไลต์ beta/MCM-41 ที่เตรียมโดยวิธีผสมทางกายภาพ ผลปรากฏว่า ซีโอไลต์ beta/MCM-41 ที่เตรียมโดยวิธีทางกายภาพจะให้ประสิทธิภาพการย่อยสลายน้ำมันเตาได้ดีกว่าการเตรียมโดยตรง และมีความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กชนิดไม่อิ่มตัว (C_2-C_5 olefin) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนขนาดกลาง (C_6-C_{12})

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

4.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS และ ZSM-5/Al-HMS โดยวิธีทาง

กายภาพ

4.2 เปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS และ ZSM-5/Al-HMS ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูปพอลิโพรพิลีนกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว zeolite beta, ZSM-5, Al-HMS และปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน

ขอบเขตของการวิจัย

ดำเนินการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดเล็ก ได้แก่ ZSM-5, zeolite beta ที่มีอัตราส่วน Si/Al เป็นองค์ประกอบในเจลเท่ากับ 40 และ 60 ตามลำดับ เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Si/Al เป็นองค์ประกอบในเจลเท่ากับ 60 100 และ 200 และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS, ZSM-5/Al-HMS ด้วยวิธีทางกายภาพ นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทดสอบความว่องไวในการย่อยสลายหรือแตกตัวพอลิพรอพิลีน โดยทำการแปรค่าปัจจัยที่มีผลต่อการแตกตัวของพอลิพรอพิลีน เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างวัสดุที่มีโพรงขนาดกลาง และขนาดเล็ก ความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง และอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพอลิเมอร์ เป็นต้น โดยเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมดังกล่าวกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดี่ยว (ZSM-5, zeolite beta, Al-HMS) และการแตกตัวด้วยความร้อน รวมทั้งพิจารณาถึงปริมาณผลิตภัณฑ์ในส่วนที่เป็นแก๊สและของเหลวที่เกิดขึ้น



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 สารเคมี

เตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate, 98% TEOS)	Fluka
แอมโมเนียมคลอไรด์ (Ammonium chloride, NH_4Cl)	Fluka
เตตระโพรพิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Tetrapropyl ammonium bromide, TPABr)	Fluka
เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Tetraethylammonium hydroxide, TEAOH)	Fluka
คอลลอยด์ซิลิกา (Colloidal silica, Ludox AS 40%)	Aldrich
เฮกซะเดซิลเอมีน (Hexadecylamine, HDA)	TCI, Japan
อะลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์ (Aluminum isopropoxide, AIP)	TCI, Japan
โซเดียมอะลูมิเนต (Sodium aluminate, NaAlO_2)	Riedel-de Haën
กรดอะซิติก (Acetic acid, CH_3COOH)	Lab-scan
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH)	Lab-scan
แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ (Highly pure grade nitrogen)	Thai Industrial Gases (TIG)
แก๊สแอมโมเนียบริสุทธิ์ (Highly pure grade Ammonia gas, NH_3)	Linde Gas
แก๊สมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ GC (Standard gas mixture)	PTT CHEM
พอลิโพรพิลีน (Polypropylene) (Density = 0.91 g/cm^3 , Melting point = 163°C)	Thai Polypropylene Co.
สารเคมีอื่นๆ	Fluka หรือ Merck

2.2 เครื่องมือวิทยาศาสตร์

ตู้อบ (Oven)

ตู้อบ Memmert รุ่น UM-500 ใช้ในการควบคุมอุณหภูมิในการตกผลึกสำหรับวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็ก ได้แก่ ZSM-5 และ zeolite beta โดยเจลที่เตรียมได้จะถูกบรรจุในขวดพลาสติกเทฟลอน (Teflon) ที่อยู่ในภาชนะเก็บความดัน (autoclave) ที่มีฝาเกลียวล็อกเพื่อรักษาความดันภายใน

หลังจากนั้นนำไปวางไว้ในตู้อบที่อุณหภูมิคงที่ที่ 100°C สำหรับ ZSM-5 และ 130°C สำหรับ zeolite beta เพื่อให้วัสดุตกผลึกตามระยะเวลาที่กำหนด นอกจากนี้ยังใช้ในการอบสารให้แห้งที่อุณหภูมิ 100°C

เตาเผา (Furnace)

เตาเผา Carbolite รุ่น RHF 1600 ใช้ในการเผาไล่สารต้นแบบของวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็กและขนาดกลางที่อุณหภูมิ 540°C และ 550°C ตามลำดับ โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 1°C ต่อนาที

เครื่องเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray Powder Diffractometer, XRD)

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ Rigaku รุ่น DMAX-2200 Ultima+ ใช้ในการพิสูจน์โครงสร้างของสารที่เตรียมได้ เครื่องมือนี้ใช้ $\text{Cu K}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดแสงที่ 40 kv และ 30 mA. และใช้โมโนโครเมเตอร์ (monochromator) เพื่อให้การแยก (resolution) ดีขึ้น มุมที่ใช้ในการศึกษาหาโครงสร้างของวัสดุที่มีโพรงขนาดกลาง AI-HMS จะอยู่ในช่วง 1.2-10 องศา และสำหรับวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็กจะอยู่ในช่วง 5-50 องศา โดยมีอัตราการเพิ่มของมุมที่ 2 องศาต่อนาทีสำหรับวัสดุที่มีโพรงขนาดกลาง และ 5 องศาต่อนาทีสำหรับวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็ก ตามลำดับ ความกว้างของสลิต (slit) สำหรับ AI-HMS กำหนดไว้ที่ 0.5, 0.5, 0.15 มิลลิเมตร ส่วนวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็กกำหนดไว้ที่ 0.5, 0.5, 0.3 มิลลิเมตร ตามลำดับ

เครื่องอินดักทีฟคัปเปิลพลาสมาอะตอมมิกอิมิตชันสเปกโตรมิเตอร์

(ICP-AES spectrometer)

วัสดุที่เตรียมได้จะถูกส่งไปวิเคราะห์หาปริมาณของอะลูมิเนียมที่เป็นองค์ประกอบด้วยเครื่อง Perkin Elmer รุ่น Plasma-1000 ณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกน (Scanning Electron Microscope, SEM)

เครื่อง JEOL รุ่น JSM-6480LV ใช้ในการตรวจสอบรูปร่างและขนาดโดยรวมของผลึกของวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็กและขนาดกลางที่เตรียมได้ ณ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

(Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR)

ใช้ในการตรวจหาโคออร์ดิเนชันของอะลูมิเนียมในวัสดุที่สังเคราะห์ได้ว่ามีโครงสร้างเป็นออกไซด์หรือเตตระไฮดรอล โดยใช้เครื่อง Bruker รุ่น Advance DPX ขนาด 300 MHz ที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC), กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม

เครื่องหาพื้นที่ผิว (Nitrogen Adsorptometer)

เครื่อง BELSORP รุ่น mini-II ใช้ในการตรวจหาลักษณะและขนาดของโพรงในวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งพื้นที่ผิว

เครื่องวัดความเป็นกรด (NH_3 -Temperature Program Desorption, TPD)

เครื่อง BEL-CAT ใช้ในการตรวจหาความเป็นกรดของวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้แก๊สแอมโมเนียที่มีความบริสุทธิ์สูง

เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph, GC)

เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Varian รุ่น CP-3800 ที่มี flame ionization detectors (FID) เป็นดีเทคเตอร์ ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของสารไฮโดรคาร์บอนที่เป็นแก๊สและของเหลว สำหรับการวิเคราะห์สารที่เป็นแก๊สจะใช้คอลัมน์ชนิด Alumina-PLOT ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในคอลัมน์ 0.53 มิลลิเมตร และยาว 50 เมตร สำหรับการวิเคราะห์สารไฮโดรคาร์บอนที่เป็นของเหลวจะใช้คอลัมน์ CP-sil 5 ที่เคลือบด้วยฟิล์มหนา 0.25 ไมโครเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในคอลัมน์ 0.25 มิลลิเมตร และยาว 30 เมตร

2.3 วิธีการวิจัย

2.3.1 ขั้นตอนและวิธีการวิจัย

1. รวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับงานวิจัยและจัดซื้ออุปกรณ์และสารเคมี
2. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว ได้แก่ ซีโอไลต์ beta (Si/Al = 60), ZSM-5 (Si/Al = 40),

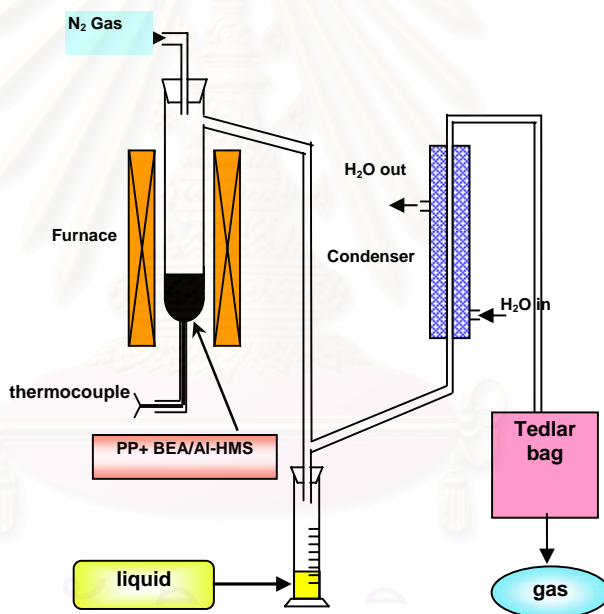
Al-HMS (Si/Al = 60, 100, 200) พร้อมทั้งตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

- 2.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดเล็กชนิดเดียว zeolite beta (Si/Al = 60) โดยใช้ gel composition เป็น $1\text{SiO}_2 : 0.0083\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.73\text{TEAOH} : 19 \text{H}_2\text{O}$ ตามวิธีการสังเคราะห์ของ Aguado¹³
- 2.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดเล็กชนิดเดียว ZSM-5 (Si/Al = 40) โดยใช้ gel composition เป็น $\text{SiO}_2 : 0.36 \text{Na}_2\text{O} : 0.025 \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.25 \text{TPABr} : 80 \text{H}_2\text{O}$ โดยดัดแปรวิธีสังเคราะห์ของ Haung¹⁵
- 2.3 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลางชนิดเดียว Al-HMS (Si/Al = 60, 100, 200) โดยใช้ gel composition เป็น $1\text{SiO}_2 : 0.0125 \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.25 \text{HDA} : 8.3 \text{EtOH} : 100 \text{H}_2\text{O}$ โดยดัดแปรวิธีการสังเคราะห์ของ Tuel¹⁶ และ Chiranjeevi⁹
 - 2.3.1 ศึกษาผลของการบำบัดด้วย 1 M NH_4Cl เพื่อลดปริมาณอลูมิเนียมในออกตะฮีดรอลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง โดยการรีฟลักซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาไล่สารต้นแบบแล้วใน 1 M NH_4Cl เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550°C นาน 10 ชั่วโมง
- 2.4 ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวที่สังเคราะห์ได้ ดังนี้
 - ตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD และ SEM
 - ตรวจสอบโครงสร้างของอะลูมิเนียมด้วย Solid state ²⁷Al-NMR
 - วิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบ (อลูมิเนียม) ด้วยเทคนิค ICP
 - วิเคราะห์หาปริมาณพื้นที่ผิวด้วย Nitrogen Adsorptometer
 - วิเคราะห์หาความเป็นกรดด้วยเทคนิค Ammonia Desorption
3. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมด้วยวิธีทางกายภาพซีโอไลต์ beta/Al-HMS โดยแปรค่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ zeolite beta ในช่วง 40-90%
4. ทดสอบความว่องไว (%conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายพอลิพรอพิลีน ดังนี้
 - 4.1 ทดสอบความว่องไวในการย่อยสลายพอลิพรอพิลีนด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 30 นาที

- 4.2 ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาอนุพองขนาดกลาง AI-HMS ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60 ที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 30 นาที โดยศึกษาตัวแปรดังต่อไปนี้
- 4.2.1 ศึกษาผลของการบำบัดด้วย NH_4Cl เพื่อลดปริมาณอะลูมิเนียมในออกไซด์ซี-ดรัลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง
 - 4.2.2 ศึกษาผลของความเป็นกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง โดยแปรค่าอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60, 100, 200
- 4.3 ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดเล็ก zeolite beta ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60 ที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 30 นาที
- 4.4 ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 30 นาที โดยศึกษาตัวแปรดังต่อไปนี้
- 4.4.1 ศึกษาผลของการแปรค่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ beta ในช่วง 40-90%
 - 4.4.2 ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่อุณหภูมิ 350, 380 และ 410°C
 - 4.4.3 ศึกษาผลของการแปรค่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิพรอพิลีนต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 10:1 และ 20:1
- 4.5 ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดเล็ก ZSM-5 ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 40 ที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 30 นาที
- 4.6 ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 30 นาที โดยศึกษาตัวแปรดังต่อไปนี้
- 4.6.1 ศึกษาผลของการแปรค่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ ZSM-5 ในช่วง 40-90%
 - 4.6.2 ศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่อุณหภูมิ 350, 380 และ 410°C
 - 4.6.3 ศึกษาผลของการแปรค่าอัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิพรอพิลีนต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 10:1 และ 20:1
5. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายพอลิพรอพิลีน ในส่วนที่เป็นแก๊สนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC เทียบกับสารมาตรฐานไฮโดรคาร์บอนที่เป็นแก๊สในช่วง C_1 - C_5 ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะนำไปกลั่นที่จุดเดือดไม่เกิน 50°C ภายใต้สุญญากาศ โดยการควบคุมแผ่นให้ความร้อน (heating block) ของชุดกลั่นที่ 200°C ไฮโดรคาร์บอนที่กลั่นได้จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC โดยใช้หลักช่วงการกระจายตัวของจุดเดือด (boiling point distribution

- range) ตัวอย่างเช่น ไอโซเมอร์ที่มีจุดเดือดสูงกว่าจุดเดือดของ n-hexane แต่ไม่เกินจุดเดือดของ n-heptane จะจัดเป็นการกระจายตัว (distribution) ที่สอดคล้อง (equivalent) กับ C₇
6. วิเคราะห์และเปรียบเทียบความว่องไวในการแตกย่อยพอลิพรอพิลีนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดผสม และความร้อน
 7. เขียนรายงาน

2.3.2 การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกตัวพอลิพรอพิลีน



รูปที่ 2.1 ภาพจำลองปฏิกิริยาการย่อยสลายพอลิพรอพิลีน

ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาหนัก 1.00 กรัม และพอลิพรอพิลีนหนัก 10.00 กรัม ใส่ลงในรีแอกเตอร์แก้ว (glass tube reactor) ดังรูปที่ 2.1 แล้วนำไปวางไว้ในเตาเผา (tube furnace) ใส่อากาศที่อยู่ภายในรีแอกเตอร์แก้วออกโดยการเปิดให้แก๊สไนโตรเจนไหลผ่านในอัตราเร็ว 20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที เป็นเวลานาน 30 นาที หลังจากนั้นเริ่มให้ความร้อนแกรีแอกเตอร์พร้อมเริ่มจับเวลาโดยมีอัตราเร็วใน

การเพิ่มอุณหภูมิเป็น 20°C ต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 350°C พอลิพรอพิลีนจะเริ่มหลอมเหลวและกลายเป็นไอลอยขึ้นมาเหนือรีแอกเตอร์ ผ่านเข้าไปในส่วนควบแน่น (condenser) ที่หล่อด้วยน้ำเย็นอุณหภูมิ 0°C ใบบางส่วนจะถูกควบแน่นกลายเป็นของเหลวตกลงในกระบอกวัดปริมาตรที่รองรับอยู่ได้ส่วนควบแน่น ส่วนที่เป็นไอจะถูกเก็บในถุงเก็บแก๊สเพื่อนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีเทียบกับสารมาตรฐาน ส่วนที่เป็นของเหลวจะถูกนำไปกลั่นที่จุดเดือดไม่เกิน 50°C ภายใต้สุญญากาศ โดยการควบคุมแผ่นให้ความร้อนของชุดกลั่นที่ 200°C ไฮโดรคาร์บอนที่กลั่นได้จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีเช่นกัน โดยใช้หลักช่วงการกระจายตัวของจุดเดือด (boiling point distribution range) ตัวอย่างเช่น ไอโซเมอร์ที่มีจุดเดือดสูงกว่าจุดเดือดของ n-hexane แต่ไม่เกินจุดเดือดของ n-heptane จะจัดเป็นการกระจายตัวที่สอดคล้องกับ C₇ และทำการคำนวณหาความว่องไวของปฏิกิริยาจากสมการ

$$\% \text{ conversion} = \frac{\text{weight of plastics} - (\text{weight of residue} - \text{weight of catalyst})}{\text{weight of plastics}} \times 100$$

$$\% \text{ liquid density} = \frac{\text{weight of liquid}}{\text{volume of liquid}} \times 100$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

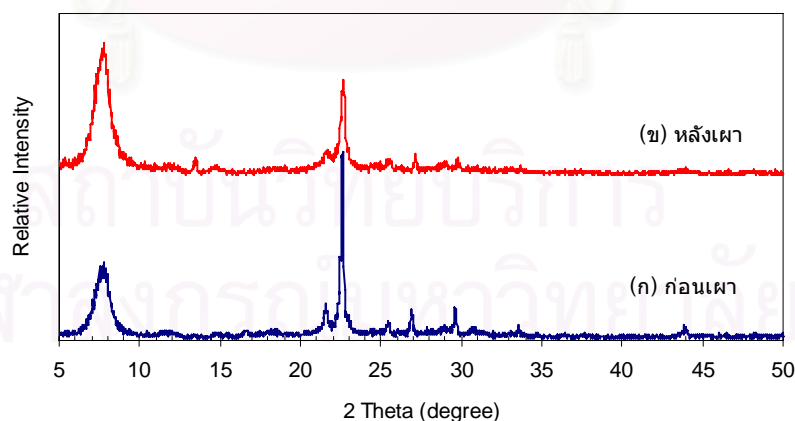
บทที่ 3

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

3.1 การเตรียมวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta (Si/Al = 60), ZSM-5 (Si/Al=40), Al-HMS (Si/Al = 60, 100, 200) และการตรวจสอบคุณลักษณะเฉพาะ

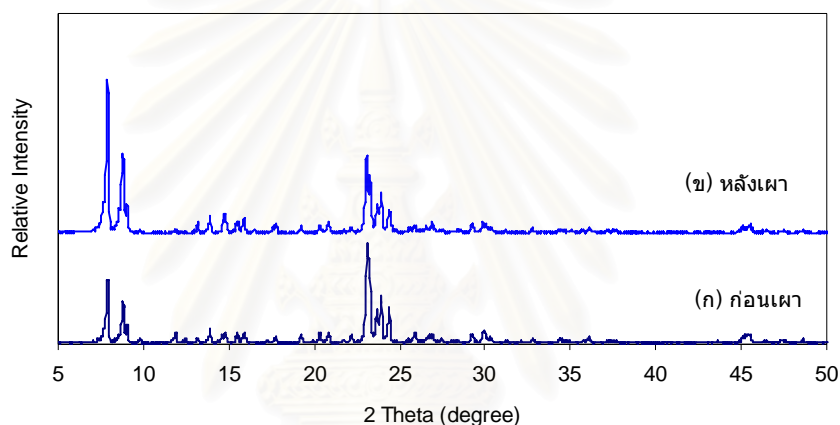
3.1.1 การตรวจสอบโครงสร้างด้วย XRD

ซีโอไลต์ beta ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60 และมีอัตราส่วนองค์ประกอบโดยโมลในเจลเป็น $1\text{SiO}_2 : 0.0083\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.73\text{TEAOH} : 19 \text{H}_2\text{O}$ สามารถเตรียมได้ตามวิธีการสังเคราะห์ของ Aguado¹³ ผลการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD พบว่า ซีโอไลต์ beta ที่เตรียมได้ก่อนและเผาไล่สารต้นแบบแล้วแสดงลักษณะเฉพาะของพีค (characteristic peaks) ดังรูปที่ 3.1 โดยพีคจะมีค่าการกระเจิงของระนาบที่ 8 องศาและ 22 องศา โดยก่อนทำการเผาไล่สารต้นแบบจะมีการกระเจิงของระนาบสูงสุดที่ 22 องศา แต่เมื่อเผาไล่สารต้นแบบแล้ว ความสูงของพีคที่ตำแหน่งดังกล่าวลดลงมาก ทั้งนี้เพราะความเป็นผลึกของสารลดลง ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับการหลุดออกของอะลูมิเนียมจากโครงสร้างเฟรมเวิร์กซิลิกาซึ่งตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค NMR ในหัวข้อ 3.1.2



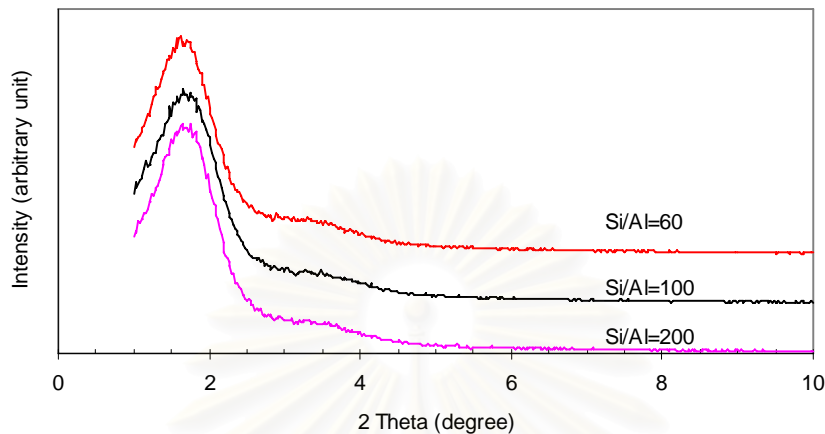
รูปที่ 3.1 สเปกตรัม XRD ของซีโอไลต์ beta: (ก) ก่อนเผาไล่สารต้นแบบ และ (ข) หลังเผาไล่สารต้นแบบ

ZSM-5 ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 40 และมีอัตราส่วนขององค์ประกอบโดยโมลในเจลเป็น $\text{SiO}_2 : 0.36 \text{ Na}_2\text{O} : 0.025 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.25 \text{ TPABr} : 80 \text{ H}_2\text{O}$ สามารถเตรียมได้โดยดัดแปรวิธีสังเคราะห์ของ Haung¹⁵ ซึ่งผลการทดสอบโครงสร้างด้วย XRD พบว่า ZSM-5 ก่อนและหลังเผาไล่สารต้นแบบแสดงลักษณะเฉพาะของเฟสที่ 3.2 โดยมีค่าการกระเจิงของระนาบในช่วง 8-10 องศา และ 22-24 องศา หลังการเผาไล่สารต้นแบบ ค่าการกระเจิงของระนาบในช่วง 22-24 องศา มีค่าต่ำลง เนื่องจากความเป็นผลึกของสารลดลง



รูปที่ 3.2 สเปกตรัม XRD ของ ZSM-5: (ก) ก่อนเผาไล่สารต้นแบบ และ (ข) หลังเผาไล่สารต้นแบบ

ส่วน Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60 100 และ 200 และมีอัตราส่วนขององค์ประกอบโดยโมลในเจลเป็น $1\text{SiO}_2 : 0.0125 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.25 \text{ HDA} : 8.3 \text{ EtOH} : 100 \text{ H}_2\text{O}$ สามารถเตรียมได้โดยดัดแปรวิธีการสังเคราะห์ของ Tuel¹⁶ และ Chiranjeevi⁹ ซึ่งผลการทดสอบโครงสร้างด้วย XRD พบว่า Al-HMS ที่สังเคราะห์ได้แสดงลักษณะเฉพาะของ Al-HMS ที่มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอล โดยจะมีพีคแสดงค่าการกระเจิงของระนาบสูงสุดในช่วง 1.4-1.6 องศา ดังรูปที่ 3.3

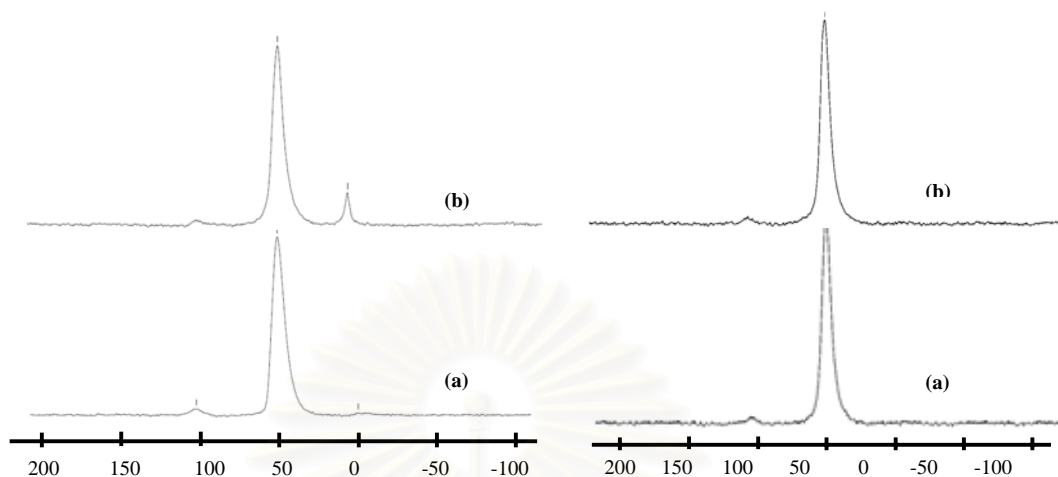


รูปที่ 3.3 สเปกตรัม XRD ของ Al-HMS ที่เผาไล่สารต้นแบบและแปรค่าอัตราส่วน Si/Al

3.1.2 การพิสูจน์โครงสร้างของอะลูมิเนียมด้วยเทคนิค NMR

พิสูจน์ลักษณะของอะลูมิเนียมที่อยู่ในซีโอไลต์ beta, ZSM-5 และ Al-HMS โดยใช้ Solid state ^{27}Al -NMR พบว่าในซีโอไลต์ beta ก่อนทำการเผาไล่สารต้นแบบ จะมีค่า chemical shift ที่ตำแหน่ง 50 ppm เพียงตำแหน่งเดียว แสดงว่า Al อยู่ในรูปเตตระฮีดรัล ซึ่งหมายความว่าอะลูมิเนียมจะอยู่ในโครงสร้างเฟรมเวิร์คของซิลิกาโดยการแทนที่ซิลิกอนอะตอม แต่เมื่อทำการเผาไล่สารต้นแบบ จะพบค่า chemical shift ที่ตำแหน่ง 50 และ 0 ppm แสดงว่าอะลูมิเนียมจะอยู่ในรูปของทั้งเตตระฮีดรัลและออกตะฮีดรัล ตามลำดับ โดยอัตราส่วนของอะลูมิเนียมในเตตระฮีดรัลจะสูงกว่าออกตะฮีดรัลประมาณ 4 เท่า กล่าวคือ อะลูมิเนียมบางส่วนที่อยู่ในโครงสร้างเฟรมเวิร์คของซิลิกาจะหลุดออกมาเมื่อทำการเผาไล่สารต้นแบบ ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ก.

ส่วนใน ZSM-5 นั้น พบค่า chemical shift ที่ตำแหน่ง 50 ppm เพียงตำแหน่งเดียวทั้งก่อนและหลังการเผาไล่สารต้นแบบ แสดงว่าอะลูมิเนียมทั้งหมดอยู่ในโครงสร้างเฟรมเวิร์คของซิลิกาในรูปเตตระฮีดรัลเพียงอย่างเดียว ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ข



ก. ซีโอไลต์ beta

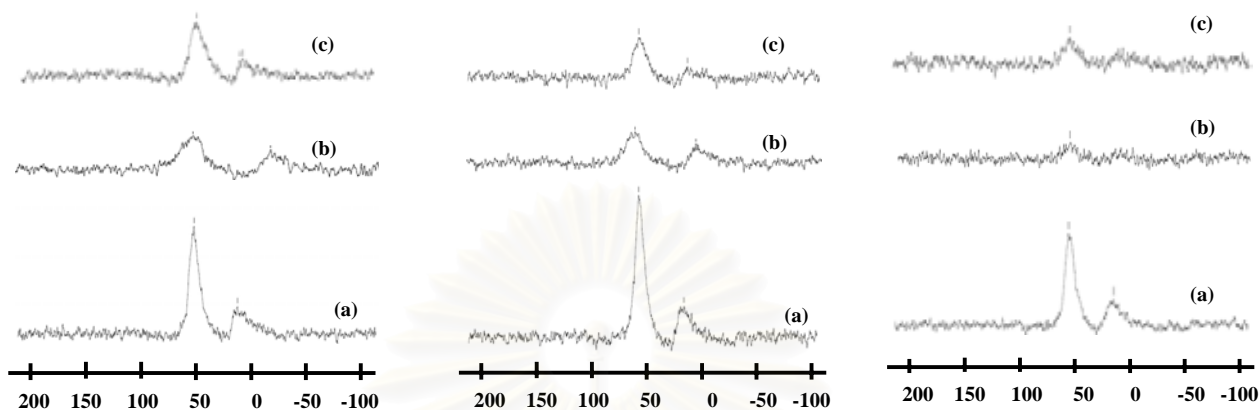
ข. ZSM-5

รูปที่ 3.4 สเปกตรัม Solid state ^{27}Al -NMR ของซีโอไลต์ beta และ ZSM-5

(a) ก่อนเผาไล่สารต้นแบบ และ (b) หลังเผาไล่สารต้นแบบ

ส่วน Al-HMS (รูปที่ 3.5) พบว่ามีค่า chemical shift ที่ตำแหน่ง 0 และ 50 ppm แสดงว่ามีอะลูมิเนียมในรูปออกตะฮีดรัลและเตตระฮีดรัลเช่นกัน และเมื่อเผาไล่สารต้นแบบแล้ว จะพบว่าอะลูมิเนียมจะหลุดออกจากโครงสร้างเฟรมเวิร์คของซิลิกาจำนวนมาก ทำให้อัตราส่วนของอะลูมิเนียมที่อยู่ในรูปเตตระฮีดรัลและออกตะฮีดรัลมีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งอะลูมิเนียมที่หลุดออกมาจากโครงสร้างและอยู่ในรูปออกตะฮีดรัลนั้นอาจไปดบังตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยา (active site) ทำให้ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาลดลง ดังนั้น จึงได้นำ Al-HMS ที่เผาไล่สารต้นแบบแล้วมาทำการบำบัดด้วย NH_4Cl เข้มข้น 1 M เพื่อลดปริมาณอะลูมิเนียมในออกตะฮีดรัล ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.5(c) จะเห็นได้ว่าหลังการบำบัด อัตราส่วนของอะลูมิเนียมที่อยู่รูปในเตตระฮีดรัลต่อออกตะฮีดรัลจะเพิ่มสูงขึ้น

สรุปได้ว่าในวัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้น ZSM-5 จะมีอะลูมิเนียมอยู่ในโครงสร้างเฟรมเวิร์คของซิลิกาเพียงอย่างเดียว ในขณะที่ซีโอไลต์ beta และ Al-HMS นั้น จะมีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบทั้งในโครงสร้างและนอกโครงสร้างของซิลิกา โดยอัตราส่วนอะลูมิเนียมในโครงสร้างจะสูงกว่าอะลูมิเนียมที่อยู่นอกโครงสร้าง



ก. Al-HMS (Si/Al =60)

ข. Al-HMS (Si/Al =100)

ค. Al-HMS (Si/Al =200)

รูปที่ 3.5 สเปกตรัม Solid state ^{27}Al -NMR ของ Al-HMS (a) ก่อนเผาไล่สารต้นแบบ (b) หลังเผาไล่สารต้นแบบ และ (c) หลังการบำบัดด้วย 1 M NH_4Cl

3.1.3 การวิเคราะห์หาปริมาณอะลูมิเนียม พื้นที่ผิว และความเป็นกรด

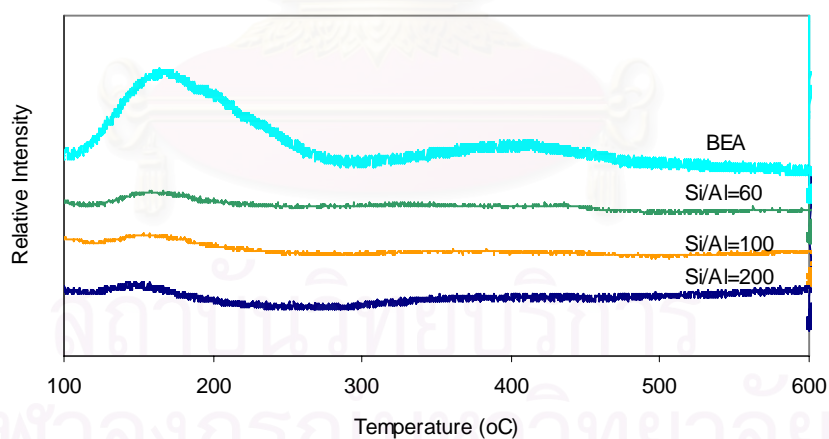
ผลการวิเคราะห์หาปริมาณอะลูมิเนียมในองค์ประกอบซีโอไลต์ beta, ZSM-5 และ Al-HMS ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค ICP พบว่า อัตราส่วน Si/Al ในสารผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จะมีค่าต่ำกว่าอัตราส่วน Si/Al ในเจล ดังแสดงสรุปในตารางที่ 1 แสดงว่าสามารถใส่อะลูมิเนียมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และเมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ด้วย Al-NMR (ในหัวข้อ 3.1.2) สามารถสรุปได้ว่าอะลูมิเนียมที่ใส่เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองนั้น ส่วนหนึ่งจะเข้าไปแทนที่ซิลิกอนอะตอมที่อยู่ในโครงสร้างเฟรมเวิร์คซิลิกา และส่วนที่เหลือจะอยู่นอกโครงสร้างเฟรมเวิร์คในรูปของอะลูมินาออกไซด์ แต่สำหรับ ZSM-5 นั้น อัตราส่วน Si/Al ในสารผลิตภัณฑ์มีค่าใกล้เคียงกับอัตราส่วนในเจลหรือสูงกว่าเล็กน้อย แสดงว่าอะลูมิเนียมเข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อยกว่าที่คาดไว้ และเมื่อเทียบผลกับการวิเคราะห์ด้วย Al-NMR สรุปได้ว่าอะลูมิเนียมทั้งหมดที่เข้าไปในตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 นั้นจะเข้าไปแทนที่ซิลิกอนอะตอมในโครงสร้างเฟรมเวิร์คซิลิกาทั้งหมด

เมื่อเปรียบเทียบอัตราส่วน Si/Al ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ พบว่าซีโอไลต์ beta มีอัตราส่วน Si/Al น้อยที่สุด แสดงว่ามีความเป็นกรดสูงกว่า ZSM-5 และ Al-HMS ซึ่งผลที่ได้ก็นั้นสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์หาความเป็นกรดด้วยเครื่อง NH_3 -TPD ดังแสดงในตารางที่ 3.1 และรูปที่ 3.6 โดย

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ทั้งหมดจะมีความเป็นกรดบรอนสเตด (Brønsted acid) ในช่วงอุณหภูมิ 150-250°C มากกว่ากรดลิวอิส (Lewis acid) ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 400°C สรุปได้ว่าลำดับความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ $\text{beta} > \text{ZSM-5} > \text{Al-HMS}(\text{Si/Al}=60) > \text{Al-HMS}(\text{Si/Al}=100) > \text{Al-HMS}(\text{Si/Al}=200)$

ตารางที่ 3.1 แสดงคุณสมบัติของซีโอไลต์ beta, ZSM-5 และ Al-HMS ที่เตรียมได้

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วน Si/Al ในผลิตภัณฑ์	พื้นที่ผิว BET (m ² /g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)	Acidity (mmole/g)
beta (Si/Al=60)	28	758	0.6	0.6	0.9048
ZSM-5 (Si/Al=40)	45	431	0.6	0.2	0.6332
Al-HMS (Si/Al = 200)	105	872	4.2	1.7	0.2227
Al-HMS (Si/Al = 100)	66	828	4.2	1.5	0.2355
Al-HMS (Si/Al = 60)	39	833	4.2	1.5	0.2523



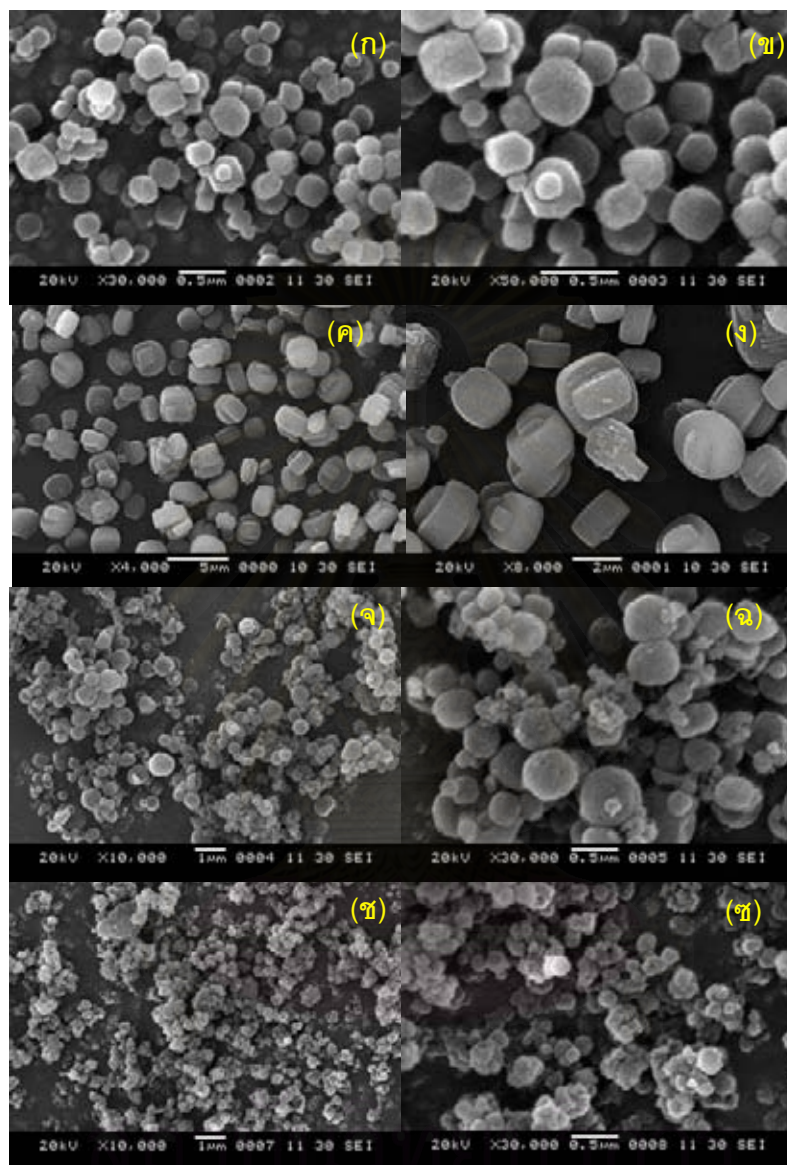
รูปที่ 3.6 สเปกตรัมความเป็นกรด (NH_3 -TPD) ของซีโอไลต์ beta และ Al-HMS (Si/Al=200, 100, 60)

จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิว (BET specific surface area) ขนาดและปริมาตรของโพรงพบว่าซีโอไลต์ beta และ ZSM-5 ซึ่งเป็นวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็ก จะมีขนาดของปากโพรงใกล้เคียงกัน แต่ปริมาตรภายในโพรงจะต่างกัน โดยซีโอไลต์ beta จะมีปริมาตรของโพรงมากกว่าแสดงว่าโพรงภายใน

ในมีขนาดใหญ่กว่า ซีโอไลต์ beta จึงเป็นพวกโพรงขนาดใหญ่ในกลุ่มวัสดุที่มีโพรงขนาดเล็ก แต่ใน AI-HMS ซึ่งเป็นวัสดุที่มีโพรงขนาดกลางพบว่าปริมาตรของโพรงจะลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณอะลูมิเนียมเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณอะลูมิเนียมที่เข้าไปแทนที่ซิลิกอนอะตอมในสายโซ่ โดยความยาวพันธะระหว่างอะตอม Al-O จะสั้นกว่าพันธะ Si-O จึงมีผลทำให้โครงสร้างมีขนาดเล็กลง

3.1.4 การตรวจรูปร่างด้วยเทคนิค SEM

รูปร่าง (Morphology) ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แสดงดังรูปที่ 3.7 จะเห็นว่าซีโอไลต์ beta จะมีรูปร่างคล้ายผลึกทรงกลมขนาดใกล้เคียงกัน มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคทรงกลมอยู่ในช่วง 0.2-0.4 ไมโครเมตร ส่วน ZSM-5 จะมีโครงสร้างผลึกคล้ายสี่เหลี่ยมกากบาท อนุภาคมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2-3 ไมโครเมตร และ AI-HMS จะมีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลมเช่นเดียวกับซีโอไลต์ beta แต่อนุภาคมีขนาดแตกต่างกัน (0.2-0.6 ไมโครเมตร) และมีโครงสร้างอัญฐานปนอยู่ด้วย ซึ่งขนาดของอนุภาคนี้จะสอดคล้องกับค่าพื้นที่ผิวที่หาได้ในหัวข้อ 3.1.3 กล่าวคือ ZSM-5 มีอนุภาคขนาดใหญ่ จึงมีพื้นที่ผิวน้อยกว่า ซีโอไลต์ beta และ AI-HMS



รูปที่ 3.7 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta, ZSM-5 และ AI-HMS
 ก-ข. ซีโอไลต์ beta ที่กำลังขยาย 30,000 และ 50,000 เท่า ตามลำดับ
 ค-ง. ZSM-5 ที่กำลังขยาย 4, 000 และ 8,000 เท่า ตามลำดับ
 จ-ฉ. AI-HMS (Si/Al =100) ที่กำลังขยาย 10,000 และ 30,000 เท่า ตามลำดับ
 ช-ซ. AI-HMS (Si/Al =60) ที่กำลังขยาย 10,000 และ 30,000 เท่า ตามลำดับ

3.2 ปฏิบัติการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง

3.2.1 ศึกษาผลของการบำบัดด้วย NH_4Cl เพื่อลดปริมาณอะลูมิเนียมในออกตะฮีดรัลในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง, Al-HMS

ทำการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60 ที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 30 นาที โดยเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาได้สารต้นแบบ (calcined Al-HMS) กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการบำบัดด้วย NH_4Cl เข้มข้น 1 M (treated Al-HMS) เพื่อลดปริมาณอะลูมิเนียมในออกตะฮีดรัล ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 3.2 และรูปที่ 3.8

ตารางที่ 3.2 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Al-HMS (Si/Al=60)*

Catalyst	Calcined Al-HMS	Treated Al-HMS
Conversion (wt%)**	67.3	73.9
Yield (wt%)**		
- gas	21.3	24.2
- liquid	46.1	49.7
- residue	32.7	26.2
Selectivity of liquid fraction (%)		
- distillate oil	70.8	72.6
- heavy oil	29.2	27.4
Liquid density (g/cm^3)	0.73	0.74

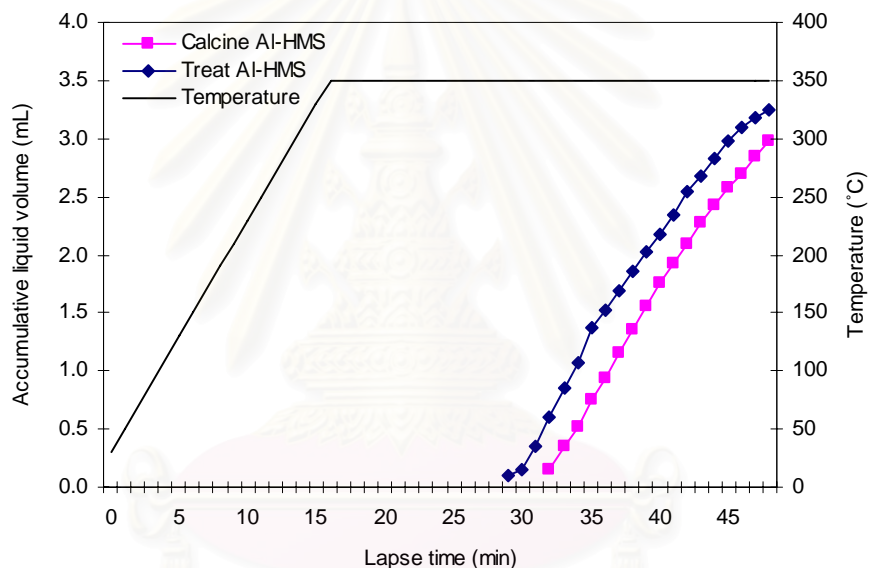
* อุณหภูมิ 350°C ,เวลา 30 นาที ,อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพอลิพรอพิลีนเท่ากับ 1:10

** ค่าความเบี่ยงเบน (standard deviation) ของความว่องไว (conversion) อยู่ในช่วง ± 1.0

ค่าความเบี่ยงเบนของผลิตภัณฑ์ (yield) อยู่ในช่วง ± 0.5 สำหรับแก๊ส, ± 0.5 สำหรับของเหลว และ ± 1.0 สำหรับกาก (residue)

จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการบำบัดจะมีความว่องไวในการแตกตัวพลาสติกได้เร็วกว่าและดีกว่า (% conversion สูงกว่า, residue น้อยกว่า และเวลาที่ของเหลวหยดแรกหยดลงมาในกระบอก

ตวงจะเร็วกว่า) แสดงว่าสารเข้าทำปฏิกิริยาที่ active site ได้เพิ่มขึ้น ผลผลิตที่ได้อาจมีความจำเพาะต่อของเหลวเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อนำของเหลวไปกลั่นภายใต้สุญญากาศ ปริมาณของเหลวส่วนเบาจะเพิ่มขึ้นด้วย สรุปได้ว่า การบำบัดด้วย NH_4Cl จะช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความไวต่อปฏิกิริยาดีขึ้น เพราะ NH_4Cl จะช่วยลดปริมาณอะลูมิเนียมที่อยู่ในรูออกตะฮีสตรัลที่อาจไปบดบังตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาหรือ active site ได้ ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลางที่สังเคราะห์ได้จึงควรทำการบำบัดด้วย NH_4Cl เพื่อลดปริมาณอะลูมิเนียมในรูออกตะฮีสตรัล ก่อนนำไปใช้ในการศึกษาต่อไป



รูปที่ 3.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ เวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Al-HMS (Si/Al=60)

3.2.2 ศึกษาผลของความเป็นกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง Al-HMS

ทำปฏิกิริยาแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยความร้อนเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Al-HMS ที่ผ่านการบำบัดด้วย NH_4Cl และแปรค่าอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60 100 และ 200 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 30 นาที ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.3 จะเห็นได้ว่า ที่อุณหภูมิดังกล่าวเมื่อทำการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยความร้อน สารตั้งต้นจะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์น้อยมาก

(% conversion = 2.4) โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งหมดจะเป็นแก๊ส ไม่มีผลิตภัณฑ์ของเหลว แต่เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะแตกตัวพลาสติกได้มากกว่า 55 % แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีประสิทธิภาพดีในการแตกตัวพลาสติก โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่มีผลของการแตกตัวด้วยความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้อง และเมื่อทำการแปรค่าอัตราส่วน Si/Al ในตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่อัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 200 และ 100 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะใกล้เคียงกัน โดยมี %conversion ประมาณ 59 เมื่อเพิ่มอะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยา (อัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60) สารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความเป็นกรดสูงกว่า ตำแหน่งที่เกิดปฏิกิริยาหรือ active site จึงมีมากกว่า สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งดังกล่าวได้มากขึ้น ทำให้เกิดคาร์บอนแคทไอออน (carboncation) มากขึ้น ปฏิกิริยาจึงเกิดได้เร็วขึ้น ดังแผนภาพที่ 3.1 นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับรูปที่ 3.9 ที่แสดงให้เห็นว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลว

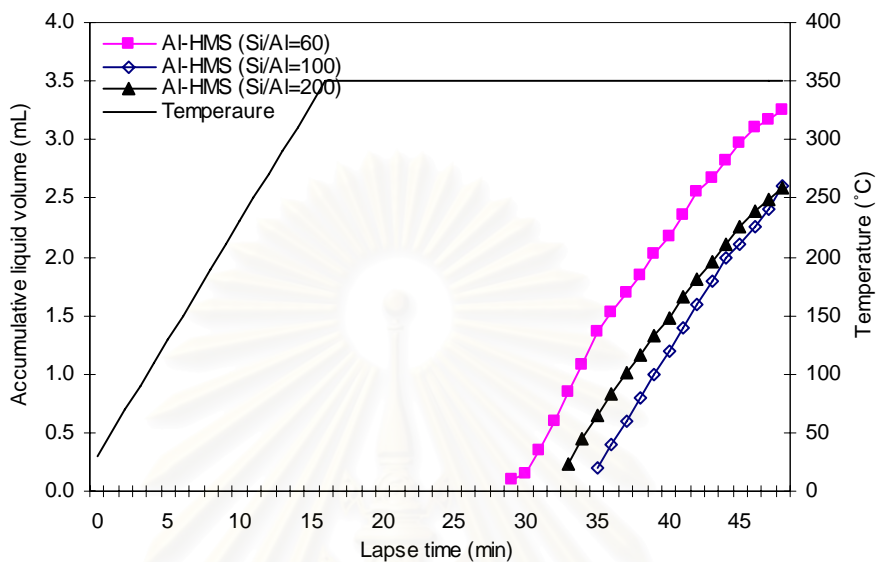
ตารางที่ 3.3 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS ที่แปรค่าอัตราส่วน Si/Al*

Catalyst	thermal	AI-HMS (Si/Al=60)	AI-HMS (Si/Al=100)	AI-HMS (Si/Al=200)
Conversion (wt%)**	2.4	73.8	59.6	59.1
Yield (wt%)**				
- gas	2.4	24.2	21.4	17.6
- liquid	0	49.6	38.2	41.7
- residue	97.6	26.2	40.4	40.9
Selectivity of liquid fraction (%)				
- distillate oil	-	69.2	21.4	22.0
- heavy oil	-	30.8	78.6	78.0
Liquid density (g/cm ³)	-	0.74	0.74	0.74

* อุณหภูมิ 350°C ,เวลา 30 นาที ,อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพอลิพรอพิลีนเท่ากับ 1:10

** ค่าความเบี่ยงเบน (standard deviation) ของความว่องไว (conversion) อยู่ในช่วง ± 0.8

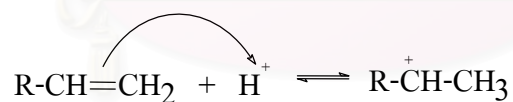
ค่าความเบี่ยงเบนของผลิตภัณฑ์ (yield) อยู่ในช่วง ± 0.6 สำหรับแก๊ส, ± 0.4 สำหรับของเหลว และ ± 0.8 สำหรับกาก (residue)



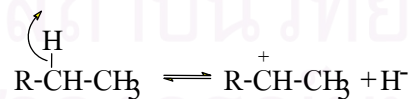
รูปที่ 3.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ เวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS ที่แปรค่าอัตราส่วน Si/Al

ขั้นที่ 1 การเกิดคาร์โบแคทไอออน

แบบที่ 1 Protonation of double bond by *Bronsted acid*



แบบที่ 2 Heterolytic bond cleavage by *Lewis acid*



ขั้นที่ 2 การเกิด Beta Scission



แผนภาพที่ 3.1 กลไกการแตกตัวพลาสติก

ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60 สูงกว่าที่อัตราส่วน 200 และ 100 ณ เวลาหนึ่งๆ ดังนั้นจึงนำ AI-HMS ที่มีอัตราส่วน Si/Al = 60 ไปใช้ในการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อไป เนื่องจากสารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ได้มากที่สุด และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความจำเพาะต่อของเหลวสูง เมื่อนำไปกลั่นภายใต้สุญญากาศ ให้ปริมาณของเหลวส่วนเบา (distillate) มากที่สุด

3.3 ปฏิกริยาการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS

3.3.1 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ในอัตราส่วนต่างๆ

ทำการแตกตัวพอลิพรอพิลีนที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 30 นาที ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta (Si/Al =60), AI-HMS (Si/Al =60) ที่ผ่านการบำบัดด้วย NH_4Cl พบว่า เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง AI-HMS จะเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวได้ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta ที่มีโพรงขนาดเล็ก (%conversion และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ต่อเวลาในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า ดังแสดงในตารางที่ 3.4 และรูปที่ 3.10) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากพื้นที่ผิวและขนาดโพรงที่ต่างกัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS มีพื้นที่ผิวมากกว่าและโพรงมีขนาดใหญ่กว่า สารตั้งต้นที่มีโมเลกุลใหญ่จึงเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวภายนอกและเข้าไปทำปฏิกิริยาในโพรงที่มีขนาดกลางได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดเล็ก การแตกย่อยจึงเกิดได้เร็วขึ้น นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความจำเพาะต่อของเหลวมากกว่าแก๊ส ซึ่งต่างจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta ที่ผลิตภัณฑ์จะมีความจำเพาะต่อแก๊สมากกว่าของเหลว เมื่อพิจารณาจากความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์ของเหลวพบว่าของเหลวที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta มีความหนาแน่นที่น้อยกว่าของเหลวที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS แสดงว่าผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากซีโอไลต์ beta มีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กหรือไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลน้อย ทั้งนี้เพราะขนาดโพรงที่เล็กของซีโอไลต์ beta จะเป็นตัวกำหนดให้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กเท่านั้นที่สามารถออกไปจากโพรงได้ ความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์ของเหลวจึงน้อยกว่าในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS ที่โพรงมีขนาดใหญ่

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มากลั่นภายใต้สุญญากาศ พบว่ามีความจำเพาะต่อของเหลวส่วนเบา (distillate oil) มากกว่าส่วนหนัก (heavy oil) ซึ่งของเหลวส่วนเบาที่ได้จากการแตกตัวพลาสติกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง AI-HMS จะมีปริมาณสูงกว่าของเหลวส่วนเบาที่ได้

ตารางที่ 3.4 การแตกตัวพอลิพอรฟิลินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS*

Catalyst	Beta (Si/Al= 60)	40% Al-HMS	80% Al-HMS	90% Al-HMS	95% Al-HMS	97% Al-HMS	Al-HMS (Si/Al= 60)
Conversion (wt%)**	45.8	40.5	69	73.7	78.8	71.4	73.8
Yield (wt%)**							
- gas	30.8	28.3	27.2	28.3	24.6	18.6	24.2
- liquid	15.0	12.2	41.8	45.4	54.2	52.8	49.6
- residue	54.3	59.5	31.0	26.3	21.2	28.6	26.2
Selectivity to liquid fraction (%)							
- distillate oil	65.8	51.4	64.8	63.4	69.6	71.5	69.2
- heavy oil	34.2	48.6	35.2	36.6	30.4	28.5	30.8
Liquid density (g/cm ³)	0.67	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.74

* อุณหภูมิ 350°C ,เวลา 30 นาที ,อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพอลิพอรฟิลินเท่ากับ 1:10

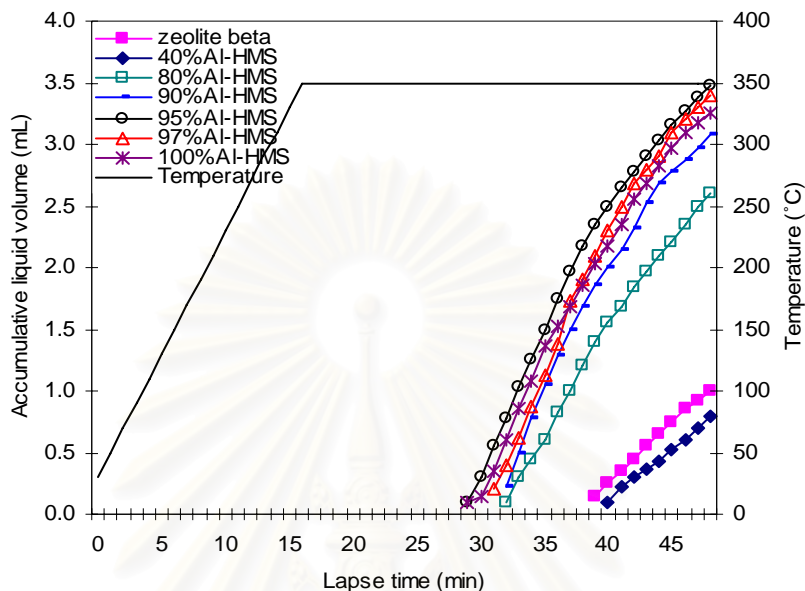
** ค่าความเบี่ยงเบน (standard deviation) ของความว่องไว (conversion) อยู่ในช่วง ±1.0

ค่าความเบี่ยงเบนของผลิตภัณฑ์ (yield) อยู่ในช่วง ±0.6 สำหรับแก๊ส, ±0.4 สำหรับของเหลว และ

±1.0 สำหรับกาก (residue)

จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta เล็กน้อย ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้จะมีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนอยู่ในช่วง C_5 - C_{11} เช่นเดียวกัน โดยของเหลวส่วนเบาที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS จะมีช่วงการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนที่กว้างกว่าโดยมีอัตราส่วน C_6 และ C_7 สูงใกล้เคียงกัน ในขณะที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta จะมีช่วงการกระจายตัวไฮโดรคาร์บอนที่แคบกว่าโดยมี C_7 สูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 3.11 และในส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊สนั้น พบว่าซีโอไลต์ beta ให้ปริมาณแก๊สสูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS ซึ่งเป็นการยืนยันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดเล็กจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กมากกว่า โดยแก๊สที่ได้จะมีองค์ประกอบของพรอพิลีน บิวเทน บิวทิลีน และเพนเทนสูง โดยอัตราส่วนของบิวเทนต่อบิวทิลีนจะใกล้เคียงกัน แต่องค์ประกอบของแก๊สที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาโพรงขนาดกลาง AI-HMS จะมีพวกลอเลฟินส์สูงกว่าอัลเคน โดยเฉพาะพรอพิลีนและบิวทิลีน ดังแสดงในรูปที่ 3.12 นอกจากนี้ยังพบปริมาณของไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมมากกว่า 5 ในปริมาณที่สูงมากที่สุด แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีแนวโน้มให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวในปริมาณมาก

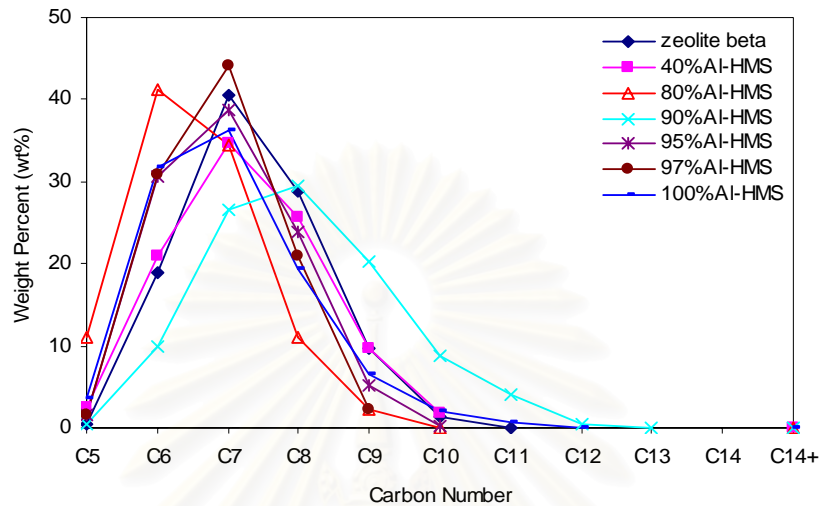
เมื่อทำการแตกตัวพลาสติกที่ภาวะเดียวกันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ beta/AI-HMS ที่มีการแปรค่าอัตราส่วนซีโอไลต์ beta ในช่วง 20-60% (80%AI-HMS, 40%AI-HMS) พบว่าที่ 40% AI-HMS การเร่งปฏิกิริยา (% conversion) และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวต่อเวลามีค่าไม่ต่างจากการใช้ซีโอไลต์ beta เพียงอย่างเดียว แต่เมื่อเพิ่ม AI-HMS ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเป็น 80% AI-HMS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมจะเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น (%conversion สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณ residue ที่ลดลง) และค่าปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวต่อเวลาก็สูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง AI-HMS มีบทบาทในการช่วยเร่งการแตกตัวของพอลิพรอพิลีน เนื่องจากพื้นที่ผิวที่สูงของตัวเร่งปฏิกิริยาและขนาดโพรง โดยโพรงขนาดกลางจะให้สารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่เข้ามาทำปฏิกิริยาภายในโพรงได้เกิดเป็นโมเลกุลขนาดกลางหรือขนาดย่อย หลังจากนั้นจึงเคลื่อนเข้าทำปฏิกิริยาในโพรงขนาดเล็กของซีโอไลต์ beta ความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาผสมจะใกล้เคียงกับความหนาแน่นของของเหลวที่ได้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS เพียงชนิดเดียว ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ที่ได้มีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta เพียงอย่างเดียว เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลางมากกว่า 80% พบว่าสารตั้งต้นจะเปลี่ยน เป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มีอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง 95% จะให้ %conversion สูงสุดถึง 78.8% ซึ่งสูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด



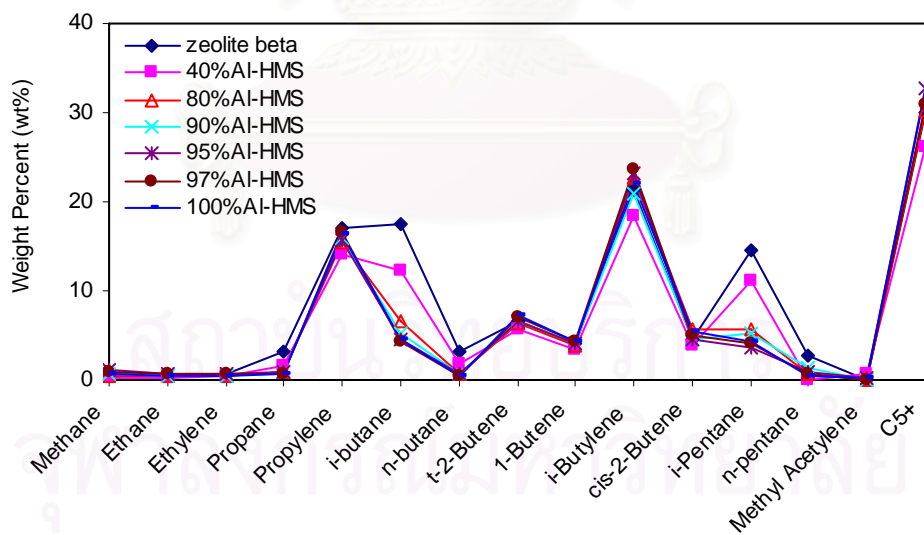
รูปที่ 3.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ เวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่แปรค่าอัตราส่วน AI-HMS

เดียว นอกจากนี้ยังให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวสูงสุดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ต่อเวลา มีค่าสูงสุด

เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส (รูปที่ 3.12) พบว่าแก๊สที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มีอัตราส่วน AI-HMS 40% จะมีองค์ประกอบคล้ายกับแก๊สที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta เพียงชนิดเดียว คือมีพรอพิลีน บิวทิลีน และเพนเทนเป็นองค์ประกอบหลัก แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ AI-HMS ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จะมีองค์ประกอบคล้ายคลึงกับแก๊สที่ได้จากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS เพียงชนิดเดียว โดยมี C_5^+ พรอพิลีนและ 1-บิวทิลีนเป็นองค์ประกอบหลัก ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มีอัตราส่วน AI-HMS ต่ำกว่า 50% ปริมาณและขนาดโพรงของซีโอไลต์ beta มีส่วนในการควบคุมองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส ซึ่งเห็นได้จากปริมาณ i-butane และ i-pentane ที่มีปริมาณมากกว่ากรณีอื่นๆ อย่างเห็นได้ชัด เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่ได้จากการกลั่น (รูปที่ 3.11) พบว่าของเหลวส่วนเบาทั้งหมดมีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนในช่วง C_5-C_{15} โดยของเหลวส่วนเบาจาก 40%AI-HMS จะมีช่วงการ



รูปที่ 3.11 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่แปรค่าอัตราส่วน AI-HMS



รูปที่ 3.12 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่แปรค่าอัตราส่วน AI-HMS

กระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนที่แคบคล้ายคลึงกับซีโอไลต์ beta ที่มี C_7 สูงที่สุด ในขณะที่ของเหลวส่วนเบาจากกรณีอื่นๆ จะมีช่วงการกระจายตัวที่กว้างคล้าย AI-HMS โดยมีปริมาณ C_6 - C_7 มากสุด

สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมจะมีส่วนช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์มากขึ้น โดยอัตราเร็วที่สารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวจะสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลางจะช่วยให้สารตั้งต้นที่มีขนาดใหญ่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาในโพรงได้เป็นโมเลกุลขนาดกลางหรือขนาดเล็กก่อน จากนั้นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กจึงเคลื่อนเข้าไปทำปฏิกิริยาในโพรงขนาดเล็กเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว โดยขนาดโพรงและปริมาณอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดกลางและขนาดเล็กจะมีผลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์

3.3.2 ศึกษาปริมาณอัตราส่วนระหว่างพลาสติกและตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS

ทำการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 350 °C โดยการแปรค่าปริมาณอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อพลาสติก จากเดิม 10:1 เป็น 20:1 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเพิ่มปริมาณพลาสติก ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 3.5 และรูปที่ 3.13

เมื่อเพิ่มปริมาณพลาสติกจะพบว่า การแตกตัวของพลาสติกพอลิพรอพิลีนลดลงจาก 78% เป็น 67% แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณน้อยเกินไปเมื่อเทียบกับพลาสติกที่เพิ่มขึ้น อัตราส่วนความเป็นกรดหรือพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อพลาสติกที่ใช้จะลดลง ทำให้ความว่องไวในการแตกตัวพลาสติกลดลง อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีความจำเพาะต่อของเหลวมากกว่าแก๊ส ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะไม่ต่างกันมากนักเมื่อเพิ่มปริมาณพลาสติก แต่ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวจะลดลง เพราะพื้นที่ผิวและความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีปริมาณจำกัด ทำให้พลาสติกเข้าไปแตกตัวภายในโพรงได้ในปริมาณที่คงที่ ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์จึงลดลงเมื่อเทียบกับพลาสติกทั้งระบบ แต่ในกรณีของแก๊สนั้นไม่แตกต่างกันเพราะโมเลกุลขนาดกลางหรืออนุพันธ์ที่มีขนาดย่อมที่ผ่านการแตกตัวในโพรงขนาดกลางแล้วจะผ่านเข้าไปแตกตัวในโพรงขนาดเล็กได้ในจำนวนเท่าเดิม และเมื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะเห็นว่าไม่มีความแตกต่างกันโดยมี C_5+ พรอพิลีน และบิวทีลีน เป็นหลัก ในขณะที่ของเหลวส่วนเบานั้นจะมีองค์ประกอบของ

ตารางที่ 3.5 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

Plastic : catalyst ratio	Thermal	10:1	20:1
Conversion (wt%)**	2.4	78.8	67.7
Yield (wt%)**			
- gas	2.4	24.6	27.0
- liquid	0	54.2	40.7
- residue	97.6	21.2	32.3
Selectivity of liquid fraction (%)			
- distillate oil	-	69.6	57.8
- heavy oil	-	30.4	42.2
Liquid density (g/cm ³)	-	0.73	0.73

* อุณหภูมิ 350°C ,เวลา 30 นาที

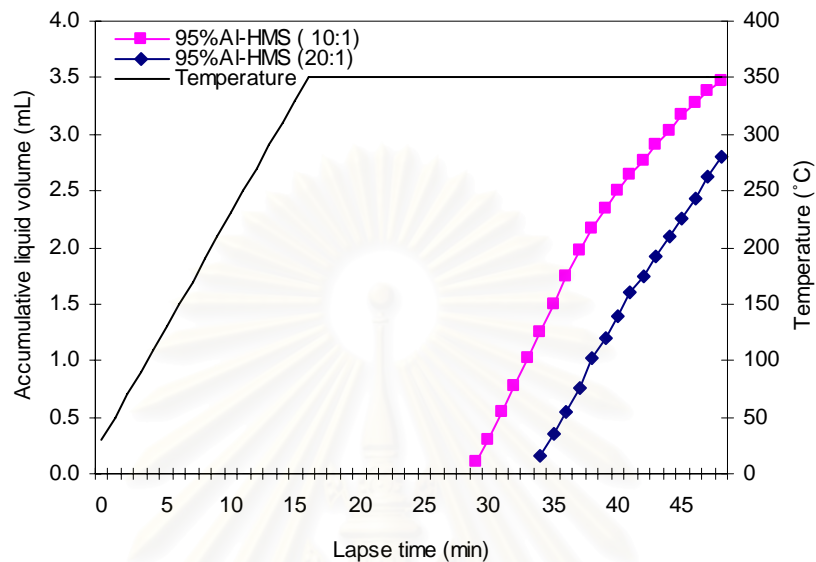
** ค่าความเบี่ยงเบน (standard deviation) ของความว่องไว (conversion) อยู่ในช่วง ± 3.2

ค่าความเบี่ยงเบนของผลิตภัณฑ์ (yield) อยู่ในช่วง ± 1.0 สำหรับแก๊ส, ± 1.1 สำหรับของเหลว และ ± 3.2 สำหรับกาก (residue)

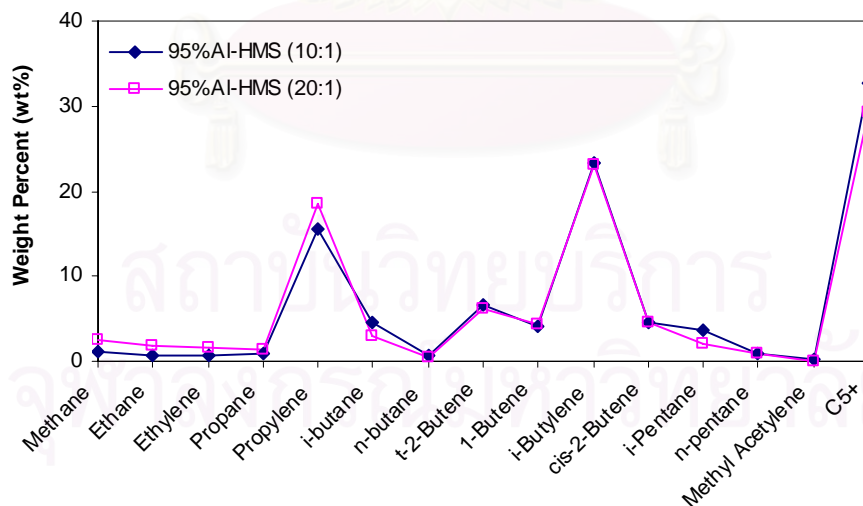
ไฮโดรคาร์บอนอยู่ในช่วง C₅-C₁₂ โดยมีปริมาณของ C₆-C₈ มาก

สรุปได้ว่าปริมาณพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วน 10:1 นั้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก มีความว่องไวในการแตกตัวพลาสติก พอลิพรอพิลีนได้ดีกว่าเมื่อเพิ่มปริมาณพลาสติกให้สูงขึ้น

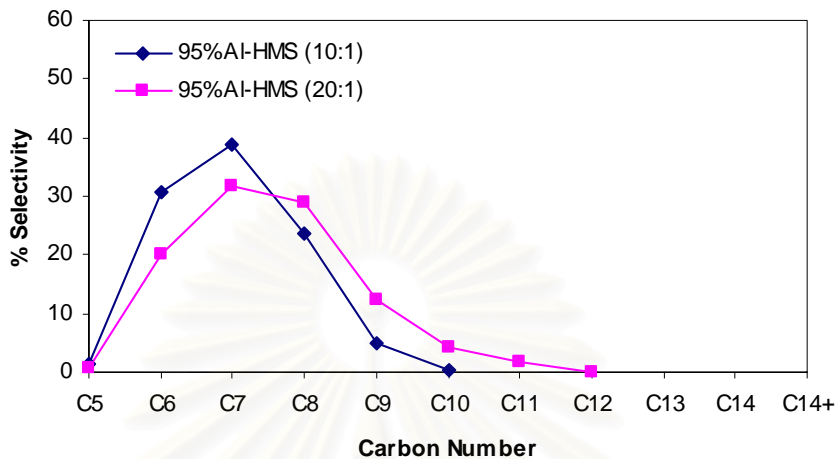
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ เวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.14 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.15 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.3 ศึกษาผลของอุณหภูมิในการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS

ทำการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 350 °C, 380 °C และ 410 °C เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการแตกตัวพลาสติก ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 3.6 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ สารตั้งต้นจะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น โดยปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปจะไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนัก เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 380 °C และเมื่อพิจารณาปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน จะพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ สารตั้งต้นจะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเช่นกันและจะสูงถึง 76.3 % ที่ 410 °C ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิสูง ถึงแม้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกย่อยพลาสติก แต่ปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปจะมีผลของการแตกตัวด้วยความร้อนร่วมอยู่ด้วย ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว จึงต้องพิจารณาปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับ การแตกตัวด้วยความร้อน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีบทบาทสำคัญในการแตกย่อยพลาสติกได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 380 °C โดยประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงสุดที่อุณหภูมิ 380 °C

(Δ %conversion ที่ 350 และ 380°C เท่ากับ 76.4 และ 83.0 ตามลำดับ) และประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 380°C (Δ %conversion ที่ 410°C เท่ากับ 19.5) กล่าวได้ว่าที่อุณหภูมิ 410°C การแตกตัวด้วยความร้อนจะมีบทบาทสำคัญกว่าการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาการแตกตัวพอลิพรอพิลีนสำหรับงานวิจัยนี้ (เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพลาสติคเป็น 1:10) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ที่มี Al-HMS เป็นองค์ประกอบ 95% จะมีประสิทธิภาพในการแตกตัวพลาสติคพอลิพรอพิลีนได้ดีที่อุณหภูมิ 380°C

ตารางที่ 3.6 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	350		380		410	
	Thermal	95% Al-HMS	Thermal	95% Al-HMS	Thermal	95% Al-HMS
Conversion (wt%)**	2.4	78.8	13.1	96.1	76.3	95.8
Yield (wt%)**						
- gas	2.4	24.6	11.9	28.8	26.3	26.7
- liquid	0	54.2	1.2	67.3	50.0	69.4
- residue	97.6	21.2	86.9	3.9	23.7	4.2
Selectivity to liquid fraction (%)						
- distillate oil	-	69.6	-	41.8	25.1	41.0
- heavy oil	-	30.4	-	58.2	74.9	59.0
Liquid density (g/cm ³)	-	0.73	- ^a	0.72	0.74	0.72

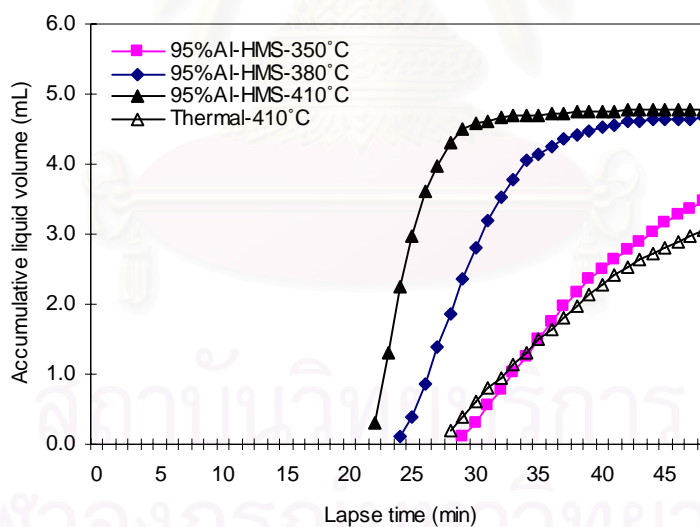
*เวลา 30 นาที , อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพอลิพรอพิลีนเท่ากับ 1:10

** ค่าความเบี่ยงเบน (standard deviation) ของความว่องไว (conversion) อยู่ในช่วง ± 3.0

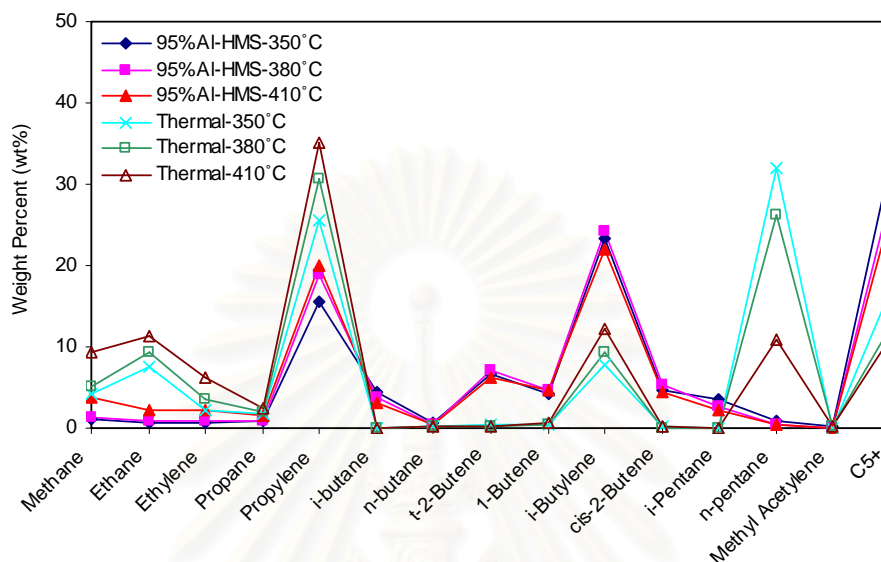
ค่าความเบี่ยงเบนของผลิตภัณฑ์ (yield) อยู่ในช่วง ± 0.6 สำหรับแก๊ส, ± 3.0 สำหรับของเหลว และ ± 3.0 สำหรับกาก (residue)

^aไม่สามารถคำนวณได้

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและปริมาณของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกตัวพลาสติกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม พบว่าอัตราเร็วในการเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อปริมาณของของเหลวสุดท้ายที่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 3.16 และเมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ จะพบว่าองค์ประกอบของแก๊สที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่แตกต่างกัน โดยมีพรอพิลีนและ 1-บิวทิลีน เป็นองค์ประกอบหลัก และมีปริมาณของไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมมากกว่า 5 อะตอมในปริมาณสูงสุด (รูปที่ 3.17) แต่องค์ประกอบของแก๊สที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อนจะมีโอเพน พรอพิลีน บิวทิลีน เพนเทนและไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมมากกว่า 5 อะตอมเป็นองค์ประกอบ โดยอัตราส่วนของพรอพิลีนและเพนเทนจะสูงสำหรับผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบา (รูปที่ 3.18) พบว่าของเหลวส่วนเบาที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อนจะมีการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบในช่วงที่กว้าง (C_5-C_{14}) โดยมีปริมาณของ C_6 และ C_9 มาก ในขณะที่ของเหลวส่วนเบาที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่ต่างกันมาก โดยมีการ



รูปที่ 3.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ

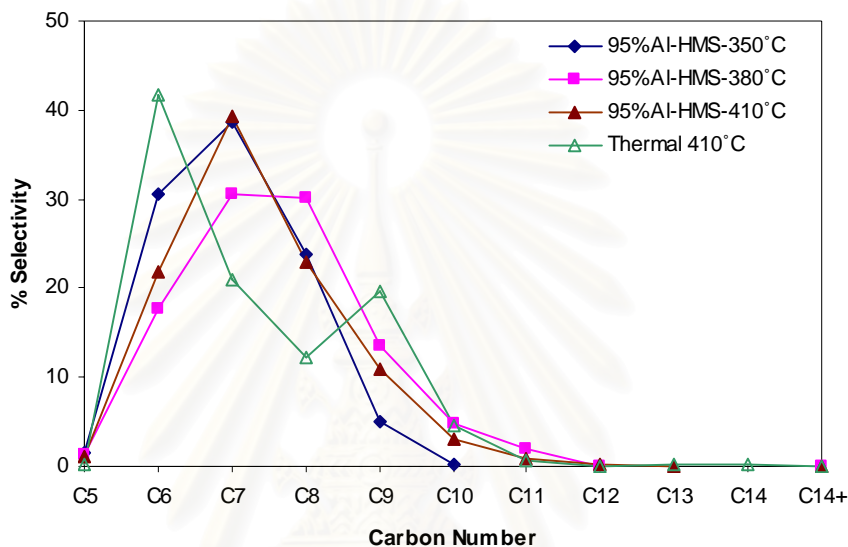


รูปที่ 3.17 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนักที่ อุณหภูมิต่างๆ

กระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนในช่วงที่แคบกว่า (C_5-C_{13}) และมี C_6-C_8 ในปริมาณมาก ทั้งนี้เพราะการแตกตัวของพลาสติกด้วยความร้อนนั้นจะเกิดผ่านกลไกแบบฟรีเรดิคัล (free radical) ซึ่งไม่สามารถควบคุมตำแหน่งการแตกตัวของคาร์บอนบนสายโซ่พอลิเมอร์ได้ ทำให้ผลิตภัณฑ์มีไฮโดรคาร์บอนหลากหลาย ส่วนการแตกตัวของพลาสติกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดผ่านกลไกแบบคาร์โบแคทไอออนจากปลายโซ่ของพลาสติก ทำให้ควบคุมขนาดของผลิตภัณฑ์ได้¹⁷

สรุปได้ว่า อุณหภูมิมีผลต่อความว่องไวในการแตกตัวของพลาสติกพอลิพรอพิลีนแต่ไม่มีผลต่อองค์ประกอบของของเหลวส่วนเบามากนัก การเพิ่มอุณหภูมิให้กับปฏิกิริยาจะช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 380°C การแตกตัวพลาสติกด้วยความร้อนจะมีบทบาทสำคัญในการทำให้สารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นกับอุณหภูมิ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพดีที่สุดที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อลดลดปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาแตกตัวด้วยความร้อน ในงานวิจัยนี้พบว่าที่อุณหภูมิ 380°C ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS จะมีประสิทธิภาพในการ

แตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนไปเป็นผลิตภัณฑ์มากที่สุด ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวสูง และมีผลของการแตกย่อยด้วยความร้อนน้อย



รูปที่ 3.18 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ

3.4 ปฏิริยาการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS

3.4.1 ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ในอัตราส่วนต่างๆ

ทำการแตกตัวพอลิพรอพิลีนที่อุณหภูมิ 350°C เป็นเวลา 30 นาที ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 (Si/Al =40), Al-HMS (Si/Al =60) ที่ผ่านการบำบัดด้วย NH_4Cl พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 เร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของพอลิพรอพิลีนได้น้อยมากมีเพียงแก๊สเป็นผลิตภัณฑ์เท่านั้น ไม่มีผลิตภัณฑ์ของเหลว ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง Al-HMS จะเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวได้ดีกว่า ได้ของเหลวเป็นผลิตภัณฑ์หลักสูงเกือบ 50% โดยน้ำหนัก ดังแสดงในตารางที่ 3.7 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก

พื้นที่ผิวและขนาดโพรง โดย ZSM-5 มีพื้นที่ผิวน้อยและโพรงมีขนาดเล็ก ทำให้สารตั้งต้นที่มีขนาดใหญ่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาภายในโพรงได้ยาก ในทางตรงข้ามตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS มีโพรงขนาดกลางและมีพื้นที่ผิวมากกว่า สารตั้งต้นที่มีโมเลกุลใหญ่จึงเกิดปฏิกิริยาที่พื้นผิวและเข้าไปทำปฏิกิริยาในโพรงที่มีขนาดกลางได้ดีกว่า การแตกย่อยจึงเกิดได้เร็วกว่า และเมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดเล็กด้วยกันระหว่าง ZSM-5 และซีโอไลต์ beta (ตารางที่ 3.4) จะพบว่าในภาวะที่ทำการทดลองนี้ ซีโอไลต์ beta สามารถเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวของสารตั้งต้นได้ดีกว่า เพราะซีโอไลต์ beta มีพื้นที่ผิวมากกว่าและมีความเป็นกรดสูงกว่า ZSM-5 จึงเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นคาร์โบแคทไอออนได้ดี โดยพื้นที่ผิวภายนอกจะช่วยในการแตกตัวของพลาสติกให้มีโมเลกุลขนาดเล็กลง หลังจากนั้นจึงเข้าไปในโพรงของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเกิดปฏิกิริยาต่อภายในโพรง ซึ่งซีโอไลต์ beta มีปริมาตรโพรงที่ใหญ่กว่า ZSM-5 ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวสูง

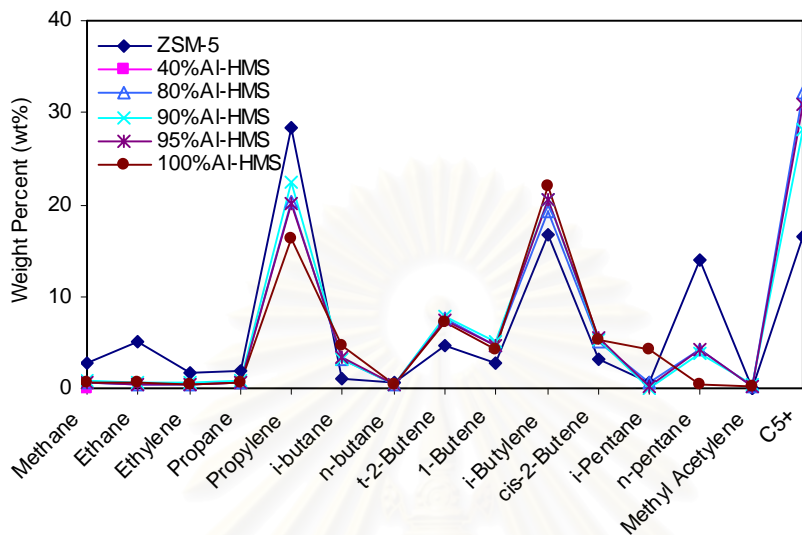
ตารางที่ 3.7 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS*

Catalyst	ZSM-5 (Si/Al= 40)	40% AI-HMS	80% AI-HMS	90% AI-HMS	95% AI-HMS	AI-HMS (Si/Al= 60)
Conversion (wt%)**	1.8	45.7	65.1	72.5	76.9	73.8
Yield (wt%)**						
- gas	1.8	24.6	23.0	25.4	23.1	24.2
- liquid	-	21.1	42.1	47.1	53.8	49.6
- residue	98.2	54.3	34.9	27.5	23.1	26.2
Selectivity to liquid fraction (%)						
- distillate oil	-	68.6	67.2	68.8	66.1	69.2
- heavy oil	-	31.4	32.8	32.2	33.9	30.8
Liquid density (g/cm ³)	-	0.70	0.73	0.73	0.73	0.74

* อุณหภูมิ 350°C ,เวลา 30 นาที ,อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพอลิพรอพิลีนเท่ากับ 1:10

** ค่าความเบี่ยงเบน (standard deviation) ของความว่องไว (conversion) อยู่ในช่วง ± 0.8

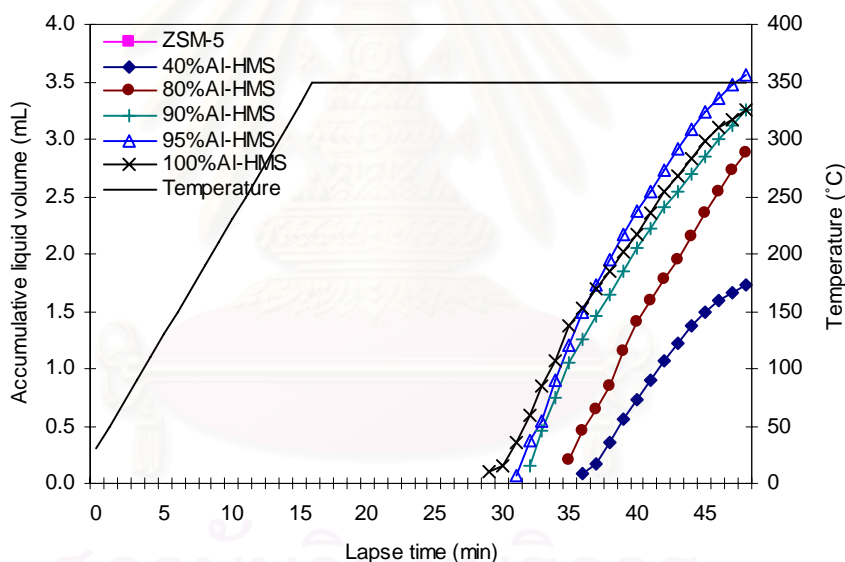
ค่าความเบี่ยงเบนของผลิตภัณฑ์ (yield) อยู่ในช่วง ± 1.0 สำหรับแก๊ส, ± 0.8 สำหรับของเหลว และ ± 0.8 สำหรับกาก (residue)



รูปที่ 3.19 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัวของพอลิพรอพิลีน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่แปรค่าอัตราส่วน AI-HMS

เมื่อวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้พบว่าแก๊สที่ได้จากการแตกตัวของพลาสติกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 จะมีองค์ประกอบของพรอพิลีน i-บิวทิลีน เพนเทน C₅+ อีเทน และ t-บิวทิลีน ในปริมาณที่ลดลงตามลำดับ ในขณะที่แก๊สจากการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS จะมี C₅+ ในปริมาณที่มากที่สุด i-บิวทิลีนและพรอพิลีนในปริมาณที่ลดลง ดังรูปที่ 3.19 ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า ZSM-5 มีโพรงขนาดเล็กจึงมีความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กได้ดีกว่า ดังนั้นปริมาณพรอพิลีนที่เป็นผลิตภัณฑ์จึงสูงกว่า C₅+ เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบของแก๊สที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดเล็กทั้งสองชนิด ZSM-5 และซีโอไลต์ beta (รูปที่ 3.12 และ 3.19) จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีองค์ประกอบที่คล้ายกัน แต่ในซีโอไลต์ beta นั้นจะมีปริมาณบิวเทน และ C₅+ ที่สูงกว่า ZSM-5 มากทั้งนี้เพราะซีโอไลต์ beta มีปริมาตรโพรงที่ใหญ่กว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจึงมีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากกว่าในการแตกตัวพลาสติกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่มีการแปรค่าอัตราส่วน AI-HMS ในอัตราส่วนต่างๆ พบว่าพลาสติกพอลิพรอพิลีนจะแตกตัวได้ดีขึ้นและปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวต่อเวลาที่ได้สูงขึ้นเมื่อปริมาณ AI-HMS ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเพิ่มขึ้น (รูปที่ 3.20) และจะเริ่มคงที่เมื่อปริมาณ AI-HMS มากกว่า 90% อธิบายได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง AI-HMS มีบทบาทในการช่วยเร่งการแตกตัวพอลิพรอพิลีนเนื่องจากมีพื้นที่ผิวสูง

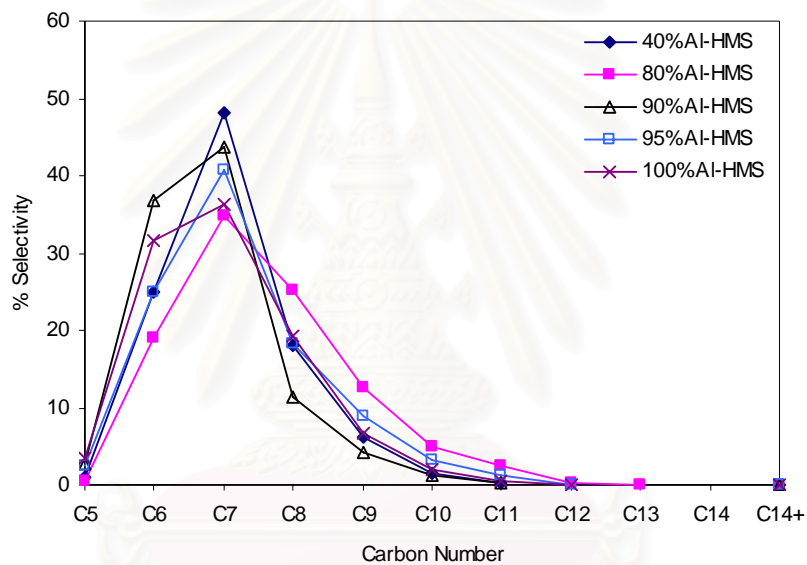
กว่า และโพรงมีขนาดใหญ่ สารโมเลกุลขนาดใหญ่จึงเข้าทำปฏิกิริยาในโพรงขนาดกลางนี้ก่อน เกิดเป็นโมเลกุลขนาดกลางหรือขนาดเล็กก่อน ที่จะเข้าทำปฏิกิริยาในโพรงขนาดเล็กของ ZSM-5 เช่นเดียวกับในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ beta/Al-HMS ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความจำเพาะต่อของเหลวมากกว่าแก๊สเพราะอิทธิพลจากขนาดของโพรง และเมื่อเปรียบเทียบความว่องไวระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาผสมทั้งสองชนิด (ตารางที่ 3.4 และตารางที่ 3.7) จะเห็นว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมจะไม่แตกต่างกันมากนัก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณ Al-HMS ที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมสูงถึง 95% โดยน้ำหนัก มีบทบาทสำคัญในการควบคุมความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของพลาสติก



รูปที่ 3.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ เวลาและปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอปิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่แปรค่าอัตราส่วน Al-HMS

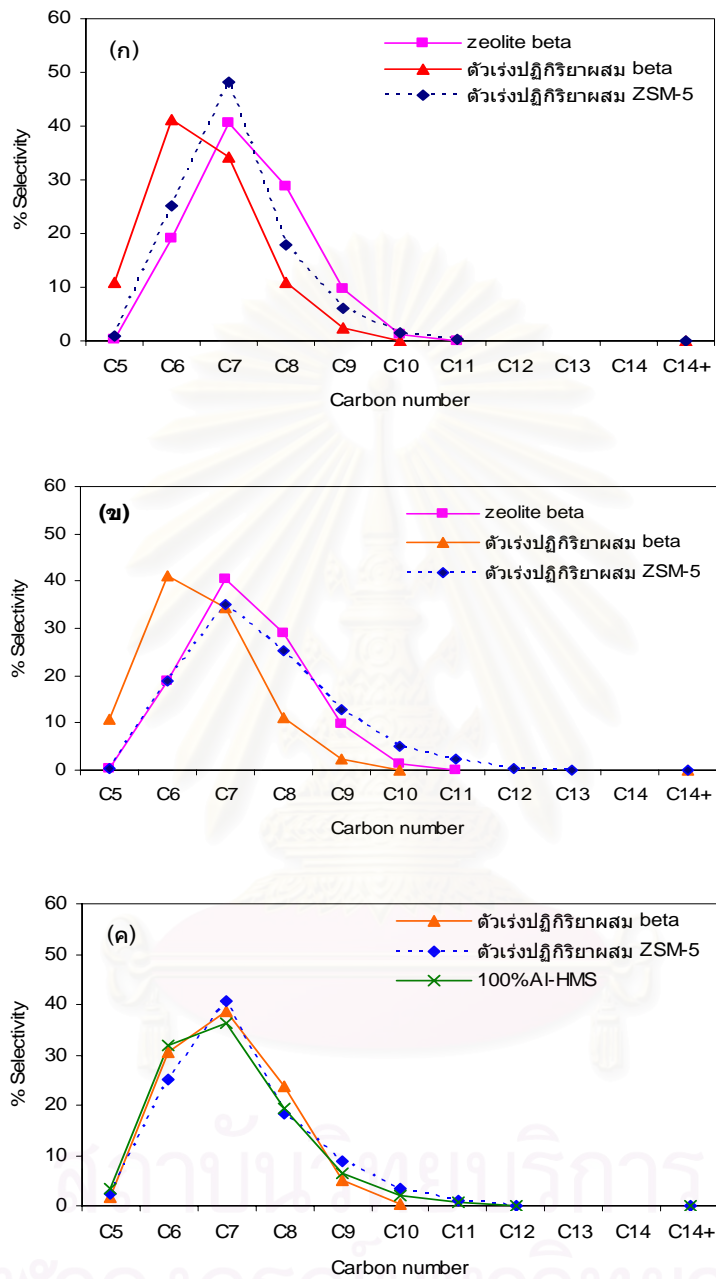
ผลิตภัณฑ์ของเหลวเมื่อนำมากลั่นจะให้ของเหลวส่วนเบาที่สูงถึง 68% และของเหลวส่วนเบาจะมีไฮโดรคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบคล้ายคลึงกันคือมีการกระจายตัวอยู่ในช่วง C₅-C₁₂ โดยมี C₆-C₈ มากและ C₇ จะสูงสุด ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มี Al-HMS เป็นองค์ประกอบน้อย (40% Al-HMS) จะมี

ช่วงการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนที่แคบกว่า เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาผสมดังกล่าวมี ZSM-5 เป็นองค์ประกอบในปริมาณมาก ขนาดโพรงของซีโอไลต์จึงเป็นตัวจำกัดขนาดของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่เข้าออกโพรง ทำให้ผลิตภัณฑ์มีความเลือกจำเพาะต่อไฮโดรคาร์บอนที่แคบกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มี AI-HMS ในปริมาณที่สูงกว่า ดังรูปที่ 3.21 และเมื่อปริมาณของ AI-HMS เพิ่มมากขึ้น ผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาจะมีองค์ประกอบไม่ต่างจากของเหลวส่วนเบาที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS เพียงอย่างเดียว



รูปที่ 3.21 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่แปรค่าอัตราส่วน AI-HMS

เมื่อเปรียบเทียบองค์ประกอบของของเหลวส่วนเบาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS และ ซีโอไลต์ beta/AI-HMS ที่อัตราส่วนต่างๆ กัน (รูปที่ 3.22) จะพบว่าองค์ประกอบของเหลวส่วนเบาของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS จะมีช่วงการกระจายตัวที่แคบกว่า ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากขนาดของโพรง โดย ZSM-5 มีโพรงขนาดเล็กกว่าซีโอไลต์ beta แต่เมื่อ AI-HMS มีปริมาณเพิ่มขึ้น องค์ประกอบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาผสมทั้งสองชนิดไม่ต่างกัน เพราะขนาดโพรงของ AI-HMS จะเป็นตัวกำหนดการกระจายตัวและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์



รูปที่ 3.22 เปรียบเทียบการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้จากการแตกตัวพอลิพารฟินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS และซีโอไลต์ beta/Al-HMS: (ก) 40% Al-HMS ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม, (ข) 80% Al-HMS ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม, (ค) 95% Al-HMS ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม

สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น เกิดผลิตภัณฑ์มากขึ้น อัตราเร็วที่สารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว ดังนั้น จึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มี Al-HMS เป็นองค์ประกอบ 95% ในการศึกษาต่อไป

3.4.2 ศึกษาปริมาณอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก

ทำการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 350 °C โดยการแปรค่าอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อพลาสติก จากเดิม 10:1 เป็น 20:1 เช่นเดียวกับหัวข้อ 3.3.2 ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 3.8 และ

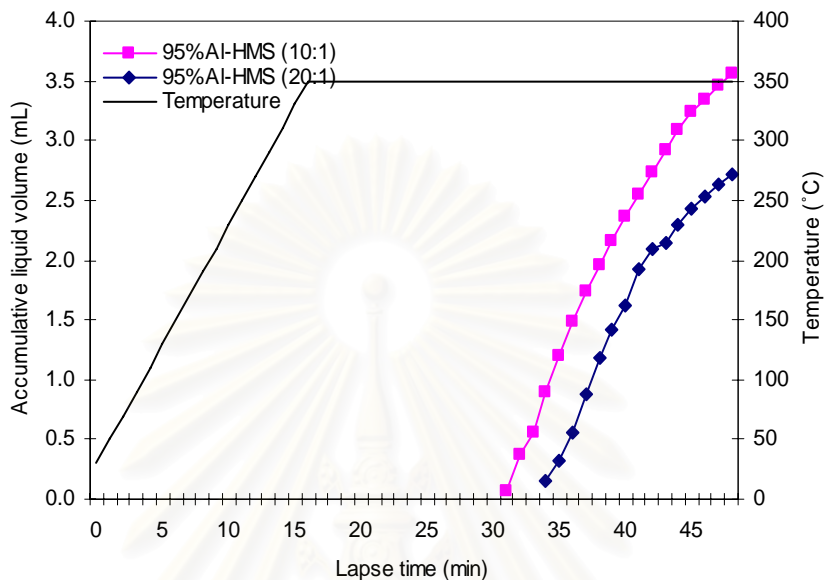
ตารางที่ 3.8 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

Plastic : catalyst ratio	Thermal	10:1	20:1
Conversion (wt%)**	1.8	76.9	61.8
Yield (wt%)**			
- gas	1.8	23.1	22.2
- liquid	-	53.8	39.6
- residue	98.2	23.1	38.2
Selectivity of liquid fraction (%)			
- distillate oil	-	66.1	52.6
- heavy oil	-	33.9	47.4
Liquid density (g/cm ³)	-	0.70	0.73

* อุณหภูมิ 350°C ,เวลา 30 นาที

** ค่าความเบี่ยงเบน (standard deviation) ของความว่องไว (conversion) อยู่ในช่วง ± 3.2

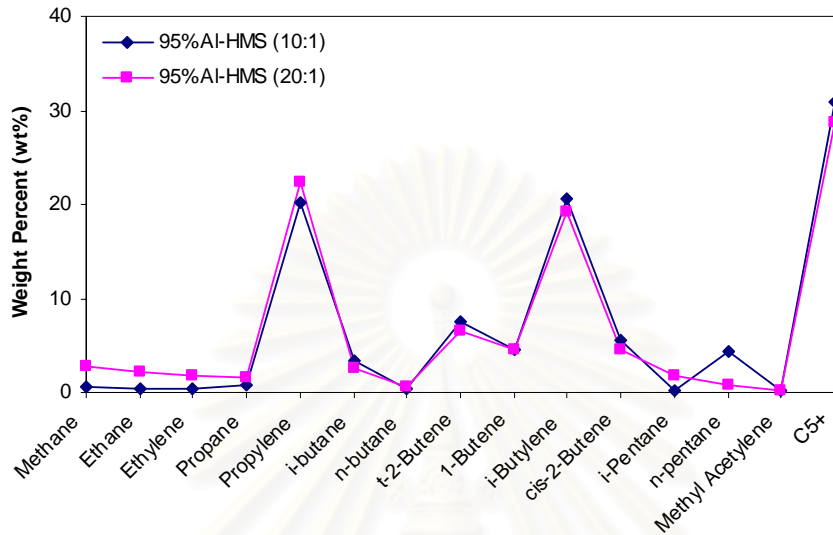
ค่าความเบี่ยงเบนของผลิตภัณฑ์ (yield) อยู่ในช่วง ± 1.0 สำหรับแก๊ส, ± 1.1 สำหรับของเหลว และ ± 3.2 สำหรับกาก (residue)



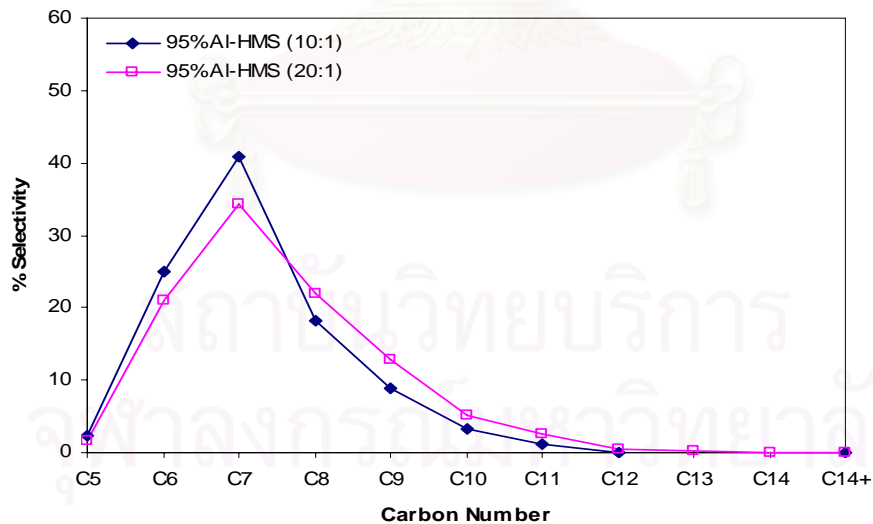
รูปที่ 3.23 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ เวลา และปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 3.23 เมื่อเพิ่มปริมาณพลาสติก ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมในการเปลี่ยนพลาสติกไปเป็นผลิตภัณฑ์ลดลง เพราะพื้นที่ผิว ความเป็นกรดและขนาดของโพรงมีจำกัด จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีปริมาณคงที่ แต่เมื่อเทียบกับการปริมาณสารตั้งต้นที่เริ่มต้นจึงทำให้ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความจำเพาะต่อของเหลวมากกว่าแก๊ส จึงใช้ปริมาณพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วน 10:1 ในการศึกษาต่อไป

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ของเหลวไปกลั่นภายใต้สุญญากาศและวิเคราะห์องค์ประกอบของเหลวส่วนเบาและแก๊สผลิตภัณฑ์ ดังรูปที่ 3.24 และ 3.25 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณพลาสติกในปฏิกิริยา องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สและของเหลวส่วนเบาไม่เปลี่ยนแปลง โดยแก๊สจะมี C_5+ พรอพิลีน และบิวทิลีนเป็นองค์ประกอบหลัก และของเหลวส่วนเบาจะมีการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนที่มี C_6-C_8 เป็นองค์ประกอบหลัก และมี C_7 ในปริมาณสูงสุด



รูปที่ 3.24 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.25 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก และแปรค่าอัตราส่วนพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.3 ศึกษาผลของอุณหภูมิในการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS

นำตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก มาใช้ในปฏิกิริยาการแตกตัวของพอลิพรอพิลีนที่อุณหภูมิ 350 °C, 380 °C และ 410°C เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการแตกตัวพลาสติก โดยมีปริมาณพลาสติกต่อตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วน 10:1 ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 3.9 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ สารตั้งต้นจะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้นและจะไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 380°C หากพิจารณาผลของการแตกตัวด้วยความร้อนที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สรุปได้ว่าการแตกตัวของปฏิกิริยาจะมีผลของการแตกตัวด้วยความร้อนร่วมอยู่ด้วย ดังนั้นเมื่อทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว โดยการพิจารณาความแตกต่างระหว่างปริมาณสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไปเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับการแตกตัวด้วยความร้อน จะได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาจะแตกย่อยพลาสติกได้ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 380°C โดยประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจะสูงสุดที่อุณหภูมิ 380°C (Δ %conversion ที่ 350, 380, และ 410°C เท่ากับ 74.5, 82.2 และ 18.4 ตามลำดับ) กล่าวได้ว่าที่อุณหภูมิ 410°C การแตกตัวด้วยความร้อนจะมีบทบาทสำคัญกว่าการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ปริมาณแก๊สผลิตภัณฑ์ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก แต่ปริมาณของเหลวจะเพิ่มสูงขึ้น และความเลือกจำเพาะต่อของเหลวส่วนเบาสูงขึ้น แสดงว่าสารโมเลกุลใหญ่เข้าทำปฏิกิริยาในโพรงขนาดกลางเกิดเป็นโมเลกุลขนาดกลางได้ดีขึ้น และเคลื่อนเข้าไปทำปฏิกิริยาในโพรงขนาดเล็กได้มากขึ้นด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มี Al-HMS เป็นองค์ประกอบ 95% นี้จะมีประสิทธิภาพในการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนได้ดีที่อุณหภูมิ 380°C เช่นเดียวกับในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS กับตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% ในตารางที่ 3.6 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตามความเลือกจำเพาะต่อของเหลวส่วนเบาที่ได้จากการปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS จะสูงกว่า เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีโพรงขนาดเล็กที่แตกต่างกัน โดย ZSM-5 นั้นจะมีขนาดโพรงที่เล็กกว่า (pore volume = 0.2 cm³/g, acidity = 0.6332 mmole/g) ซีโอไลต์ beta (pore volume = 0.6 cm³/g, acidity = 0.9048 mmole/g) ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาของ ZSM-5 จึงสูงกว่าซีโอไลต์ beta

ตารางที่ 3.9 การแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	350		380		410	
	Thermal	95% Al-HMS	Thermal	95% Al-HMS	Thermal	95% Al-HMS
Conversion (wt%)**	1.8	76.9	13.1	95.3	76.3	94.7
Yield (wt%)**						
- gas	1.8	23.1	11.9	23.2	26.3	25.0
- liquid	-	53.8	1.2	72.0	50.0	69.7
- residue	98.2	23.1	86.9	4.8	23.7	5.3
Selectivity to liquid fraction (%)						
- distillate oil	-	66.1	-	71.8	25.1	72.0
- heavy oil	-	33.9	-	28.2	74.9	28.0
Liquid density (g/cm ³)	-	0.73	0.70	0.73	0.74	0.73

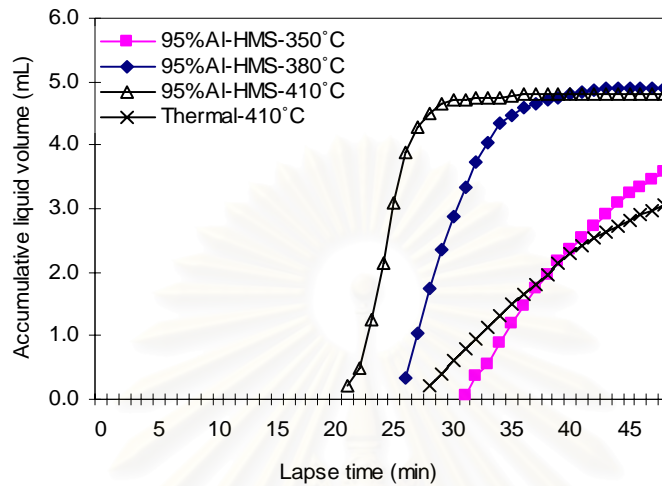
*เวลา 30 นาที ,อัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพอลิพรอพิลีนเท่ากับ 1:10

** ค่าความเบี่ยงเบน (standard deviation) ของความว่องไว (conversion) อยู่ในช่วง ± 0.5

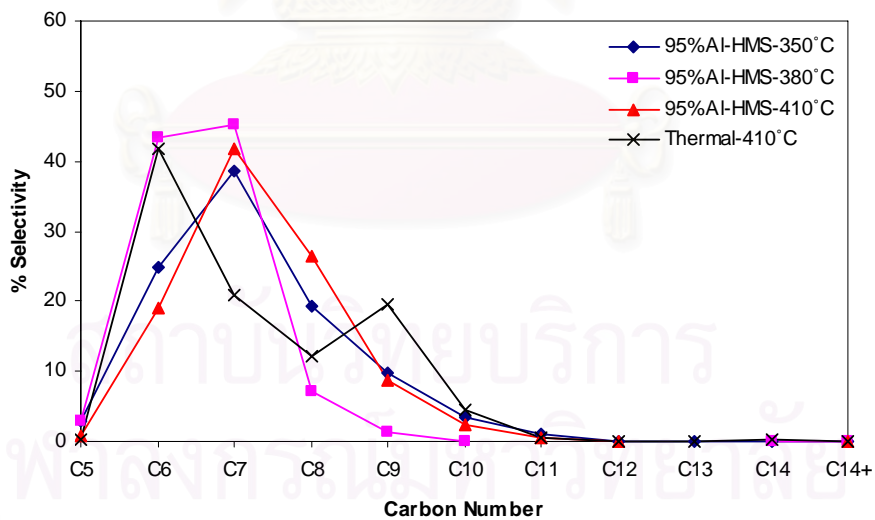
ค่าความเบี่ยงเบนของผลิตภัณฑ์ (yield) อยู่ในช่วง ± 1.3 สำหรับแก๊ส, ± 0.8 สำหรับของเหลว และ ± 0.5 สำหรับกาก (residue)

^aไม่สามารถคำนวณได้

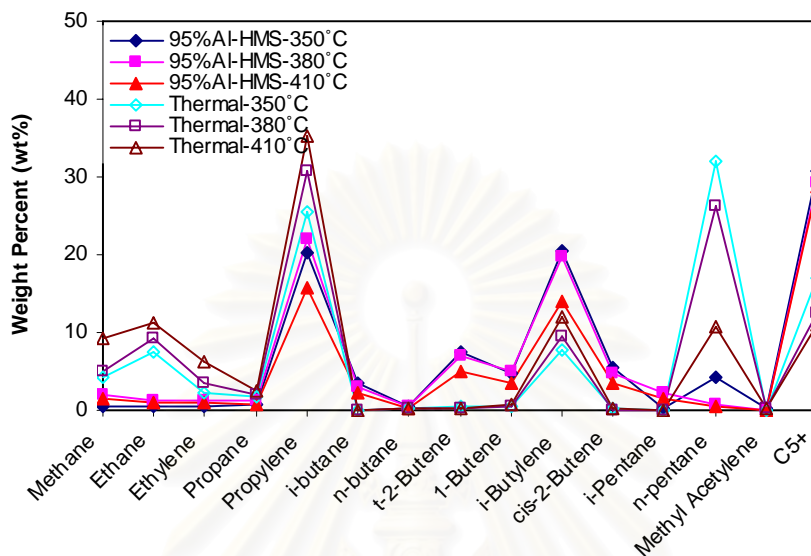
รูปที่ 3.26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกตัวพลาสติกด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่อเวลา จะเห็นว่าอัตราเร็วในการเกิดผลิตภัณฑ์ของเหลวจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่เมื่อถึงอุณหภูมิหนึ่งอัตราเร็วในการเกิดผลิตภัณฑ์จะไม่มีผลต่อปริมาตรสุดท้ายของของเหลว เมื่อนำผลิตภัณฑ์ของเหลวมาลั่นองค์ประกอบของของเหลวส่วนเบาแสดงดังรูปที่ 3.27 พบว่าของเหลวส่วนเบาที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อนจะมีการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนในช่วงที่กว้าง โดยมี C₆ และ C₉ เป็นองค์ประกอบหลัก ในขณะที่ของเหลวส่วนเบาที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนในช่วงที่แคบกว่า โดยมี C₆-C₈ เป็นองค์ประกอบหลัก และมี C₇ สูงสุด ส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เป็นแก๊สนั้น พบว่าองค์ประกอบของแก๊สที่ได้



รูปที่ 3.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกตัว
พอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95%
โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 3.27 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้จากการแตกตัว
พอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดย
น้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ



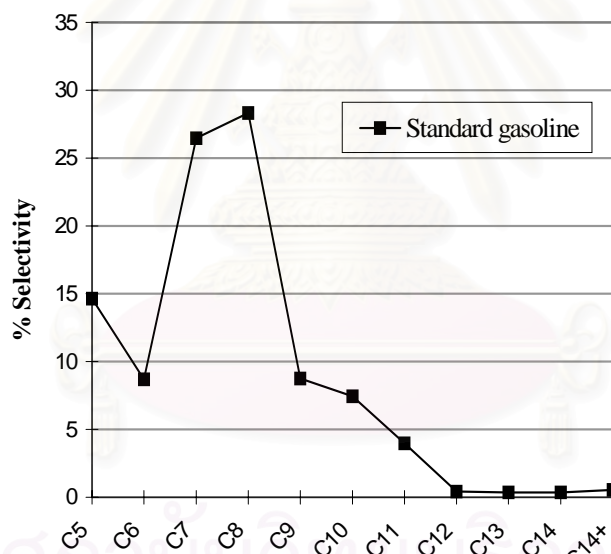
รูปที่ 3.28 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่มีอัตราส่วน AI-HMS 95% โดยน้ำหนักที่ อุณหภูมิต่างๆ

จากตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่ต่างกัน โดยมีพรอพิลีนและ 1-บิวทิลีน เป็นองค์ประกอบหลัก และมีปริมาณของไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมมากกว่า 5 อะตอมในปริมาณสูงสุด (รูปที่ 3.28) แต่องค์ประกอบของแก๊สที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อนจะมีโอเทน พรอพิลีน บิวทิลีน เพนเทนและไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมมากกว่า 5 อะตอมเป็นองค์ประกอบ โดยปริมาณของพรอพิลีนและเพนเทนจะสูง

สรุปได้ว่า อุณหภูมิมีผลต่อความว่องไวในการแตกตัวของพลาสติกพอลิพรอพิลีน และความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนเบา แต่ไม่มีผลต่อองค์ประกอบของของเหลวส่วนเบา การเพิ่มอุณหภูมิให้กับปฏิกิริยาจะช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 380°C การแตกตัวพลาสติกด้วยความร้อนจะมีบทบาทสำคัญในการทำให้สารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS จะดีที่สุดที่อุณหภูมิ 380°C เช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ beta/AI-HMS

3.5 เปรียบเทียบองค์ประกอบของของเหลวส่วนเบาที่สกัดได้จากสารมาตรฐานแกโซลีน

นำสารมาตรฐานแกโซลีน (gasoline, SUPELCO) มาหาค่าองค์ประกอบด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีโดยอาศัยช่วงการกระจายตัวของจุดเดือดของพาราฟินส์โซ่ตรง (n-paraffin) พบของสารมาตรฐานมีการกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนในช่วง C7 และ C8 สูง ดังแสดงในรูปที่ 3.29 และทำการเปรียบเทียบกับองค์ประกอบของของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้จากการแตกตัวพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมต่างๆ จะพบว่าของเหลวส่วนเบาที่ได้จากงานวิจัยนี้มีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนในช่วง C₆-C₈ มาก โดยจะมี C₇ มากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับองค์ประกอบของสารมาตรฐานแกโซลีน



รูปที่ 3.29 การกระจายตัวของไฮโดรคาร์บอนของสารมาตรฐานแกโซลีน

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลาง AI-HMS ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60 100 และ 200 มีองค์ประกอบโดยโมลในเจลเป็น $1\text{SiO}_2 : 0.0125\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.25\text{HDA} : 8.3\text{EtOH} : 100\text{H}_2\text{O}$ สามารถเตรียมได้ที่อุณหภูมิห้องและใช้เวลาในการตกผลึกภายใน 24 ชั่วโมง มีโครงสร้างแบบหกเหลี่ยมที่บิดเบี้ยว อะลูมิเนียมที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีทั้งแบบที่อยู่ในโครงสร้างและนอกโครงสร้างเฟรมเวิร์คซิลิกา ซึ่งสามารถกำจัดหรือลดปริมาณอะลูมิเนียมที่อยู่นอกโครงสร้างได้โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปผ่านการบำบัดด้วย NH_4Cl เข้มข้น 1 M นาน 3 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการบำบัดแล้วจะมีความว่องไวในการเปลี่ยนสารตั้งต้นพอลิพรอพิลีนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS ที่มีความเป็นกรดสูง (ในงานวิจัยนี้มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60) จะมีความว่องไวในการแตกตัวพอลิพรอพิลีนได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดน้อย

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดเล็ก ซีโอไลต์ beta ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60 และมีองค์ประกอบโดยโมลในเจลเป็น $1\text{SiO}_2 : 0.0083\text{Al}_2\text{O}_3 : 0.73\text{TEAOH} : 19\text{H}_2\text{O}$ สามารถเตรียมได้โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและใช้เวลาในการตกผลึกนาน 3 วัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีความเป็นกรดสูง มีพื้นที่ผิวสูง เนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็กประมาณ 0.2-0.4 ไมโครเมตร อะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในโครงสร้างเฟรมเวิร์คซิลิกามากกว่าอยู่นอกโครงสร้าง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 40 และโพรงมีขนาดเล็กเช่นกัน สามารถเตรียมได้โดยการตกผลึก 2 ครั้ง นาน 8 วัน จะมีอนุภาคขนาดใหญ่ (2-4 ไมโครเมตร) พื้นที่ผิวน้อยเมื่อเทียบกับซีโอไลต์ beta และมีความเป็นกรดน้อยกว่า แต่อะลูมิเนียมทั้งหมดจะอยู่ในโครงสร้างเฟรมเวิร์คซิลิกา นอกจากนี้พบว่า ZSM-5 จะมีปริมาตรโพรงที่น้อยกว่าซีโอไลต์ beta

ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ซีโอไลต์ beta/AI-HMS สามารถเตรียมได้โดยวิธีทางกายภาพจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60 กับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60 เช่นเดียวกัน พบว่าเมื่ออัตราส่วน AI-HMS ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสมมีปริมาณเพิ่มขึ้น ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกตัวพอลิพรอพิลีนจะเพิ่มขึ้น ความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดกลางและมีพื้นที่ผิวมาก จะช่วยให้สารตั้งต้นที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่เกิดการแตกตัวเป็นโมเลกุลขนาดกลางได้ดี ก่อนที่จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดเล็ก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มี AI-HMS ในปริมาณน้อย (40% AI-HMS) จะให้ผลิตภัณฑ์แก๊สและของเหลวส่วนเบาที่มีองค์ประกอบคล้ายคลึงกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ beta เพียงชนิดเดียว ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่มี AI-HMS ในปริมาณที่สูง ผลิตภัณฑ์แก๊สและของเหลวส่วนเบาจะมีองค์ประกอบคล้ายคลึงกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS เพียงชนิดเดียว ซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมซีโอไลต์ beta/AI-HMS ที่มี AI-HMS เป็นองค์ประกอบ 95% จะมีความว่องไวในการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนได้ดีที่สุด และให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงสุด โดยอุณหภูมิที่ 380°C และอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพลาสติกเป็น 1:10 ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมดังกล่าวจะมีประสิทธิภาพในการแตกตัวพลาสติกได้ดีที่สุดเนื่องจากอิทธิพลจากการแตกตัวด้วยความร้อนจะน้อย

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีทางกายภาพเช่นเดียวกัน โดยการผสมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ ZSM-5 ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 40 กับตัวเร่งปฏิกิริยา AI-HMS ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 60 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วน AI-HMS ในตัวเร่งปฏิกิริยาผสม จะทำให้สารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ซีโอไลต์ beta/AI-HMS โดยองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สและของเหลวส่วนเบาที่ได้จะขึ้นกับปริมาณ AI-HMS ในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในงานวิจัยนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/AI-HMS ที่มี AI-HMS เป็นองค์ประกอบ 95% จะมีความว่องไวในการแตกตัวพลาสติกพอลิพรอพิลีนได้ดีที่สุด และให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงสุด โดยอุณหภูมิที่ 380°C และอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพลาสติกเป็น 1:10 เป็นภาวะที่เหมาะสมที่ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมดังกล่าวจะเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์ได้มีประสิทธิภาพที่สุด และมีความเลือกจำเพาะต่อของเหลวส่วนเบาที่สุด

ข้อเสนอแนะ

1. หาวิธีแยกของเหลวส่วนกลาง (middle distillate) ออกจากของเหลวผลิตภัณฑ์ เพื่อจะได้นำมาเปรียบเทียบกับปริมาณกับของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้ในช่วงแรก (ที่มีองค์ประกอบของแก๊ส) และเพื่อใช้เปรียบเทียบคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาเพื่อได้ของเหลวส่วนกลางเพิ่มขึ้นหรือไม่
2. ควรเปรียบเทียบค่าออกเทนในของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้ เทียบกับสารมาตรฐานแก๊สลิ้น
3. เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาคอมพอสิต (ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมที่เตรียมโดยวิธีทางเคมีเพื่อให้เกิดโพรงสองแบบในตัวเดียวกัน)

เอกสารอ้างอิง

1. Fernandes, Jr. V. J.; Araujo, A. S.; Fernandes, G. J. T. "Catalytic degradation of high density polyethylene by HZSM-5 zeolite", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *105*, 941.
2. Sharratt, P. N.; Lin, Y.-H. "Investigation of the catalytic pyrolysis of high-density polyethylene over a HZSM-5 catalyst in a laboratory fluidized-bed reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 5118.
3. Garforth, A.; Fiddy, S.; Lin, Y.-H.; Ghunbari-Siakhali, A.; Sharratt, P.N.; Dwyer, J. "Catalytic degradation of high density polyethylene: An evaluation of mesoporous and microporous catalysts using thermal analysis" *Thermochim. Acta.* **1997**, *294*, 65.
4. Aguado, J.; Serrano, D.P.; San Miguel, G.; Escola, J.M.; Rodriguez, J.M. "Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the pure and waste polyolefins" *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, *78*, 153.
5. Beck, J. S.; Varturi, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Schmith, K. D.; Chu, T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. " A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834.
6. Tanev, T. P.; Pinnavaia, T. J. "Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: a comparison of physical properties", *Chem. Mater*, **1996**, *8*, 2068.
7. Guo, W.; Huang, L.; Deng, P.; Xue, Z.; Li, Q. "Characterization of Beta/MCM-41 composite molecular sieve compared with the mechanical mixture", *Micropor Mesopor Mat.*, **2001**, 427.
8. Ooi, Y.; Zakaria, R.; Mohamed, A.; Bhatia, S. "Synthesis of composite material MCM-41/Beta and its catalytic performance in waste used palm oil cracking", *Appl. Catal. A-Gen*, **2004**, *274*, 15.

9. Chiranjeevi, T.; Muthu Kumaran, G.; Gupta, J.K.; Murali Dhar, G. "Synthesis and characterization of acidic properties of Al-HMS materials of varying Si/Al ratios" *Thermochim. Acta*, **2006**, *443*, 87.
10. Chaianansutcharit, S.; Katesuteth, R.; Chaisuwan, A.; Bhaskar, T.; Nigo, A.; Muto, A.; Sakata, Y. Catalytic degradation of polyolefins over hexagonal mesoporous silica (HMS): Effect of Al addition". *JAAP*. **2007**, *80*, 360-368.
11. Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escola, M.; Garagorri, E. "Feedstock recycling of agriculture plastic film wastes by catalytic cracking", *Appl. Catal. B-Environ*, **2004**, *49*, 257
12. Park, W. J.; Kim, J. H.; Seo, G. "The effect of pore shape on the catalytic performance of zeolites in the liquid-phase degradation of HDPE", *Polym. Degrad. Stabil.*, **2002**, *76*, 495.
13. Aguado, J.; Serrano, D. P.; Escola, J. M.; Garagorri, E.; Fernandez, J. A. "Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta", *Polym. Degrad. Stabil.*, **2000**, *69*, 11
14. Lin, Y. H.; Yang, M. H.; Yeh, T. F.; Ger, M. D. "Catalytic degradation of high density polyethylene over mesoporous and microporous catalysts in a fluidised-bed reactor" *Polym. Degrad. Stabil.*, **2004**, 121.
15. Haung, L.; Guo, W.; Deng, P.; Xue, Z.; Li, Q. "Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites", *J. Phy. Chem. B*, **2000**, *104*, 2817.
16. Tuel, A. " Modification of mesoporous silica by incorporation of heteroelements in the framework" *Micropor Mesopor Mat*, **1999**, *27*, 151
17. Negelein, D.L; Lin, R.; White, R.L. "Effects of catalyst acidity and HZSM-5 channel volume on polypropylene cracking" *J. App. Polymer Science*, **1998**, *67*, 341.

ภาคผนวก

ก-1) การคำนวณความว่องไวต่อไฮโดรคาร์บอน

$$\% \text{ Selectivity of X} = \frac{\text{concentration of X} \times 100}{\text{Total concentration of fractions}}$$

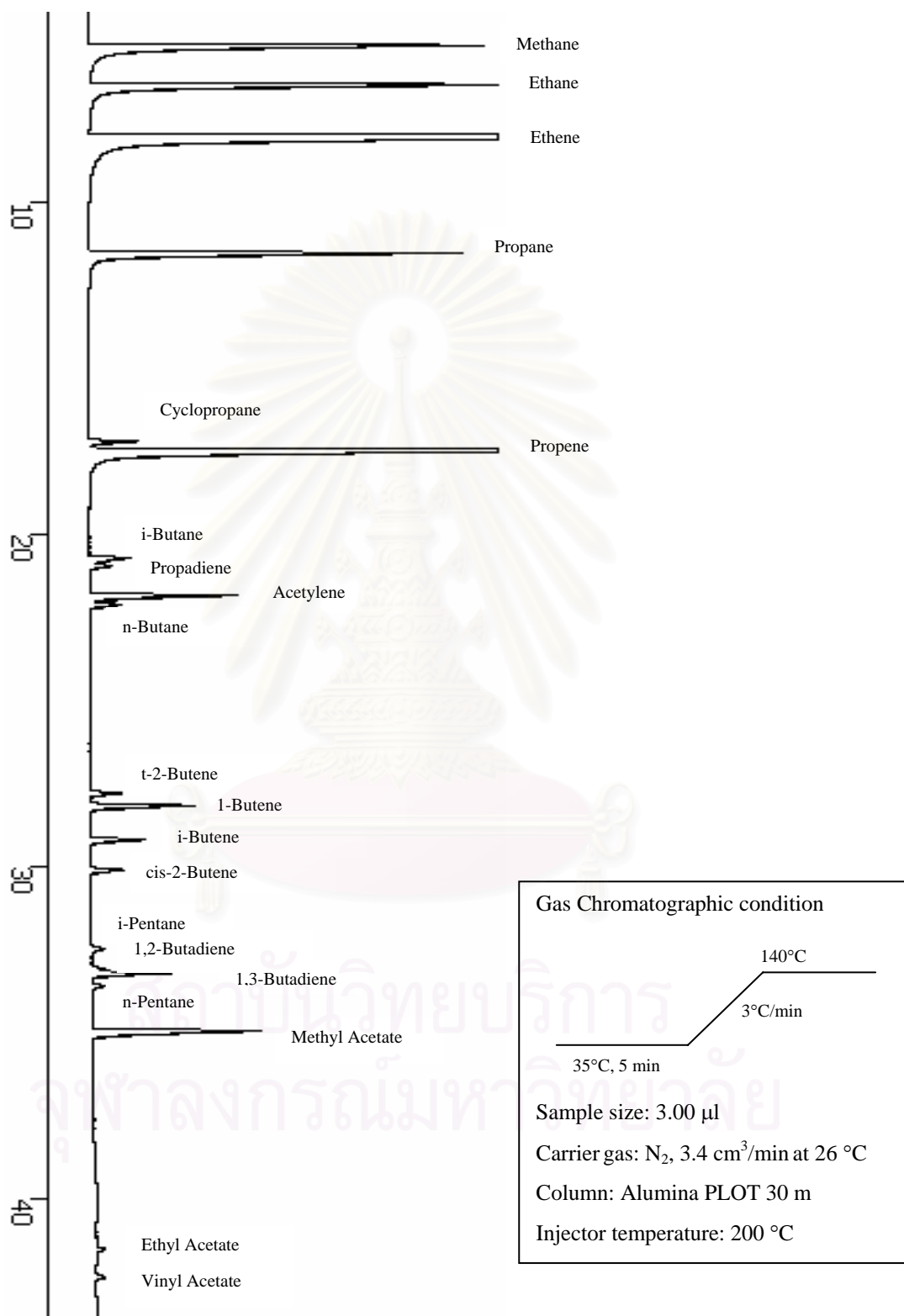
$$\text{Concentration of X} = \frac{b \times c}{a}$$

a = Peak area of X in standard gas or liquid fraction

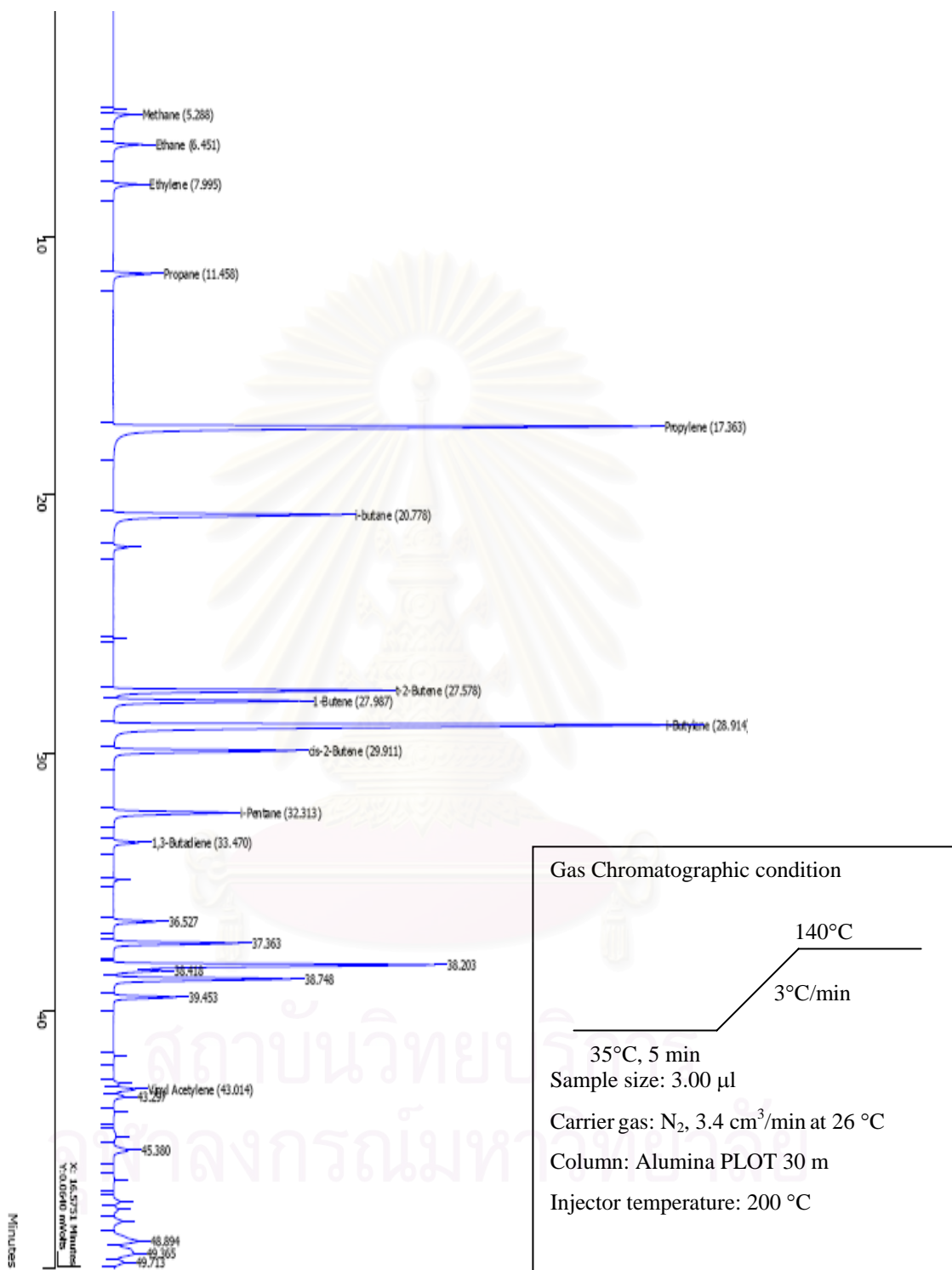
b = % molar of X in standard gas or liquid fraction

c = Peak area of X in sample products

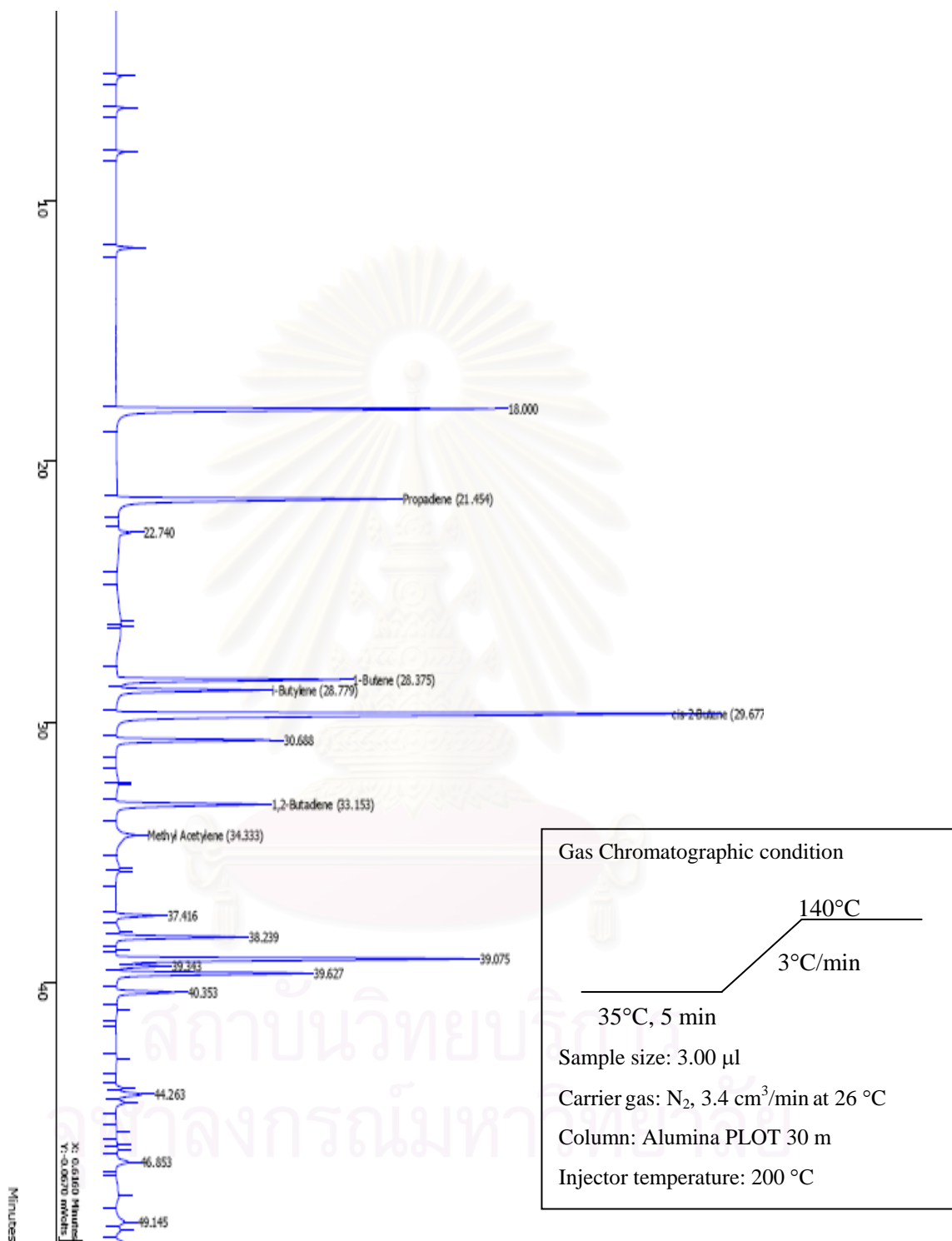
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



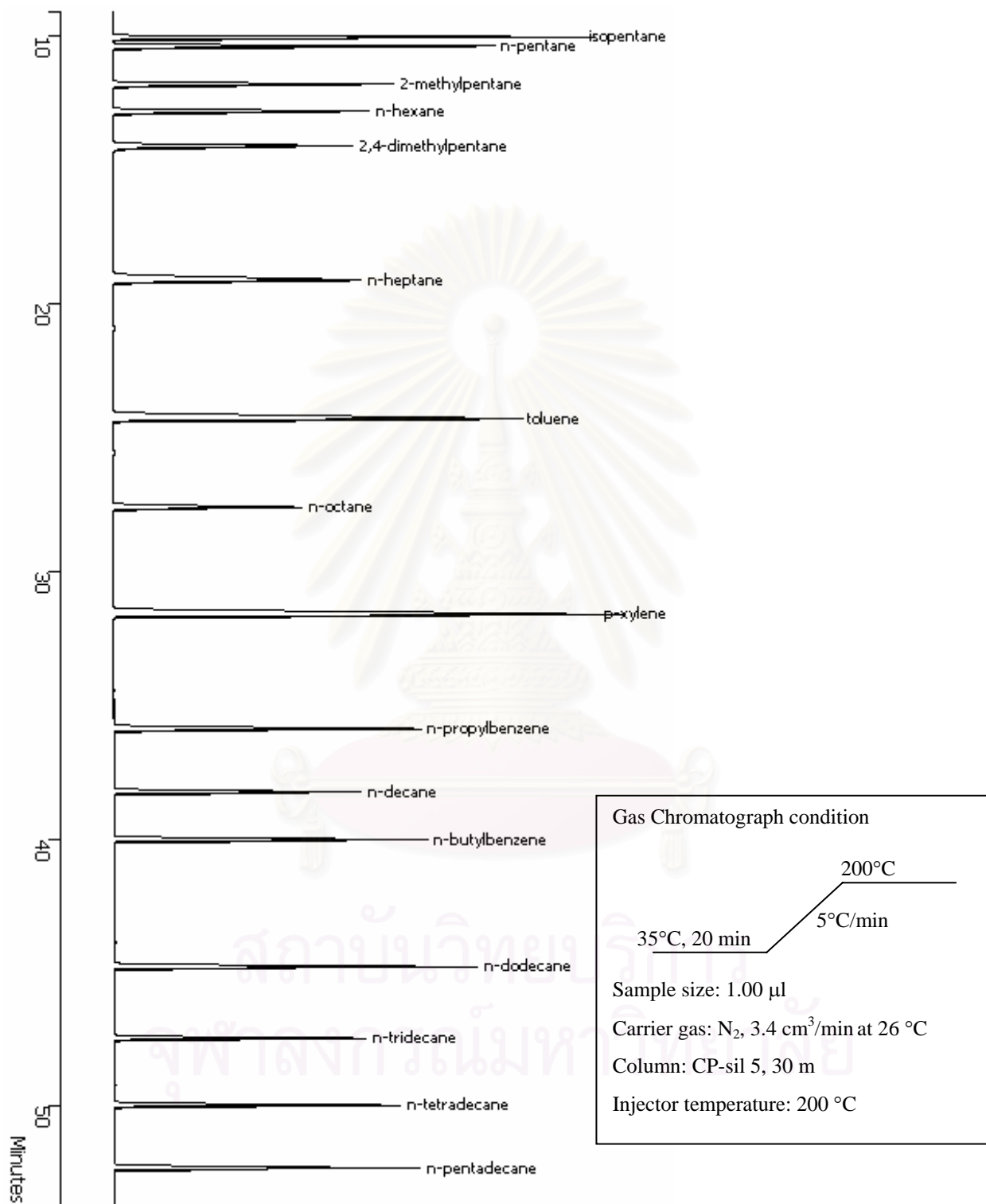
รูปที่ ก-1 โครมาโตแกรมของแก๊สผสมมาตรฐาน



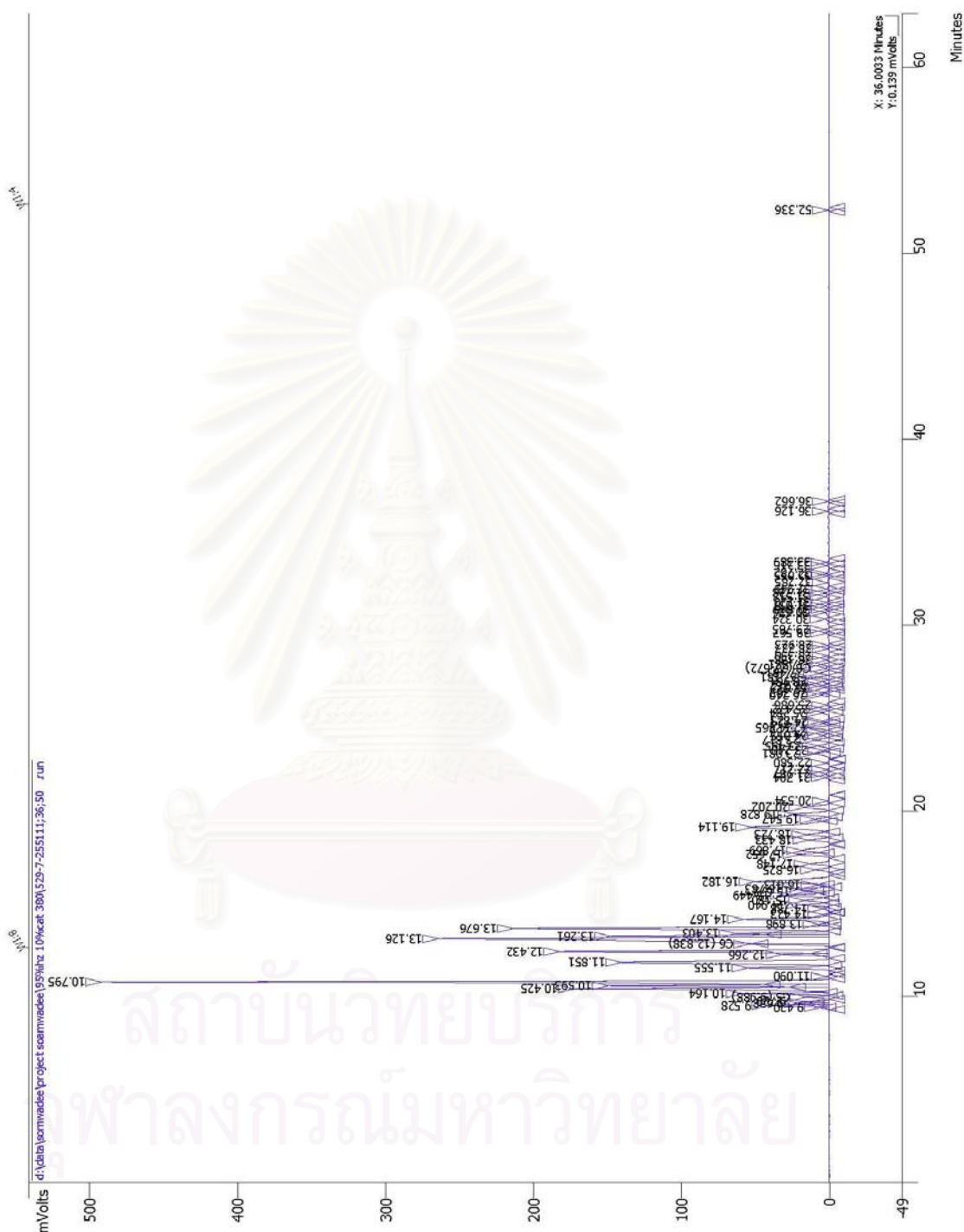
รูปที่ ก-2 โคโรมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัวของพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 380°C



รูปที่ ก-3 โครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัวของพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม zeolite beta/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 350°C



รูปที่ ก-4 โครมาโตแกรมของสารมาตรฐานแก๊สไลน์ (SUPELCO)



รูปที่ ก-5 โครมาโตแกรมของของเหลวส่วนเบาที่กลั่นได้จากการแตกตัวของพอลิพรอพิลีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสม ZSM-5/Al-HMS ที่มีอัตราส่วน Al-HMS 95% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 380°C