



**โครงการ**      การนำยางรถยนต์ที่ใช้แล้วมาเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ตั้งต้นที่มี  
                      คุณค่าโดยกระบวนการไพโรไลซิส

มกราคม 2548

**โครงการ**      การนำยางรถยนต์ที่ใช้แล้วมาเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ตั้งต้นที่มี  
                      คุณค่าโดยกระบวนการไพโรไลซิส

๒๒  
สังกัด

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของอายุขางรถยนต์และผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แบ่งออกเป็น 3 ชนิดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบส และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมมาจากดินเสมือนไฮโดรทัลไซต์ โดยมีการศึกษาผลของการเปลี่ยนสภาวะในการไพโรไลซิส เช่น ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดหรือเบส ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อยางรถยนต์ และผลของการเปลี่ยนไอออนที่แทรกชั้นในกรณีของตัวเร่งที่เตรียมมาจากดินเสมือนไฮโดรทัลไซต์ จากการศึกษาพบว่า ในทุกกรณีแก๊สที่ได้จากการไพโรไลซิสประกอบไปด้วย มีเทน, เอทิลีน, อีเทน, โพรพิลีน, โพรเพน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนของ  $C_4^-$ ,  $C_5^-$ ,  $C_6^-$ ,  $C_7^-$  และ  $C_8^-$  แต่มีอัตราส่วนที่ผลิตได้แตกต่างกันไปในแต่ละกรณี และน้ำมันที่ผลิตได้แบ่งออกเป็น น้ำมันแก๊สโซลีน (<149 องศาเซลเซียส), น้ำมันก๊าด (149-232 องศาเซลเซียส), ดีเซล (232-343 องศาเซลเซียส), น้ำมันเตา (343-371 องศาเซลเซียส) และน้ำมันเตาหนักจากการกลั่นสุญญากาศ (371-559 องศาเซลเซียส) ในแต่ละสัดส่วนแยกตามช่วงจุดเดือด ซึ่งอัตราส่วนของน้ำมันจะแตกต่างกันไปในแต่ละกรณีศึกษา

จากการศึกษาผลของอายุขางรถยนต์ที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์พบว่า เมื่อยางเสื่อมสภาพหรือมีอายุมากขึ้นจะทำให้ผลิตผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ผลิตผลิตภัณฑ์น้ำมันที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ลดลง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อยางเสื่อมสภาพถึงจุดหนึ่ง จะมีการเปลี่ยนแปลงในระดับโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ทำให้เมื่อนำมาไพโรไลซิสจะได้ส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้น

เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรด ( $SO_4^{2-} / ZrO_2$ ) การมีปริมาณ  $SO_4^{2-}$  ในตัวเร่งที่มากขึ้นทำให้ปริมาณของมีเทนและก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4 - 6 ตัว มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด และเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดมากขึ้นหรือมีหมู่  $SO_4^{2-}$  มากขึ้น ปริมาณของน้ำมันแก๊สโซลีนเพิ่มมากขึ้นมากถึง 1.5 เท่า และพบว่าการเปลี่ยนอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดไม่มีผลต่อการผลิตน้ำมันชนิดอื่น แต่มีผลต่อการผลิตน้ำมันดีเซล โดยผลิตได้ปริมาณมากขึ้น

เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบส ( $KNO_3 / ZrO_2$ ) พบว่า การมีปริมาณ  $KNO_3$  ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นทำให้ปริมาณของก๊าซที่มีคาร์บอน 5 ตัว ( $C_5$ ) ซึ่งเป็นก๊าซชนิดเดียวที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณ  $KNO_3$  ในตัวเร่งที่มากขึ้น ซึ่งสันนิษฐานได้ว่าความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำให้เราสามารถเลือกผลิตสารโมโนเมอร์ของยางได้มากขึ้น และยังเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันได้ โดยเฉพาะการเพิ่มปริมาณน้ำมันก๊าดมากถึง 1.24 เท่า นอกจากนี้พบว่าความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันได้ แต่ต้องใส่สารเติมแต่งในปริมาณเหมาะสม ซึ่งในที่นี้ก็คืออัตราส่วน 0.5

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินเสมือนไฮโดรทัลไซต์จะช่วยให้การผลิตก๊าซที่มีองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน 6 ตัวเป็นปริมาณมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 40-60 ตัวเป็นผลิตภัณฑ์อีกกลุ่มหนึ่งอย่างโดดเด่น ซึ่งเป็น

ความแตกต่างที่ยังไม่เคยพบมาในกรณีศึกษาอื่นๆ นอกจากนี้พบว่า ดินที่ถูกแทรกด้วยโพลีโมลิบเดตแอนไอออนรวมกับโพลีวานาเดตแอนไอออนเป็นดินชนิดเดียวที่เท่านั้นผลิตน้ำมันแก๊สโซลีนมากกว่ากรณีที่ไฟโรไลซิสอย่างเดียว (ประมาณ 1.14 เท่า) นอกนั้นผลิตน้อยกว่า และทุกกรณีผลิตน้ำมันก๊าดได้ปริมาณเท่าๆ กัน

## Abstract

The effect of tire age and catalysts on the pyrolysis products were investigated in this research. The catalysts employed in the experiments can be divided into 3 types: acid catalysts, basic catalysts, and hydrotalcite-type derived catalysts. On each case, the pyrolysis conditions such as the acidity or basicity on the catalysts, the catalysts to tire ratio, and the change of anion intercalated in the clay interlayer were studied for their influences on the pyrolysis products. The results indicated that with varieties of concentration depending on the case the components in the pyrolysis gas for all cases composed of methane, ethane, ethylene, propane, propylene, and the hydrocarbon gases with the carbon numbers from  $C_4$  to  $C_8$ . Generally, the liquid products can be separated into gasoline (b.p.<149°C), Kerosene (b.p.=149-232°C), gas oil (b.p.=232-343°C), light vacuum gas oil (b.p.=343-371°C), and heavy vacuum gas oil (b.p.=371-559°C) with different amounts depending on the case.

From the study on the effect of tire age, the results showed that pyrolysis of tire aged with different time durations yielded indifferent amounts of gas product, but produced less amounts of valuable commercial oils. However, when aged until a certain time, tire confronted the change in the molecular level, leading to the production of higher amount of diesel oil through pyrolysis process.

When the acid catalysts,  $SO_4^{2-} / ZrO_2$ , with different amounts of  $SO_4^{2-}$  group were co-pyrolyzed with tire, methane and hydrocarbon gases with 4-6 carbons in the molecules significantly increased in the amount. Gasoline was also produced in larger amounts up to 1.5 times as much as in the non-catalytic case. Moreover, the catalyst to tire ratio had the influence only over diesel production. Higher catalyst to tire ratio led to higher amount of diesel oil.

The basic catalyst  $KNO_3 / ZrO_2$  produced substantial amount of  $C_5$  hydrocarbon gases, which are the only gases produced in higher amounts when larger amounts of  $KNO_3$  were loaded on zirconia. It was postulated that the basicity of catalyst could be responsible for the production of monomers used in tire production such as butadienes and isoprenes ( $C_5$  hydrocarbons). Basicity also added value to the liquid product by increasing the amount of kerosene (up to 1.24 times as compared to the non-catalytic case). Furthermore, basicity can increase the value of the oil products, but it needs to be added in an appropriate catalyst to tire ratio, which is 0.5 for this case.

The catalysts prepared from an hydrotalcite-type clay regardless of the interlayer anions yielded tremendously amount of  $C_6$  hydrocarbon gas, and also produced dominant amounts of  $C_{40}$ - $C_{60}$  hydrocarbons as another group of products, which was not found in the

other cases. Finally, the catalyst prepared from hydrotalcite-type clay intercalated with both heptamolybdate and octavanadate anions was the only clay catalyst yielding more amount of gasoline than that of non-catalytic case (1.14 times higher). All clay catalysts can produce incomparable amounts of kerosene.

## Executive Summary

โครงการนี้เป็นโครงการที่ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเข้าไปในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ที่ได้ตามการใช้ตัวเร่งที่ต่างกัน เพื่อการเลือกใช้ตัวเร่งที่เหมาะสม และเพื่อปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยการไพโรไลซิสของยางรถยนต์นั้นจะทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (Fixed Bed Reactor) และสารเติมแต่ง (Additives) หรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นี้จะมีค่าความเป็นกรดและเบสที่ต่างกัน โดยมีการศึกษาวิจัยในหัวข้อย่อยดังต่อไปนี้

- . เพื่อศึกษานิตและปริมาณของสารเติมแต่ง (ความเป็นกรดและเบส) ที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์
  - . เพื่อศึกษาว่าการเปลี่ยนอัตราส่วนของสารเติมแต่งและยางรถยนต์มีผลต่อผลิตภัณฑ์อย่างไร
  - . เพื่อศึกษาว่าการเปลี่ยนเวลาในการให้ความร้อนกับยางรถยนต์มีผลต่อผลิตภัณฑ์อย่างไร
- โดยผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ส่วนคือ ก๊าซ น้ำมัน และของแข็ง จะถูกนำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบเพื่อศึกษาหาความแตกต่างในแต่ละกรณี โดยมีเป้าหมายสูงสุดคือ

### 1. สรุปผลในแต่ละกรณีศึกษา

#### 1.1 การไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีวัตถุประสงค์คือ ข้อแรก เพื่อจะทดสอบสภาวะเบื้องต้นที่จะต้องใช้ในการไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ที่ออกแบบได้อย่างเหมาะสม โดยเป็นการหาขนาดและน้ำหนักของยางรถยนต์ที่จะต้องใช้ในการทำการทดลอง ข้อที่สอง เพื่อเป็นการทดสอบว่าอายุยางรถยนต์ที่นำมาใช้ในการไพโรไลซิสนั้นมีผลหรือไม่ต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยทำการทดลองกับยางที่เตรียมจากสูตรยางรถยนต์แล้วนำไปอบให้ความร้อนที่ 70 องศาเซลเซียสเพื่อทำให้เสียสภาพเป็นเวลา 1-4 สัปดาห์ ซึ่งยางตัวอย่างเหล่านี้เปรียบเสมือนกับตัวอย่างยางรถยนต์ที่ใช้แล้วหรือเก็บไว้เป็นเวลาที่ต่าง ๆ กัน จากนั้นนำตัวอย่างที่อบทิ้งหมดมาทดสอบคุณสมบัติของยางและนำไปไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 3 จากการทดลองพบว่าตัวอย่างยางที่มีอายุ 1 สัปดาห์มีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นการเชื่อมโยงโมเลกุลอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่มีการอบบ่ม และการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นการเชื่อมโยงโมเลกุลก็เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจนกระทั่งถึง 3 สัปดาห์ และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วอีกครั้งเมื่ออบบ่มครบ 4 สัปดาห์ และค่าความแข็งชอร์เอดเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาของการอบบ่ม แต่อย่างไรก็ตาม อัตราการเพิ่มขึ้นของความแข็งของยางมีความแตกต่างกันอยู่ 2 ช่วง คือช่วงตั้งแต่เวลาในการให้ความร้อน 0-2 สัปดาห์ และ 2-4 สัปดาห์

ผลการทดลองการไพโรไลซิสเบื้องต้นโดนเทคนิคเทอร์มอลแกรวิเมตริก พบว่าผลิตภัณฑ์ขั้นต้นเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 110 – 350 องศาเซลเซียส และผลิตภัณฑ์ขั้นที่สองเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าจนถึง 500 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิในช่วง 150 – 350 องศา

เซลเซียสเชื่อว่าการสลายตัวด้วยความร้อนของส่วนผสมของน้ำมันที่ใช้ในการเติมแต่งยาง, ความชื้น, พลาสติกไซเซอร์และสารปรุงแต่ง ขณะที่ยางธรรมชาติ, ยางสไตรีน- บิวตาไดอิน, ยางบิวตาไดอินหรือส่วนประกอบจะสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 340 – 550 องศาเซลเซียส

ผลการทดสอบการไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่ได้ออกมาจะมีลักษณะเป็นสีน้ำตาลปนเหลืองและความเข้มข้นของสีเหลืองจะเพิ่มขึ้นเมื่ออายุการอบบ่มมากขึ้น ปริมาณของก๊าซ, น้ำมัน, ของแข็ง ที่เหลืออยู่หลังจากไพโรไลซิสอยู่ในช่วง 16–25%, 35–44% และ 39–40% ปริมาณของก๊าซที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสสารประกอบเหล่านี้จะลดลงเมื่ออายุการบ่มเพิ่มถึง 3 สัปดาห์แล้วจึงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อายุการบ่ม 4 สัปดาห์ ในทางตรงกันข้ามปริมาณของของเหลวที่ได้จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตามเวลาของการอบบ่ม หลังจากนั้นก็จะลดลงอย่างรวดเร็วที่ระยะเวลาในการอบบ่ม 4 สัปดาห์ แก๊สที่ได้จากการไพโรไลซิสประกอบไปด้วย มีเทน, เอทิลีน, อีเทน, โพรพิลีน, โพรเพน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนของ  $C_4$ -,  $C_5$ -,  $C_6$ -,  $C_7$ - และ  $C_8$ - โดยเปอร์เซ็นต์ตามปริมาตรที่ได้ของมีเทนมีค่ามากที่สุด อีเทน,  $C_4$  และ  $C_5$  ที่เกิดขึ้นก็มีปริมาณมากแต่ไม่เท่ามีเทน โดยสัดส่วนต่อปริมาตรของ  $C_4$  และ  $C_5$  มีค่าใกล้เคียงกัน ปริมาณของ  $C_7$  และ  $C_8$  เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น นอกจากนี้ พบว่าไม่มีความแตกต่างของไฮโดรคาร์บอนเบา ( $C_1$ - $C_3$ ) เกิดขึ้นระหว่างยางรถยนต์ที่มีอายุการบ่มต่างกัน แต่มีความแตกต่างสำหรับไฮโดรคาร์บอนหนัก ( $C_4$ - $C_8$ ) โดยที่ยางรถยนต์ที่มีอายุการบ่ม 2 และ 4 สัปดาห์ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนมากจะอยู่ในช่วงของ  $C_6$ - $C_8$  นอกจากนี้ พบว่า เมื่อยางถูกทำให้เสื่อมสภาพจะทำให้ปริมาณน้ำมันที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ที่ผลิตได้จากการไพโรไลซิส (แก๊สโซลีน, น้ำมันก๊าด, น้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา) ลดลงตามเวลาที่ถูกทำให้เสื่อมสภาพ ซึ่งอาจจะเป็นเพราะยางที่สภาวะดังกล่าวมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงและความแข็งเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม สำหรับยางที่ถูกทำให้เสื่อมสภาพเป็นเวลา 4 สัปดาห์ (เทียบเท่ากับ 4 ปี) นั้น ปริมาณน้ำมันดีเซลถูกผลิตเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นความแตกต่างได้ชัดเจนจากตัวอย่างอื่นๆ จากผลทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่า **เมื่อยางเสื่อมสภาพหรือมีอายุมากขึ้นจะทำให้ผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ลดลง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อยางเสื่อมสภาพถึงจุดหนึ่ง จะมีการเปลี่ยนแปลงในระดับโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ทำให้เมื่อนำมาไพโรไลซิสจะได้ส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้น**

## 1.2 การไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรดที่ใช้คือ  $SO_4^{2-} / ZrO_2$  ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นกรดยิ่งยวด โดยในการไพโรไลซิสมีการเปลี่ยนปริมาณของหมู่ซัลเฟตบนเซโอโคเนียเป็นปริมาณตั้งแต่ 0-8% เพื่อเปลี่ยนความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการเปลี่ยนอัตราส่วนของตัวเร่งต่อยางรถยนต์ การทดสอบการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ร่วมกับ  $SO_4^{2-} / ZrO_2$  เบื้องต้นโดยเทคนิคเทอร์มอลแกรวิเมตริกพบว่า ผลิตภัณฑ์กลุ่มที่ 1 เกิดขึ้นที่ 200-340 องศาเซลเซียส และผลิตภัณฑ์กลุ่มที่ 2 เกิดขึ้นที่ 340-500 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 5.3 เมื่อปริมาณของหมู่ซัลเฟตบนพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น ยอดกราฟของผลิตภัณฑ์กลุ่มที่ 2 เคลื่อนไปทางขวาเล็กน้อย (ทิศที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น) แสดงให้เห็นถึงว่า การเพิ่มปริมาณหมู่ซัลเฟตมีผลต่อการเกิดของผลิตภัณฑ์ในกลุ่มที่ 2



เมื่อไฟโรไลซิสยางด้วยตัวเร่งที่มีปริมาณ  $SO_4^{2-}$  บนพื้นผิวที่ต่างกัน พบว่า เมื่อปริมาณ  $SO_4^{2-}$  บนพื้นผิวมากขึ้น ปริมาณของก๊าซที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก ปริมาณของเหลวและของแข็งลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับการไฟโรไลซิสยางอย่างเดียว จากผลที่ได้จะเห็นว่าปริมาณของ  $SO_4^{2-}$  บนพื้นผิวหรือความเป็นกรดของสารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การมีความเป็นกรดของสารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้นทำให้ความสามารถในการตัดโมเลกุลของยางเพิ่มมากขึ้น เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมาวิเคราะห์พบว่า ก๊าซที่ได้ประกอบไปด้วย มีเทน เอเทน เอทิลีน โพรเพน โพรพิลีน และก๊าซไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณคาร์บอน 4 – 8 ตัว พบว่า**การมีปริมาณ  $SO_4^{2-}$  ในตัวเร่งที่มากขึ้นทำให้ปริมาณของมีเทนและก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4 - 6 ตัว มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด** โดยปริมาณของมีเทนลดลงในขณะที่ปริมาณของก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4 - 6 ตัวนั้นเพิ่มขึ้น ส่วนองค์ประกอบอื่นไม่แตกต่างกัน เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันมาวิเคราะห์พบว่า การกระจายตัวขององค์ประกอบของน้ำมันแตกต่างกันเมื่อสารเติมแต่งมีปริมาณ  $SO_4^{2-}$  ที่แตกต่างกัน น้ำมันที่ได้ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในโมเลกุล 8 – 49 ตัว สารใส่สารเติมแต่งในการไฟโรไลซิสทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนลดลง และองค์ประกอบขนาดเล็กมีปริมาณเพิ่มขึ้น ถ้านำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาแยกส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่า **เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดมากขึ้นหรือมีหมู่  $SO_4^{2-}$  มากขึ้น ปริมาณของน้ำมันแก๊สโซลีนเพิ่มมากขึ้น** ในขณะที่ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์อื่นๆ (น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา) ค่อนข้างคงที่ โดยน้ำมันเตาหนักจากการกลั่นสุญญากาศมีปริมาณลดลง สำหรับการวิเคราะห์ของแข็งที่ได้จากการไฟโรไลซิสในทุกการทดลองพบว่า มีปริมาณของคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบไม่แตกต่างกันในทุกกรณี ซึ่งคาร์บอนที่วิเคราะห์ได้นี้จะเป็นคาร์บอนแบล็คที่เติมลงไปในการกระบวนการผลิตยางรถยนต์

ปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดที่ผลิตได้เปลี่ยนไปเมื่อไฟโรไลซิสยางด้วยอัตราส่วนตัวเร่งที่ต่างกัน โดยพบว่า เมื่อใส่อัตราส่วนของตัวเร่งลงไปมากขึ้น ปริมาณของก๊าซที่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก (จาก 19% เป็น 35%) ปริมาณของเหลวและของแข็งลดลงอย่างเห็นได้ชัด (จาก 41% เป็น 29% และจาก 41% เป็น 36% ตามลำดับ) จากผลที่ได้จะเห็นว่า อัตราส่วนของสารเติมแต่งมีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การมีปริมาณของสารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้นทำให้ความสามารถในการตัดโมเลกุลของยางเพิ่มมากขึ้น เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมาวิเคราะห์พบว่า **การมีปริมาณสารเติมแต่งที่มากขึ้นทำให้ปริมาณของมีเทน เอเทนและก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4 - 8 ตัว มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด** โดยปริมาณของมีเทนและเอเทนลดลง ในขณะที่ปริมาณของก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4-8 ตัวนั้นเพิ่มขึ้น ส่วนองค์ประกอบของเอทิลีนไม่ต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาการตัดโซ่โมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดผ่านคาร์บีเนียมไอออน ซึ่งถ้าเป็นกรณีของเอทิลีน คาร์บีเนียมไอออนที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยามีความไม่เสถียร ดังนั้นเอทิลีนจะไม่สามารถเกิดผ่านปฏิกิริยาแบบมีตัวเร่งได้ แต่จะเกิดเฉพาะปฏิกิริยาที่แตกสลายโมเลกุลด้วยความร้อนเท่านั้น จึงส่งผลให้เอทิลีนที่ผลิตได้มีปริมาณไม่แตกต่างกันแม้ว่าจะเพิ่มปริมาณตัวเร่งลงไปก็ตาม เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันมาวิเคราะห์พบว่า การกระจายตัวขององค์ประกอบของน้ำมันแตกต่างกันเมื่อเติมปริมาณสารเติมแต่งที่แตกต่างกัน น้ำมันที่ได้ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในโมเลกุล 8 – 49 ตัว การใส่ปริมาณสารเติมแต่งในการไฟโร

ไลซิสเพิ่มขึ้นจนถึงอัตราส่วน 0.25 ทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนกว้างขึ้น และองค์ประกอบขนาดเล็กมีปริมาณลดลง และถ้าใส่สารเติมแต่งในปริมาณที่มากกว่า 0.25 จะทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนแคบลง แต่จะมีองค์ประกอบขนาดเล็กถูกผลิตเพิ่มขึ้น ถ้านำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาแยกส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่า ที่อัตราส่วนต่ำกว่าหรือเท่ากับ 0.25 ปริมาณของน้ำมันดีเซลลดลงในขณะที่ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์อื่นๆ มีปริมาณเท่าเดิม แต่เมื่ออัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจนถึง 0.5 พบว่าปริมาณของน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้น ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ตัวอื่นยังคงเท่าเดิม ดังนั้นจะเห็นได้ว่า **อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดมีผลต่อการผลิตน้ำมันดีเซล**

### 1.3 การไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบสที่ใช้คือ  $KNO_3 / ZrO_2$  ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นเบส โดยในการไพโรไลซิสมีการเปลี่ยนปริมาณของ  $KNO_3$  บนเซอโคเนียเป็นปริมาณตั้งแต่ 0-30% เพื่อเปลี่ยนความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการเปลี่ยนอัตราส่วนของตัวเร่งต่อปฏิกิริยา

ปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดที่ผลิตได้ต่างกันเมื่อไพโรไลซิสยางด้วยตัวเร่งที่มีปริมาณ  $KNO_3$  ตั้งแต่ 0-30% บนพื้นผิว การไพโรไลซิสโดยไม่ใส่สารเติมแต่งให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ 18% ของเหลว 41% และของแข็ง 41% เมื่อใส่สารเติมแต่งลงไปปริมาณของก๊าซที่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก และปริมาณของเหลวลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับการไพโรไลซิสยางอย่างเดียว เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างกรณีที่ใส่ตัวเร่งที่มี  $KNO_3$  บนพื้นผิว พบว่าเมื่อปริมาณ  $KNO_3$  บนพื้นผิวของตัวเร่งเพิ่มขึ้นจนถึง 20% ปริมาณก๊าซเพิ่มขึ้น ปริมาณของเหลวลดลง และปริมาณของแข็งลดลง หลังจากเพิ่มปริมาณ  $KNO_3$  เพิ่มขึ้นอีกจนถึง 30% พบว่า ปริมาณก๊าซกลับลดลง ซึ่งส่งผลให้ปริมาณของเหลวเพิ่มขึ้น แต่ปริมาณของแข็งยังคงไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก จากผลที่ได้จะเห็นว่าปริมาณของ  $KNO_3$  บนพื้นผิว หรือความแตกต่างของสารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้น มีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมาวิเคราะห์พบว่า การมีปริมาณ  $KNO_3$  ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นทำให้ปริมาณของก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 1 - 8 ตัว (ยกเว้น ก๊าซที่มีคาร์บอน 5 ตัว) ลดลงอย่างเห็นได้ชัด **แต่ก๊าซที่มีคาร์บอน 5 ตัว (C5) เป็นก๊าซชนิดเดียวที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณ  $KNO_3$  ในตัวเร่งที่มากขึ้น** เนื่องจากในกระบวนการผลิตยางรถยนต์ สารโมโนเมอร์ที่ใช้เป็นสารประกอบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 5 ตัว อาจจะสันนิษฐานได้ว่า การใช้ความเป็นเบสมากขึ้นทำให้ผลิตสารโมโนเมอร์นี้ (C5 เช่นกัน) ในผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมากขึ้น เนื่องจากมีความเป็นไปได้ว่า การตัดโซ่ของโมเลกุลนั้นเกิดตรงที่โมโนเมอร์จับกับอยู่เป็นโซ่ยาว เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันมาวิเคราะห์พบว่า การกระจายตัวขององค์ประกอบของน้ำมันแตกต่างกันเล็กน้อยเมื่อสารเติมแต่งมีปริมาณ  $KNO_3$  ที่แตกต่างกัน โดยเมื่อเพิ่มปริมาณไปแทสเซียมไนเตรตมากขึ้น ทำให้ช่วงของคาร์บอนแคบลง จนกระทั่งแคบสุดที่ 20%  $KNO_3$  จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ  $KNO_3$  ลงไปอีก ช่วงของจำนวนคาร์บอนจะกว้างขึ้น แต่ก็ยังแคบกว่าการไพโรไลซิสยางอย่างเดียว จากการสังเกตจะเห็นได้ว่า หลังจากเติม  $KNO_3$  ไปมากกว่า 10% จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในช่วง 40-50 ตัวเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้อาจจะเกิดจากการรวมตัวกันของคาร์บอน

ไอออนที่เกิดจากการที่โมเลกุลเล็กๆ ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น จากผลทั้งหมดพบว่า แสดงว่าถ้าต้องการน้ำมันชนิดเบาจะต้องใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในการไพโรไลซิส ในปริมาณที่เหมาะสมซึ่งในที่นี้ก็คือ 20 %  $KNO_3$  จะทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอน ลดลง และองค์ประกอบขนาดเล็กมีปริมาณเพิ่มขึ้น ถ้านำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาแยกส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่า ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ 2 ชนิดคือ น้ำมันเบนซิน และน้ำมันก๊าด มีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีปริมาณเบสหรือ  $KNO_3$  มากขึ้น และเพิ่มขึ้นไปเรื่อยเมื่อตัวเร่งมีปริมาณของ  $KNO_3$  20% แต่ลดลงอีกครั้งเมื่อสารเติมแต่งมีปริมาณของ  $KNO_3$  มากกว่า 20% แต่เมื่อปริมาณ  $KNO_3$  มากกว่า 20% ปริมาณของน้ำมันเตาหนักที่ เหลือจากการกลั่นสุญญากาศจะเพิ่มขึ้น โดยสันนิษฐานว่าน่าจะเกิดจากการรวมตัวของคาร์เบน ไอออน ดังที่กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 6.2.3 จะเห็นได้ว่า **ความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำให้เราสามารถเลือกผลิตสารโมโนเมอร์ของยางได้มากขึ้น และยังเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันได้ โดยเฉพาะน้ำมันก๊าด**

ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อยางรถยนต์ แสดงให้เห็นถึงปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดที่ผลิตได้เมื่อไพโรไลซิสยางด้วยอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน เมื่อใส่อัตราส่วนของตัวเร่งไปมากขึ้นจนถึงอัตราส่วน 0.25 ปริมาณของก๊าซที่ได้เพิ่มขึ้นจาก 19% เป็น 26% ปริมาณของเหลวและของแข็งลดลง (จาก 40% เป็น 36% และจาก 41% เป็น 38% ตามลำดับ) ที่อัตราส่วนของตัวเร่งต่อยาง 0.5:1 นั้นปริมาณก๊าซเพิ่มขึ้นอย่างมาก ปริมาณของเหลวลดลง แต่ปริมาณของแข็งลดลงค่อนข้างมาก (เมื่อเปรียบเทียบกับที่อัตราส่วน 0.25) สำหรับที่อัตราส่วน 1:1 นั้น ปริมาณของก๊าซเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อย และปริมาณของเหลวและของแข็งลดลง โดยไม่ต่างจากที่อัตราส่วน 0.5:1 มากนัก จากผลที่ได้จะเห็นว่า อัตราส่วนของสารเติมแต่งมีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การมีปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นทำให้ความสามารถในการตัดโมเลกุลของยางเพิ่มมากขึ้น เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมาวิเคราะห์พบว่า **การมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นทำให้ปริมาณการผลิตของก๊าซ C5 เพิ่มขึ้นอย่างโดดเด่นอย่างเห็นได้ชัด** โดยปริมาณของก๊าซขององค์ประกอบตัวอื่นถูกผลิตน้อยมาก และลดลงเมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งมากขึ้น เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันมาวิเคราะห์พบว่า การกระจายตัวขององค์ประกอบของน้ำมันแตกต่างกันเมื่อเติมปริมาณตัวเร่งที่แตกต่างกัน การใส่ปริมาณตัวเร่งในการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นจนถึงอัตราส่วน 0.5 ทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนลดลง และองค์ประกอบขนาดเล็กมีปริมาณเพิ่มขึ้น และถ้าใส่สารเติมแต่งในปริมาณที่มากกว่า 1.0 จะยังคงทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนลดลง แต่จะมีองค์ประกอบขนาดใหญ่ถูกผลิตเพิ่มขึ้นจากเดิมเล็กน้อย (เมื่อเทียบกับที่อัตราส่วน 0.5) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนระหว่าง 40-50 ตัว ซึ่งองค์ประกอบในช่วงนี้จะไม่ถูกผลิตในกรณีที่ไพโรไลซิสยางอย่างเดียว ถ้านำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาแยกส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่า ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ 2 ชนิดคือ น้ำมันเบนซินและน้ำมันก๊าด มีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น แต่ปริมาณของน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตาลดลง แต่ปริมาณของน้ำมันเตาหนักมีปริมาณมากขึ้น เมื่อมีอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ซึ่งไม่เกิดขึ้นในกรณีที่ไพโรไลซิสยางอย่างเดียว ทั้งนี้สันนิษฐานว่าผลิตภัณฑ์ขนาดเล็กที่เกิดขึ้นนั้นทำปฏิกิริยากับความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นคาร์

แบนไอออน ส่งผลก็คือนอกจากการตัดโซ่โมเลกุลแล้ว ยังมีการรวมตัวของโมเลกุลเล็กเป็นโมเลกุลใหญ่ได้ด้วย จะเห็นได้ว่า **ความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันได้ แต่ต้องใส่สารเติมแต่งในปริมาณเหมาะสม ซึ่งในที่นี้ก็คืออัตราส่วน 0.5**

#### 1.4 การไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมมาจากดินไฮโดรทาลไซต์

ตัวเร่งปฏิกิริยาคือดินที่ถูกเตรียมมาจากดินเหมือนไฮโดรทาลไซต์ โดยดินแต่ละชนิดถูกเตรียมให้แอนไอออนที่แทรกอยู่ระหว่างชั้นที่ต่างกัน คือ ดินตัวหนึ่งมีเทลเฟรธาเลตแอนไอออนแทรกชั้นอยู่ ดินตัวที่สองมีโพลีออกซิโมลิบเดตแอนไอออนแทรกชั้นอยู่ ดินตัวที่สามมีโพลีออกซิวานาเดตแอนไอออนแทรกชั้นอยู่ และดินตัวที่สี่มีโพลีออกซิโมลิบเดตแอนไอออนและโพลีออกซิวานาเดตแอนไอออนแทรกชั้นอยู่ โดยนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการไพโรไลซิส เพื่อศึกษาผลของการแทรกชั้นด้วยแอนไอออนที่ต่างชนิดกันที่มีต่อผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิส

การเปลี่ยนชนิดไอออนที่แทรกชั้นต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการไพโรไลซิสโดยภาพรวมคือ เมื่อใช้ตัวเร่งที่เตรียมจากดินเหมือนไฮโดรทาลไซต์ร่วมกับยางในการไพโรไลซิสพบว่า ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวเกิดมากขึ้น แต่เมื่อพิจารณาในรายละเอียด เมื่อใช้เทลเฟรธาเลตเป็นไอออนที่แทรกในชั้นของดิน ปริมาณของเหลวลดลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไพโรไลซิสยางอย่างเดียว แต่เมื่อแทรกชั้นของดินด้วยโมลิบเดตแอนไอออน และ/หรือ วานาเดตแอนไอออน ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ในส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สนั้น ดินที่แทรกชั้นด้วยเทลเฟรธาเลตแอนไอออนและโมลิบเดตแอนไอออนให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาใดๆ เลย แต่เมื่อแทรกชั้นดินด้วยวานาเดตแอนไอออน และโมลิบเดตร่วมกับวานาเดตแอนไอออนพบว่า ปริมาณแก๊สลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับทุกกรณี จากผลของการเปลี่ยนไอออนที่แทรกชั้นต่อการกระจายตัวของแก๊สนั้นพบว่า สิ่งที่มีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีอื่นก็คือ **ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินเหมือนไฮโดรทาลไซต์จะช่วยในการผลิตก๊าซที่มีองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน 6 ตัวเป็นปริมาณมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด** ซึ่งเป็นความแตกต่างที่ยังไม่เคยพบมาในกรณีศึกษาอื่นๆ นอกจากนี้พบว่า การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนที่ได้จากการไพโรไลซิสร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินเหมือนไฮโดรทาลไซต์มีความแตกต่างจากการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางอย่างเดียว และค่อนข้างจะแตกต่างจากกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือดินอื่นอย่างมากด้วย **เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินเหมือนดินไฮโดรทาลไซต์ผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 40-60 ตัวเป็นผลิตภัณฑ์อีกกลุ่มหนึ่งอย่างโดดเด่น ซึ่งกรณีนี้จะไม่พบในกรณีของตัวเร่งชนิดอื่น** จะมีแค่การผลิตสารประกอบเหล่านี้เกิดได้บ้างในกรณีของการใช้  $KNO_3 / ZrO_2$  เป็นตัวเร่ง แต่ก็เป็นปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น เมื่อใช้ดินที่แทรกชั้นด้วยเทลเฟรธาเลตแอนไอออน พบว่า เริ่มมีการผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 40-60 ตัว แต่เมื่อดินถูกแทรกชั้นด้วยโมลิบเดตแอนไอออนและวานาเดตแอนไอออน ทั้ง 2 กรณีผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 40-60 ตัวเป็นปริมาณมาก รวมถึงการผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 20-40 ตัว เพิ่มขึ้นเป็นอีกกลุ่มหนึ่ง

ของผลิตภัณฑ์ด้วย แต่เมื่อแทรกชั้นดินด้วยทั้งโมลิบดีนัมและวานาเดียมไอออน พบว่า การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่คล้ายกับกรณีของดินที่แทรกชั้นด้วย เทเลฟราเลตไอออน แต่ยอดกราฟเลื่อนไปในช่วงที่มีสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนที่ต่ำกว่า ซึ่งยอดกราฟในส่วนนี้คล้ายกับกรณีของดินที่แทรกชั้นด้วยโมลิบดีนัมไอออนและวานาเดียมไอออน จากผลของไอออนที่แทรกชั้นที่มีต่อสัดส่วนของน้ำมันในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว พบว่า **ดินที่ถูกแทรกด้วยโมลิบดีนัมไอออนรวมกับวานาเดียมไอออนเป็นดินชนิดเดียวที่ผลิตน้ำมันแก๊สโซลีนมากกว่ากรณีที่ใช้ไฟโรไลซิสอย่างเดียว** นอกนั้นผลิตน้อยกว่า ทุกกรณี ผลิตน้ำมันก๊าดได้ปริมาณเท่าๆ กัน และนอกจากนี้ ตัวเร่งที่ทำมาจากดินเหมือนไฮโดรทาลไซต์ ผลิตน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตาได้น้อยกว่ากรณีที่ใช้ไฟโรไลซิสอย่างเดียว แต่ผลิตน้ำมันเตาหนัก ได้มากกว่า

## 2. การเปรียบเทียบระหว่างกรณีศึกษาทั้งหมดในภาพรวม

ตารางที่ 1 แสดงถึงค่าเฉลี่ยของอัตราส่วนของแก๊สต่างๆ ต่อแก๊สมีเทนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส อัตราส่วนที่แสดงนำเสนอเทียบกับแก๊สมีเทน เนื่องจากจะได้เป็นการง่ายที่จะเปรียบเทียบ ปริมาณของแก๊สที่ผลิตได้ในทุกสภาวะการไฟโรไลซิส และเป็นการง่ายที่จะเปรียบเทียบกรณีการใช้ กับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตารางแสดงปริมาณของแก๊สไฮโดรคาร์บอนเฉพาะแก๊สที่มีคาร์บอนเป็น องค์ประกอบ 2-6 ตัว เนื่องจากเป็นแก๊สที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและเป็นองค์ ประกอบที่มีปริมาณมาก จากตารางจะเห็นได้ว่า เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ตัวเร่ง  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  และ  $KNO_3/ZrO_2$  ทำให้เพิ่มปริมาณของแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มี คาร์บอน 4 และ 5 ตัวมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อตั้งข้อสังเกตที่ว่า โมโนเมอร์ที่ใช้ผลิตยาง (บิวตะ ไดอินและไอโซพรีน) เป็นโมโนเมอร์ที่มีคาร์บอน 4 และ 5 ตัวเป็นองค์ประกอบ จึงสันนิษฐานว่า แก๊สที่ผลิตได้อาจจะเป็นโมโนเมอร์ที่ใช้ในการผลิตยาง และนั่นก็สามารถจะอนุมานได้ว่าการใช้ตัว เร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ทำให้เกิดการตัดโซ่ของยางอย่างเฉพาะเจาะจงมากขึ้นกับตรงพันธะที่โมโนเมอร์ จับตัวกัน ทำให้ได้แก๊สที่มีเป็นโมโนเมอร์เป็นปริมาณมากขึ้น สิ่งที่น่าสังเกตประการถัดไปคือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส ( $KNO_3/ZrO_2$  และตัวเร่งที่เตรียมจากดินเหมือนไฮโดรทาลไซต์) ทำให้ได้ปริมาณของแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 3 ตัว (โพรเพนและโพรพิลีน) เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากดินเหมือนไฮโดรทาลไซต์ทำให้ผลิตแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มี คาร์บอน 3 ตัว ได้มากขึ้น จากผลการทดลองนี้จะเห็นได้ว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเฉพาะ เจาะจงในการผลิตผลิตภัณฑ์หนึ่งๆ ทำให้เราสามารถเลือกผลิตในสิ่งที่ต้องการได้โดยเพียงแค่การ เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมเท่านั้น

**ตารางที่ 1** ค่าเฉลี่ยของอัตราส่วนของแก๊สต่างๆ ต่อแก๊สมีเทน ในผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

| ตัวเร่งปฏิกิริยา                         | สภาวะการไฟโรไลซิส                    | อัตราส่วนของแก๊สต่าง ๆ ต่อแก๊สมีเทน |             |             |             |             |
|------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                          |                                      | C2/C1                               | C3/C1       | C4/C1       | C5/C1       | C6/C1       |
| ไม่มี                                    | ยางอย่างเดียว                        | 0.64                                | 0.36        | 0.50        | 0.27        | 0.17        |
| $SO_4^{2-} / ZrO_2$                      | เปลี่ยนแปลง %<br>$SO_4^{2-}$         | 0.77                                | 0.42        | <b>0.79</b> | <b>0.42</b> | 0.32        |
| $SO_4^{2-} / ZrO_2$                      | เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของตัวเร่งต่อยาง | 0.76                                | 0.42        | <b>0.77</b> | <b>0.38</b> | 0.30        |
| $KNO_3 / ZrO_2$                          | เปลี่ยนแปลง %<br>$KNO_3$             | 0.68                                | 0.38        | <b>0.68</b> | <b>0.78</b> | 0.30        |
| $KNO_3 / ZrO_2$                          | เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของตัวเร่งต่อยาง | 0.68                                | <b>0.64</b> | <b>0.66</b> | <b>3.27</b> | 0.27        |
| ตัวเร่งที่เตรียมจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์ | เปลี่ยนแปลงไอออนที่แทรกระหว่างชั้น   | 0.65                                | <b>0.60</b> | 0.58        | 0.34        | <b>0.60</b> |

ตารางที่ 2 เป็นตารางที่เปรียบเทียบปริมาณน้ำมันที่ได้จากการไฟโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา กับปริมาณน้ำมันชนิดเดียวกันที่ผลิตได้โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากน้ำมันเตาเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นปริมาณมากอยู่แล้วในการไฟโรไลซิสยางรถยนต์ และการนำเสนอตารางนี้เนื่องจากต้องการพิจารณาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จึงไม่ได้นำเสนอข้อมูลของน้ำมันเตาในตารางนี้ จากตารางจะเห็นได้ว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดทำให้ผลิตน้ำมันแก๊สโซลีนได้มากขึ้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสทำให้ผลิตน้ำมันก๊าดได้มากขึ้นอย่างโดดเด่น การเปลี่ยนอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อยางจะมีผลกระทบกับปริมาณน้ำมันดีเซลมากที่สุด และตัวเร่งที่เตรียมจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์ที่มีโมลิบดีนัมและวานาเดียมไอออนแทรกชั้นร่วมกันเท่านั้นที่สามารถผลิตปริมาณน้ำมันแก๊สโซลีนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ประมาณ 1.14 เท่า) ส่วนดินที่แทรกชั้นตัวอื่นให้ปริมาณแก๊สโซลีนที่ลดลง นอกจากนี้ปริมาณน้ำมันชนิดอื่นทุกชนิดลดลงในทุกกรณีที่ใช้ดินที่แทรกชั้นตัวอื่นๆ

**ตารางที่ 2** การเปรียบเทียบปริมาณน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับปริมาณน้ำมันชนิดเดียวกันที่ผลิตได้โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

| ตัวเร่งปฏิกิริยา                         | สภาวะการไพโรไลซิส                      | ปริมาณน้ำมันที่เป็นองค์ประกอบเมื่อเทียบกับน้ำมันชนิดเดียวกันที่ได้ในกรณีที่ไพโรไลซิสอย่างองเดียว                                           |
|------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $SO_4^{2-} / ZrO_2$                      | เปลี่ยนแปลง % $SO_4^{2-}$              | ปริมาณแก๊สโซลีนเพิ่มขึ้นจนถึง 1.5 เท่า<br>ปริมาณน้ำมันก๊าดมีปริมาณที่เท่าๆ กัน<br>ปริมาณน้ำมันดีเซลลดลงเล็กน้อย                            |
| $SO_4^{2-} / ZrO_2$                      | เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของตัวเร่งต่ออย่าง | น้ำมันแก๊สโซลีนมีปริมาณที่เท่าๆ กัน<br>น้ำมันก๊าดมีปริมาณที่เท่าๆ กัน<br>ปริมาณน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนถึง 1.06 เท่า                 |
| $KNO_3 / ZrO_2$                          | เปลี่ยนแปลง % $KNO_3$                  | ปริมาณแก๊สโซลีนเพิ่มขึ้นประมาณ 1.16 เท่า<br>ปริมาณน้ำมันก๊าดเพิ่มขึ้นจนถึง 1.24 เท่า<br>ปริมาณน้ำมันดีเซลลดลง 0.80 เท่า                    |
| $KNO_3 / ZrO_2$                          | เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของตัวเร่งต่ออย่าง | ปริมาณแก๊สโซลีนเพิ่มขึ้นประมาณ 1.16 เท่า<br>ปริมาณน้ำมันก๊าดเพิ่มขึ้นจนถึง 1.24 เท่า<br>ปริมาณน้ำมันดีเซลเท่าเดิม                          |
| ตัวเร่งที่เตรียมจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์ | เปลี่ยนแปลงไอออนที่แทรกระหว่างชั้น     | ตัวเร่ง Mo-V-Clay เท่านั้นที่มีปริมาณน้ำมันแก๊สโซลีนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ประมาณ 1.14 เท่า) นอกนั้นลดลง<br>และปริมาณน้ำมันชนิดอื่นทุกชนิดลดลง |

## สารบัญ

| บทที่                                                                          | หน้า  |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------|
| บทคัดย่อภาษาไทย                                                                | ค-ง   |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ                                                             | จ-ฉ   |
| Executive Summary                                                              | ช-ฅ   |
| <br>                                                                           |       |
| 1. บทนำ                                                                        | 1-3   |
| 2. ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและความรู้เบื้องต้น                                  | 4-9   |
| 3. การทดลอง                                                                    | 10-16 |
| 3.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง                                                      | 10    |
| 3.2 การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของยาง                                           | 10-11 |
| 3.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและวิธีการเตรียม                                    | 11-14 |
| 3.4 การทดลองไพโรไลซิส                                                          | 14    |
| 3.5 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา                                       | 15-16 |
| 4. การไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา                                       | 17-28 |
| 4.1 การหาสภาวะเบื้องต้นในการไพโรไลซิสโดยใช้เทคนิค TGA                          | 17-18 |
| 4.2 คุณสมบัติทางกายภาพของยางหลังการทำให้เสื่อมสภาพ                             | 18-19 |
| 4.3 ผลของการทำให้เสื่อมสภาพด้วยความร้อนที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการไพโรไลซิส | 20-24 |
| 4.4 แบบจำลองที่เป็นข้อสันนิษฐาน                                                | 25-28 |
| 5. การไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรด                     | 28-36 |
| 5.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา                                                   | 28-30 |
| 5.2 ผลของการเปลี่ยนความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลผลิตของไพโรไลซิส         | 31-33 |
| 5.3 ผลของการเปลี่ยนอัตราส่วนของตัวเร่งต่อยางรถยนต์ที่มีต่อผลผลิตของไพโรไลซิส   | 33-36 |
| 6. การไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบส                     | 37-45 |
| 6.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา                                                   | 37-38 |
| 6.2 ผลของการเปลี่ยนความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา                              | 38-42 |
| 6.3 ผลของการเปลี่ยนปริมาณเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา                                | 42-45 |



|                                                                       |              |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>7. การไฟโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินไฮโดรทาลไซต์</b> | <b>46-55</b> |
| 7.1 การทดสอบคุณสมบัติของดินไฮโดรทาลไซต์                               | 46-52        |
| 7.2 ผลของการเปลี่ยนชนิดไอออนที่แทรกชั้นต่อผลิตภัณฑ์ไฟโรไลซิส          | 52-55        |
| <b>8. สรุปผลการทดลอง</b>                                              | <b>56-64</b> |
| <b>9. เอกสารอ้างอิง</b>                                               | <b>65-68</b> |
| <b>Outputs ที่ได้จากโครงการ</b>                                       | <b>69</b>    |
| <b>ภาคผนวก</b>                                                        | <b>70</b>    |

## บทที่ 1

### บทนำ

ประเทศไทยเป็นแหล่งผลิตยางธรรมชาติแหล่งใหญ่แห่งหนึ่งในภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ซึ่งเป็นภูมิภาคที่เป็นแหล่งผลิตยางธรรมชาติแหล่งใหญ่ที่สุดในโลก โดยมีกำลังการผลิตในปี พ.ศ. 2544 ประมาณ 68.3% ของโลก นอกจากนี้ ภูมิภาคเอเชียก็เป็นแหล่งผลิตยางสังเคราะห์รายใหญ่ในโลก ในปี พ.ศ. 2544 มีกำลังการผลิต 37.7% เมื่อเทียบกับภูมิภาคอื่นๆ เช่น ยุโรป (35.5%) อเมริกาเหนือ (21.0%) และลาตินอเมริกา (5.3%) ([www.rubberstudy.com/STATS.htm](http://www.rubberstudy.com/STATS.htm)) และ มากกว่าร้อยละ 50 ของยางทุกชนิดที่ผลิตได้ในโลก ถูกนำไปใช้ในการผลิตยางรถยนต์ โดยผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) (Brown and Watson, 2000) ดังนั้น จึงมียางรถยนต์ถูกใช้และทิ้งไปเป็นจำนวนมาก มีการประมาณการว่า ในแต่ละปี มียางรถยนต์ที่ใช้แล้วเกิดขึ้นทั่วโลกประมาณ 285 ล้านเส้น และมีจำนวนประมาณ 100 ล้านเส้นเท่านั้นที่ถูกนำกลับมาใช้ใหม่ โดยที่เหลือถูกนำไปฝังกลบ (Sharma, 2000) ในประเทศไทย มีการนำเอายางรถยนต์ที่หมดสภาพส่วนหนึ่งมาใช้ใหม่ โดยแปรสภาพให้เป็นของใช้ เช่น ถังขยะ รองเท้า และตุ๊กตอลอยน้ำ เป็นต้น ส่วนที่เหลือและยางที่เกิดจากผลิตภัณฑ์ยางแปรรูปเหล่านี้ ก็ถูกทิ้งไปในขยะ ทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศเมื่อมีการเผาไหม้เกิดขึ้น อีกทั้งยังเป็นที่เพาะพันธุ์ของสัตว์นำโรค เช่น ยุงและหนู เป็นต้น นอกจากนี้ ยางรถยนต์หมดสภาพที่นำมาเก็บซ้อนกันไว้เป็นปริมาณมากนั้น อาจจะทำให้เกิดอัคคีภัย ดังที่เคยเกิดขึ้นที่เมือง Powys ในรัฐเวลส์ (Brown and Watson, 2000) เมืองเซนต์เอมเบิล ในคิวเบค และเมืองเฮเกอส์วิลล์ ในออนตาริโอ แคนาดา (Sharma, 2000) โดยผลกระทบดังกล่าวส่งผลให้ องค์การ European Landfill Directive จะรณรงค์ในการออกกฎหมายห้ามการฝังกลบยางรถยนต์ทั้งเส้นในปี พ.ศ. 2546 และในปี 2549 สำหรับการฝังกลบชิ้นส่วนของยางรถยนต์ (Brown and Watson, 2000) ทำให้ในขณะนี้ ราคาในการฝังกลบยางสูงขึ้นอย่างมากในทวีปยุโรป ส่วนในประเทศไทย กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม ก็กำลังอยู่ในระหว่างการศึกษาที่จะผลักดันมาตรการในการจัดเก็บภาษีสรรพสามิตและภาษีศุลกากร สำหรับบรรจุภัณฑ์ที่ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมหรือบรรจุภัณฑ์ที่สามารถนำมารีไซเคิลได้ เนื่องจากพบว่า ร้อยละ 56 หรือประมาณ 7.8 ล้านตันของขยะมูลฝอยที่เกิดขึ้นในเขตเมืองและกรุงเทพมหานคร เป็นบรรจุภัณฑ์ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งในขณะนี้ ทางคณะกรรมการจัดการของเสียบรรจุภัณฑ์และวัสดุเหลือใช้ ซึ่งมีปลัดกระทรวงฯ เป็นประธาน ได้มีมติเห็นชอบในหลักการแล้ว ที่จะให้มีการเก็บภาษีดังกล่าว ยกตัวอย่างเช่น ในมติเบื้องต้น มีการกำหนดให้เก็บภาษีสรรพสามิตสำหรับผลิตภัณฑ์ยางที่อัตรา 300 บาทต่อตัน (Green Plastics, 2545) ดังนั้น จึงต้องมีความจำเป็นที่จะมีการนำยางรถยนต์ที่หมดสภาพ มาใช้ประโยชน์ในด้านอื่น โดยผ่านการแปรสภาพด้วยวิธีใดวิธีหนึ่ง

การนำยางรถยนต์มาแปรสภาพเป็นของใช้ต่างๆ เป็นมาตรการเริ่มต้นในการนำกลับมาใช้ใหม่เพื่อให้เกิดประโยชน์อย่างเต็มที่ แต่ในที่สุด ของใช้เหล่านี้ก็ต้องกลายไปเป็นขยะและส่งผล

ต่อสิ่งแวดล้อมอีกในตอนท้าย โดยทั่วไปแล้ว การรีไซเคิลยางรถยนต์แบ่งออกเป็น 5 วิธี คือ (1) ดาวไซคลิง (Downcycling) เป็นวิธีนำยางรถยนต์มาลดขนาดและใช้เป็นสารเติมแต่ง เช่น ใช้ผสมในยางมะตอย (2) การปรับแต่งทางเคมี (Chemical Modification) เช่น การดีวัลคาไนเซชัน (Devalcanization) ซึ่งเป็นการแตกพันธะเชื่อมโยงของยาง (Crosslinking) โดยใช้สารเคมี เพื่อกลับไปเป็นยางที่มีสภาพเหมือนวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตยาง (3) การแตกโมเลกุลทางชีวภาพ (Biological Breakdown) ซึ่งเป็นการใช้จุลินทรีย์ย่อยสลายซัลเฟอร์และทำให้มีการแตกพันธะเชื่อมโยงของยาง (4) การรีไซเคิลทางกลและเคมี (Mechanochemical Recycling) เป็นการแตกพันธะเชื่อมโยงของยาง โดยใช้พลังงานทางกล (5) การแตกพันธะโดยใช้พลังงานความร้อน (High Energy Breakdown) เช่น การนำยางรถยนต์มาเผาทำเชื้อเพลิง และการไพโรไลซิสเป็นโมเลกุลที่เล็กลง ที่ในสภาวะปัจจุบันนี้ เรายังขาดเทคโนโลยีต้นแบบที่มีประสิทธิภาพในเชิงเศรษฐศาสตร์ในการนำยางรถยนต์ที่หมดสภาพมาใช้ใหม่ โดยไม่มีการทำลายสิ่งแวดล้อม ทำให้การประเมินผลในเชิงเศรษฐศาสตร์ของเทคโนโลยีหนึ่งๆ ยังไม่มีความแน่นอนเพียงพอ แต่เมื่อพิจารณาจากองค์ประกอบของยางรถยนต์ซึ่งมีไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนประกอบถึง ประมาณ 60% โดยน้ำหนักนั้น ยางรถยนต์ถือว่าเป็นแหล่งของพลังงานแหล่งใหญ่แห่งหนึ่ง ที่อาจจะสามารถทดแทนการขาดแคลนพลังงานในอนาคตได้ในส่วนหนึ่ง เมื่อลองคำนวณพลังงานที่ใช้ในการผลิตยางรถยนต์เส้นใหม่เปรียบเทียบกับพลังงานที่ได้จากการใช้ยางเป็นเชื้อเพลิงแล้ว พบว่า เราสามารถประหยัดพลังงานที่ใช้ในการผลิตยางรถยนต์เส้นใหม่ได้ถึงประมาณ 37% (Amari *et al.*, 1999) แต่อย่างไรก็ตาม การใช้ยางรถยนต์เป็นพลังงานโดยวิธีเผาใหม่นั้น เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการนำยางรถยนต์มาเผาไหม้เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงนั้นยังไม่ได้เป็นการแก้ไขปัญหาที่แท้จริง

กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis) ของยางรถยนต์ที่ใช้แล้ว เป็นวิธีที่เปลี่ยนโมเลกุลของยางโดยใช้ความร้อนไปเป็นโมเลกุลที่เล็กกว่าในบรรยากาศเฉื่อย ผลผลิตของการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ขั้นแรก แบ่งออกเป็น 3 ชนิดคือ ก๊าซ น้ำมัน และของแข็ง (Char) ซึ่งก๊าซและน้ำมันนั้นเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่สามารถนำไปเป็นเชื้อเพลิง โดยเฉพาะในส่วนที่เป็นน้ำมันนั้นพบว่ามีค่าความร้อนสูงกว่าถ่านหินโดยทั่วไป (Amari *et al.*, 1999) และคุณภาพก่อนการปรับปรุงก็อยู่ในช่วงของน้ำมันเตา ส่วนของแข็งนั้นประกอบไปด้วยคาร์บอนแบล็ค สารเติมแต่งในยาง และถ้าผลิตภัณฑ์ขั้นต้นเหล่านี้สามารถนำมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นที่สองได้ โดยการนำมาผลิตเป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี หรือนำมาผลิตคาร์บอนแบล็ค ส่วนของแข็งนั้นสามารถนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) ได้ จะเห็นได้ว่า กระบวนการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ นอกจากจะเป็นกระบวนการที่แก้ปัญหามลภาวะที่เกิดจากยางรถยนต์หมดสภาพแล้ว ยังช่วยแก้ปัญหการขาดแคลนพลังงานและทรัพยากรในอนาคตได้อีกด้วย

ในช่วงศตวรรษที่ผ่านมา มีโครงการไพโรไลซิสของยางรถยนต์จำนวนประมาณ 30 โครงการใหญ่ที่ถูกเสนอและจดสิทธิบัตร แต่ไม่มีโครงการใดที่ได้นำมาทำให้เกิดผลเชิงพาณิชย์ (Wojtowicz and Serio, 1996; Clark *et al.*, 1993) เนื่องจากไม่คุ้มในเชิงเศรษฐศาสตร์เพราะต้องเสียค่าขนส่งของยางรถยนต์ในราคาแพง แต่ราคาของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ต่ำ แต่อย่างไรก็ตามมีนักวิจัยสองท่านชื่อ วอยโทวิช (Wojtowicz) และ เซริโอ (Serio) (Wojtowicz and Serio, 1996) ได้ทำการวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์ของกระบวนการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ 3 กระบวนการ พบว่า

กระบวนการทางไพโรไลซิสของยางมีความเป็นไปได้ในเชิงเศรษฐศาสตร์ โดยยกตัวอย่างกระบวนการหนึ่งซึ่งเป็นกระบวนการผลิตคาร์บอนแบล็คเป็นผลิตภัณฑ์หลัก โดยจากการคำนวณพบว่าสามารถจะทำกำไรสุทธิได้ 1.5 เหรียญสหรัฐต่อยางหนึ่งเส้น กำไรสุทธิต่อปีเท่ากับ 6 ล้านเหรียญ และจุดคุ้มทุนใช้เวลา 3.3 ปี จากการศึกษา นักวิจัยสองท่านได้สรุปว่า กระบวนการทางไพโรไลซิสของยางรถยนต์จะคุ้มค่าในเชิงพาณิชย์ ก็ต่อเมื่อมีการปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในขั้นแรก ให้เป็นผลิตภัณฑ์ขั้นที่สองที่มีคุณภาพดี เช่น ปรับปรุงน้ำมันที่ได้ให้มีคุณภาพดีขึ้น ปรับปรุงการผลิตสารที่มีค่าทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้มากขึ้น หรือผลิตคาร์บอนแบล็คที่มีคุณภาพที่ดีขึ้น ซึ่งกระบวนการขั้นที่สองเหล่านี้ก็เป็นตัวอย่างของหลักการคิดเพื่อเพิ่มมูลค่า (Value-added) ของผลิตภัณฑ์ ที่ใช้กันโดยทั่วไปในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี ดังนั้น การทำวิจัยเพื่อเพิ่มมูลค่าในแก่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ หรือการทำวิจัยเกี่ยวกับการปรับปรุงกระบวนการ จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจอย่างยิ่ง

ดังนั้น วัตถุประสงค์หลักของโครงการนี้คือ เพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติมเข้าไปในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ ที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยการไพโรไลซิสของยางรถยนต์นั้นจะทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดคงที่ (Fixed Bed Reactor) และสารเติมแต่ง (Additives) หรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะมีค่าความเป็นกรดและเบสที่ต่างกัน โดยมีการศึกษาวิจัยในหัวข้อย่อยดังต่อไปนี้

- 1.1 เพื่อศึกษาชนิดและปริมาณของสารเติมแต่ง (ความเป็นกรดและเบส) ที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์
- 1.2 เพื่อศึกษาว่าการเปลี่ยนอัตราส่วนของสารเติมแต่งและยางรถยนต์มีผลต่อผลิตภัณฑ์อย่างไร
- 1.3 เพื่อศึกษาว่าการเปลี่ยนเวลาในการให้ความร้อนกับยางรถยนต์มีผลต่อผลิตภัณฑ์อย่างไร

โดยผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ส่วนคือ ก๊าซ น้ำมัน และของแข็ง จะถูกนำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบเพื่อศึกษาหาความแตกต่างในแต่ละกรณี โดยมีเป้าหมายสูงสุดคือ เพื่อจะปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ในแต่ละส่วน

## บทที่ 2

### ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องและความรู้เบื้องต้น

การไพโรไลซิสยางรถยนต์นั้น โดยทั่วไปทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ขั้นแรก ที่แบ่งตามสถานะได้เป็น 3 อย่างดังกล่าวมาแล้วคือ ก๊าซ น้ำมัน (ของเหลว) และชาร์ (ของแข็ง) ก๊าซประกอบไปด้วยก๊าซไฮโดรคาร์บอน คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้หรือนำมาแยกองค์ประกอบเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ส่วนที่เป็นน้ำมันประกอบไปด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลากหลายชนิด (รวมถึงสารโมโนเมอร์ของยาง) ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ เช่นใช้แทนน้ำมันเตา ชาร์ (Char) ประกอบไปด้วยคาร์บอนแบล็คคุณภาพต่ำและเก่า ซึ่งองค์ประกอบจะต่างกันขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ในการทำไพโรไลซิส และนอกจากนี้ พบว่า ขึ้นกับปริมาณของโมโนเมอร์ที่ใช้ในการผลิตยางรถยนต์ด้วย โดย ซอย (Choi, 2002) ได้ทำการทดลองไพโรไลซิสยางบิวตะไดอิน-สไตรีน (SBR) ที่เกิดจากการโพลีเมอไรเซชันของสไตรีน และหน่วยโมโนเมอร์ของบิวตะไดอิน (1,2-, cis-1, 4-, และ trans-1,4-) ในปริมาณที่ต่างกัน พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบที่ต่างกัน ส่วนผลิตภัณฑ์ขั้นที่สอง เกิดจากการนำเอาส่วนที่เป็นน้ำมันมาเผาโดยใช้อากาศเพื่อผลิตคาร์บอนแบล็ค หรือเอาส่วนที่เป็นชาร์มาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ จากการประเมินเชิงพาณิชย์พบว่า กระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์จะคุ้มค่า ขึ้นอยู่กับความสามารถในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่ม (Value-added products) ได้ เช่น คาร์บอนแบล็คคุณภาพสูง ถ่านกัมมันต์ หรือผลิตสารที่มีคุณค่าสูงในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี (เบนซีน โทลูอิน และไซลีนเป็นต้น) (Wojtowicz and Serio, 1999) ดังนั้น การปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์สามารถทำได้ 2 ทางใหญ่ๆ คือ (1) ปรับปรุงในผลิตภัณฑ์ในส่วนที่เป็นก๊าซและน้ำมัน ให้มีองค์ประกอบที่มีคุณค่าทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และ (2) ผลิตคาร์บอนแบล็คและถ่านกัมมันต์ที่มีคุณภาพสูง (จากทั้งส่วนที่เป็นของแข็งและน้ำมัน)

ในส่วนของการปรับปรุงคุณภาพโดยการพยายามในการเพิ่มคุณค่าของผลิตภัณฑ์นั้น วิธีหนึ่งสามารถทำได้โดยการเติมสารเติมแต่ง (Additives) หรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำไพโรไลซิส ซึ่งวิธีนี้ได้ผลมาแล้วในการทดลองหลายการทดลองที่เกี่ยวกับการไพโรไลซิสของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ เช่น ในกระบวนการไพโรไลซิสของโพลีเอทิลีน (PE) นักวิจัยใช้โลหะออกไซด์ที่เป็นกรด (Ali *et al.*, 2002) ใช้ซีโอไลต์ เช่น MCM-41 (Marcilla *et al.*, 2002; Seddigi *et al.*, 2002), ZSM-5 (Ali *et al.*, 2002; Bagri and Williams, 2002), Y-zeolite (Ali *et al.*, 2002; Bagri and Williams, 2002) และใช้ตะกั่วที่ใช้ในกระบวนการแครกกิงของน้ำมัน (Ali *et al.*, 2002) มาทำการศึกษาการกระจายตัวของชนิดของผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิส และพบว่า การใช้สารเติมแต่งหรือตะกั่วที่มีฤทธิ์เป็นกรด ทำให้เกิดการผลิตก๊าซเพิ่มขึ้นและผลิตน้ำมันน้อยลง และน้ำมันที่ได้มีโมเลกุลเล็กลงรวมถึงมีช่วงขนาดของโมเลกุลแคบลง ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของน้ำมันนั่นเอง ฮวงและคณะ (Hwang *et al.*, 2002) ปรับปรุงซีโอไลต์ที่ได้จากธรรมชาติโดยใช้กรดฟอสฟอริกและกรดบอริก แล้วนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสของโพลีโพรพิลีน ก็ได้ผลไปในทำนองเดียว

กับการทดลองข้างต้นที่ใช้สารเติมแต่งหรืออะดอร์เบนต์ที่มีฤทธิ์เป็นกรด นอกจากกรดแล้ว สารเติมแต่งหรืออะดอร์เบนต์ที่มีฤทธิ์เป็นด่าง ก็ได้ถูกนำมาทดลองเช่นกัน (Zhibo *et al.*, 1996) โดยนำมาใช้ในการไพโรไลซิสของโพลีเอทิลีน และพบว่ามีการผลิตในส่วนของน้ำมันเพิ่มขึ้น แต่น้ำมันที่ได้มีองค์ประกอบที่เป็นกิ่งก้านน้อยกว่าในกรณีที่ใช้กรด ซึ่งนั่นก็คือน้ำมันที่มีค่าออกเทนที่ต่ำกว่านั่นเอง แต่พบว่าการใช้สารเติมแต่งหรืออะดอร์เบนต์ที่มีฤทธิ์เป็นด่าง ทำให้ผลิตโมโนเมอร์เพิ่มขึ้นในกรณีของการไพโรไลซิสของโพลีสไตรีน (Lee *et al.*, 2002) นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้สารเติมแต่งและอะดอร์เบนต์ช่วยให้อุณหภูมิที่ใช้ในการผลิตลดลง เป็นการช่วยประหยัดพลังงานในการไพโรไลซิสลงได้ (Marcilla *et al.*, 2002) สำหรับการไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่มีการเติมสารเติมแต่ง หรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ยังมีจำนวนผู้ศึกษาน้อย แต่ยังมียกตัวอย่าง เช่น งานของวิลเลียมและบรินเดิล เมื่อปลายปี 2002 (Williams and Brindle, 2002) ที่ประสบผลสำเร็จในการเพิ่มผลผลิตของสารโรรมาติกส์ (เบนซีน โทลูอิน และไซลีน) ในน้ำมันที่เป็นผลผลิตจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์ โดยใช้อะดอร์เบนต์ ZSM5 และ Y-zeolite ในปฏิกิริยาที่ต่อเนื่องกับปฏิกิริยาไพโรไลซิส การใช้สารเติมแต่งโดยมีวัตถุประสงค์ในการกำจัดสารปนเปื้อนที่เกิดจากการไพโรไลซิสก็ได้มีตัวอย่างให้เห็นแล้วจากงานวิจัยของเบรบูและคณะ (Brebu *et al.*, 2002) ซึ่งใช้สารประกอบผสมของเหล็กออกไซด์เป็นสารเติมแต่งในกระบวนการไพโรไลซิสของโคพอลิเมอร์ของอะคริลโกลินไตรัล-บิวตะไดอิน-สไตรีน (ABS rubber) และพบว่าสารผสมดังกล่าวช่วยลดปริมาณสารปนเปื้อนในน้ำมันที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบได้ โดยสรุปแล้ว การเติมสารเติมแต่ง หรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการไพโรไลซิสนั้นมีประโยชน์ดังต่อไปนี้คือ (1) ช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิส (2) ช่วยเพิ่มการผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่ม (Value-added products) และ (3) ช่วยกำจัดสารปนเปื้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาได้ ดังนั้น จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจที่จะศึกษาผลของสารเติมแต่งที่ใช้ในการไพโรไลซิสของยางรถยนต์

ในส่วนของการผลิตคาร์บอนแบล็คและถ่านกัมมันต์นั้น มีงานวิจัยเกิดขึ้นแล้วมากพอสมควร เนื่องจากว่าการผลิตคาร์บอนแบล็คและถ่านกัมมันต์นั้นเป็นการเพิ่มมูลค่าเพิ่มของยางรถยนต์ที่หมดสภาพที่เห็นผลได้ชัด มีงานวิจัยจำนวนหนึ่งที่ศึกษาคุณสมบัติต่างๆ ของคาร์บอนแบล็คที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ เพื่อใช้เป็นตัวเสริมแรง (Reinforcement) ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยที่ศึกษาเคมีของพื้นผิว (Darmstadt *et al.*, 1994; Darmstadt *et al.*, 1995a; Darmstadt *et al.*, 1997a) สภาพและสถานะของพื้นผิว (Darmstadt *et al.*, 1995b; Sahouli *et al.*, 1996) ความสามารถในการเป็นตัวเสริมแรง (Darmstadt *et al.*, 1997b) และคุณสมบัติการนำไฟฟ้า (Technical Bulletin Pigment, 1990; Uchida *et al.*, 1995; Julien, 1993) ที่มีจุดประสงค์ในการนำไปใช้เป็นองค์ประกอบของสารประกอบในสายเคเบิล (Degussa, 1990) ในเซลล์เชื้อเพลิง (Uchida *et al.*, 1995) และ ในเม็ดสีของโทนเนอร์ที่ใช้ในเครื่องถ่ายเอกสาร (Julien, 1993) อย่างไรก็ตาม ปัญหาของการผลิตคาร์บอนแบล็คและถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์ก็คือ ปัญหาการปนเปื้อนของสารที่ใช้ในการผลิตยางรถยนต์ เช่น ซัลเฟอร์ และซิงค์ออกไซด์ เป็นต้น ดังนั้นจึงมีงานวิจัยส่วนหนึ่งที่พยายามปรับปรุงคุณภาพของคาร์บอนแบล็คที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ เช่นงานวิจัยของแพนทีและคณะ (Pantea *et al.*, 2003) ที่ใช้ความร้อนในการปรับปรุงคุณภาพของคาร์บอนแบล็ค และพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของคาร์บอนแบล็คเพิ่มขึ้นหลังการใช้ความร้อน สำหรับโครงการวิจัย

ที่เสนอนี้ จะไม่เน้นไปในการวิจัยเพื่อหาวิธีการปรับปรุงคุณภาพของคาร์บอนแบล็คที่ได้ แต่ส่วนหนึ่งจะเป็นการศึกษาผลของสารเติมแต่งหรืออะดิวทีฟที่ใช้ที่มีต่อคุณภาพของคาร์บอนแบล็คที่ได้ โดยมีการตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆ ของคาร์บอนแบล็ค ตามวิธีที่ใช้ในงานวิจัยข้างต้น (Pantea *et al.*, 2003) ที่กล่าวมา และงานวิจัยที่มีลักษณะคล้ายกัน (Kruk *et al.*, 1999a; Kruk *et al.*, 1999b; Rieker *et al.*, 1999)

ในหัวข้อต่อไปนี้จะเป็นการให้ข้อมูลพื้นฐานทั่วไปโดยย่อ ในเรื่องของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรดและเบสสำหรับปฏิกิริยาเร่งหนึ่งๆ สำหรับผู้อ่านที่อาจจะยังไม่คุ้นเคยกับหัวข้อดังกล่าว

## 2.1 ปฏิกิริยาเร่งที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งที่เป็นกรด

ปฏิกิริยาเร่งที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งที่เป็นกรดนั้นจะเกิดผ่านไอออนที่เป็นตัวกลางที่เรียกว่า คาร์โบแคทไอออน โดยคาร์โบแคทไอออนนั้นแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ คาร์บีเนียมไอออนและคาร์โบเนียมไอออน

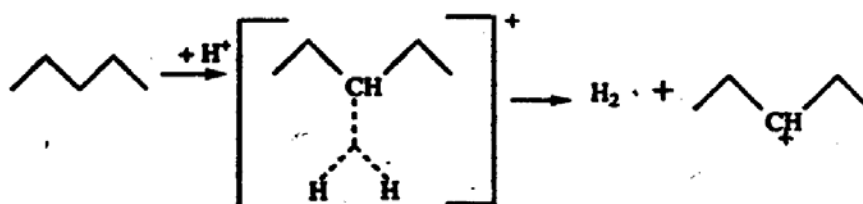
คาร์บีเนียมไอออน คือ ไอออนที่มีการจับเป็นพันธะอยู่ 3 พันธะ โดยเกิดขึ้นจากที่สารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวหนึ่งทำปฏิกิริยากับตัวเร่งที่มีคุณสมบัติเป็นกรดแล้วถูกดึงเอาอิเล็กตรอนออกจากโมเลกุล



คาร์โบเนียมไอออน คือ ไอออนที่มีการจับเป็นพันธะอยู่ 5 พันธะ โดยเกิดขึ้นจากที่สารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวหนึ่งทำปฏิกิริยากับตัวเร่งที่มีคุณสมบัติเป็นกรดที่แก่มาแล้วถูกดึงเอาอิเล็กตรอนออกจากโมเลกุล

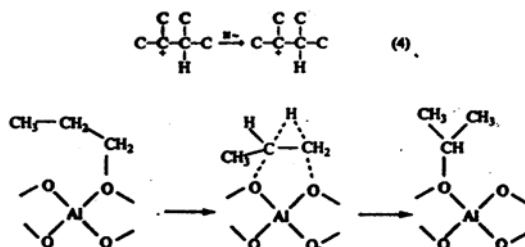


โดยทั่วไปคาร์โบเนียมไอออนเป็นไอออนที่ไม่เสถียร ดังนั้น ในขณะที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาจะถูกเปลี่ยนไปเป็น คาร์บีเนียมไอออน ในที่สุด ดังแสดงได้ในปฏิกิริยาต่อไปนี้ (Santilli and Gate, 1997)

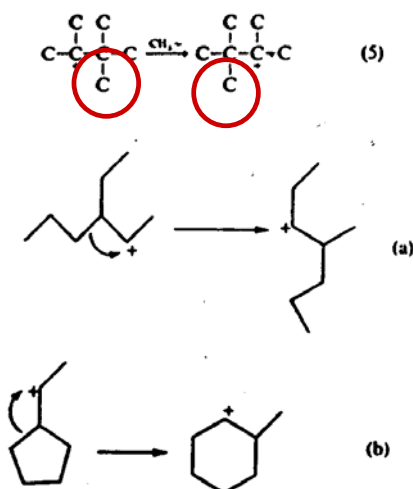


คาร์บีนเนียมไอออนนี้เอง ที่เป็นตัวกลางที่เกิดขึ้นแล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาอื่นๆ ที่เปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวที่ทำปฏิกิริยาดังกล่าว ให้เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวอื่นๆ ได้ โดยผ่านปฏิกิริยาต่างๆ เช่น

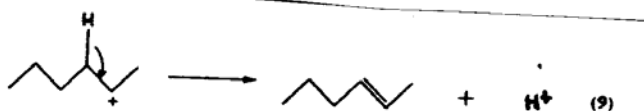
2.1.1 ปฏิกิริยาไฮดรายซิชฟ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดความเป็นกิ่งก้านสาขาของโมเลกุล



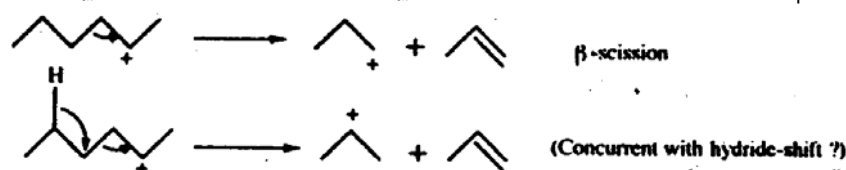
2.1.2 ปฏิกิริยาอัลคิลซิชฟ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดความเป็นกิ่งก้านสาขาของโมเลกุลเช่นกัน



2.1.3 ปฏิกิริยาเบตา-อิลิมิเนชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดพันธะคู่ในโมเลกุล

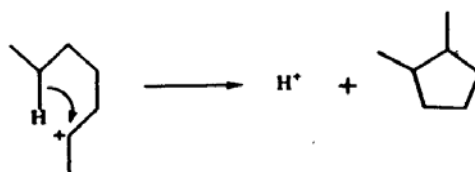


2.1.4 ปฏิกิริยาเบตา-ซิสชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการแตกของโมเลกุลเป็นส่วนๆ



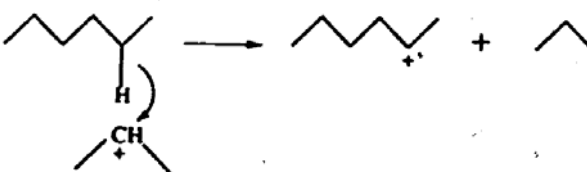


### 2.1.5 ปฏิกริยาไซคลิเซชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการจับเป็นวงในโมเลกุล

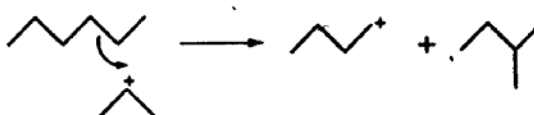


โดยปฏิกิริยาทั้งหมดดังกล่าวมานี้ เป็นปฏิกิริยาที่เกิดผ่านตัวเร่งที่เป็นกรด แล้วทำให้เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวใหม่ขึ้น นอกจากปฏิกิริยาทั้งหมดดังกล่าว คาร์บีเนียมไอออนยังสามารถรวมตัวกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น แล้วกลายเป็นสารประกอบตัวใหม่ที่ใหญ่ขึ้นได้ ยกตัวอย่าง เช่น

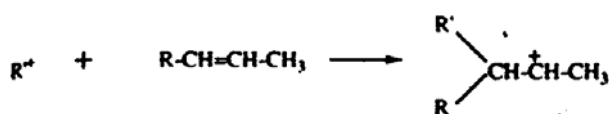
### 2.1.6 ทำปฏิกิริยากับอัลเคนผ่านปฏิกิริยาไฮดรอทรานสเฟอร์



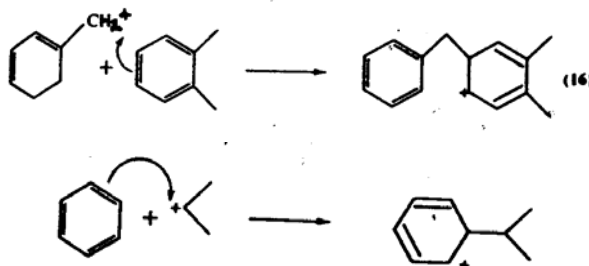
### 2.1.7 ผ่านปฏิกิริยาดิสพรอพอดชันเนชัน



### 2.1.8 ทำปฏิกิริยากับอัลคีนผ่านปฏิกิริยาไดเมอไรเซชัน



### 2.1.9 ทำปฏิกิริยากับสารประกอบอะโรมาติกส์



โดยปฏิกิริยาเหล่านี้ เป็นปฏิกิริยาพื้นฐานของปฏิกิริยาต่างๆ เช่น การเกิดไอโซเมอไรเซชันที่พันธะคู่ การเกิดการรวมตัวกันของโมเลกุลเล็กเป็นโอลิโกเมอร์ ปฏิกิริยาการแตกสลายโมเลกุลใหญ่เป็น

โมเลกุลเล็ก ปฏิริยาอัลคิลเลชัน (ที่เกิดตรงตำแหน่งของวงอะโรมาติกส์) และปฏิริยาการรวมตัวของสารอะโรมาติกส์เป็นโพลีอะโรมาติกส์ เป็นต้น

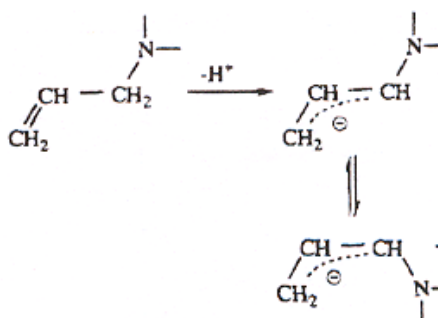
## 2.2 ปฏิริยาแรงที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งที่เป็นเบส

ปฏิริยาแรงที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งที่เป็นเบสนั้นจะเกิดผ่านไอออนที่เป็นตัวกลางที่เรียกว่า คาร์แบนไอออน

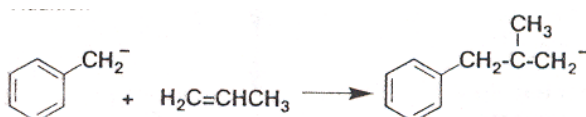


“คาร์แบนไอออน”

คาร์แบนไอออน เป็นไอออนที่มีประจุลบที่อะตอมของคาร์บอน เนื่องจากการที่คาร์บอนอะตอมนั้นยังมีอิเล็กตรอนคู่เดี่ยวที่เตรียมจะสร้างพันธะกับตัวอื่นๆ โดยที่การเกิดของคาร์แบนไอออนนั้น อาจเกิดได้จากการที่สารประกอบไฮโดรคาร์บอนหนึ่งๆ ทำปฏิริยากับเบสแล้วถูกดึงเอาโปรตอนออกจากคาร์บอนอะตอมตัวหนึ่งๆ ในโมเลกุล หรือเกิดจากการที่ไฮโดรคาร์บอนตัวหนึ่งๆ ได้รับอิเล็กตรอนจากเบสเข้าไปสู่ศูนย์กลางที่ไม่อิ่มตัวแล้วทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอนในบนตัวของคาร์บอนในโมเลกุล (Hall, 1997; Beck and Haag, 1997; Hattori, 1995) ยกตัวอย่าง เช่น



โดยเมื่อคาร์แบนไอออนตัวหนึ่งเกิดขึ้นแล้วสามารถจะเกิดปฏิริยาอื่นๆ ต่อไปได้มากมาย ยกตัวอย่าง เช่น



ปฏิริยาที่เกิดผ่านกลไกการเร่งด้วยเบสนี้มีมากมาย ยกตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนตำแหน่งของพันธะคู่ในโมเลกุล ปฏิริยาการเอาน้ำออกจากโมเลกุลและการเอาไฮโดรเจนออกจากโมเลกุล ปฏิริยาการเติมไฮโดรเจนในโมเลกุล การทำปฏิริยากับเอมีน ปฏิริยาอัลคิลเลชันที่เกิดที่โซ่ที่เป็นกิ่งก้าน (ไม่ใช่ตำแหน่งตรงวงของอะโรมาติกส์) เป็นต้น (Hattori, 1995)

### บทที่ 3

#### การทดลอง

##### 3.1 วัตถุดิบที่ใช้ในการทดลอง

ยางที่ใช้ในการทดสอบผลของอายุยางที่มีต่อผลิตภัณฑ์ของการไพโรไลซิส เป็นยางที่เตรียมจากห้องปฏิบัติการโดยใช้สูตรผสมที่ได้จากบริษัทยางรถยนต์ชื่อดังแห่งหนึ่ง เมื่อผสมและขึ้นรูปแล้วก็นำมาตัดให้มีขนาด  $1 \times 10$  เซนติเมตร จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปอบบ่มที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันและความชื้นในบรรยากาศเป็นเวลาตั้งแต่ 1 ถึง 4 อาทิตย์ เพื่อเปลี่ยนเวลาในการอบบ่ม

ยางรถยนต์ที่ใช้ในการทดลองไพโรไลซิสเพื่อทดสอบผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลิตภัณฑ์นั้น เป็นยางรถยนต์จากรถยนต์นั่งส่วนบุคคลที่หมดสภาพแล้ว อายุการใช้งานของยางรถยนต์ที่นำมาใช้นั้นคือ 2 ปีหรือประมาณ 50,000 กิโลเมตร โดยนำยางในส่วนที่เป็นหน้ายาง มาตัดให้เป็นชิ้นส่วนขนาดประมาณ 0.5-1.4 มิลลิเมตร ก่อนนำมาทำการทดลอง

##### 3.2 การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของยาง

###### 3.2.1 ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงโมเลกุล (Crosslink Density)

การหาความหนาแน่นของการเชื่อมโยงโมเลกุลหาได้จากวิธีการทำให้บวม (Swelling method; Fan *et al.*, 2001) โดยวิธีดังกล่าวทำได้โดยเริ่มจากการเตรียมชิ้นงานยางให้มีขนาด  $10 \times 10 \times 2$  มิลลิเมตร แล้วนำไปจุ่มในสารละลายเตตระไฮโดรฟูรานและเฮกเซนอย่างละ 2 วัน เพื่อละลายเอาสารเติมแต่งประเภทสารอินทรีย์ออกมาจากชิ้นยาง จากนั้นปล่อยให้ชิ้นงานแห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วัน และชั่งน้ำหนักชิ้นงานเพื่อหาน้ำหนักของชิ้นงานที่หายไป ต่อมาชิ้นงานที่แห้งไปจุ่มในนอร์มอลเด็กเคนเป็นเวลา 1 วัน แล้วนำมาชั่งอีกครั้งเพื่อหาน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงโมเลกุลหาได้จากสมการของฟลอรีและเรนเนอร์ คือ

$$-\ln(1 - v_r) - v_r - \chi v_r^2 = \frac{2C_1 V_0 (v_r)^{1/3}}{RT}$$

โดย  $v_r$  คือ อัตราส่วนของปริมาตรของชิ้นยางก่อนและหลังการทำให้บวม,  $\chi$  คือ ตัวแปรในการปฏิสัมพันธ์ระหว่างยางและสารทำให้บวมซึ่งในที่นี้คือ นอร์มอลเด็กเคน ที่มีค่านี้เท่ากับ 0.43,  $V_0$  คือ ปริมาตรต่อโมล,  $194.92 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ ;  $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส,  $8.29 \text{ N m}/(\text{mol K})$ ;  $T$  คือค่าอุณหภูมิเป็นองศาเคลวิน,  $298 \text{ K}$ . ค่า  $C_1$  เป็นค่าความหนาแน่นของการเชื่อมโยงโมเลกุลโดยหาผ่านค่า  $[2M_{c, \text{chem}}]^{-1}$  ซึ่งเป็นค่าความเข้มข้นของความเชื่อมโยงโมเลกุล โดยใช้สมการต่อไปนี้

$$C_1 = \left( \frac{0.5pRT}{M_{c,chem}} + 0.78 \times 10^6 \right) \left( 1 - \frac{2.3M_{c,chem}}{M_n} \right)$$

โดยที่  $p$  คือ ค่าความหนาแน่นของยางที่หาจากวิธี BD210,  $M_n$  เป็นค่ามวลโมเลกุลเฉลี่ยของยาง ก่อนกระบวนการวัลคาไนเซชัน,  $5 \times 10^5$  g/mol, การทดลองดังกล่าวทำกับชิ้นงาน 3 ชิ้น แล้วนำค่าที่ได้มาหาค่าเฉลี่ย

### 3.1.2 ความแข็งของยาง (Hardness)

การหาค่าความแข็งของยางใช้เครื่องดีวโรมิเตอร์ (Durometer) หรือ ชอร์ เอ (Shore A) ตามวิธี ASTM D2240 โดยใช้ชิ้นงานขนาดความหนา 6 มิลลิเมตร จำนวน 5 ชิ้น โดยค่าความแข็งเป็นค่าเฉลี่ยของค่าความแข็งที่วัดได้จากชิ้นงาน 5 ชิ้น

## 3.3 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและวิธีการเตรียม

### 3.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรด

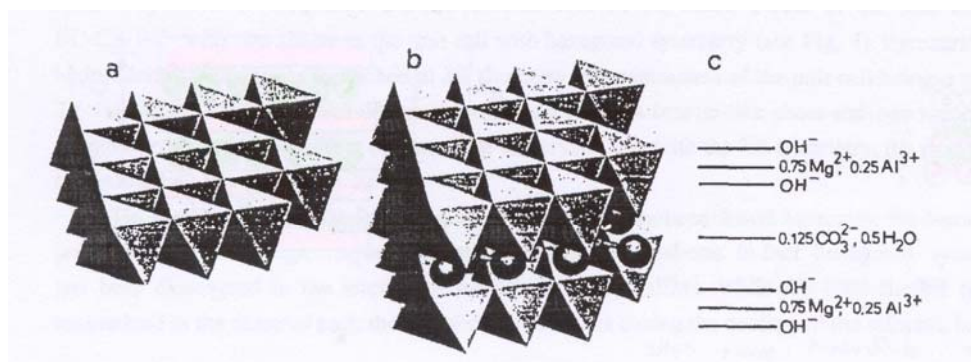
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรดสามารถเตรียมได้จากวิธีที่เรียกอิมเพรกเนชัน โดยใช้สารประกอบแอมโมเนียมซัลเฟตในปริมาณที่ต้องการ หยดลงไปบนตัวรองรับที่ต้องการ หลังจากนั้น นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลาประมาณ 1 วัน และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

### 3.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบสสามารถเตรียมได้ โดยใช้สารประกอบโพแทสเซียมไนเตรดในปริมาณที่ต้องการ บดผสมกับตัวรองรับที่ต้องการในปริมาณที่กำหนดไว้ และหยดน้ำลงไปในปริมาณ 0.5 มิลลิลิตรต่อกรัม หลังจากนั้น นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลาประมาณ 12 ชั่วโมง

### 3.3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินไฮโดรทาลไซต์

ดินไฮโดรทาลไซต์เป็นดินเหนียวชนิดแอนไอออนิก(ประจุลบ) เนื่องจากต้องการโมเลกุลที่มีประจุลบมาสร้างความสมดุลระหว่างชั้น ในตัวของชั้นดินเองนั้นเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์สองชั้นที่มีโลหะหลักคือแมกนีเซียมและอลูมิเนียม หรือโลหะทรานสิชันที่มีประจุสองหรือสามบวก เช่น เหล็ก โคบอล นิเกิล โครเมียม เป็นต้น ลักษณะโครงสร้างของชั้นดินมีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของบรูไซต์ (Brucite;  $Mg(OH)_2$ ) ซึ่งมีกลุ่มของไฮดรอกไซด์ไอออนเรียงตัวกันเป็นแบบเฮกซะโกนอน (Hexagonal) และมีโลหะไอออนบวกเรียงตัวในชั้นในจุดที่เป็นออกเตฮีดรอน (Octahedral Sites) โมเลกุลของแอนไอออนและน้ำจะแทรกอยู่ในระหว่างชั้นดังกล่าวเพื่อสร้างความสมดุลระหว่างชั้น เกิดโครงสร้างที่เป็นดินชั้น สูตรโมเลกุลของไฮโดรทาลไซต์คือ  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$  รูปของดินไฮโดรทาลไซต์แสดงอยู่ในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 โครงสร้างของดินไฮโดรทาลไซต์ (Cavani และคณะ 1991)

โดยปกติแล้วดินไฮโดรทาลไซต์มีคาร์บอเนตไอออนเป็นไอออนที่แทรกอยู่ตรงกลางระหว่างชั้น แต่เมื่อไรก็ตามที่ไอออนที่แทรกอยู่ตรงกลางระหว่างชั้นไม่ใช่คาร์บอเนตไอออน แต่ดินมีโครงสร้างเป็นไฮโดรทาลไซต์ ดินชนิดนั้นจะถูกเรียกว่า ดินเสมือนดินไฮโดรทาลไซต์ (Hydrotalcite-type clay) ซึ่งความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนที่แทรกอยู่ตรงกลางระหว่างชั้นนี้เอง ทำให้เราสามารถปรับปรุงคุณสมบัติของดินดังกล่าวได้โดยการแทรกโมเลกุลบางชนิดที่มีความสามารถเฉพาะกับการทำปฏิกิริยาหลายหลายชนิดได้ หนึ่งในกลุ่มโมเลกุลดังกล่าวก็คือ โพลีออกซิแอนไอออน

สารที่จะนำมาใช้ในการดัดแปลงดินสามารถเป็นได้ทั้ง อีออนและกลุ่มของอีออน โดยที่กลุ่มของอีออนที่มีประจุลบก็เป็นที่น่าสนใจ เนื่องจากความสามารถในการเก็บออกซิเจนที่พื้นผิวของตัวมันเองเพื่อใช้ในกระบวนการออกซิเดชันและรีดักชัน โพลีออกซิแอนไอออน คือกลุ่มโมเลกุลประจุลบขนาดใหญ่ที่ประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ 2-4 อะตอม ที่เชื่อมโยงอยู่กับโมเลกุลประจุบวกตรงกลาง โดยอะตอมของออกซิเจนอาจจะเชื่อมกันเป็นสะพานของระหว่าง 2 กลุ่มอะตอม ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้นกว่าเดิมได้

โพลีออกซิเมทัลเลท (Polyoxometalates; POMs) ก็เป็นโพลีออกซิแอนไอออนกลุ่มหนึ่งที่สามารถนำมาใช้แทรกระหว่างชั้นของดินเพื่อเพิ่มความสูงของชั้นของดินและนำไปใช้ศึกษาคุณสมบัติต่างๆ ตัวอย่างการศึกษาการใช้กลุ่มของอีออนลบในการแทรกระหว่างชั้นดิน เช่น การศึกษาสมบัติพื้นผิวทางเคมีของอลูมินาที่เริ่มต้นมีโมลิบดีนัมและเฮปตะโมลิบดีนัมแทรกอยู่ โดยศึกษาอิทธิพลของโมลิบดีนัมและเฮปตะโมลิบดีนัมที่เหลืออยู่ระหว่างการเตรียม โดยการรีดักชันและการรีออกซิเดชัน ด้วยเลเซอร์รามาน พบว่า โมลิบดีนัมจะเกิดมากที่สุดที่ค่าความเป็นกรดต่าง 4.4 – 4.5 และเฮปตะโมลิบดีนัมเกิดมากที่สุดที่ ค่าความเป็นกรดต่างประมาณ 11 (Payen *et al.*, 1987), การสังเคราะห์ดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์ที่ถูกแทรกระหว่างชั้นด้วยเฮปตะโมลิบดีนัมและเดคะวานาเตท โดยใช้สารอินทรีย์ที่มีประจุลบเข้าไปแลกเปลี่ยนอีออนในสภาวะกรดเล็กน้อยนั้นได้ถูกเริ่มต้นโดย

Dredzdon, 1988 และต่อมาได้มีการศึกษาโครงสร้างและการเกิดปฏิกิริยาของโอโซวานาเตในชั้นของลิเทียมอลูมิเนตในช่วงของค่าความเป็นกรดต่างโดยใช้เลเซอร์รามานโดย Twu *et al.*, 1989

ดินชนิดไฮโดรทาลไซต์ที่แทรกด้วยแอนไอออนที่ใช้ในการโฟลโลซิส สามารถเตรียมได้โดยวิธีต่อไปนี้

### 3.3.3.1 ดินชนิดไฮโดรทาลไซต์ที่ถูกแทรกด้วยเทอเลพเพธาเรท (TA-Clay)

ผสมกรดเทอเพเทอริก 33.3 กรัม, 143.8 กรัมของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 50 เปอร์เซ็นต์และ น้ำกลั่น 400 มิลลิลิตรรวมกันลงในขวดกันกลมสามคอ ส่วนผสมดังกล่าวนำไปให้ความร้อนจนถึง 80 องศาเซลเซียสพร้อมกับคนให้ทั่วถึงหลังจากหลังปล่อยให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วเติมสารละลายที่ผสมรวมกันแล้วของ 102.5 กรัมของแมกนีเซียมไนเตรท, 75 กรัมของอลูมิเนียมไนเตรท และ น้ำกลั่น 320 มิลลิลิตร อย่างสม่ำเสมอที่ละหยด เมื่อสารละลายหมดปล่อยให้สารผสมดังกล่าวไว้ที่ 75 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 18 ชั่วโมง หลังจากครบกำหนดเวลานำสารผสมทั้งหมดมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดไอออนส่วนเกินออกไปแล้ว และจะได้สารผสมของดินชนิดไฮโดรทาลไซต์ที่ถูกแทรกด้วยเทอเลพเพธาเรท (Dredzdon, 1988)

### 3.3.3.2 ดินชนิดไฮโดรทาลไซต์ที่ถูกแทรกด้วยเดคควานาเต (V-Clay)

เตรียมสารละลายโซเดียมวานาเตจากการผสมกันระหว่างโซเดียมวานาเต 4.4 กรัม และน้ำกลั่น 29.8 มิลลิลิตร นำสารละลายที่ได้เติมลงใน 100 กรัมของดินชนิดไฮโดรทาลไซต์ที่ถูกแทรกด้วยเทอเลพเพธาเรทโดยมีการคนอย่างสม่ำเสมอ ปรับค่าความเป็นกรดเป็นด่างด้วยกรดไนตริกจนได้ค่า 4.5 ที่ซึ่งเหมาะสมที่เดคควานาเตเกิดขึ้น นำสารผสมทั้งหมดมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่น ทำให้แห้งโดยการเก็บไว้ในตู้อบที่ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืนแล้วเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

### 3.3.3.3 ดินชนิดไฮโดรทาลไซต์ที่ถูกแทรกด้วยเฮปตะโมลิบเดท (Mo-Clay)

เตรียมสารละลายเฮปตะโมลิบเดทจากการผสมกันระหว่างโซเดียมโมลิบเดท 8.5 กรัม และน้ำกลั่น 15 มิลลิลิตร นำสารละลายที่ได้เติมลงใน 100 กรัมของดินชนิดไฮโดรทาลไซต์ที่ถูกแทรกด้วยเทอเลพเพธาเรทโดยมีการคนอย่างสม่ำเสมอ ปรับค่าความเป็นกรดเป็นด่างด้วยกรดไนตริกจนได้ค่า 4.5 ซึ่งเหมาะสมที่เฮปตะโมลิบเดทเกิดขึ้น นำสารผสมทั้งหมดมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่น ทำให้แห้งโดยการเก็บไว้ในตู้อบที่ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืนแล้วเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

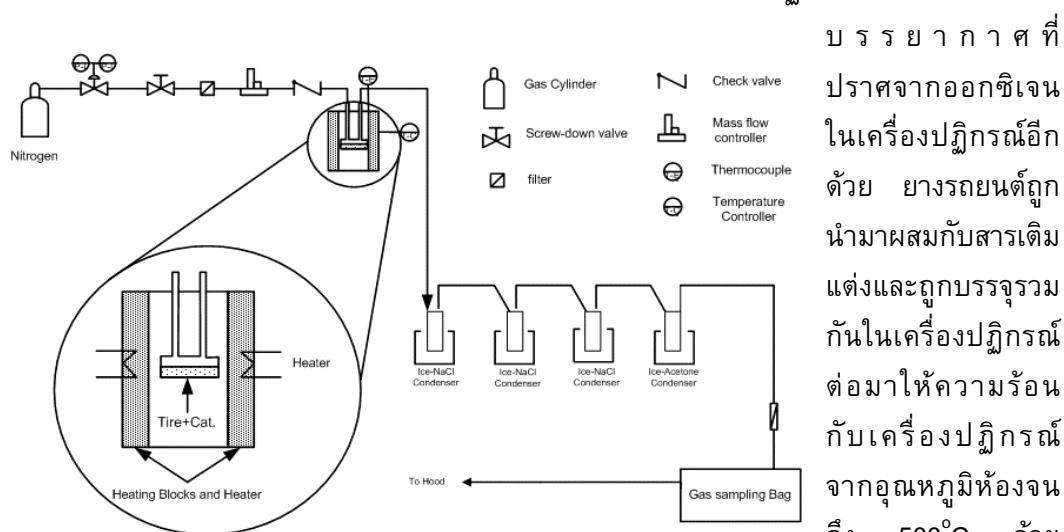
### 3.3.3.4 ดินชนิดไฮโดรทาลไซต์ที่ถูกแทรกด้วยเฮปตะโมลิบเดทและเดคควานาเต (Mo-V-Clay)

เตรียมสารละลายผสมของเฮปตะโมลิบเดทและเดคควานาเต โดยผสมกันระหว่างโซเดียมโมลิบเดท 5.5 กรัม, สารละลายโซเดียมวานาเต 1.5 กรัม และน้ำกลั่น

100 มิลลิลิตร นำสารละลายที่ได้เติมลงใน 100 กรัมของดินชนิดไฮโดรทาลไซต์ที่ถูกแทรกด้วยเทอเลพเทอเรทโดยมีการคั่นอย่างสม่ำเสมอ ปรับค่าความเป็นกรดเป็นด่างด้วยกรดไนตริกจนได้ค่า 4.5 ซึ่งเหมาะสมที่เฮปตะโมลิเบตและเตตระวาเนตจะเกิดขึ้น นำสารผสมทั้งหมดมากรองและล้างด้วยน้ำกลั่น ทำให้แห้งโดยการเก็บไว้ในตู้บัพที่ 110 องศาเซลเซียสข้ามคืนแล้วเผาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

### 3.4 การทดลองไพโรไลซิส

การไพโรไลซิสของยางรถยนต์จะทำในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดคงที่ (Semi-batch Fixed bed reactor) ดังแสดงในรูปที่ 3.2 โดยจะมีการผ่านก๊าซไนโตรเจนเข้าไปในปฏิกรณ์ตลอดเวลาด้วยความเร็ว 30 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อพาเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ และเพื่อทำให้เกิด



รูปที่ 3.2 ระบบเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการไพโรไลซิส

ป ร ร ย า ก า ศ ที่  
ปราศจากออกซิเจน  
ในเครื่องปฏิกรณ์อีก  
ด้วย ยางรถยนต์ถูก  
นำมาผสมกับสารเติม  
แต่งและถูกบรรจุรวม  
กันในเครื่องปฏิกรณ์  
ต่อมาให้ความร้อน  
กับเครื่องปฏิกรณ์  
จากอุณหภูมิห้องจน  
ถึง 500°C ด้วย  
ความเร็ว 10°C ต่อ  
นาที จากนั้น ผลิต

ภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะถูกนำมาผ่านเครื่องควบแน่นด้วยน้ำ และผ่านขวดเก็บสาร 4 ขวดที่ใช้เป็นเครื่องควบแน่นด้วยน้ำแข็งผสมเกลือ โดยมีจุดประสงค์เพื่อแยกเอาผลิตภัณฑ์ในส่วนที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันออก จากนั้นก๊าซผลิตภัณฑ์จะถูกผ่านเข้าไปในเครื่องแยกฝุ่น และถูกเก็บไว้ในถุงที่ทำไว้เพื่อเก็บก๊าซโดยเฉพาะเพื่อรอการวิเคราะห์ต่อไป น้ำมันที่ได้ถูกนำมาวิเคราะห์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีอุณหภูมิสูง (High Temperature GC, Model Varian CP-3800 SIMDIST GC, equipped with FID, using a 15 m × 0.25 mm × 0.25 μm WCOT fused silica capillary) ตามมาตรฐาน ASTM D2887 ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซได้นำมาวิเคราะห์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Agilent Technologies 6890 Network GC system, using HP-PLOT Q column: 30 m 0.32 mm i.d. 20 μm film., FID) สำหรับของแข็งที่ได้จากการไพโรไลซิสถูกนำมาหาปริมาณคาร์บอนโดยใช้เทคนิค TGA (Thermogravimetry Analysis)

### 3.5 การทดสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

เทคนิคในการตรวจสอบคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย

#### 3.5.1 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟกชัน (XRD)

เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟกชันเทคนิคที่นิยมในการนำมาใช้ในการตรวจสอบผลึกโดยประมาณค่าของขนาดของผลึก, การกระจายของขนาดผลึก, องค์ประกอบของผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาและโครงสร้างภายใน หลักการของเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟกชันอ้างอิงจากความแตกต่างของแต่ละโครงสร้างผลึกที่จำเพาะกับชนิดขององค์ประกอบ โดยรูปแบบของผลึกจะสามารถเทียบได้กับแบบแผนของสารแต่ละชนิด การค้นหาและการเทียบรูปแบบสามารถทำได้โดยใช้ JCPDF files รูปแบบของเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟกชันในงานวิจัยนี้ได้จากเครื่อง Rigaku X-Ray diffractometer system (RINT-2200)

#### 3.5.2 การหาพื้นที่ผิวโดยวิธี BET

เครื่องมือ Autosorb-1 Gas Sorption system (Quantachrome Corporation) ถูกนำมาใช้เพื่อตรวจหาพื้นที่ผิว, ปริมาตรทั้งหมดของรูและค่าเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ โดยใช้หลักการซึมซับทางกายภาพในโตรเจนที่โมเลกุลมีพื้นที่  $16.2 \times 10^{-2}$  ตารางเมตร ที่อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวคือ 77 เคลวิน โดยก่อนการเริ่มตรวจสอบสารตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนที่ 250 องศาเซลเซียสภายใต้ภาวะสุญญากาศเป็นเวลาหนึ่งคืนเพื่อไล่แก๊สบางส่วนที่ถูกซึมซับอยู่ก่อนออกไป ผลการวิเคราะห์จะถูกประมวลผลทันทีโดย Autosorb ANAGAS software version 2.10

#### 3.5.3 ทรานมิสชัน อิเล็กตรอน ไมโครสโคปี (Transmission Electron Microscopy)

ขนาด, รูปร่างและสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาตรวจสอบด้วยหลักการของ ทรานมิสชันอิเล็กตรอนไมโครสโคปี โดยเครื่อง Joel JEM-200 CX สารตัวอย่างจะถูกบดให้ละเอียดแล้วนำมาติดลงบนแท่งเรซินเพื่อตัดเป็นชิ้นเล็กๆ แล้วจึงนำไปส่องกล้อง

#### 3.5.4 สแกนนิ่ง อิเล็กตรอน ไมโครสโคปี (Scanning Electron Microscopy)

สารตัวอย่างจะถูกนำไปติดบนแท่งทองแดงและเคลือบด้วยทองเป็นเวลา 8 นาที แล้วนำไปส่องกล้องรุ่น Joel JSM-5200 โดยตั้งค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ 25 กิโลโวลต์ แล้วถ่ายภาพ

#### 3.5.5 อะตอมมิก แอ็บซอร์ปชัน สเปกโตรสโคปี (Atomic Absorption Spectroscopy)

เครื่อง AAS (VARIAN Model 300/400) ถูกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้เพื่อตรวจสอบค่าความเข้มข้นของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สนใจ โดยต้องเตรียมเป็นสารละลายซึ่งต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการตรวจสอบมาละลายด้วย *aqua regia* ซึ่งเป็นสารละลายประกอบระหว่างกรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริกในอัตราส่วน 2:1 และทำให้เจือจางลงเพื่อให้อยู่ในช่วงที่เครื่องสามารถตรวจสอบได้



### 3.2.6 การวิเคราะห์ด้วยวิธี เทอร์มอลแกรวิเมตริก (Thermal Gravimetric Analysis)

เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจสอบหาการเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ หรือทดสอบการไพโรไลซิสเบื้องต้นของยาง และ/หรือ ยางผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่อง Du Pont TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer โดยสารตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนเพิ่มขึ้นทีละ 10 องศาต่อนาทีในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30-700 องศาเซลเซียส น้ำหนักที่เปลี่ยนไปจะถูกบันทึกไว้ด้วยระบบการประมวลผลข้อมูลภายในเครื่อง

### 3.2.7 เทมเพอเรเจอร์ โปรแกรม ดีซอร์พชัน (Temperature Program Desorption)

เครื่องมือ micrometrics TPD/TPR 2900 ถูกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้โดยใช้ก๊าซฮีเลียมเป็นตัวพา และก๊าซที่ต้องการดูดซับจะถูกพ่นเหนือตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเพื่อให้ก๊าซที่ถูกดูดซับหลุดออกมาตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

### 3.2.8 การทดสอบความเป็นกรดโดยวิธีของแฮมเมต (Hemmett Indicator Method)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะทดสอบมาประมาณ 1 กรัม ใส่ในภาดทดสอบ หยดสารละลายอินดิเคเตอร์เรียงตามลำดับดังนี้ 2,4-dinitrofluorobenzene, 2,4-dinitrotoluene, *p*-nitrotoluene, Anthraquinone, 2-bromo-4,6-dinitroaniline, Phenolphthalein 2,4-dinitroaniline, Diphenylmethane, Cumene สังเกตการเปลี่ยนแปลงของสีที่เกิดขึ้น ค่าความเป็นกรด ( $H_0$ ) หาได้จากค่าตามตัวสารละลายที่ทดสอบดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ค่า  $H_0$  ของอินดิเคเตอร์

| ชนิดของอินดิเคเตอร์        | ค่า $H_0$ |
|----------------------------|-----------|
| 2,4-dinitrofluorobenzene   | -14.52    |
| 2,4-dinitrotoluene         | -13.75    |
| <i>p</i> -nitrotoluene     | -11.35    |
| Anthraquinone              | -8.2      |
| 2-bromo-4,6-dinitroaniline | -6.6      |
| Phenolphthalein            | 9.3       |
| 2,4-dinitroaniline         | 15.0      |
| Diphenylmethane            | 35.0      |
| Cumene                     | 37.0      |

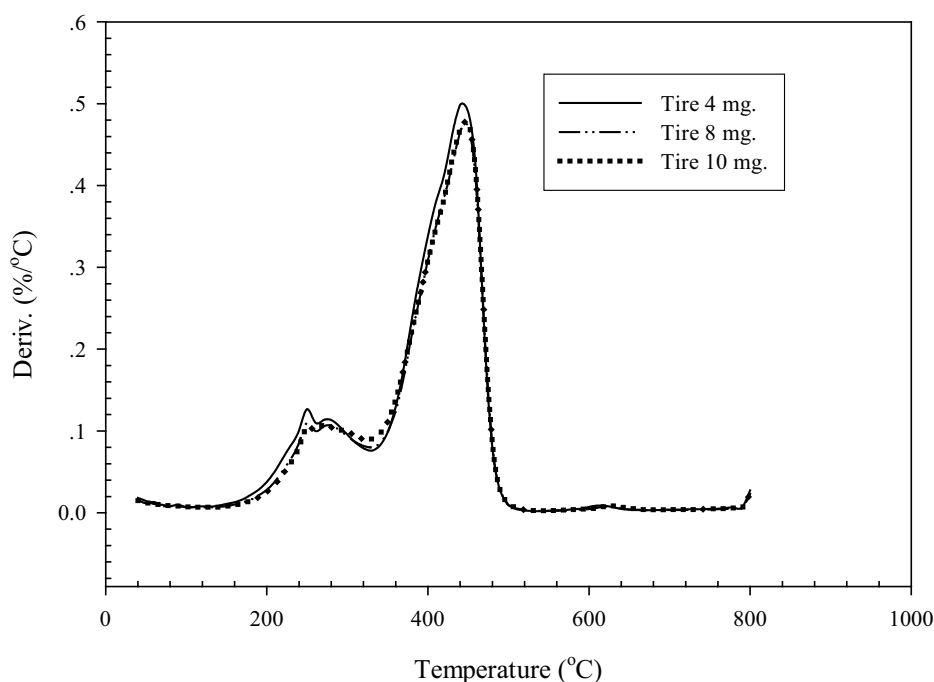
## บทที่ 4

### การไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.1 การหาสภาวะเบื้องต้นในการไพโรไลซิสโดยใช้เทคนิคเทอร์มอลแกรวิเมตริก

##### 4.1.1 ผลของน้ำหนักของยางรถยนต์

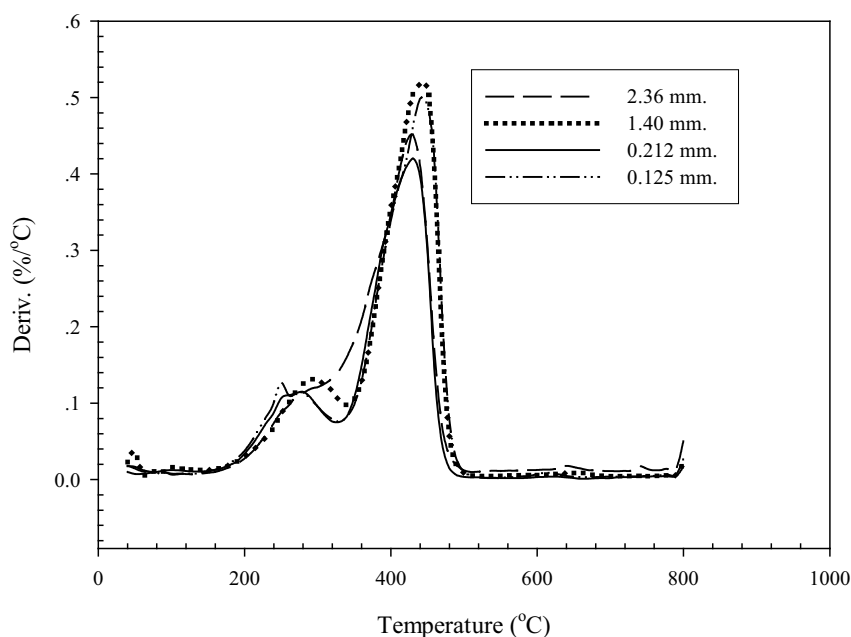
ภาพที่ 4.1 แสดงถึงผลของน้ำหนักของตัวอย่างในการทำไพโรไลซิสของยางที่มีขนาดเม็ดยางเท่ากันคือ 0.125 มม. เส้นกราฟทุกเส้นในภาพซ้อนทับกันอย่างเห็นได้ชัดตลอดช่วงจนปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ เป็นการยืนยันได้ว่า น้ำหนักของตัวอย่างในช่วงที่ทำการทดสอบไม่มีผลต่อปฏิกิริยา ดังนั้น น้ำหนักของตัวอย่างที่ 4 มก. จึงถูกเลือกเพื่อเป็นตัวแทนในการศึกษาผลของขนาดของเม็ดยางในแต่ละการทดลอง



รูปที่ 4.1 ผลของน้ำหนักยางในการไพโรไลซิสในเครื่องเทอร์มอลแกรวิเมตริก

##### 4.1.2 ผลของขนาดของเม็ดยางรถยนต์

จากภาพที่ 4.2 แสดงให้เห็นอย่างเด่นชัดว่า ขนาดของเม็ดยางมีอิทธิพลหลักต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากเส้นกราฟไม่ได้มีการซ้อนทับกันเสียทั้งหมด สามารถตั้งข้อสันนิษฐานได้ว่าการเพิ่มขึ้นของขนาดของเม็ดยางมีผลให้การกระจายตัวของอุณหภูมิภายในของเม็ดยางมีกว้างขึ้น ทำให้อุณหภูมิที่แกนกลางต่ำกว่าอุณหภูมิที่พื้นผิว (Encinar *et al.*, 2000) ดังนั้นขนาดของเม็ดยางที่อยู่ในช่วง 0.212 – 1 มม. จึงถูกเลือกเพื่อนำไปศึกษาผลในการทดลองถัดไป



รูปที่ 4.2 ผลของขนาดเม็ดยางในการไพโรไลซิสในเครื่องเทอร์มอลเกรวิเมตริก

## 4.2 คุณสมบัติทางกายภาพของยางหลังการทำให้เสื่อมสภาพ

### 4.2.1 ความเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล

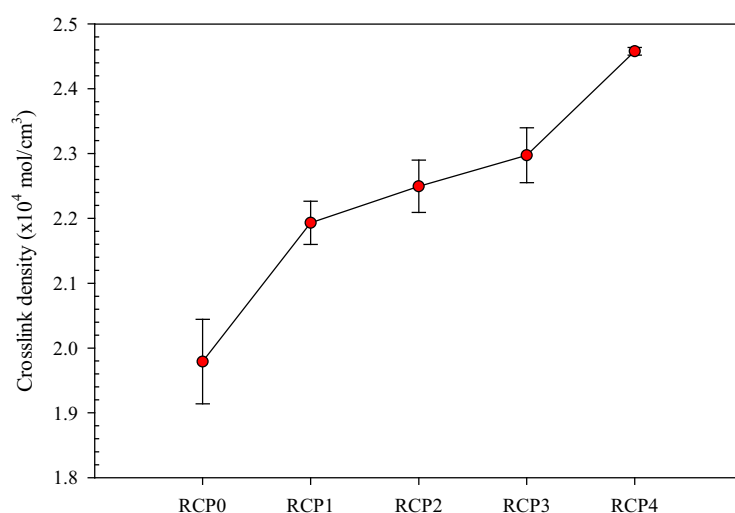
ตามปกติในกระบวนการผลิตยาง ระยะเวลาที่เหมาะสมในการอบบ่มของยางคือที่เมื่อเวลายางถูกวัลคาไนซ์ไปแล้ว 90-95% ดังนั้นมีเพียง 5 – 10 เปอร์เซ็นต์เท่านั้นที่เหลืออยู่สำหรับการวัลคาไนซ์ขั้นตามธรรมชาติและตามการใช้งานของยาง นอกจากนี้การเกิดวัลคาไนซ์ขั้นจะมีมากขึ้นเมื่อมีระยะเวลาการอบบ่มนานขึ้นซึ่งจะทำให้ความแข็งแรงของโครงสร้างร่างแหและคุณสมบัติของยางวัลคาไนซ์ลดลง จากการศึกษาและวิจัยของนิริอุทัยและคณะ ในปี 1987 พบว่ายางที่มีการบ่มในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 สัปดาห์จะมีอายุเท่ากับยางที่เก็บในสภาวะปกติที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ปี (นิริอุทัยและคณะ, 1987) เพราะฉะนั้น ในกรณีนี้การอบบ่มเพื่อให้เกิดการเสื่อมสภาพโดยใช้ความร้อนทำให้สารประกอบยางที่มีอายุการบ่ม 1-4 สัปดาห์ก็จะมีอายุเท่ากับยางที่เก็บไว้ในสภาวะปกติเป็นเวลา 1-4 ปีตามลำดับ ดังเช่นตัวอย่างของยางที่เตรียมในการทดลองนี้

โดยทั่วไปของความหนาแน่นการเชื่อมโยงโมเลกุลในองค์ประกอบของยาง คุณสมบัติหนึ่งที่สำคัญคือเทอร์โมเซตซึ่งเป็นตัวจำกัดความสามารถในการบวมของโพลีเมอร์ ผลของเวลาในการให้ความร้อนที่มีต่อการเชื่อมโยงโมเลกุลได้แสดงอยู่ในภาพ 4.3 โดยสารประกอบของยางที่ถูกให้ความร้อนเพื่อทำให้เสื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1-4 สัปดาห์ (ตัวเลขหลัง “RPC” คือจำนวนสัปดาห์ในการให้ความร้อน) โดยตัวอย่างที่มีอายุ 1 สัปดาห์มีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นการเชื่อมโยงโมเลกุลอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่มีการอบบ่ม และ

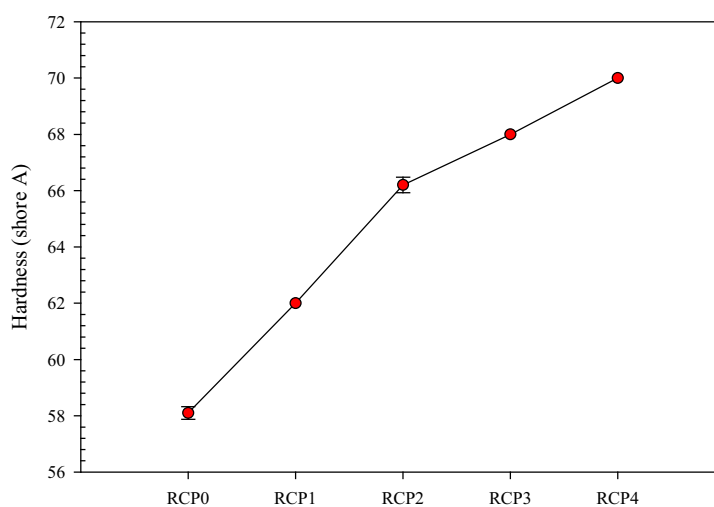
การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นการเชื่อมโยงโมเลกุลก็เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจนกระทั่งถึง 3 สัปดาห์ และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วอีกครั้งเมื่อบ่มครบ 4 สัปดาห์

#### 4.2.2 ความแข็ง

การตรวจสอบการทำให้เสื่อมสภาพที่มีผลต่อความแข็งของยางตามมาตรฐานของ ASTM D2240 ของตัวอย่างสารประกอบยางที่มีอายุการอบบ่มต่างกัน ได้แสดงไว้ในภาพที่ 4.4 โดยค่าความแข็งชอร์เอเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาของการอบบ่ม แต่อย่างไรก็ตาม อัตราการเพิ่มขึ้นของความแข็งของยางมีความแตกต่างกันอยู่ 2 ช่วง คือช่วงตั้งแต่เวลาในการให้ความร้อน 0-2 สัปดาห์ และ 2-4 สัปดาห์



รูปที่ 4.3 ผลของการทำให้เสื่อมสภาพต่อความหนาแน่นของการเชื่อมโยงโมเลกุล

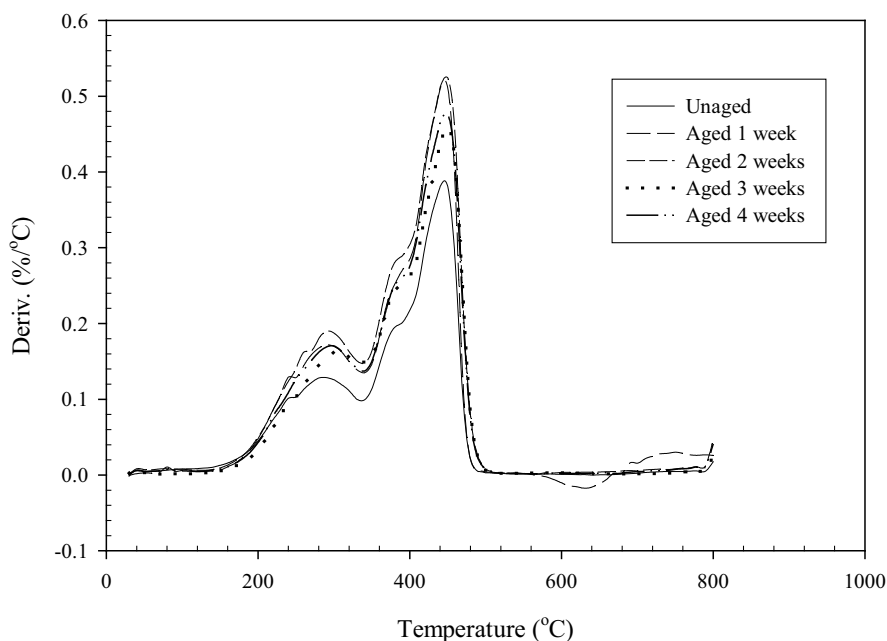


รูปที่ 4.4 ผลของการทำให้เสื่อมสภาพต่อความแข็งของยาง

### 4.3 ผลของการทำให้เสื่อมสภาพด้วยความร้อนที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการไพโรไลซิส

#### 4.3.1 การทดสอบเบื้องต้นโดยใช้เทคนิคเทอร์มอลแกรวิเมตริก

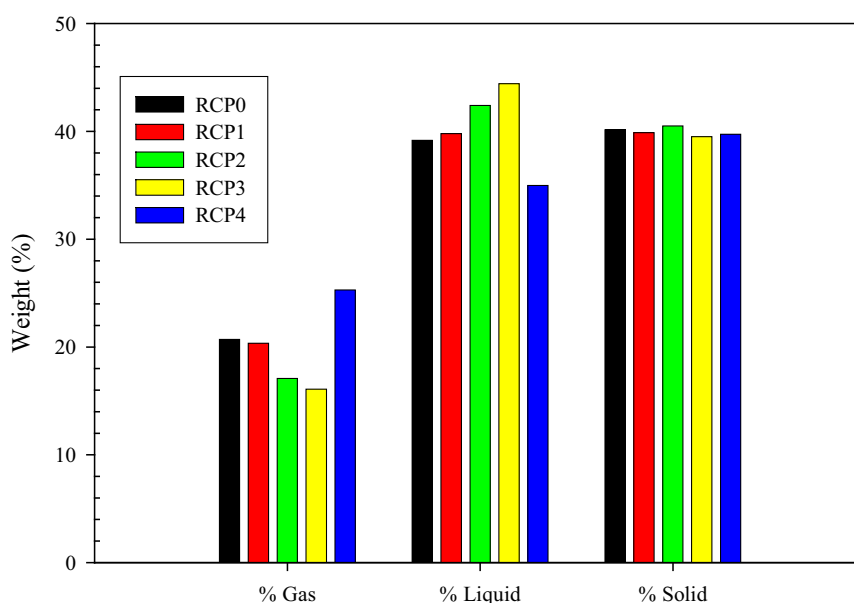
จากภาพที่ 4.5 แสดงกราฟของ DTG ของการไพโรไลซิสของสารประกอบยางที่อบบ่มให้ความร้อนแล้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 0.212 – 1.0 มม. ทุกเส้นกราฟจะแสดงสองช่วงของอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวที่อยู่ระหว่าง 30- 800 องศาเซลเซียส โดยสองกลุ่มหลักของยอดกราฟจะเรียกว่า ผลิตภัณฑ์ขั้นต้นซึ่งเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 110 – 350 องศาเซลเซียส และผลิตภัณฑ์ขั้นที่สองซึ่งเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าจนถึง 500 องศาเซลเซียส องค์ประกอบของยางรถยนต์โดยทั่วไปคือยางธรรมชาติ, ยางสไตรีน-บิวตาไดอีน, ยางบิวตาไดอีนหรือส่วนประกอบรวมอย่างอื่น, น้ำมันที่ใช้ในการเติมแต่ง, คาร์บอนแบล็ค, ความชื้น, พลาสติกไซเซอร์, สารปรุงแต่ง ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้จะถูกไพโรไลซิส ออกมาที่อุณหภูมิต่างๆ กัน โดยที่อุณหภูมิในช่วง 150 – 350 องศาเซลเซียสเชื่อว่าการสลายตัวด้วยความร้อนของส่วนผสมของน้ำมันที่ใช้ในการเติมแต่งยาง, ความชื้น, พลาสติกไซเซอร์และสารปรุงแต่ง ขณะที่ยางธรรมชาติ, ยางสไตรีน- บิวตาไดอีน, ยางบิวตาไดอีนหรือส่วนประกอบจะสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 340 – 550 องศาเซลเซียส (Leung *et. al.*, 1998) ตามภาพที่ 4.5 ยอดกราฟที่แสดงผลิตภัณฑ์ขั้นต้นของยางรถยนต์ที่ได้ทำการบ่มแล้วจะเคลื่อนไปในทิศทางของอุณหภูมิที่สูงกว่าของยางรถยนต์ที่ไม่มีการบ่ม ซึ่งอาจจะมีผลมาจากการที่เนื้อสารประกอบของยางมีความแข็งมากขึ้นเนื่องจากการสูญเสียน้ำมันที่ใช้ในการกระบวนการผลิต, ความชื้น, พลาสติกไซเซอร์และสารปรุงแต่งในระหว่างกระบวนการบ่มยาง ยอดกราฟที่เป็นตัวแทนของผลิตภัณฑ์ขั้นที่สองไม่มีความแตกต่างระหว่างสารประกอบของยางที่มีการอบบ่มหรือไม่มีการอบบ่มให้เสื่อมสภาพ



รูปที่ 4.5 ผลของการทำให้เสื่อมสภาพต่อการไพโรไลซิสเบื้องต้นโดยใช้เทคนิคเทอร์มอลแกรวิเมตริก

#### 4.3.2 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการไพโรไลซิส

ยางรถยนต์ที่ผ่านการอบบ่มให้ความร้อนจะมีการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์อย่างสมบูรณ์หลังกระบวนการไพโรไลซิสเสร็จสิ้น โดยส่วนที่เหลืออยู่ที่เป็นของแข็งจากการไพโรไลซิสของทุกตัวอย่างจะมีรูปร่างและขนาดที่ใกล้เคียงกัน ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่ได้ออกมาจะมีลักษณะเป็นสีน้ำตาลปนเหลืองและความเข้มข้นของสีเหลืองจะเพิ่มขึ้นเมื่ออายุการอบบ่มมากขึ้น ปริมาณของก๊าซ, น้ำมัน, ของแข็ง ที่เหลืออยู่หลังจากไพโรไลซิสอยู่ในช่วง 16–25%, 35–44% และ 39–40% ตามลำดับตามที่ได้แสดงในภาพ 4.6 ปริมาณของก๊าซที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสสารประกอบเหล่านี้จะลดลงเมื่ออายุการบ่มเพิ่มถึง 3 สัปดาห์แล้วจึงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อายุการบ่ม 4 สัปดาห์ ในทางตรงกันข้ามปริมาณของของเหลวที่ได้จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตามเวลาของการอบบ่ม หลังจากนั้นก็จะลดลงอย่างรวดเร็วที่ระยะเวลาในการอบบ่ม 4 สัปดาห์ โดยส่วนของโซ่ที่เป็นอิสระของยางธรรมชาติระหว่างจุดที่มีการเชื่อมต่อของโมเลกุลและพลังงานในการสลายพันธะที่เกี่ยวข้องกับความแข็งแรงทางเทอร์โมไดนามิกส์ น่าจะสามารถที่จะนำมาใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ซึ่งจะกล่าวต่อไปในรายละเอียดต่อไป นอกจากนี้ระยะเวลาการอบบ่มไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปริมาณการเกิดขึ้นของของแข็ง ซึ่งจากที่สังเกตจะมีลักษณะเป็นถ่านสีดำ

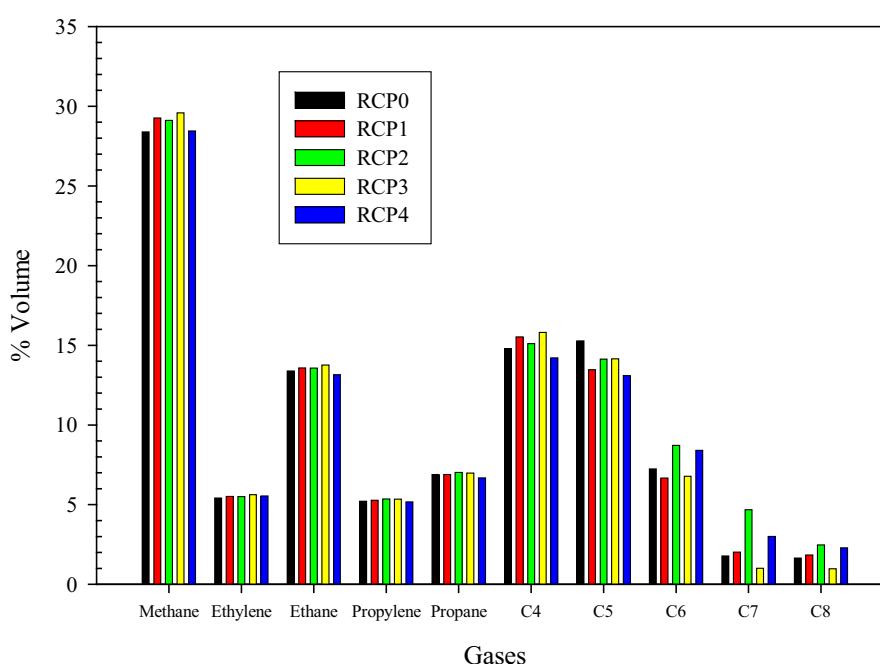


รูปที่ 4.6 ผลของการทำให้เสื่อมสภาพต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

#### 4.3.3 องค์ประกอบและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

จากภาพที่ 4.7 แสดงส่วนประกอบของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของสารประกอบยางที่ผ่านการบ่มในอายุที่แตกต่างกันไปจาก 1-4 สัปดาห์ ตัวอย่างของก๊าซของแต่ละการทดลองถูกเก็บแยกในถุง Tedlar ขณะที่เกิดปฏิกิริยาแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งแก๊สที่ได้จากการไพโรไลซิสประกอบไปด้วย มีเทน, เอทิลีน, อีเทน, โพรพิลีน, โพรเพน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนของ C<sub>4</sub>-, C<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>-, C<sub>7</sub>- และ C<sub>8</sub>- โดยเปอร์เซ็นต์ตามปริมาตร

ที่ได้ของมีเทนมีค่ามากที่สุดซึ่งสามารถที่จะเกิดมาได้จากทั้งสลายโดยตรงของโพลีเมอร์และจากปฏิกิริยาขั้นที่สองของ ชาร์รีดักชัน (Char Reduction), ทาร์แครกกิง (Tar Cracking), และชิฟท์รีแอกชัน (Shift Reaction) เป็นต้น อีเทน,  $C_4$  และ  $C_5$  ที่เกิดขึ้นก็มีปริมาณมากแต่ไม่เท่ามีเทน โดยสัดส่วนต่อปริมาตรของ  $C_4$  และ  $C_5$  มีค่าใกล้เคียงกัน ปริมาณของ  $C_7$  และ  $C_8$  เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น  $C_4$   $C_4+$  มาจากดีโพลีเมอร์ไลเซชัน (Depolymerization) ของยางสไตรีน- บิวตาไดอีนซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักของยางรถยนต์ (Laresgoiti *et. al.*, 2000) ไม่มีความแตกต่างของไฮโดรคาร์บอนเบาเกิดขึ้นระหว่างยางรถยนต์ที่มีอายุการบ่มต่างกันแต่มีความแตกต่างสำหรับไฮโดรคาร์บอนหนัก โดยที่ยางรถยนต์ที่มีอายุการบ่ม 2 และ 4 สัปดาห์ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนมากจะอยู่ในช่วงของ  $C_6$ - $C_8$  เนื่องจากระยะห่างที่มากขึ้นของพันธะคู่ในโซ่ของโพลีเมอร์

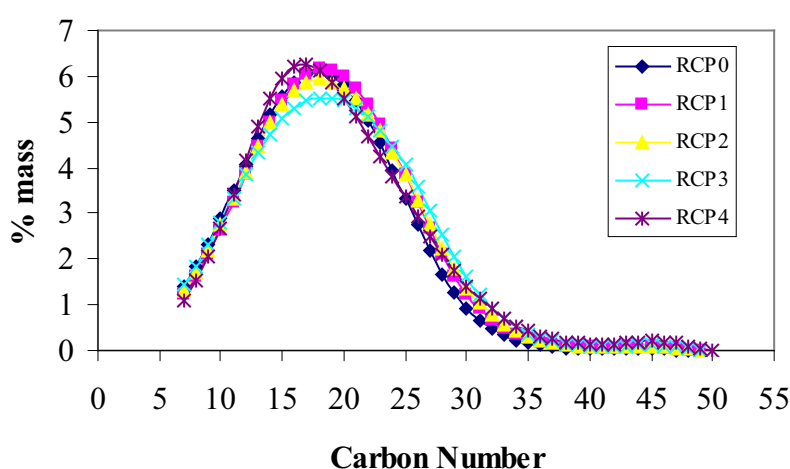


รูปที่ 4.7 ผลของการทำให้เสื่อมสภาพต่อองค์ประกอบและการกระจายตัวของแก๊ส

#### 4.3.4 การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

สารขากอกจากกระบวนการไพโรไลซิสถูกนำมาควบแน่นในขวดที่แช่ด้วยน้ำแข็งที่ผสมกับเกลือก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SIMDIST แก๊สโครมาโทกราฟี ภาพที่ 4.8 แสดงช่วงจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวของสารประกอบอย่างที่ผ่านมาการอบบ่มให้ความร้อน สารประกอบอย่างที่ไม่ได้รับการบ่มจะให้การกระจายตัวของช่วงจำนวนคาร์บอนที่ใกล้เคียงกับที่ได้จากสารประกอบอย่างที่ได้รับการอบบ่มมา 1-3 สัปดาห์ และเมื่อสารประกอบอย่างที่ยบมด้วยระยะเวลาที่มากขึ้นจะมีการกระจายตัวของช่วงจำนวนคาร์บอนที่กว้างขึ้น โดยยอดของกราฟมีแนวโน้มที่จะเคลื่อนไปทางช่วงจำนวนคาร์บอนที่สูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าเมื่ออบบ่มนานขึ้นความสามารถในการแตกสลายของโมเลกุลลดลง ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่ค่าความเชื่อมโยงของโมเลกุล

และความแข็งของยางมากขึ้นนั่นเอง แต่หลังจากการบ่มเป็นระยะเวลา 4 สัปดาห์ ยอดกราฟเคลื่อนไปทางที่มีช่วงจำนวนคาร์บอนที่ต่ำสุดและให้การกระจายตัวของช่วงจำนวนคาร์บอนที่แคบขึ้น ระหว่างกระบวนการอบบ่มให้ความร้อน จำนวนของโมเลกุลจะเกิดการเชื่อมโยงกันมากขึ้นทำให้ลดความยาวของโซ่อิสระทำให้มีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของการเชื่อมโยงโมเลกุล และการเกิดการเปลี่ยนแปลงตรงนี้ไม่ต่างกันในช่วงเวลาการอบบ่ม 0-3 สัปดาห์ แต่หลังจากการอบบ่มเป็นระยะเวลา 4 สัปดาห์ ยอดกราฟกลับเคลื่อนตัวไปในทิศทางที่จำนวนคาร์บอนลดลงและช่วงกราฟแคบลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ที่ 4 สัปดาห์ของการอบบ่มให้ความร้อนนั้น มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลของยางที่ต่างออกไปจากที่ 0-3 สัปดาห์

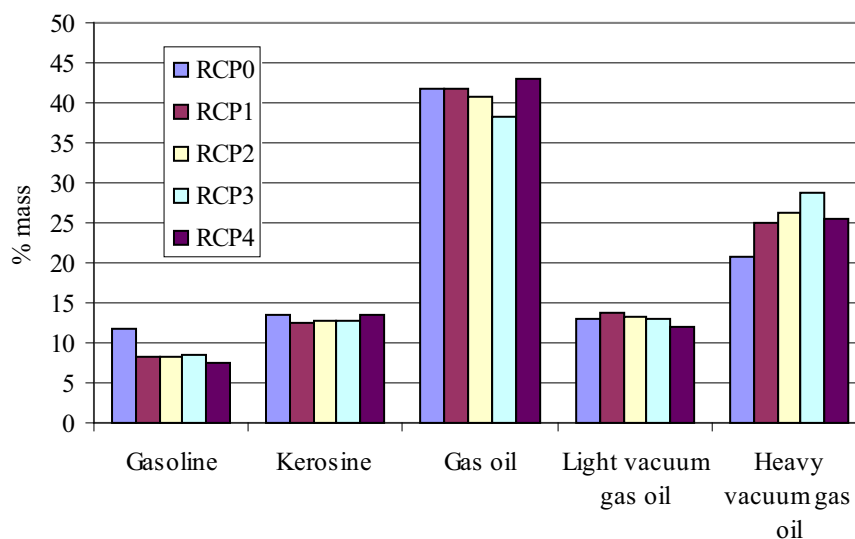


**รูปที่ 4.8** การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

#### 4.3.5 สัดส่วนของน้ำมันในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ภาพที่ 4.9 แสดงสัดส่วนของน้ำมันที่ประกอบด้วยแก๊สโซลีน (<149 องศาเซลเซียส), น้ำมันก๊าด (149-232 องศาเซลเซียส), ดีเซล (232-343 องศาเซลเซียส), น้ำมันเตา (343-371 องศาเซลเซียส) และน้ำมันเตาหนักจากการกลั่นสุญญากาศ (371-559 องศาเซลเซียส) ในแต่ละสัดส่วนแยกตามช่วงจุดเดือด เมื่อเปรียบเทียบกับยางตัวอย่างที่ไม่ได้ถูกอบให้ความร้อนพบว่าเมื่อยางถูกทำให้เสื่อมสภาพจะทำให้ปริมาณน้ำมันที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ที่ผลิตได้จากการไพโรไลซิส (แก๊สโซลีน, น้ำมันก๊าด, น้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา) ลดลงตามเวลาที่ถูกทำให้เสื่อมสภาพ ซึ่งอาจจะเป็นเพราะยางที่สภาวะดังกล่าวมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงและความแข็งเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม สำหรับยางที่ถูกทำให้เสื่อมสภาพเป็นเวลา 4 สัปดาห์ (เทียบเท่ากับ 4 ปี) นั้น ปริมาณน้ำมันดีเซลถูกผลิตเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นความแตกต่างได้ชัดเจนจากตัวอย่างอื่นๆ จากผลทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่า เมื่อยางเสื่อมสภาพหรือมีอายุมากขึ้นจะทำให้ผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ลดลง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อยางเสื่อมสภาพถึงจุดหนึ่ง จะมีการเปลี่ยนแปลงในระดับโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ทำให้เมื่อนำมาไพโรไลซิสจะได้ส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้น

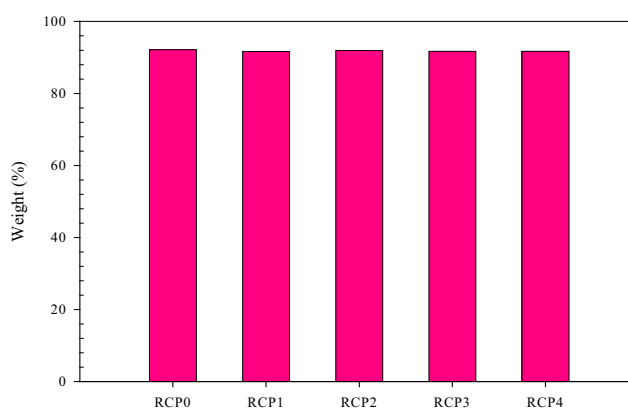




รูปที่ 4.9 สัดส่วนของน้ำมันที่เป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

#### 4.3.6 องค์ประกอบคาร์บอนในของแข็งที่เหลือจากการไพโรไลซิส

ส่วนของของแข็งที่เหลืออยู่หลังจากการไพโรไลซิสของสารประกอบยางที่ผ่านการบ่มจะถูกล้างด้วย THF แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA ในอากาศที่อุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 800 องศาเซลเซียส ปริมาณขององค์ประกอบคาร์บอนในของแข็งที่เหลืออยู่หลังจากการไพโรไลซิสในแต่ละระยะเวลาของการบ่มให้ความร้อนแสดงในภาพที่ 4.10 ไม่มีความแตกต่างอย่างชัดเจนของปริมาณของอินทรีย์คาร์บอนเมื่อระยะเวลาการบ่มสารตัวอย่างจาก 1 จนถึง 4 สัปดาห์ สารของแข็งที่เหลืออยู่จากการวิเคราะห์เป็นพวกอินทรีย์คาร์บอนที่ถูกเติมเข้าไปในสารประกอบของยาง Gonzalez *et. al.*, 2001 รายงานไว้ว่าของแข็งจากการไพโรไลซิสที่มีปริมาณความร้อน (Heating value) ระดับปานกลางคือ 28 เมกกะจูลต่อกิโลกรัม ซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงแข็งได้



รูปที่ 4.10 ปริมาณของคาร์บอนในของแข็งที่เหลืออยู่หลังการไพโรไลซิส

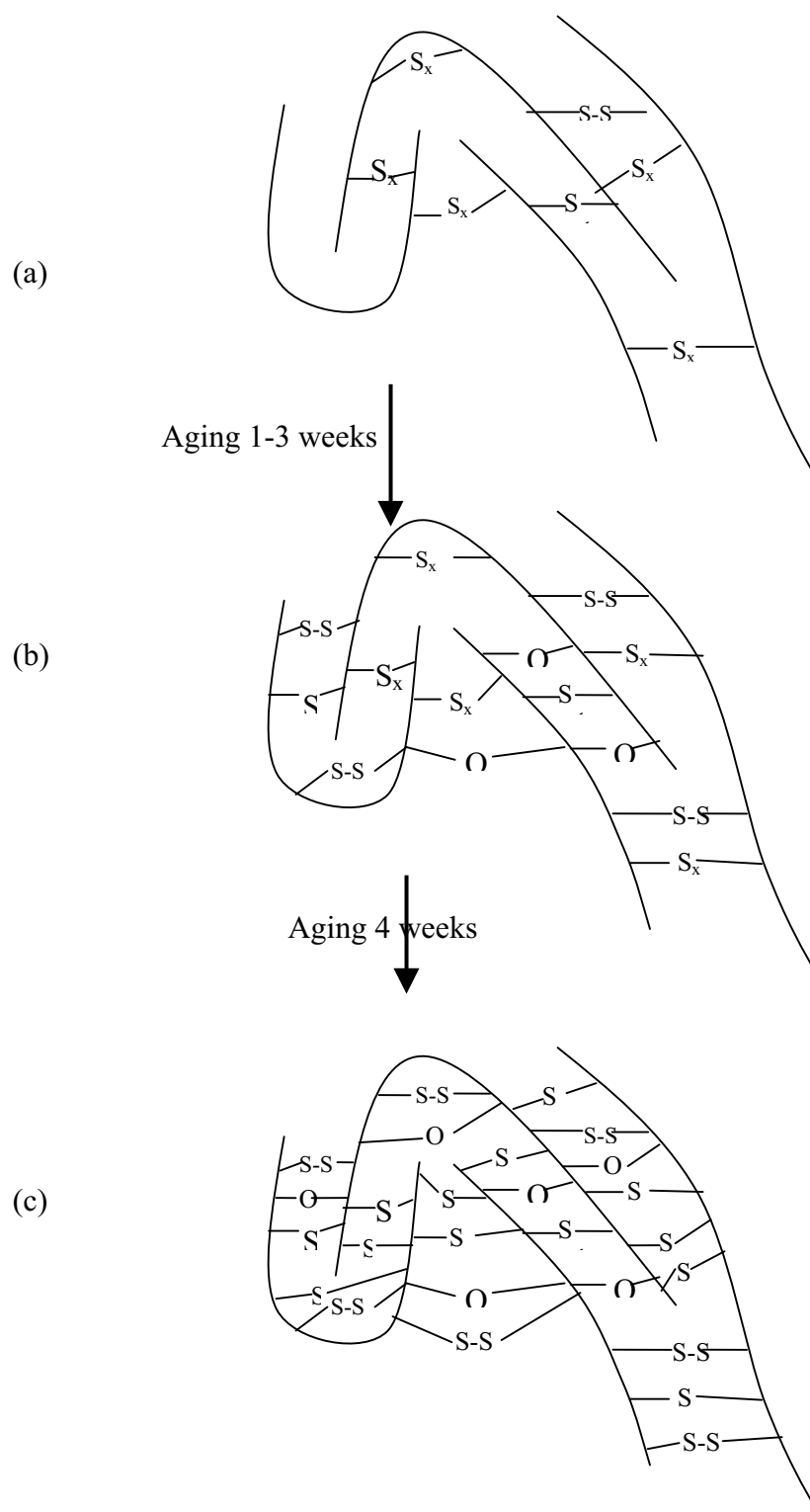
#### 4.4 แบบจำลองที่เป็นข้อสันนิษฐาน

การเปลี่ยนแปลงสภาพยางตามอายุเกี่ยวข้องกับความต้องการของการเปลี่ยนแปลงสมบัติของวัสดุที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเก็บเป็นเวลานานโดยไม่มีผลของสารเคมีที่จะทำให้เกิดการสลายตัวบางส่วนหรืออย่างสมบูรณ์เข้ามาเกี่ยวข้อง โพลีไอโซพรีนในยางธรรมชาติประกอบด้วยหนึ่งพันธะคู่ในแต่ละหน่วยของ ไอโซพรีน ซึ่งพันธะคู่และหมู่ของอัลฟาเมทิลเป็นหมู่ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาล์คาลิเนชันกับซัลเฟอร์ ดังนั้นพันธะคู่ซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นพื้นฐานในการเกิดปฏิกิริยาล์คาลิเนชันกับซัลเฟอร์ ปฏิกิริยาล์คาลิเนชันคือการเปลี่ยนโมเลกุลของยางให้เป็นโครงสร้างร่างแหสามมิติโดยการเกิดขึ้นของการเชื่อมโยงโมเลกุล ซึ่งยางจะเปลี่ยนสภาพจากเทอร์โมพลาสติกเข้าสู่ระดับอีลาสติก ผลของระยะเวลาในการบ่มต่อโครงสร้างวัลคาไนเซตถูกแสดงโดยนำเสนอเป็นแบบจำลองตามรูปที่ 4.11

ยางที่ไม่ผ่านหรือผ่านการอบบ่มแล้วก็สามารถเกิดการเสื่อมสภาพได้ โดยหมู่ที่ไม่อิ่มตัวของไดอีนจะเป็นส่วนที่สามารถเกิดพันธะกับซัลเฟอร์ได้ แต่ขณะเดียวกันในระหว่างการเก็บก็มีความอ่อนไหวต่อออกซิเจนในอากาศและสารเคมีที่เติมเข้าไป ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยาถูกโซ่และแรดดิเคิลที่ว่องไว ในระหว่างการออกซิเดชัน ผลิตภัณฑ์แรกคือ น้ำ ซึ่งจะสลายตัวเป็นแรดดิเคิลอิสระเพื่อเป็นตัวตั้งต้นของปฏิกิริยาถูกโซ่อันใหม่ต่อไปและยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับพันธะคู่ของยางได้ด้วย (เรียกว่าเป็นปฏิกิริยาเร่งด้วยตัวเอง) ดังที่กล่าวไว้ในคู่มือเกี่ยวกับเทคโนโลยียางโดยทั่วไปโซ่ร่างแหเกิดขึ้นจากการเกิดพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลโดยเกิดจาก (1) ตัวที่ช่วยในการบ่ม, ซัลเฟอร์และตัวเร่งปฏิกิริยา (2) การเรียงตัวของซัลเฟอร์ที่เกิดระหว่างการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุล (3) ออกซิเดทีฟ คัปปลิง (Hamed *et al.*, 1999) โดยเฉพาะออกซิเดทีฟคัปปลิงจะมีผลต่อเวลาในการเสื่อมสภาพโดยการดูดซับ โดยการดูดซับออกซิเจนทำให้เกิดปฏิกิริยาเร่งด้วยตัวเอง โดยปริมาณออกซิเจนเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในระดับโครงสร้างเชิงลึกลงไป ในเนื้อยาง ออกซิเจนสามารถสร้างการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลซึ่งทำให้เกิดความหนาแน่นของการเชื่อมโยงโมเลกุลมากขึ้น ซึ่งยางที่มีการทำให้เสียสภาพครบจน 3 สัปดาห์จะทำให้มีผลต่อความหนาแน่นในการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลมากกว่ายางที่ไม่ได้มีการทำให้เสื่อมสภาพตามที่แสดงในแบบจำลอง (b) แม้แต่หลังการวัลคาไนเซชัน พันธะคู่อิสระที่ยังเหลืออยู่ก็ยังคงว่องไวต่อสารที่ใช้ในการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลที่เหลืออยู่เช่นกัน แบบจำลอง (c) แสดงผลในกรณีของเวลาที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพจนถึง 4 สัปดาห์ ระหว่างการวัลคาไนเซชันการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลจะเริ่มขึ้นมาจากพันธะของธาตุซัลเฟอร์หลายตัวที่จับกันอย่างไม่เสถียรต่ออนุมูล ซึ่งต่อมาพันธะของซัลเฟอร์ที่ต่อกันหลายๆ ตัวนี้จะเปลี่ยนไปเป็นพันธะของซัลเฟอร์เพียงตัวเดียวหรือสองตัวเมื่อมีการทำให้เสื่อมสภาพไปเรื่อยๆ ซึ่ง ณ. จุดนี้เป็นจุดที่มีการเชื่อมโยงของพันธะของซัลเฟอร์เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ซึ่งการเกิดการเชื่อมโยงของพันธะอย่างสมบูรณ์นี้เกิดขึ้นที่การทำให้เสื่อมสภาพเป็นเวลา 4 สัปดาห์

สารประกอบของยางที่ไม่มีการทำให้เสื่อมสภาพได้นำเสนอให้เป็นไปตามแบบจำลองแบบจำลอง (a) ซึ่งเมื่อนำไปไฟโรไลซิสให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สมากกว่า และให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับยางที่มีการทำให้เสื่อมสภาพเป็นเวลา 3 สัปดาห์ (ที่แสดงไว้ในแบบจำลอง (b)) รวมไปถึงทำให้เกิดการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวกว้างกว่า สามารถอธิบายได้ว่าความร้อนที่เกิดขึ้นจากการไฟโรไลซิสสามารถทำให้โซ่อิสระ

สั้นลงได้ โดยเนื่องจากพลังงานในการสลายพันธะทางเคมีเรียงลำดับได้ดังนี้ พันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน (607 กิโลจูลต่อโมล) มากกว่า พันธะระหว่างคาร์บอนกับซัลเฟอร์ (699 กิโลจูลต่อโมล) มากกว่าพันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (1076.5 กิโลจูลต่อโมล) การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลมีไม่มากหลังจากที่สารประกอบยางมีการทำให้เสื่อมสภาพจนครบ 3 สัปดาห์ตามแสดงในแบบจำลอง (b) ความร้อนที่ถูกเติมเข้าไปถูกนำไปใช้ในการตัดโซ่อิสระหรือพันธะคาร์บอนมากกว่าการทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (พันธะระหว่างคาร์บอนกับซัลเฟอร์ หรือ พันธะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน) ซึ่งมีผลทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวเพิ่มขึ้นและลดปริมาณการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส รวมถึงมีการกระจายตัวในช่วงแคบกว่าเมื่อไพโรไลซิสสารประกอบยางที่มีการทำให้เสื่อมสภาพจนครบ 3 สัปดาห์ ดังที่กล่าวไว้โดย Choi et al., 1999 ว่าความยาวของโซ่อิสระของยางธรรมชาติระหว่างการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลในยางจะสั้นลงเมื่อเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลมากขึ้น เหตุผลนี้เป็นคำอธิบายเหตุผลของการเกิดการกระจายตัวในช่วงแคบของจำนวนคาร์บอน สำหรับสารประกอบยางที่มีระยะเวลาในการเสื่อมสภาพนานถึง 4 สัปดาห์สามารถแสดงได้ตามแบบจำลอง (c) ซึ่งผลิตผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สที่ได้เพิ่มขึ้นแต่ของเหลวลดลง แสดงว่ามีโครงสร้างที่เป็นร่างแหอยู่มากตามที่ได้เห็นได้จากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลอย่างรวดเร็วดังแสดงในรูปที่ 4.3 ความร้อนทั้งหมดในการทำไพโรไลซิสถูกนำไปใช้ในการตัดโซ่พันธะคาร์บอน-คาร์บอนที่ไม่ค่อยแข็งแรง แทนที่จะตัดพันธะอื่นเช่น พันธะระหว่างคาร์บอน-ซัลเฟอร์ หรือพันธะระหว่างคาร์บอน-ออกซิเจน



รูปที่ 4.11 แบบจำลองของการเกิดความเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลตามเวลาที่ทำให้เสื่อมสภาพ สำหรับ: (a) ยางที่ยังไม่ถูกทำให้เสื่อมสภาพ, (b) ยางที่ถูกทำให้เสื่อมสภาพเป็นเวลา 1-3 สัปดาห์, และ (c) ยางที่ถูกทำให้เสื่อมสภาพเป็นเวลา 4 สัปดาห์

## บทที่ 5

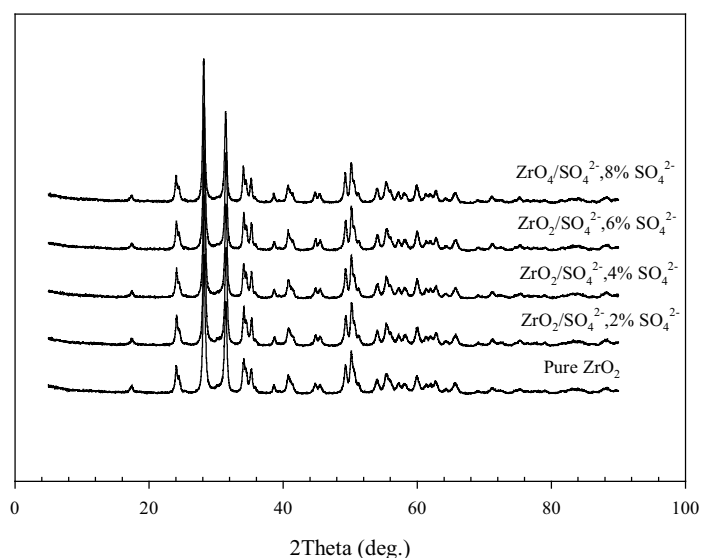
### การไฟโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรด

#### 5.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรดที่ใช้คือ  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  โดยมีการเปลี่ยนปริมาณของ หมู่ซัลเฟตบนเซอโคเนียเป็นปริมาณตั้งแต่ 0-8% เพื่อเปลี่ยนความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหลังจากการเตรียมตัวเร่งแล้วก็นำตัวเร่งดังกล่าวมาทดสอบคุณสมบัติดังต่อไปนี้

##### 5.1.1 ลักษณะความเป็นสัณฐาน

ลักษณะความเป็นสัณฐานของ  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  แสดงอยู่ในรูปที่ 5.1 โดยตัวเร่งทั้งหมดเป็นมีลักษณะสัณฐานแบบโมโนคลินิก และลักษณะสัณฐานแบบนี้ไม่ได้ถูกเปลี่ยนไปตามการเพิ่มปริมาณของหมู่ซัลเฟต จึงทำให้แน่ใจได้ว่าความเป็นสัณฐานจะไม่ใช้ตัวแปรที่มีผลต่อการเปรียบเทียบผลการทดลองต่อไป

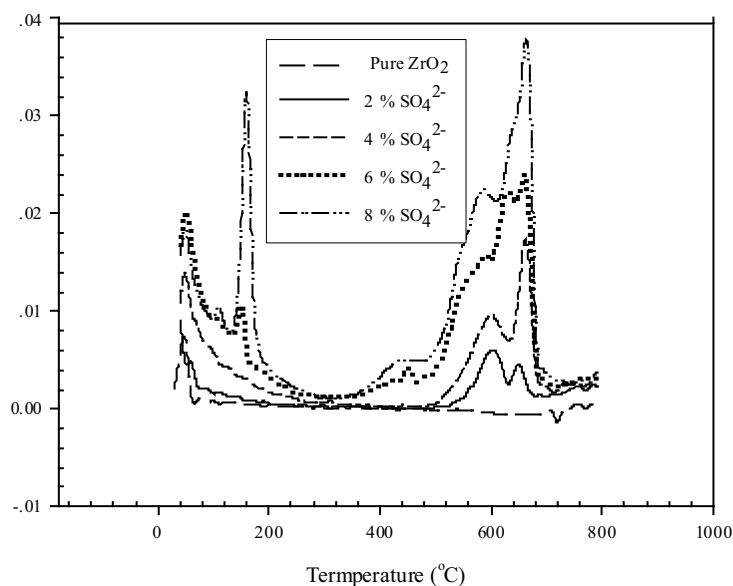


รูปที่ 5.1 ลักษณะความเป็นสัณฐานของ  $SO_4^{2-}/ZrO_2$

##### 5.1.2 ความคงตัวต่ออุณหภูมิ

ความคงตัวต่ออุณหภูมิสามารถดูได้จากผลการทดลองที่ทำโดยเทคนิคเทอร์มอล แกรวิเมตริก ดังแสดงในรูปที่ 5.2 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงกลุ่มยอดกราฟ 2 กลุ่ม โดยกลุ่มแรกเป็นกลุ่มของยอดกราฟที่แสดงถึงการสูญเสีย น้ำ และหมู่ซัลเฟต (ในกรณีที่ใช้ปริมาณสูงๆ และกรณีที่เป็นหมู่ซัลเฟตอิสระ) ที่อุณหภูมิประมาณ 30-300 องศาเซลเซียส สำหรับกลุ่มที่สองเป็นกลุ่มของยอด

กราฟที่แสดงให้เห็นถึงการสลายตัวของหมู่ซัลเฟตเป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (Snipe *et al.*, 1979) ที่อุณหภูมิมากกว่าประมาณ 500 องศาเซลเซียส



**รูปที่ 5.2** การเปลี่ยนน้ำหนักของตัวเร่งตามอุณหภูมิแสดงโดยเส้นกราฟอนุพันธ์

### 5.1.3 พื้นที่ผิว

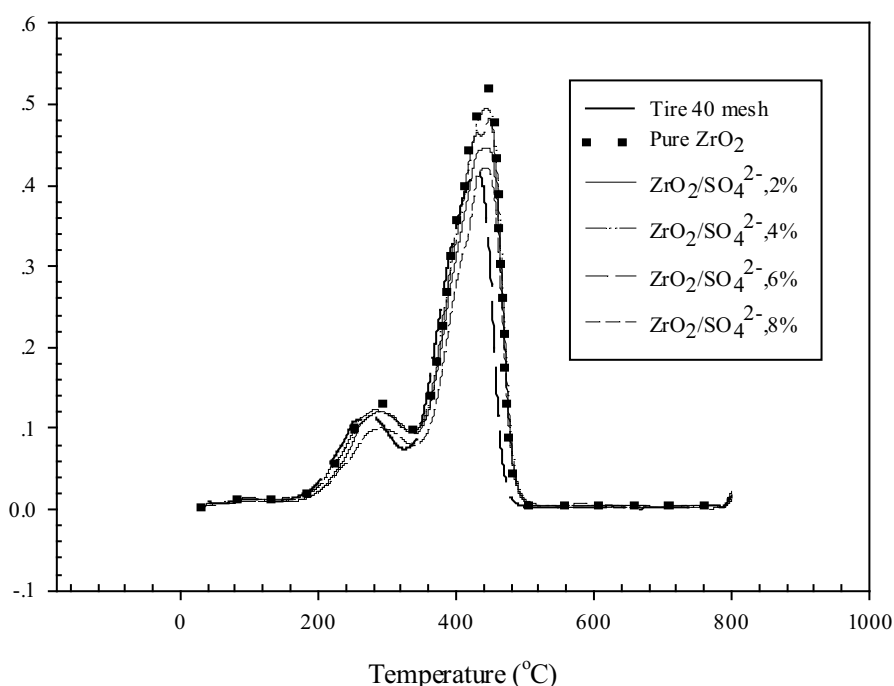
จากการทดลองพบว่า ค่าพื้นที่ผิวของ  $SO_4^{2-} / ZrO_2$  ลดลงตามปริมาณของหมู่ซัลเฟต ดังผลที่แสดงในตารางที่ 5.1.

**ตารางที่ 5.1** คุณสมบัติทางกายภาพเบื้องต้นของ  $SO_4^{2-} / ZrO_2$

| ตัวเร่ง           | ปริมาณ<br>$\%SO_4^{2-}$ | พื้นที่ผิว<br>( $m^2/g$ ) | ปริมาตรรูพรุน<br>(cc/g) | ขนาดรูพรุน<br>(Å) |
|-------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------|
| $ZrO_2/SO_4^{2-}$ | 0                       | 6.680                     | $1.182 \times 10^{-2}$  | 70.77             |
|                   | 2                       | 3.588                     | $4.196 \times 10^{-3}$  | 46.78             |
|                   | 4                       | 3.784                     | $2.880 \times 10^{-3}$  | 30.54             |
|                   | 6                       | 1.028                     | $1.480 \times 10^{-3}$  | 57.62             |
|                   | 8                       | 1.963                     | $3.178 \times 10^{-3}$  | 64.76             |

#### 5.1.4 ผลการทดสอบการไพโรไลซิสเบื้องต้นโดยใช้เครื่องเทอร์มอลเกรวิเมตริก

การทดสอบการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ร่วมกับ  $SO_4^{2-} / ZrO_2$  เบื้องต้นโดยเทคนิคเทอร์มอลเกรวิเมตริกพบว่า ผลิตภัณฑ์กลุ่มที่ 1 เกิดขึ้นที่ 200-340 องศาเซลเซียส และผลิตภัณฑ์กลุ่มที่ 2 เกิดขึ้นที่ 340-500 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 5.3 เมื่อปริมาณของหมู่ซัลเฟตบนพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น ยอดกราฟของผลิตภัณฑ์กลุ่มที่ 2 เคลื่อนไปทางขวาเล็กน้อย (ทิศที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น) แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มปริมาณหมู่ซัลเฟตมีผลต่อการเกิดของผลิตภัณฑ์ในกลุ่มที่ 2 แต่อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองไม่มีความแตกต่างกันมากนักในภาพรวมเนื่องจากเทคนิคดังกล่าวไม่ได้ให้ข้อมูลในรายละเอียดมากนัก



รูปที่ 5.3 ผลการทดสอบการไพโรไลซิสเบื้องต้นโดยใช้เทคนิคเทอร์มอลเกรวิเมตริก

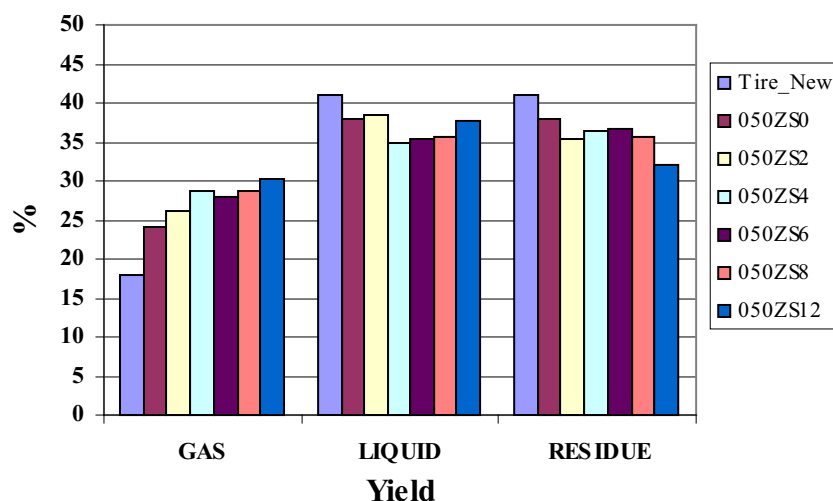
#### 5.1.5 ค่าความเป็นกรดยิ่งยวดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา  $SO_4^{2-} / ZrO_2$  ทุกตัว พบว่า ทุกตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อใช้ 2,4-dinitro-fluorobenzene ทดสอบ แสดงว่า  $SO_4^{2-} / ZrO_2$  ทุกตัวมีค่า  $H_0$  เท่ากับ -14.52 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีความเป็นกรดยิ่งยวด แต่เนื่องด้วยสารละลายอินดิเคเตอร์ที่ใช้มีค่า  $H_0$  อยู่ในช่วงกว้างๆ จึงทำให้ไม่สามารถแยกความแตกต่างของค่าความเป็นกรดที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณหมู่ซัลเฟตที่ต่างกันเล็กน้อยในช่วงรอบๆ -14.52 ได้

## 5.2 ผลของการเปลี่ยนความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลผลิตของไพโรไลซิส

### 5.2.1 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

ผลของการเพิ่มปริมาณ  $SO_4^{2-}$  ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปที่ 5.4 แสดงให้เห็นถึงปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดที่ผลิตได้เมื่อไพโรไลซิสยางด้วยตัวเร่งที่มีปริมาณ  $SO_4^{2-}$  บนพื้นผิวที่ต่างกัน (ที่อัตราส่วน สารเติมแต่งต่อยาง = 0.5) การไพโรไลซิสโดยไม่ใช้สารเติมแต่งให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ 18% ของเหลว 41% และของแข็ง 41% เมื่อใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปปริมาณของก๊าซที่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก ปริมาณของเหลวและของแข็งลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับการไพโรไลซิสยางอย่างเดียว จากผลที่ได้จะเห็นว่า ปริมาณของ  $SO_4^{2-}$  บนพื้นผิวหรือความเป็นกรดของสารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การมีความเป็นกรดของสารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้นทำให้ความสามารถในการตัดโมเลกุลของยางเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 5.4 ผลของปริมาณ  $SO_4^{2-}$  ต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

### 5.2.2 องค์ประกอบและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

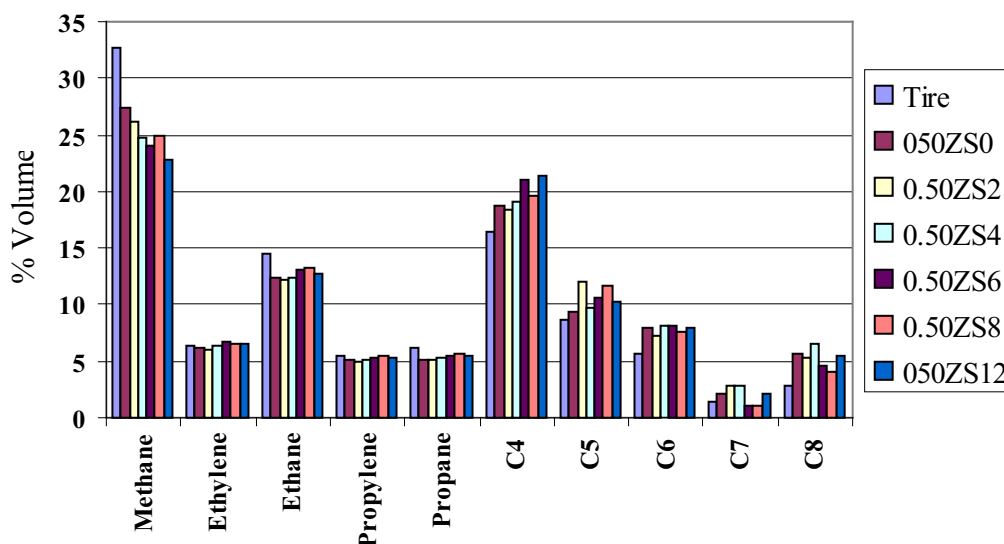
เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมาวิเคราะห์พบว่า ก๊าซที่ได้ประกอบไปด้วย มีเทน เอเทน เอธิลีน โพรเพน โพรพิลีน และก๊าซไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณคาร์บอน 4 – 8 ตัว ดังแสดงในรูปที่ 5.5 พบว่าการมีปริมาณ  $SO_4^{2-}$  ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นทำให้ปริมาณของมีเทนและก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4 - 6 ตัว มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด โดยปริมาณของมีเทนลดลงในขณะที่ปริมาณของก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4 - 6 ตัวนั้นเพิ่มขึ้น ส่วนองค์ประกอบอื่นไม่แตกต่างกัน

### 5.2.3 การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

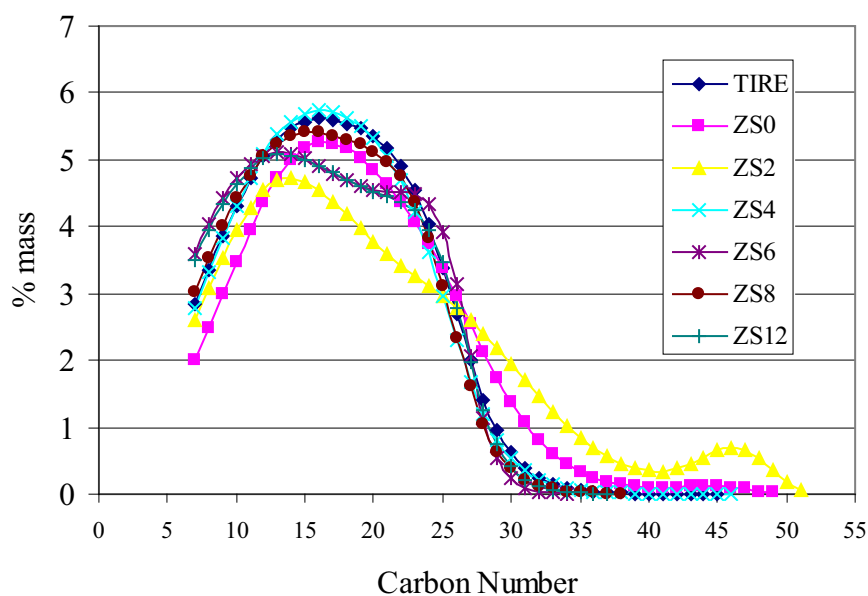
เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันมาวิเคราะห์พบว่า การกระจายตัวขององค์ประกอบของน้ำมัน (แสดงโดยจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลและนำเสนอในรูปที่ 5.6) แตกต่างกัน



เมื่อสารเติมแต่งมีปริมาณ  $SO_4^{2-}$  ที่แตกต่างกัน น้ำมันที่ได้ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในโมเลกุล 8 – 49 ตัว สารใส่สารเติมแต่งในการไพโรไลซิสทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนลดลง และองค์ประกอบขนาดเล็กมีปริมาณเพิ่มขึ้น



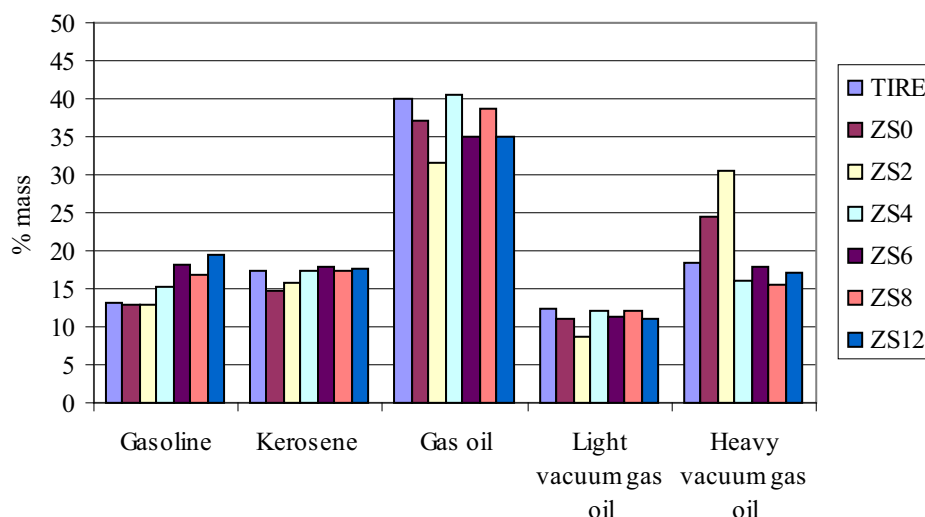
รูปที่ 5.5 ผลของปริมาณ  $SO_4^{2-}$  ต่อองค์ประกอบและการกระจายตัวของแก๊ส



รูปที่ 5.6 ผลของปริมาณ  $SO_4^{2-}$  ต่อการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

#### 5.2.4 สัดส่วนของน้ำมันในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ถ้านำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาแยกส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่า เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดมากขึ้นหรือมีหมู่  $SO_4^{2-}$  มากขึ้น ปริมาณของน้ำมันแก๊สโซลีนเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์อื่นๆ (น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา) ค่อนข้างคงที่ โดยน้ำมันเตาหนักจากการกลั่นสูญญากาศมีปริมาณลดลง ดังแสดงในรูปที่ 5.7 จะเห็นได้ว่า ความเป็นกรดของสารเติมแต่งนั้นสามารถเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันได้



รูปที่ 5.7 ผลของปริมาณ  $SO_4^{2-}$  ต่อสัดส่วนของน้ำมันที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

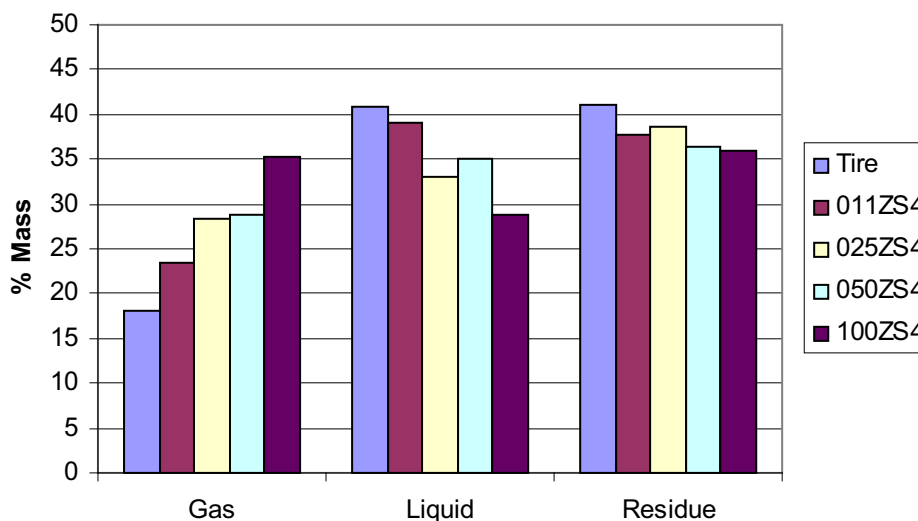
#### 5.2.5 องค์ประกอบคาร์บอนในของแข็งที่เหลือจากการไพโรไลซิส

สำหรับการวิเคราะห์ของแข็งที่ได้จากการไพโรไลซิสในทุกการทดลองพบว่า ปริมาณของคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบไม่แตกต่างกันในทุกกรณี ซึ่งคาร์บอนที่วิเคราะห์ได้นี้จะเป็นคาร์บอนแบล็คที่เติมลงไปในการกระบวนการผลิตยางรถยนต์

### 5.3 ผลของการเปลี่ยนอัตราส่วนของตัวเร่งต่อยางรถยนต์ที่มีต่อผลผลิตของไพโรไลซิส

#### 5.3.1 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อยางรถยนต์ในรูปที่ 5.8 แสดงให้เห็นถึงปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดที่ผลิตได้เมื่อไพโรไลซิสยางด้วยอัตราส่วนตัวเร่งที่ต่างกัน (การทดลองทำที่ 4%  $SO_4^{2-}$ ) เมื่อใส่อัตราส่วนของตัวเร่งลงไปมากขึ้น ปริมาณของก๊าซที่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก (จาก 19% เป็น 35%) ปริมาณของเหลวและของแข็งลดลงอย่างเห็นได้ชัด (จาก 41% เป็น 29% และจาก 41% เป็น 36% ตามลำดับ) จากผลที่ได้จะเห็นว่า อัตราส่วนของสารเติมแต่งมีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การมีปริมาณของสารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้นทำให้ความสามารถในการตัดโมเลกุลของยางเพิ่มมากขึ้น



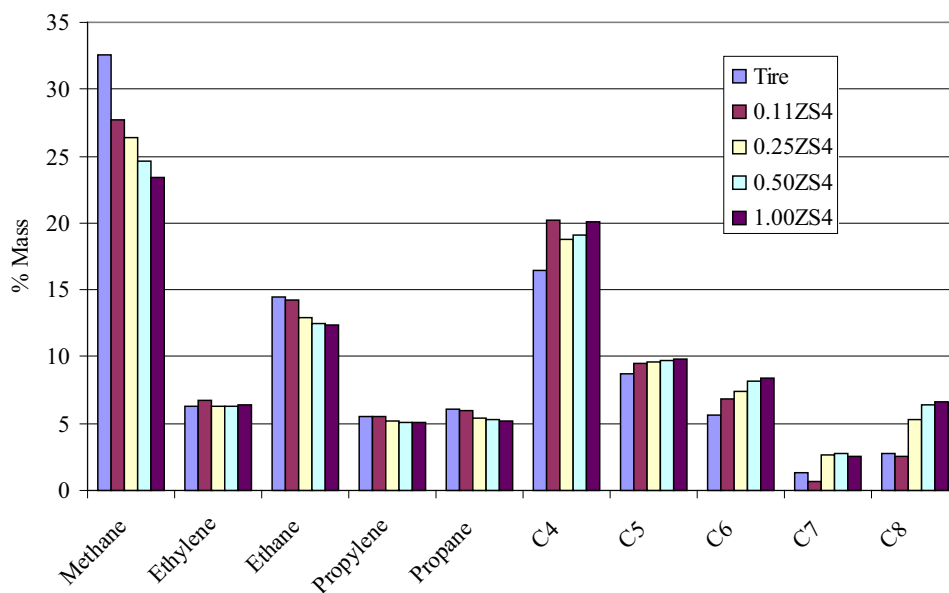
รูปที่ 5.8 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

### 5.3.2 องค์ประกอบและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

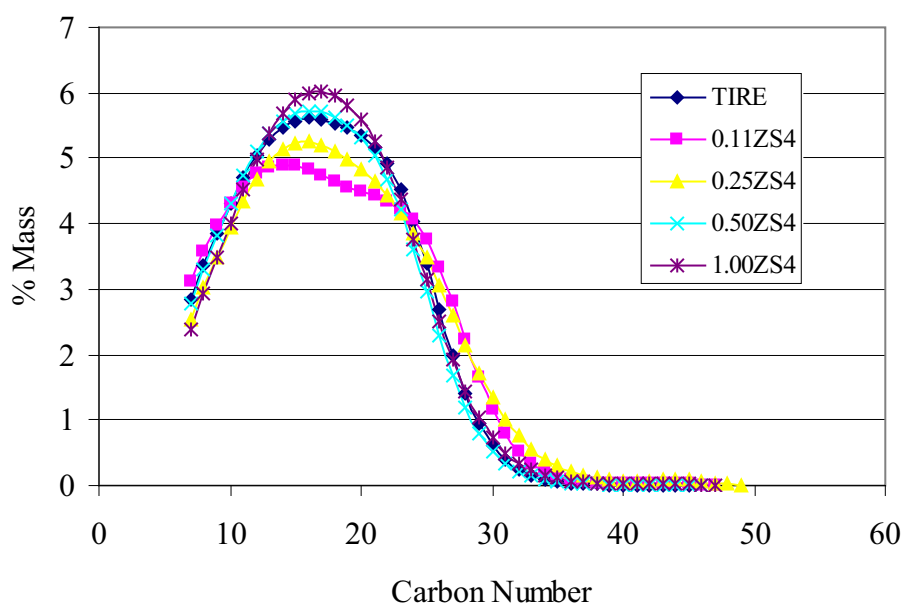
เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมาวิเคราะห์พบว่า ก๊าซที่ได้ประกอบไปด้วย มีเทน เอเทน เอทิลีน โพรเพน โพรพิลีน และก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4 – 8 ตัวเช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.9 พบว่าการมีปริมาณสารเติมแต่งที่มากขึ้นทำให้ปริมาณของมีเทน เอเทนและก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4 - 8 ตัว มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด โดยปริมาณของมีเทนและเอเทนลดลง ในขณะที่ปริมาณของก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4-8 ตัวนั้นเพิ่มขึ้น ส่วนองค์ประกอบของเอทิลีนไม่ต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาการตัดโซ่โมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดผ่านคาร์บีเนียมไอออน ซึ่งถ้าเป็นกรณีของเอทิลีน คาร์บีเนียมไอออนที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยามีความไม่เสถียร ดังนั้นเอทิลีนจะไม่สามารถเกิดผ่านปฏิกิริยาแบบมีตัวเร่งได้ แต่จะเกิดเฉพาะปฏิกิริยาที่แตกสลายโมเลกุลด้วยความร้อนเท่านั้น จึงส่งผลให้เอทิลีนที่ผลิตได้มีปริมาณไม่แตกต่างกันแม้ว่าจะเพิ่มปริมาณตัวเร่งลงไปก็ตาม

### 5.3.3 การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันมาวิเคราะห์พบว่า การกระจายตัวขององค์ประกอบของน้ำมัน (แสดงโดยจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลและนำเสนอในรูปที่ 5.10 แตกต่างกันเมื่อเติมปริมาณสารเติมแต่งที่แตกต่างกัน น้ำมันที่ได้ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในโมเลกุล 8 – 49 ตัว การใส่ปริมาณสารเติมแต่งในการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นจนถึงอัตราส่วน 0.25 ทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนกว้างขึ้น และองค์ประกอบขนาดเล็กมีปริมาณลดลง และถ้าใส่สารเติมแต่งในปริมาณที่มากกว่า 0.25 จะทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนแคบลง แต่จะมีองค์ประกอบขนาดเล็กถูกผลิตเพิ่มขึ้น



รูปที่ 5.9 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบและการกระจายตัวของแก๊ส

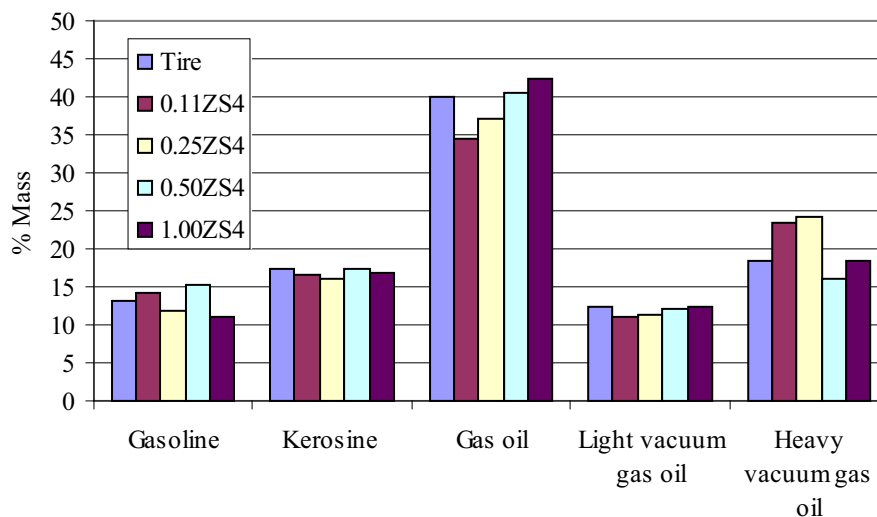


รูปที่ 5.10 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอน

### 5.3.4 สัดส่วนของน้ำมันในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ถ้านำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาแยกส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่า จากรูปที่ 5.11 ที่อัตราส่วนต่ำกว่าหรือเท่ากับ 0.25 ปริมาณของน้ำมันดีเซลลดลงในขณะที่ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์อื่นๆ มีปริมาณเท่าเดิม แต่เมื่ออัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

จนถึง 0.5 พบว่าปริมาณของน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้น ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ตัวอื่นยังคงเท่าเดิม ดังนั้นจะเห็นว่า อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อการผลิตน้ำมันดีเซล



รูปที่ 5.11 ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสัดส่วนของน้ำมันในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

### 5.3.5 องค์ประกอบคาร์บอนในของแข็งที่เหลือจากการไพโรไลซิส

สำหรับการวิเคราะห์ของแข็งที่ได้จากการไพโรไลซิสในทุกการทดลองพบว่า มีปริมาณของคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบไม่แตกต่างกันในทุกกรณี ซึ่งคาร์บอนที่วิเคราะห์ได้นี้จะเป็นคาร์บอนแบล็คที่เติมลงไปในกระบวนการผลิตยางรถยนต์

## บทที่ 6

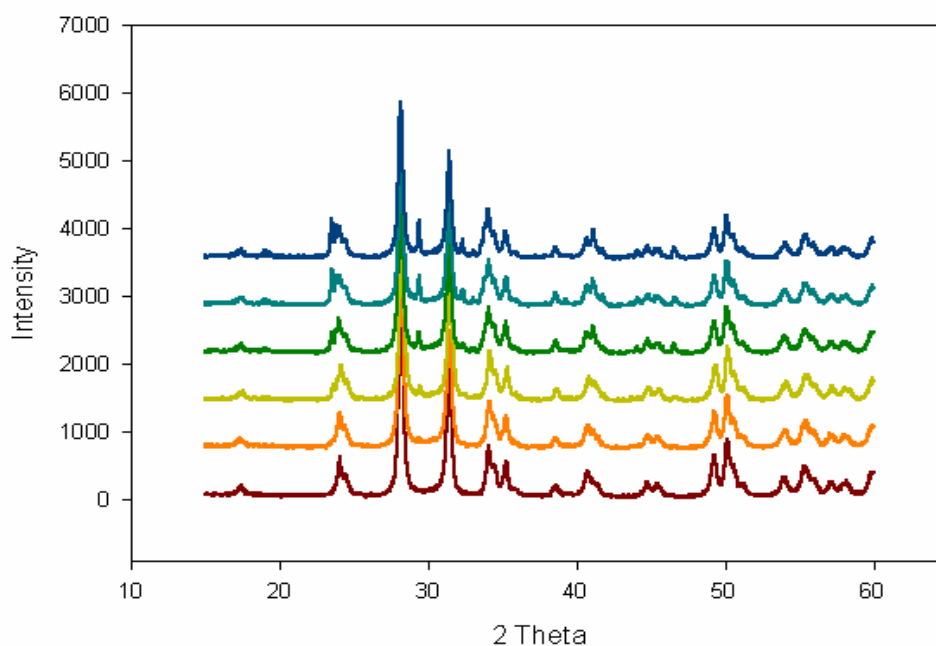
### การไฟโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบส

#### 6.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบสที่ใช้คือ  $KNO_3 / ZrO_2$  โดยมีการเปลี่ยนปริมาณของ โปตัสเซียมไนเตรตบนเซโอโคเนียเป็นปริมาณตั้งแต่ 0-30% เพื่อเปลี่ยนความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหลังจากการเตรียมตัวเร่งแล้วก็นำตัวเร่งดังกล่าวมาทดสอบคุณสมบัติดังต่อไปนี้

##### 6.1.1 ลักษณะความเป็นสัณฐาน

ลักษณะความเป็นสัณฐานของ  $KNO_3 / ZrO_2$  แสดงอยู่ในรูปที่ 6.1 โดยตัวเร่งทั้งหมดเป็นมีลักษณะสัณฐานแบบโมนอคลิติก และลักษณะสัณฐานแบบนี้ไม่ได้ถูกเปลี่ยนไปตามการเพิ่มปริมาณของโปตัสเซียมไนเตรต จึงทำให้แน่ใจได้ว่าความเป็นสัณฐานจะไม่ใช้ตัวแปรที่มีผลต่อการเปรียบเทียบผลการทดลองต่อไป



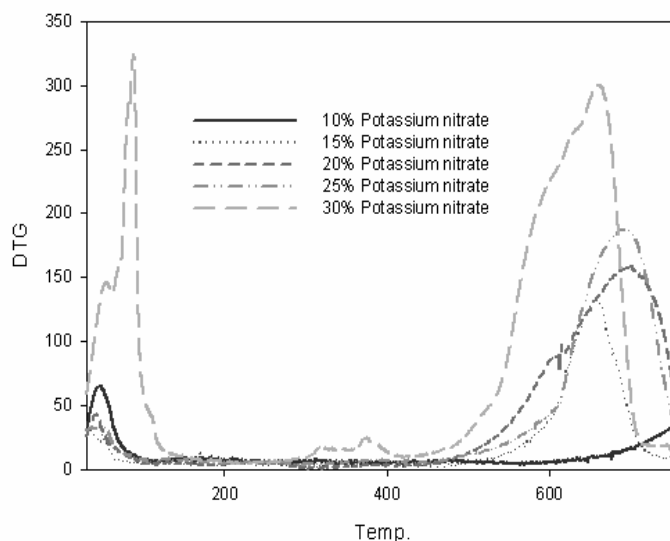
รูปที่ 6.1 ลักษณะความเป็นสัณฐานของ  $KNO_3 / ZrO_2$  :

จากล่างขึ้นบน 10%, 15%, 20%, 25% และ 30%  $KNO_3$

##### 6.1.2 ความคงตัวต่ออุณหภูมิ

ความคงตัวต่ออุณหภูมิสามารถดูได้จากผลการทดลองที่ทำโดยเทคนิคเทอร์มอล แกรวิเมตริก ดังแสดงในรูปที่ 6.2 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงกลุ่มยอดกราฟ 2 กลุ่ม โดยกลุ่มแรกเป็นกลุ่ม

ของยอดกราฟที่แสดงถึงการสูญเสีย น้ำ ที่อุณหภูมิประมาณ 30-300 องศาเซลเซียส สำหรับกลุ่มที่สองเป็นกลุ่มของยอดกราฟที่แสดงให้เห็นถึงการสลายตัวของโปตัสเซียมไนเตรด (ในกรณีที่ใช้ปริมาณสูงๆ และกรณีที่เป็โปตัสเซียมไนเตรดอิสระ) ที่อุณหภูมิมากกว่าประมาณ 500 องศาเซลเซียส



**รูปที่ 6.2** การเปลี่ยนน้ำหนักของตัวเร่งตามอุณหภูมิแสดงโดยเส้นกราฟอนุพันธ์

### 6.1.3 พื้นผิว

จากการทดลองพบว่า ค่าพื้นที่ผิวของ  $KNO_3 / ZrO_2$  ลดลงตามปริมาณของโปตัสเซียมไนเตรด ค่าพื้นที่ผิวอยู่ระหว่าง 1-6 ตารางเมตรต่อกรัม

### 6.1.4 ค่าความเป็นเบสยิ่งยวดของตัวเร่งปฏิกิริยา

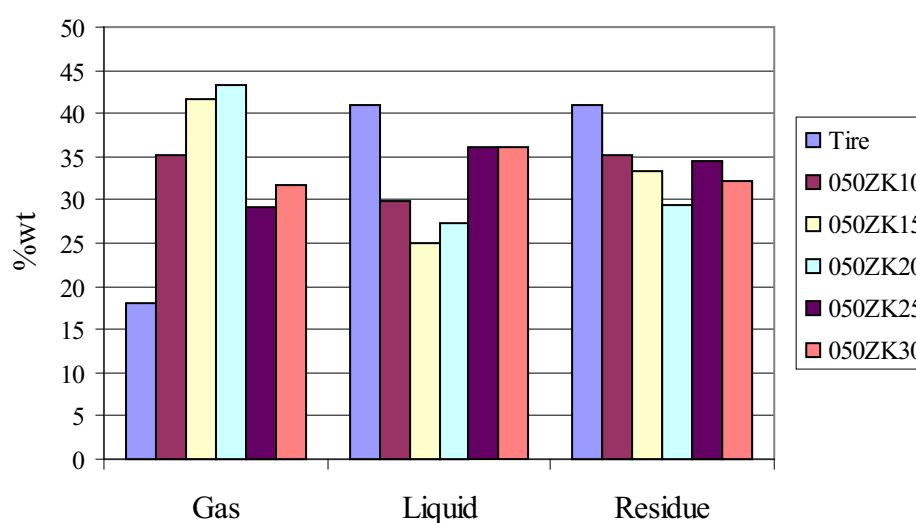
ผลการทดสอบความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา  $KNO_3 / ZrO_2$  ทุกตัว พบว่าทุกตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อใช้ 2-bromo-4, 6-dinitroaniline ทดสอบ แสดงว่า  $KNO_3 / ZrO_2$  ทุกตัวมีค่า  $H_0$  เท่ากับ -6.6 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีความเป็นเบสยิ่งยวด แต่เนื่องด้วยสารละลายอินดิเคเตอร์ที่ใช้มีค่า  $H_0$  อยู่ในช่วงกว้างๆ จึงทำให้ไม่สามารถแยกความแตกต่างของค่าความเป็นกรดที่แตกต่างกันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณ  $KNO_3$  ที่ต่างกันเล็กน้อยในช่วงรอบๆ -6.6 ได้

## 6.2 ผลของการเปลี่ยนความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 6.2.1 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

ผลของการเพิ่มปริมาณ  $KNO_3$  ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปที่ 6.3 แสดงให้เห็นถึงปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดที่ผลิตได้เมื่อไพโรไลซิสยางด้วยสารเติมแต่งที่มีปริมาณ  $KNO_3$  ตั้งแต่ 0-30% บนพื้นผิว (ที่อัตราส่วน สารเติมแต่งต่อยาง = 0.5) การไพโรไลซิสโดยไม่ใช้สารเติมแต่งให้

ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ 18% ของเหลว 41% และของแข็ง 41% เมื่อใส่สารเติมแต่งลงไปปริมาณของก๊าซที่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก และปริมาณของเหลวลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับการไฟโรไลซิสอย่างเดียวกัน เมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างกรณีที่ใส่สารเติมแต่งที่มี  $KNO_3$  บนพื้นผิว พบว่าเมื่อปริมาณ  $KNO_3$  บนพื้นผิวของสารเติมแต่งเพิ่มขึ้นจนถึง 20% ปริมาณก๊าซเพิ่มขึ้น ปริมาณของเหลวลดลง และปริมาณของแข็งลดลง หลังจากเพิ่มปริมาณ  $KNO_3$  เพิ่มขึ้นอีกจนถึง 30% พบว่าปริมาณก๊าซกลับลดลง ซึ่งส่งผลให้ปริมาณของเหลวเพิ่มขึ้น แต่ปริมาณของแข็งยังคงไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก จากผลที่ได้จะเห็นว่า ปริมาณของ  $KNO_3$  บนพื้นผิว หรือความเป็นต่างของสารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้น มีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้



รูปที่ 6.3 ผลของปริมาณ  $KNO_3$  ต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

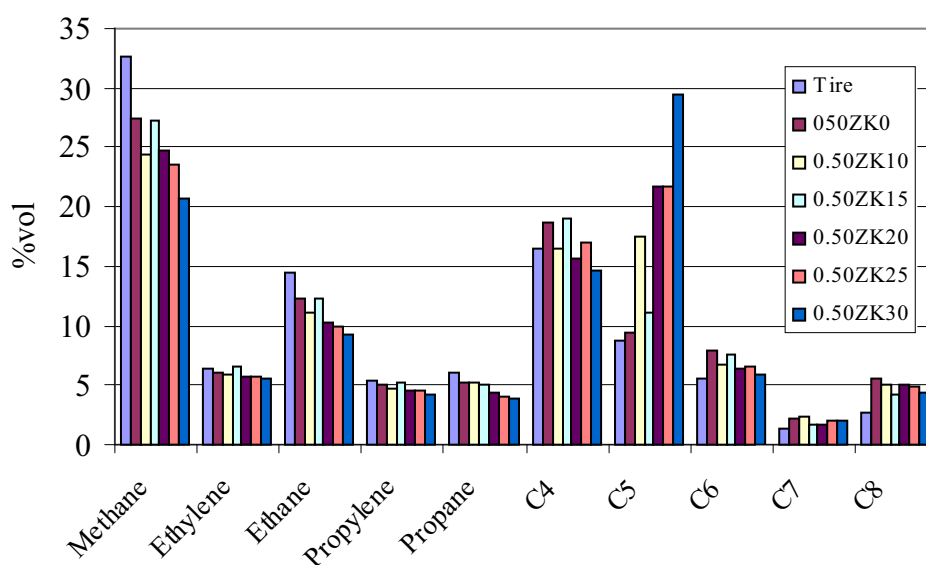
#### 6.2.2 องค์ประกอบและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมาวิเคราะห์พบว่า ก๊าซที่ได้ประกอบไปด้วย มีเทน เอเทน เอธิลีน โพรเพน โพรพิลีน และก๊าซไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณคาร์บอน 4 – 8 ตัว ดังแสดงในรูปที่ 6.4 พบว่าการมีปริมาณ  $KNO_3$  ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นทำให้ปริมาณของก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 1 - 8 ตัว (ยกเว้น ก๊าซที่มีคาร์บอน 5 ตัว) ลดลงอย่างเห็นได้ชัด แต่ก๊าซที่มีคาร์บอน 5 ตัว (C5) เป็นก๊าซชนิดเดียวที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณ  $KNO_3$  ในตัวเร่งที่มากขึ้น เนื่องจากในกระบวนการผลิตยางรถยนต์ สารโมโนเมอร์ที่ใช้เป็นสารประกอบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 5 ตัว อาจจะสามารถสันนิษฐานได้ว่า การใช้ความเป็นเบสมากขึ้นทำให้ผลิตสารโมโนเมอร์นี้ (C5 เช่นกัน) ในผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมากขึ้น เนื่องจากมีความเป็นไปได้ว่า การตัดโซ่ของโมเลกุลนั้นเกิดตรงที่โมโนเมอร์จับกับอยู่เป็นโซ่ยาว



### 6.2.3 การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันมาวิเคราะห์พบว่า การกระจายตัวขององค์ประกอบของน้ำมัน (แสดงโดยจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลและนำเสนอในรูปที่ 6.5) แตกต่างกันเล็กน้อยเมื่อสารเติมแต่งมีปริมาณ  $KNO_3$  ที่แตกต่างกัน น้ำมันที่ได้ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในโมเลกุล 6 – 49 ตัว เมื่อเพิ่มปริมาณโปแทสเซียมไนเตรตมากขึ้น ทำให้ช่วงของคาร์บอนแคบลง จนกระทั่งแคบสุดที่ 20%  $KNO_3$  จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ  $KNO_3$  ลงไปอีก ช่วงของจำนวนคาร์บอนจะกว้างขึ้น แต่ก็ยังแคบกว่าการไพโรไลซิสอย่างเดียว จากการสังเกตจะเห็นได้ว่า หลังจากเติม  $KNO_3$  ไปมากกว่า 10% จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอนในช่วง 40-50 ตัวเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้อาจจะเกิดจากการรวมตัวกันของคาร์บอนไอออนที่เกิดจากการที่โมเลกุลเล็กๆ ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้นจากผลในรูปที่ 6.5 แสดงว่าถ้าต้องการน้ำมันชนิดเบาจะต้องใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในการไพโรไลซิสในปริมาณที่เหมาะสมซึ่งในที่นี้ก็คือ 20 %  $KNO_3$  จะทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนลดลง และองค์ประกอบขนาดเล็กมีปริมาณเพิ่มขึ้น

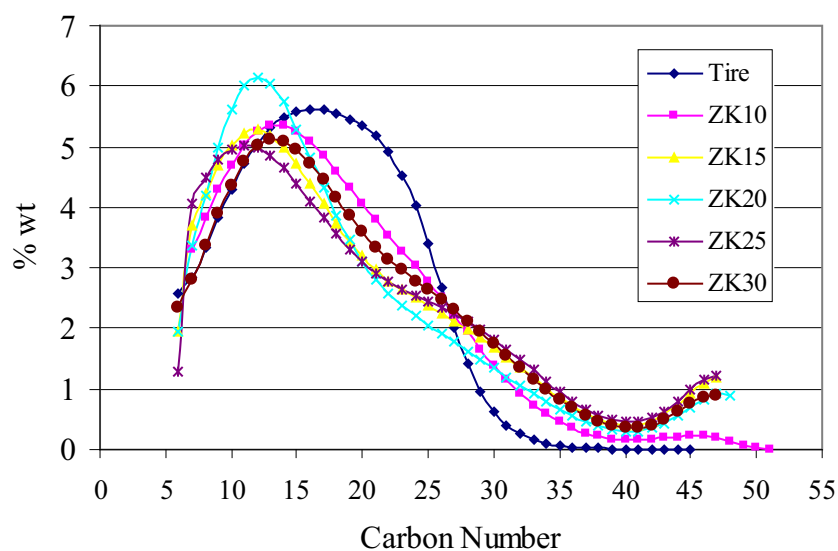


รูปที่ 6.4 ผลของปริมาณ  $KNO_3$  ต่อองค์ประกอบและการกระจายตัวของแก๊ส

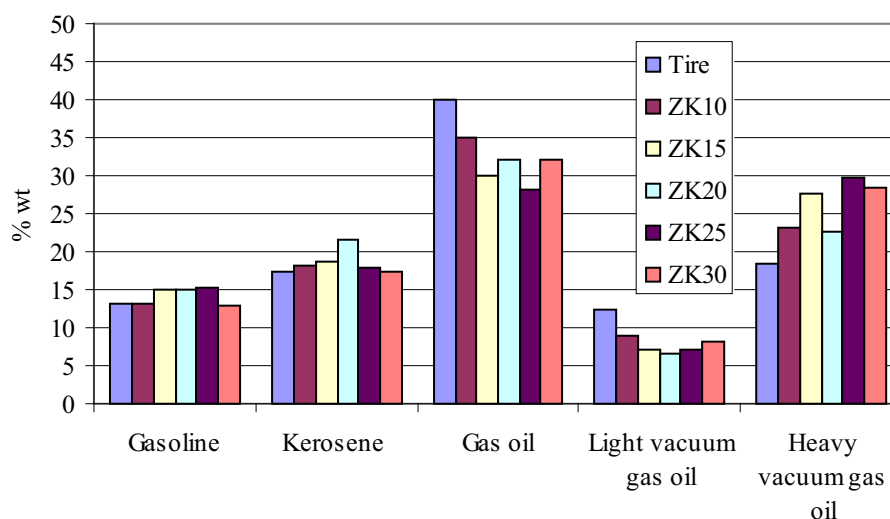
### 6.2.4 สัดส่วนของน้ำมันในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ถ้านำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาแยกส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่า ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ 2 ชนิดคือ น้ำมันเบนซินและน้ำมันก๊าด มีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีปริมาณเบสหรือ  $KNO_3$  มากขึ้น และเพิ่มขึ้นไปเรื่อยเมื่อตัวเร่งมีปริมาณของ  $KNO_3$  20% แต่ลดลงอีกครั้งเมื่อสารเติมแต่งมีปริมาณของ  $KNO_3$  มากกว่า 20% ดังแสดงในรูปที่ 6.6 เมื่อปริมาณ  $KNO_3$  มากกว่า 20% ปริมาณของน้ำมันเตาหนักที่เหลือจากการกลั่น

สูญญากาศจะเพิ่มขึ้น โดยสันนิษฐานว่าน่าจะเกิดจากการรวมตัวของคาร์แบนไอออน ดังที่กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 6.2.3 จะเห็นได้ว่า ความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำให้เราสามารถเลือกผลิตสารโมโนเมอร์ของยางได้มากขึ้น และยังเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันได้ โดยเฉพาะน้ำมันก๊าด



รูปที่ 6.5 ผลของปริมาณ  $KNO_3$  ต่อการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว



รูปที่ 6.6 องค์ประกอบของน้ำมันที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $KNO_3 / ZrO_2$  ที่มีปริมาณ  $KNO_3$  0-30%

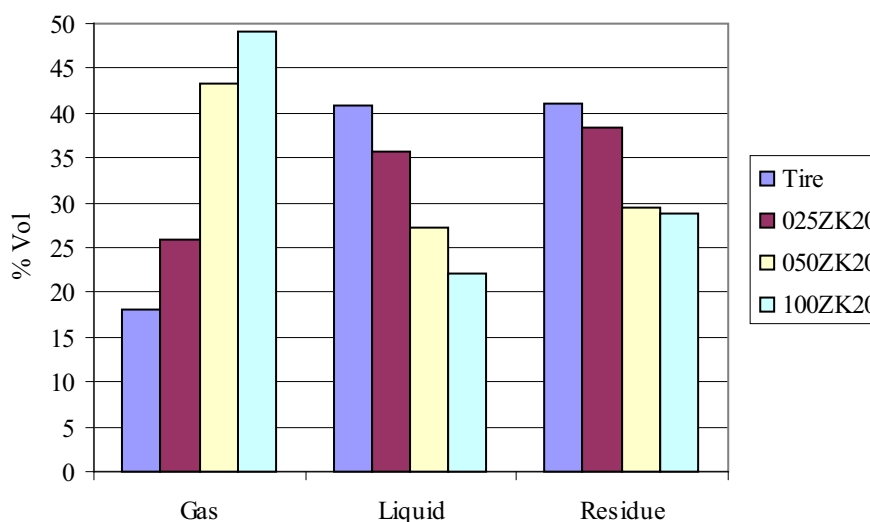
### 6.2.5 องค์ประกอบคาร์บอนในของแข็งที่เหลือจากการไพโรไลซิส

สำหรับการวิเคราะห์ของแข็งที่ได้จากการไพโรไลซิสในทุกการทดลองพบว่า ปริมาณของคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบไม่แตกต่างกันในทุกกรณี ซึ่งคาร์บอนที่วิเคราะห์ได้นี้จะเป็นคาร์บอนแบล็คที่เติมลงไปในการกระบวนการผลิตยางรถยนต์

## 6.3 ผลของการเปลี่ยนปริมาณเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 6.3.1 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อยางรถยนต์ในรูปที่ 6.7 แสดงให้เห็นถึงปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดที่ผลิตได้เมื่อไพโรไลซิสยางด้วยอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน (การทดลองทำที่ 20%  $KNO_3$ ) เมื่อใส่อัตราส่วนของตัวเร่งไปมากขึ้นจนถึงอัตราส่วน 0.25 ปริมาณของก๊าซที่ได้เพิ่มขึ้นจาก 19% เป็น 26% ปริมาณของเหลวและของแข็งลดลง (จาก 40% เป็น 36% และจาก 41% เป็น 38% ตามลำดับ) ที่อัตราส่วนของตัวเร่งต่อยาง 0.5:1 นั้นปริมาณก๊าซเพิ่มขึ้นอย่างมาก ปริมาณของเหลวลดลง แต่ปริมาณของแข็งลดลงค่อนข้างมาก (เมื่อเปรียบเทียบกับที่อัตราส่วน 0.25) สำหรับที่อัตราส่วน 1:1 นั้น ปริมาณของก๊าซเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อย และปริมาณของเหลวและของแข็งลดลง โดยไม่ต่างจากที่อัตราส่วน 0.5:1 มากนัก จากผลที่ได้จะเห็นว่าอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การมีปริมาณของสารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้นทำให้ความสามารถในการตัดโมเลกุลของยางเพิ่มมากขึ้น

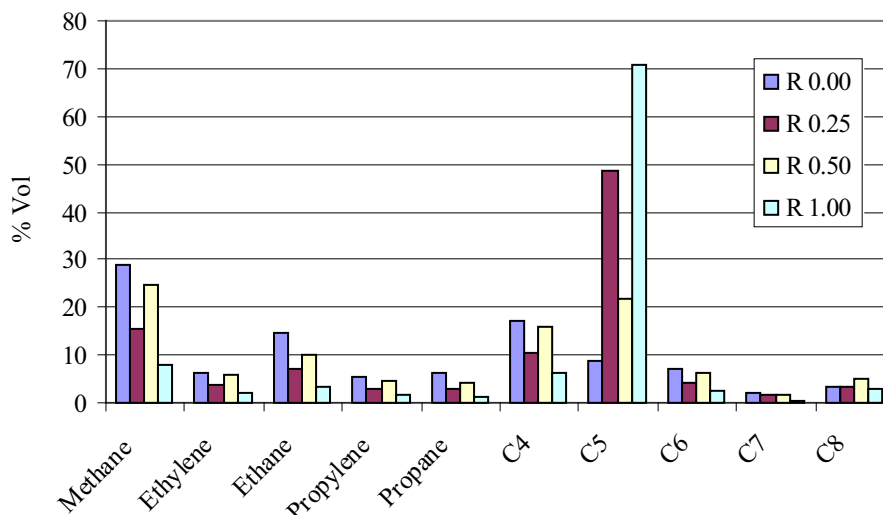


รูปที่ 6.7 ผลของอัตราส่วนของ  $KNO_3 / ZrO_2$  ต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

### 6.3.2 องค์ประกอบและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมาวิเคราะห์พบว่า ก๊าซที่ได้ประกอบไปด้วย มีเทน เอเทน เอทิลีน โพรเพน โพรพิลีน และก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4 – 8 ตัวเช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 6.8

พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นทำให้ปริมาณการผลิตของก๊าซ C5 เพิ่มขึ้นอย่างโดดเด่นอย่างเห็นได้ชัด โดยปริมาณของก๊าซองค์ประกอบตัวอื่นถูกผลิตน้อยมาก และลดลงเมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งมากขึ้น



รูปที่ 6.8 ผลของอัตราส่วนของ  $KNO_3 / ZrO_2$  ต่อองค์ประกอบและการกระจายตัวของแก๊ส

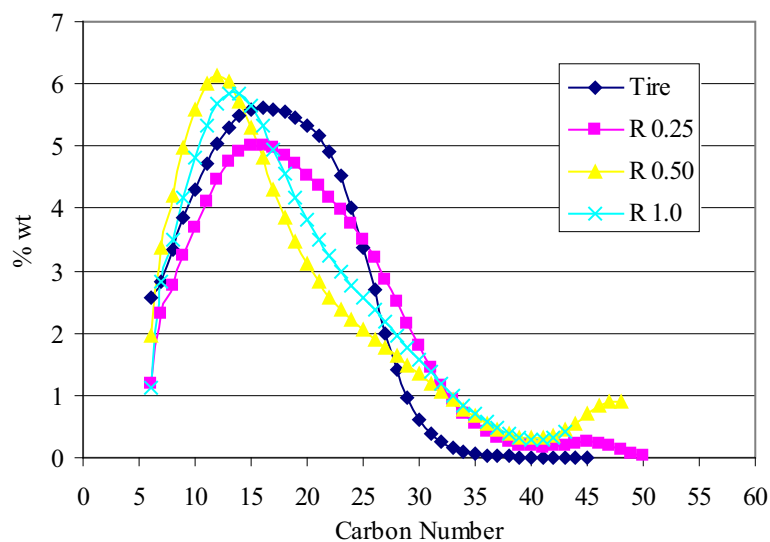
### 6.3.3 การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันมาวิเคราะห์พบว่า การกระจายตัวขององค์ประกอบของน้ำมัน (แสดงโดยจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลและนำเสนอในรูปที่ 6.9 แตกต่างกันเมื่อเติมปริมาณสารเติมแต่งที่แตกต่างกัน น้ำมันที่ได้ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในโมเลกุล 8 – 49 ตัว การใส่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นจนถึงอัตราส่วน 0.5 ทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนลดลง และองค์ประกอบขนาดเล็กมีปริมาณเพิ่มขึ้น และถ้าใส่ตัวเร่งในปริมาณที่มากกว่า 1.0 จะยังคงทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนลดลง แต่จะมีองค์ประกอบขนาดใหญ่ถูกผลิตเพิ่มขึ้นจากเดิมเล็กน้อย (เมื่อเทียบกับที่อัตราส่วน 0.5) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนระหว่าง 40-50 ตัว แต่องค์ประกอบในช่วงนี้จะไม่ถูกผลิตในกรณีที่ไพโรไลซิสอย่างเดี่ยว

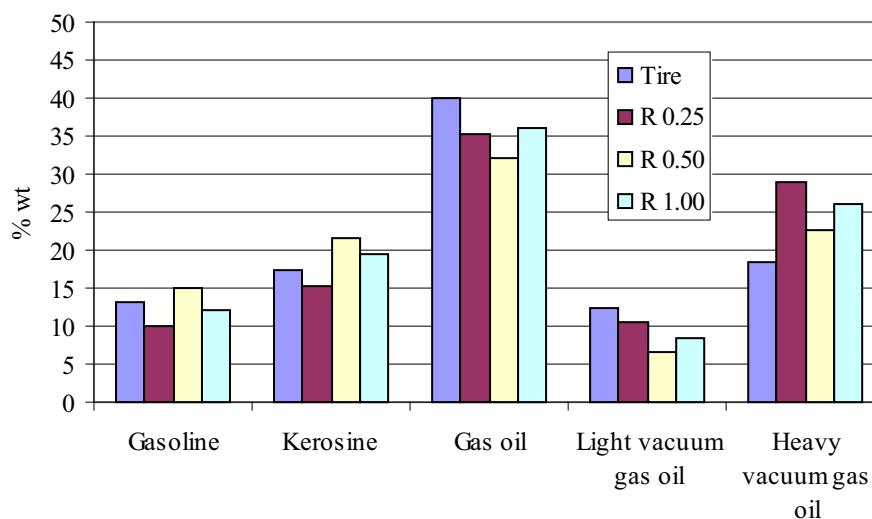
### 6.3.4 สัดส่วนของน้ำมันในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ถ้านำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาแยกส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่า จากรูปที่ 6.10 ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ 2 ชนิดคือ น้ำมันเบนซินและน้ำมันก๊าด มีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น แต่ปริมาณของน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตาลดลง แต่ปริมาณของน้ำมันเตาหนักมีปริมาณมากขึ้น เมื่อมีอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ซึ่งไม่เกิดขึ้นในกรณีที่ไพโรไลซิสอย่างเดี่ยว ทั้งนี้สันนิษฐานว่าผลิตภัณฑ์ขนาดเล็กที่เกิดขึ้นนั้นทำปฏิกิริยากับความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นคาร์แบนไอออน ส่งผลก็คือนอกจากการ

ตัดโซ่โมเลกุลแล้ว ยังมีการรวมตัวของโมเลกุลเล็กเป็นโมเลกุลใหญ่ได้ด้วย จะเห็นได้ว่า ความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันได้ แต่ต้องใส่สารเติมแต่งในปริมาณเหมาะสม ซึ่งในที่นี้ก็คืออัตราส่วน 0.5



รูปที่ 6.9 ผลของอัตราส่วนของ  $KNO_3 / ZrO_2$  ต่อการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในของเหลว



รูปที่ 6.10 ผลของอัตราส่วนของ  $KNO_3 / ZrO_2$  ต่อสัดส่วนของน้ำมันในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

### 6.3.5 องค์ประกอบคาร์บอนในของแข็งที่เหลือจากการไพโรไลซิส

สำหรับการวิเคราะห์ของแข็งที่ได้จากการไพโรไลซิสในทุกการทดลองพบว่า มีปริมาณของคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบไม่แตกต่างกันในทุกกรณี ซึ่งคาร์บอนที่วิเคราะห์ได้นี้ น่าจะเป็นคาร์บอนแบล็คที่เติมลงไปในการกระบวนการผลิตยางรถยนต์

## บทที่ 7

### การไฟโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินไฮโดรทาลไซต์

#### 7.1 การทดสอบคุณสมบัติของดินไฮโดรทาลไซต์

##### 7.1.1 การทดสอบวัฏภาคโดยใช้เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)

###### 7.1.1.1 ตัวเร่งที่เตรียมจาก TA-Clay

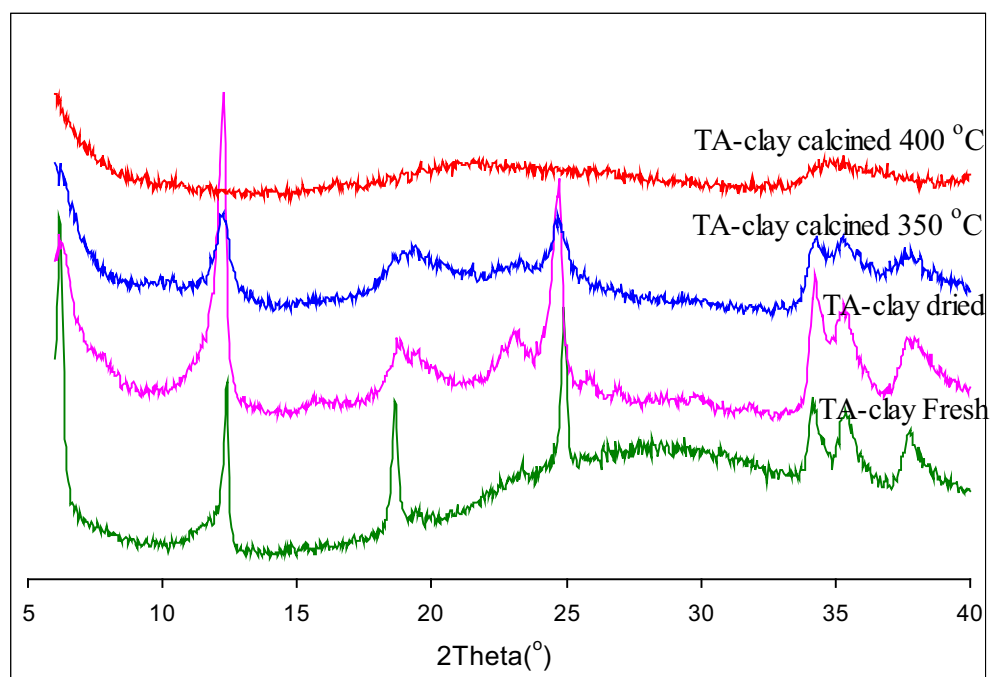
รูปแบบXRD ของ TA-Clay แสดงอยู่ในรูป 7.1 ยอดกราฟที่เป็นคุณสมบัติเฉพาะของหน้าตัด (001) ของตัวเร่งที่เตรียมจาก TA-Clay คือที่  $2\theta$  เท่ากับ  $6.16^\circ$  ที่มีช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ  $14.33 \text{ \AA}$  ซึ่งมีขนาดเทียบเท่ากับขนาดของเทเลฟฟราเลทไอออนจากการคำนวณ ลักษณะของกลุ่มกราฟเปลี่ยนไปเมื่อตัวเร่งถูกเผาที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  ดังนั้นถ้าต้องการให้ตัวเร่งยังคงมีคุณสมบัติความเป็นดินเหนียวอยู่ จะต้องเผาที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิดังกล่าว

###### 7.1.1.2 ตัวเร่งที่เตรียมจาก V-Clay

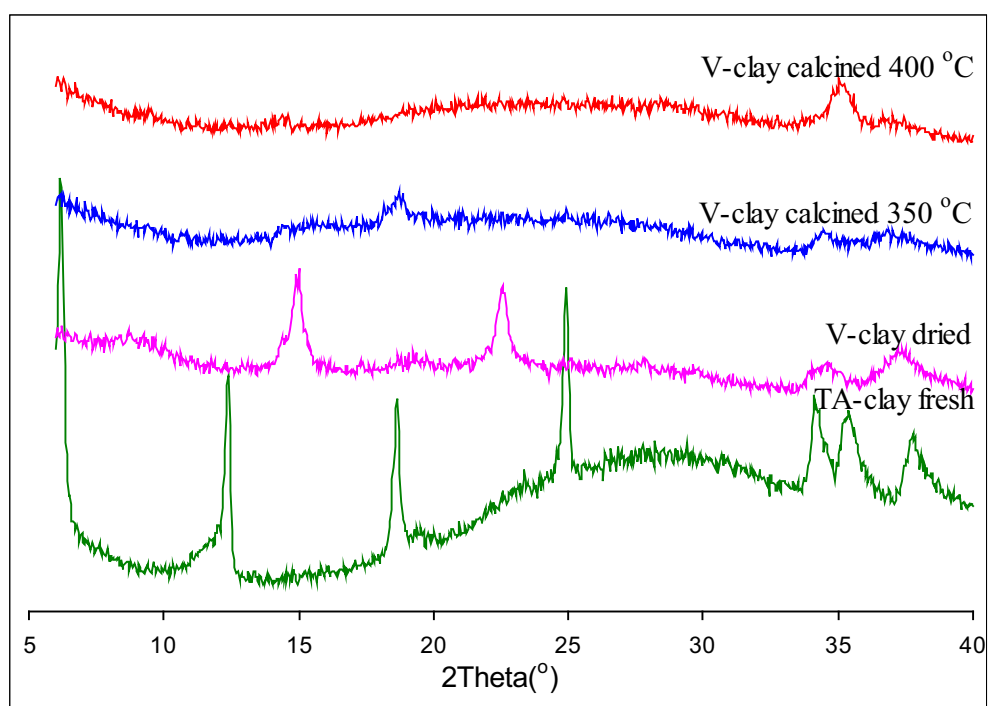
รูปแบบXRD ของ V-Clay แสดงอยู่ในรูป 7.2 ยอดกราฟที่เป็นคุณสมบัติเฉพาะของหน้าตัด (001) ของตัวเร่งที่เตรียมจาก V-Clay คือที่  $2\theta$  เท่ากับ  $7.56^\circ$  ที่มีช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ  $11.68 \text{ \AA}$  เมื่อแลกเปลี่ยนด้วยเดกอะวานาเดท ลักษณะของกลุ่มกราฟเปลี่ยนไปโดยมียอดกราฟขึ้นที่  $2\theta$  เท่ากับ  $14.34^\circ$  และ  $23.13^\circ$  แต่ยังคงมีลักษณะของความเป็นดินเหนียวอยู่ กลุ่มยอดกราฟดังกล่าวหายไปเมื่อตัวเร่งถูกเผาต่อที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  โดยเกิดยอดกราฟแห่งใหม่ ซึ่งจากการตรวจสอบเทียบกับกราฟมาตรฐาน JCPDS แล้วพบว่า เป็นยอดกราฟของสารประกอบ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Al}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ดังนั้นถ้าต้องการให้ตัวเร่งยังคงมีคุณสมบัติความเป็นดินเหนียวอยู่ จะต้องเผาที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิดังกล่าว

###### 7.1.1.3 ตัวเร่งที่เตรียมจาก Mo-Clay

รูปแบบXRD ของ Mo-Clay แสดงอยู่ในรูป 7.3 ยอดกราฟที่เป็นคุณสมบัติเฉพาะของหน้าตัด (001) ของตัวเร่งที่เตรียมจาก V-Clay คือที่  $2\theta$  เท่ากับ  $7.08^\circ$  ที่มีช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ  $12.47 \text{ \AA}$  และเช่นเดียวกันกลุ่มยอดกราฟดังกล่าวหายไปเมื่อตัวเร่งถูกเผาต่อที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  โดยเกิดยอดกราฟแห่งใหม่ที่  $2\theta$  เท่ากับ  $18.8^\circ$  ซึ่งจากการตรวจสอบเทียบกับกราฟมาตรฐาน JCPDS แล้วพบว่า เป็นยอดกราฟของสารประกอบ  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  และ  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ดังนั้นถ้าต้องการให้ตัวเร่งยังคงมีคุณสมบัติความเป็นดินเหนียวอยู่ จะต้องเผาที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิดังกล่าว

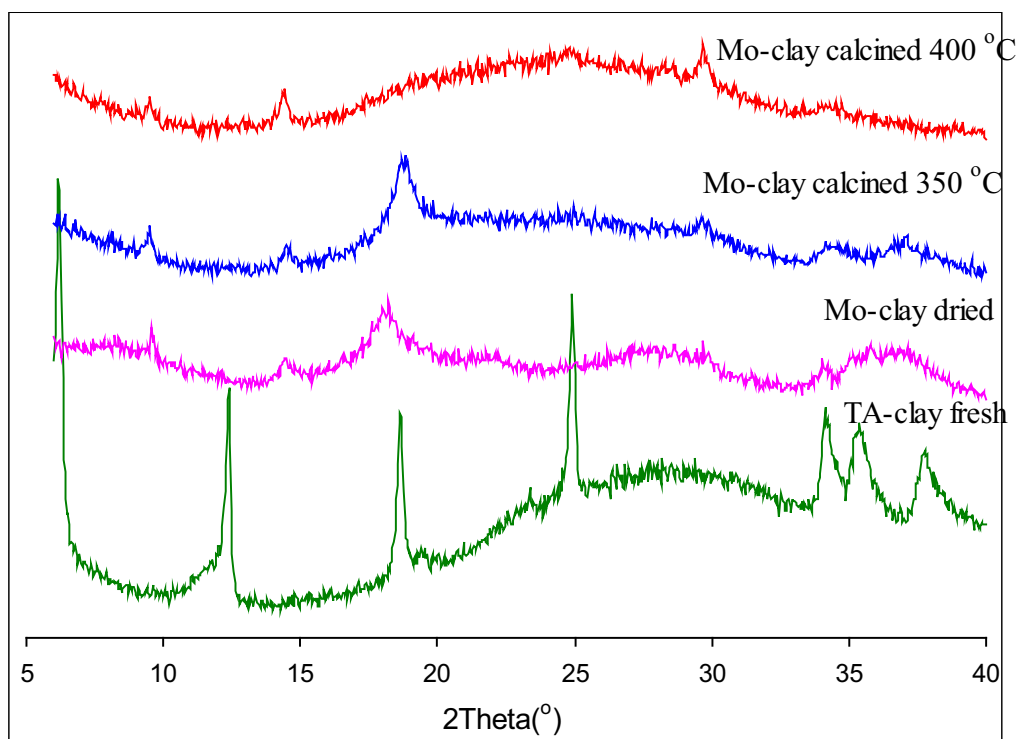


รูปที่ 7.1 รูปแบบ XRD ของ TA-Clay ที่เตรียมด้วยวิธีต่างๆ

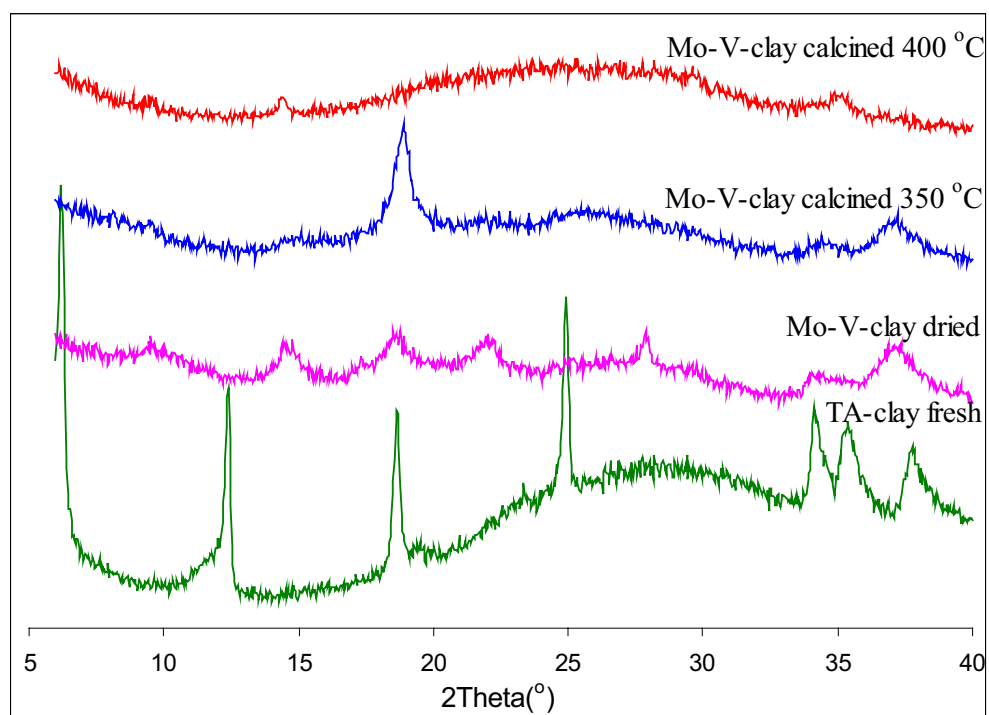


รูปที่ 7.2 รูปแบบ XRD ของ V-Clay ที่เตรียมด้วยวิธีต่างๆ





รูปที่ 7.3 รูปแบบXRD ของ Mo-Clay ที่เตรียมด้วยวิธีต่างๆ



รูปที่ 7.4 รูปแบบXRD ของ Mo-V-Clay ที่เตรียมด้วยวิธีต่างๆ

#### 7.1.1.4 ตัวเร่งที่เตรียมจาก Mo-V-Clay

รูปแบบXRD ของ Mo-V-Clay แสดงอยู่ในรูป 7.4 ยอดกราฟที่เป็นคุณสมบัติเฉพาะของหน้าตัด (001) ของตัวเร่งที่เตรียมจาก V-Clay คือที่  $2\theta$  เท่ากับ  $9.56^\circ$  ที่มีช่องว่างระหว่างชั้นเท่ากับ  $9.24 \text{ \AA}$  และเช่นเดียวกันกลุ่มยอดกราฟดังกล่าวหายไปเมื่อตัวเร่งถูกเผาต่อที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  โดยเกิดยอดกราฟแห่งใหม่ที่  $2\theta$  เท่ากับ  $18.8^\circ$  ซึ่งจากการตรวจสอบเทียบกับกราฟมาตรฐาน JCPDS แล้วพบว่า เป็นยอดกราฟของสารประกอบ  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  และ  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ดังนั้นถ้าต้องการให้ตัวเร่งยังคงมีคุณสมบัติความเป็นดินเหนียวอยู่ จะต้องเผาที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิดังกล่าว

#### 7.1.2 การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพโดยวิธี BET

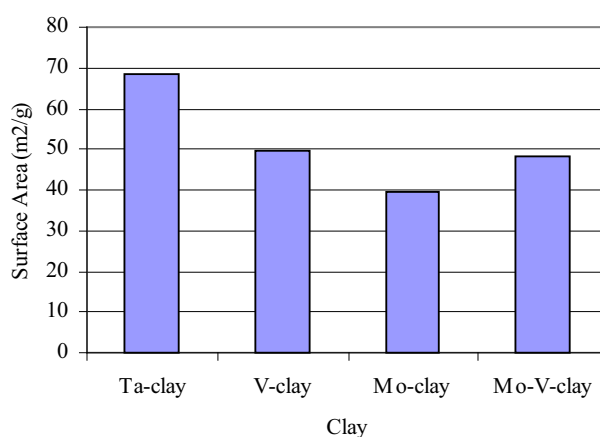
พื้นที่ผิวของตัวเร่งชนิดต่างๆ แสดงในรูปที่ 7.5 โดยตัวเร่งที่ไม่ได้บรรจุเหล็กมีค่าพื้นที่ผิวอยู่ที่ตั้งแต่  $40\text{-}68 \text{ m}^2/\text{g}$  มีค่าปริมาตรของรูพรุนประมาณ  $0.04\text{-}0.12 \text{ cc/g}$  และมีค่าเส้นผ่านศูนย์กลางการของรูพรุนที่ประมาณ  $47\text{-}73 \text{ \AA}$

#### 7.1.3 การทดสอบความเป็นชั้นโดยใช้ทรานส์มิสซิออนไมโครสโคป (TEM)

การทดสอบความเป็นชั้นถูกตรวจสอบโดยใช้ทรานส์มิสซิออนไมโครสโคป โดยรูปถ่ายที่ได้จากเครื่องมือชนิดนี้แสดงอยู่ในรูป 7.6 ถึงแม้ว่ารูปดังกล่าวจะไม่ชัดเจนนัก เนื่องจากเป็นเพราะข้อจำกัดของเครื่องมือ แต่จากรูปก็แสดงให้เห็นถึงลักษณะความเป็นชั้นของดินตัวอย่างที่น่าเสนอ

#### 7.1.4 การทดสอบวิภาคโดยใช้สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM)

ลักษณะของวิภาคของตัวเร่งชนิดต่างๆ แสดงได้โดยรูปที่ถ่ายด้วยเครื่องมือที่ชื่อว่า สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป ที่แสดงในรูปที่ 7.7 ตัวเร่ง TA-Clay มีลักษณะเป็นแผ่นกลมแบนขนาดประมาณ  $1000\text{-}2000 \text{ \AA}$  ลักษณะของตัวเร่งตัวอื่นๆ ก็คล้ายกันคือ มีลักษณะที่เป็นแผ่นที่หนาแน่นขึ้น ซึ่งเกิดหลังการเผาที่อุณหภูมิที่สูง



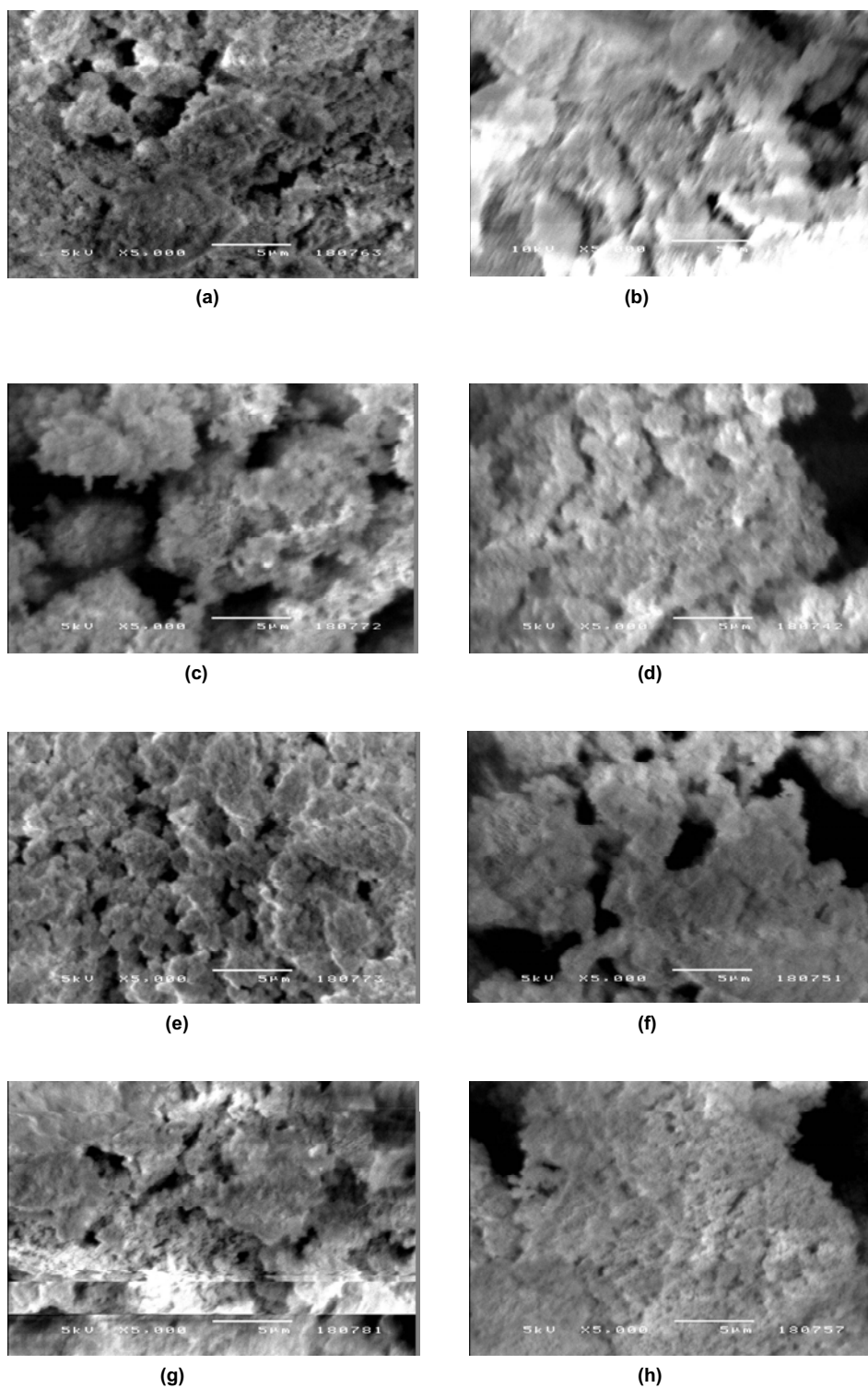
รูปที่ 7.5 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ



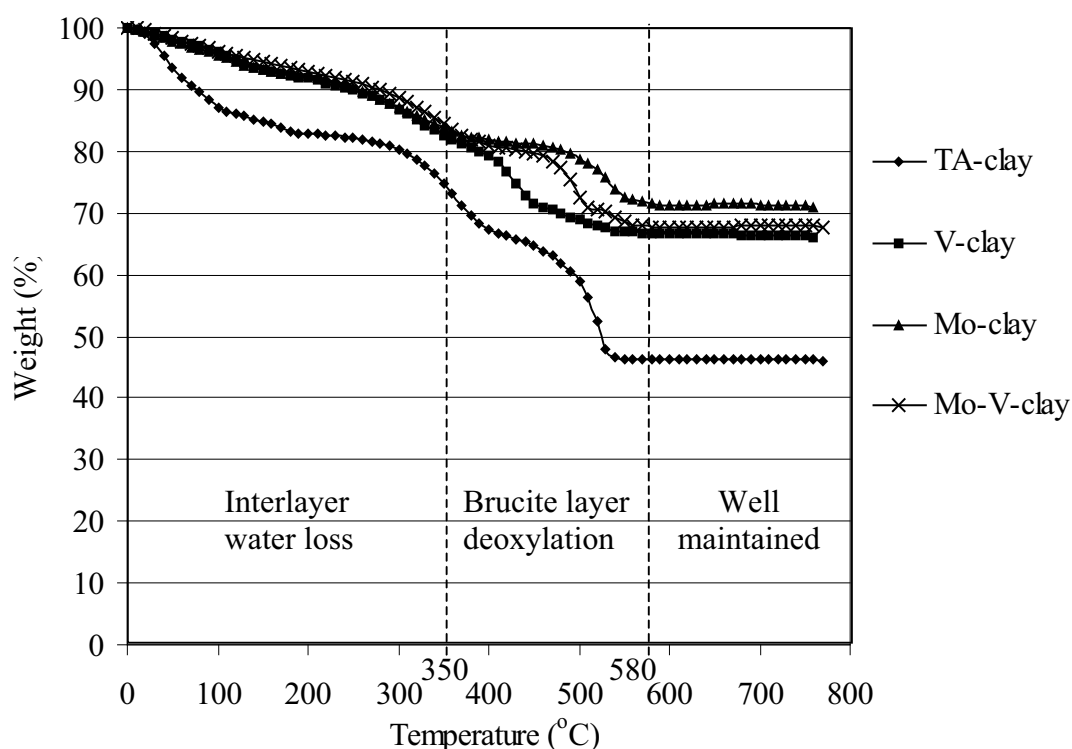
รูปที่ 7.6 รูปถ่ายจากเครื่องทรานมิสชันอิเล็กตรอนของ ตัวเร่งจาก TA-Clay (ซ้าย) และ จาก Mo-V-Clay (ขวา) ที่กำลังขยาย 150,000 เท่า

#### 7.1.5 การทดสอบการสูญเสียน้ำหนักโดยวิธีเทอมอลเกรวิเมตริก

การสูญเสียน้ำหนักของดินเหนียวที่ไม่ได้บรรจุเหล็กบนพื้นผิวถูกทดสอบโดยใช้วิธีเทอมอลเกรวิเมตริกดังแสดงในรูปที่ 7.8 การสูญเสียน้ำหนักของดินเหนียวทั้งหมดมีลักษณะเดียวกันคือ สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วงคือ ช่วงการสูญเสียน้ำในช่องว่างระหว่างชั้น (เกิดขึ้นที่สูงกว่าอุณหภูมิห้องจนถึง  $350^{\circ}\text{C}$ ) ช่วงการเปลี่ยนแปลงของชั้นดินเหนียว (เกิดขึ้นที่ประมาณ  $350^{\circ}\text{C}$  จนถึง  $580^{\circ}\text{C}$ ) และช่วงคงตัวของดินเหนียว (เกิดขึ้นที่ประมาณ  $580^{\circ}\text{C}$  เป็นต้นไป) ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงในการทดสอบด้วยเครื่องเอ็กเซอร์คิฟแฟรกชัน



**รูปที่ 7.7** รูปของตัวเร่งจากเครื่องอิเล็กตรอนไมโครสโคปที่กำลังขยาย 5000 เท่าของ (a) TA-clay dried, (b) TA-clay เผาที่ 350°C, (c) V-clay อบแห้ง, (d) V-clay เผาที่ 350°C, (e) Mo-clay อบแห้ง, (f) Mo-clay เผาที่ 350 °C, (g) Mo-V-clay อบแห้ง, and (h) Mo-V-clay เผาที่ 350 °C.

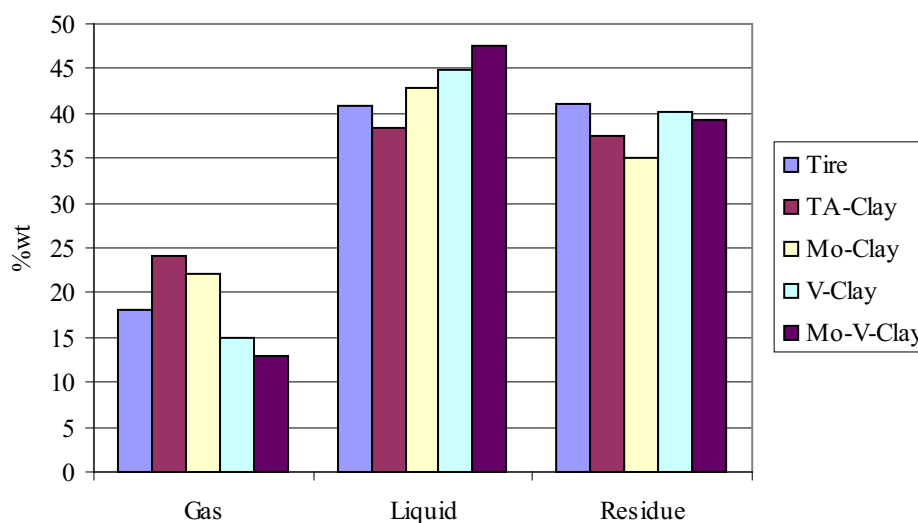


รูปที่ 7.8 การสูญเสียน้ำหนักของดินชนิดต่างๆ

## 7.2 ผลของการเปลี่ยนชนิดไอออนที่แทรกชั้น

### 7.2.1 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

ผลของการเปลี่ยนชนิดไอออนที่แทรกชั้นต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการไพโรไลซิสแสดงอยู่ในรูปที่ 7.9 โดยภาพรวม เมื่อใช้ตัวเร่งที่เตรียมจากดินเหมือนไฮโดรทาลไซต์ร่วมกับยางในการไพโรไลซิสพบว่า ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวเกิดมากขึ้น แต่เมื่อพิจารณาในรายละเอียด เมื่อใช้เทเลฟราเลตเป็นไอออนที่แทรกในชั้นของดิน ปริมาณของเหลวลดลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ไพโรไลซิสยางอย่างเดียว แต่เมื่อแทรกชั้นของดินด้วยโมลิบดีนัมไอออน และ/หรือ วานาเดตแอนไอออน ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ในส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สนั้น ดินที่แทรกชั้นด้วยเทเลฟราเลตแอนไอออนและโมลิบดีนัมไอออนให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาใดๆ เลย แต่เมื่อแทรกชั้นดินด้วยวานาเดตแอนไอออน และโมลิบเดตร่วมกับวานาเดตแอนไอออนพบว่า ปริมาณแก๊สลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับทุกกรณี



รูปที่ 7.9 ผลของการเปลี่ยนไอออนที่แทรกชั้นต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

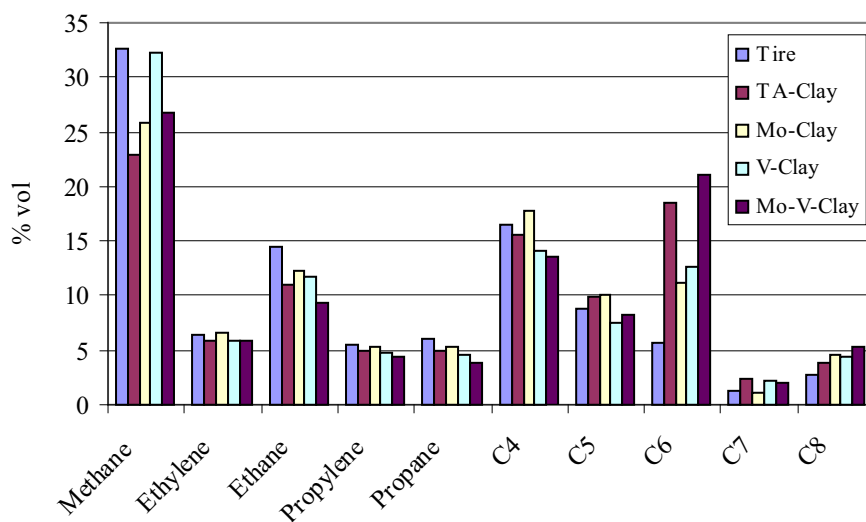
### 7.2.2 องค์ประกอบและการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

ผลของการเปลี่ยนไอออนที่แทรกชั้นต่อองค์ประกอบและการกระจายตัวของแก๊สดังแสดงอยู่ในรูปที่ 7.10 ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สมีองค์ประกอบที่เหมือนกับกรณีอื่น สำหรับการกระจายตัวของแก๊สนั้น สิ่งที่มีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีอื่นก็คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์จะช่วยให้การผลิตก๊าซที่มีองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน 6 ตัวเป็นปริมาณมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเป็นความแตกต่างที่ยังไม่เคยพบมาในกรณีศึกษาอื่นๆ

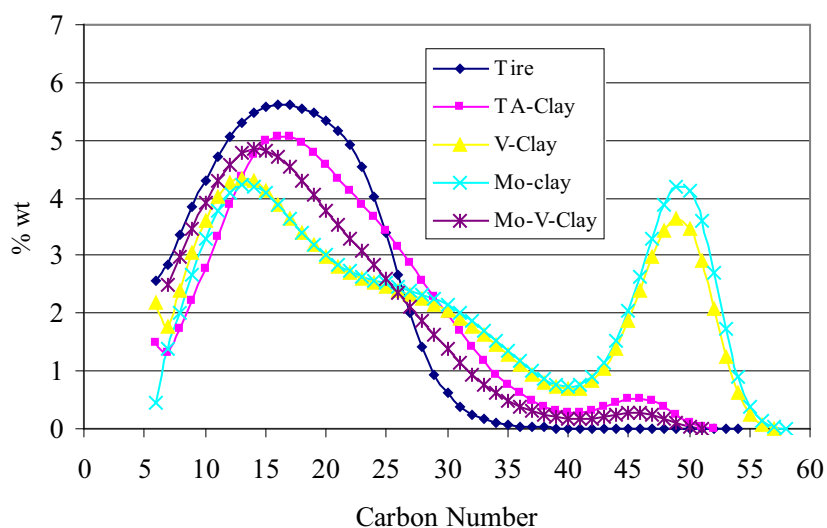
### 7.2.3 การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ผลของการเปลี่ยนไอออนที่แทรกชั้นต่อการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวแสดงอยู่ในรูปที่ 7.11 การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนที่ได้จากการไพโรไลซิสร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์มีความแตกต่างจากการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางอย่างเดียว และค่อนข้างจะแตกต่างจากกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นอย่างมากด้วย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินเสมือนดินไฮโดรทาลไซต์ผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 40-60 ตัวเป็นผลิตภัณฑ์อีกกลุ่มหนึ่งอย่างโดดเด่น ซึ่งกรณีนี้จะไม่พบในกรณีของตัวเร่งชนิดอื่น จะมีก็แต่การผลิตสารประกอบเหล่านี้เกิดได้บ้างในกรณีของการใช้  $KNO_3 / ZrO_2$  เป็นตัวเร่ง แต่ก็เป็ปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น จากรูป เมื่อใช้ดินที่แทรกชั้นด้วยเทลฟราลิกแอนไอออน พบว่า เริ่มมีการผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 40-60 ตัว แต่เมื่อดินถูกแทรกชั้นด้วยโมลิบดีนัมไอออนและวานาเดียมไอออน ทั้ง 2 กรณีผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 40-60 ตัวเป็นปริมาณมาก รวมถึงการผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 20-40 ตัว เพิ่มขึ้นเป็นอีกกลุ่มหนึ่งของผลิตภัณฑ์ด้วย แต่เมื่อแทรกชั้นดินด้วยทั้งโมลิบดีนัมและวานาเดียมไอออน พบว่า การ

กระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่คล้ายกับกรณีของดินที่แทรกชั้นด้วย เทเลฟธาเลตแอนไอออน แต่ยอดกราฟเลื่อนไปในช่วงที่มีสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนที่ต่ำกว่า ซึ่งยอดกราฟในส่วนนี้คล้ายกับกรณีของดินที่แทรกชั้นด้วยโมลิบเดตแอนไอออนและวานาเดตแอนไอออน



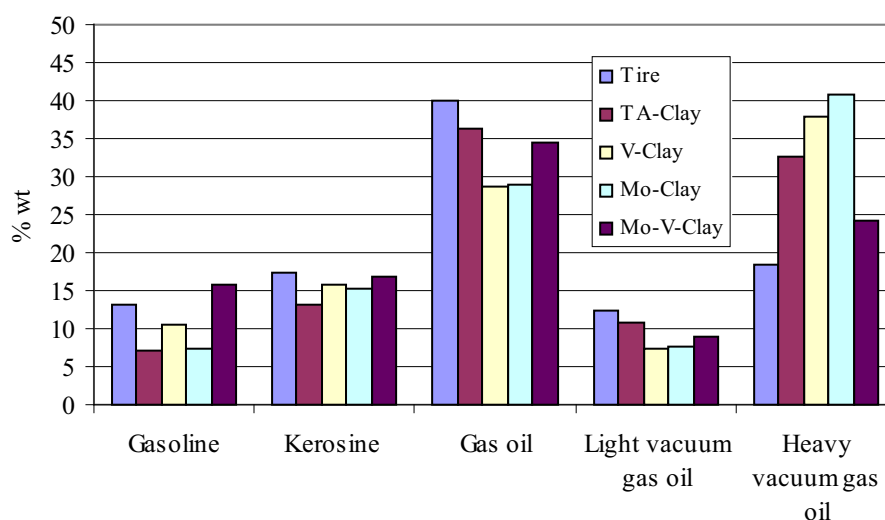
รูปที่ 7.10 ผลของการเปลี่ยนไอออนที่แทรกชั้นต่อองค์ประกอบและการกระจายตัวของแก๊ส



รูปที่ 7.11 ผลของการเปลี่ยนไอออนที่แทรกชั้นต่อการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

#### 7.2.4 สัดส่วนของน้ำมันในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

ผลของไอออนที่แทรกชั้นที่มีต่อสัดส่วนของน้ำมันในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว แสดงอยู่ในรูปที่ 7.12 ดินที่ถูกแทรกด้วยโมลิบดีนัมไอออนรวมกับวานาเดียมไอออนเป็นดินชนิดเดียวที่ผลิตน้ำมันแก๊สโซลีนมากกว่ากรณีที่ใช้ไฟโรไลซิสอย่างเดียว นอกนั้นผลิตน้อยกว่าทุกกรณีผลิตน้ำมันก๊าดได้ปริมาณเท่าๆ กัน และนอกจากนี้ ตัวเร่งที่ทำมาจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์ผลิตน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตาได้น้อยกว่ากรณีที่ใช้ไฟโรไลซิสอย่างเดียว แต่ผลิตน้ำมันเตาหนักได้มากกว่า



รูปที่ 7.12 องค์ประกอบของน้ำมันที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีไอออนที่แทรกชั้นที่ต่างกัน

#### 7.2.5 องค์ประกอบของของแข็งที่เหลือจากการไฟโรไลซิส

สำหรับการวิเคราะห์ของแข็งที่ได้จากการไฟโรไลซิสในทุกการทดลองพบว่า ปริมาณของคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบไม่แตกต่างกันในทุกกรณี ซึ่งคาร์บอนที่วิเคราะห์ได้นี้จะเป็นคาร์บอนแบล็คที่เติมลงไปในกระบวนการผลิตยางรถยนต์



## บทที่ 8

### สรุปผลการทดลอง

#### 8.1 สรุปผลในแต่ละกรณีศึกษา

##### 8.1.1 การไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดลองการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีวัตถุประสงค์คือ ข้อแรก เพื่อจะทดสอบสภาวะเบื้องต้นที่จะต้องใช้ในการไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ที่ออกแบบได้อย่างเหมาะสม โดยเป็นการหาขนาดและน้ำหนักของยางรถยนต์ที่จะต้องใช้ในการทำทดลอง ข้อที่สอง เพื่อเป็นการทดสอบว่าอายุยางรถยนต์ที่นำมาใช้ในการไพโรไลซิสนั้นมีผลหรือไม่ต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยทำการทดลองกับยางที่เตรียมจากสูตรยางรถยนต์แล้วนำไปอบให้ความร้อนที่ 70 องศาเซลเซียสเพื่อให้เสียสภาพเป็นเวลา 1-4 สัปดาห์ ซึ่งยางตัวอย่างเหล่านี้เปรียบเสมือนกับตัวอย่างยางรถยนต์ที่ใช้แล้วหรือเก็บไว้เป็นเวลาที่ต่างๆ กัน จากนั้นนำตัวอย่างที่อบทิ้งหมดมาทดสอบคุณสมบัติของยางและนำไปไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 3 จากการทดลองพบว่าตัวอย่างยางที่มีอายุ 1 สัปดาห์มีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นการเชื่อมโยงโมเลกุลอย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่มีการอบบ่ม และการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นการเชื่อมโยงโมเลกุลก็เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจนกระทั่งถึง 3 สัปดาห์ และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วอีกครั้งเมื่อบ่มครบ 4 สัปดาห์ และค่าความแข็งแรงของยางเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาของการอบบ่ม แต่อย่างไรก็ตาม อัตราการเพิ่มขึ้นของความแข็งแรงของยางมีความแตกต่างกันอยู่ 2 ช่วง คือช่วงตั้งแต่เวลาในการให้ความร้อน 0-2 สัปดาห์ และ 2-4 สัปดาห์

ผลการทดลองการไพโรไลซิสเบื้องต้นโดนเทคนิคเทอร์มอลแกรวิเมตริก พบว่าผลิตภัณฑ์ขั้นต้นเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 110 – 350 องศาเซลเซียส และผลิตภัณฑ์ขั้นที่สองเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าจนถึง 500 องศาเซลเซียส โดยที่อุณหภูมิในช่วง 150 – 350 องศาเซลเซียสเชื่อว่าการสลายตัวด้วยความร้อนของส่วนผสมของน้ำมันที่ใช้ในการเติมแต่งยาง, ความชื้น, พลาสติกไซเซอร์และสารปรุงแต่ง ขณะที่ยางธรรมชาติ, ยางสังเคราะห์- บิวตาไดอีน, ยางบิวตาไดอีนหรือส่วนประกอบจะสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 340 – 550 องศาเซลเซียส

ผลการทดสอบการไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่ได้ออกมาจะมีลักษณะเป็นสีน้ำตาลปนเหลืองและความเข้มข้นของสีเหลืองจะเพิ่มขึ้นเมื่ออายุการอบบ่มมากขึ้น ปริมาณของก๊าซ, น้ำมัน, ของแข็ง ที่เหลืออยู่หลังจากไพโรไลซิสอยู่ในช่วง 16–25%, 35–44% และ 39–40% ปริมาณของก๊าซที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิสสารประกอบเหล่านี้จะลดลงเมื่ออายุการบ่มเพิ่มถึง 3 สัปดาห์แล้วจึงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อายุการบ่ม 4 สัปดาห์ ในทางตรงกันข้ามปริมาณของของเหลวที่ได้จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตามเวลาของการอบบ่ม หลังจากนั้นก็จะลดลงอย่างรวดเร็วที่ระยะเวลาในการอบบ่ม 4 สัปดาห์ แก๊สที่ได้จากการไพโรไลซิสประกอบไปด้วย มีเทน, เอทิลีน, อีเทน, โพรพิลีน, โพรเพน และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนของ C<sub>4</sub>-, C<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>-, C<sub>7</sub>- และ C<sub>8</sub>- โดยเปอร์เซ็นต์ตามปริมาตรที่ได้ของมีเทนมีค่ามากที่สุด อีเทน, C<sub>4</sub> และ C<sub>5</sub> ที่เกิดขึ้นก็มี

ปริมาณมากแต่ไม่เท่าเทียม โดยสัดส่วนต่อปริมาตรของ  $C_4$  และ  $C_5$  มีค่าใกล้เคียงกัน ปริมาณของ  $C_7$  และ  $C_8$  เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น นอกจากนี้ พบว่าไม่มีความแตกต่างของไฮโดรคาร์บอนเบา ( $C_1$ - $C_3$ ) เกิดขึ้นระหว่างยางรถยนต์ที่มีอายุการบ่มต่างกัน แต่มีความแตกต่างสำหรับไฮโดรคาร์บอนหนัก ( $C_4$ - $C_8$ ) โดยที่ยางรถยนต์ที่มีอายุการบ่ม 2 และ 4 สัปดาห์ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนมากจะอยู่ในช่วงของ  $C_6$ - $C_8$  นอกจากนี้ พบว่า เมื่อยางถูกทำให้เสื่อมสภาพจะทำให้ปริมาณน้ำมันที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ที่ผลิตได้จากการไพโรไลซิส (แก๊สโซลีน, น้ำมันก๊าด, น้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา) ลดลงตามเวลาที่ถูกทำให้เสื่อมสภาพ ซึ่งอาจจะเป็นเพราะยางที่สภาวะดังกล่าวมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงและความแข็งเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม สำหรับยางที่ถูกทำให้เสื่อมสภาพเป็นเวลา 4 สัปดาห์ (เทียบเท่ากับ 4 ปี) นั้น ปริมาณน้ำมันดีเซลถูกผลิตเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นความแตกต่างได้ชัดเจนจากตัวอย่างอื่นๆ จากผลทั้งหมดสามารถสรุปได้ว่า **เมื่อยางเสื่อมสภาพหรือมีอายุมากขึ้นจะทำให้ผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ลดลง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อยางเสื่อมสภาพถึงจุดหนึ่ง จะมีการเปลี่ยนแปลงในระดับโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ทำใหเมื่อนำมาไพโรไลซิสจะได้ส่วนที่เป็นน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้น**

#### 8.1.2 การไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรดที่ใช้คือ  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นกรดยิ่งยวด โดยในการไพโรไลซิสมีการเปลี่ยนปริมาณของหมู่ซัลเฟตบนเซโอโคเนียเป็นปริมาณตั้งแต่ 0-8% เพื่อเปลี่ยนความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการเปลี่ยนอัตราส่วนของตัวเร่งต่อยางรถยนต์ การทดสอบการไพโรไลซิสของยางรถยนต์ร่วมกับ  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  เบื้องต้นโดยเทคนิคเทอร์มอลแกราวิเมตริกพบว่า ผลิตภัณฑ์กลุ่มที่ 1 เกิดขึ้นที่ 200-340 องศาเซลเซียส และผลิตภัณฑ์กลุ่มที่ 2 เกิดขึ้นที่ 340-500 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 5.3 เมื่อปริมาณของหมู่ซัลเฟตบนพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น ยอดกราฟของผลิตภัณฑ์กลุ่มที่ 2 เคลื่อนไปทางขวาเล็กน้อย (ทิศที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น) แสดงให้เห็นถึงว่า การเพิ่มปริมาณหมู่ซัลเฟตมีผลต่อการเกิดของผลิตภัณฑ์ในกลุ่มที่ 2

เมื่อไพโรไลซิสยางด้วยตัวเร่งที่มีปริมาณ  $SO_4^{2-}$  บนพื้นที่ผิวที่ต่างกัน พบว่า เมื่อปริมาณ  $SO_4^{2-}$  บนพื้นที่ผิวมากขึ้น ปริมาณของก๊าซที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก ปริมาณของเหลวและของแข็งลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับการไพโรไลซิสยางอย่างเดียว จากผลที่ได้จะเห็นว่า ปริมาณของ  $SO_4^{2-}$  บนพื้นที่ผิวหรือความเป็นกรดของสารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การมีความเป็นกรดของสารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้นทำให้ความสามารถในการตัดโมเลกุลของยางเพิ่มมากขึ้น เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมาวิเคราะห์พบว่า ก๊าซที่ได้ประกอบไปด้วย มีเทน เอเทน เอทิลีน โพรเพน โพรพิลีน และก๊าซไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณคาร์บอน 4 – 8 ตัว พบว่า**การมีปริมาณ  $SO_4^{2-}$  ในตัวเร่งที่มากขึ้นทำให้ปริมาณของมีเทนและก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4 - 6 ตัว มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด** โดยปริมาณของมีเทนลดลงในขณะที่ปริมาณของก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4 - 6 ตัวนั้นเพิ่มขึ้น ส่วนองค์ประกอบอื่นไม่แตกต่างกัน เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันมาวิเคราะห์พบว่า การกระจายตัวขององค์ประกอบของน้ำมันแตกต่างกันเมื่อสารเติมแต่งมีปริมาณ  $SO_4^{2-}$  ที่แตกต่างกัน น้ำมันที่ได้ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในโมเลกุล 8 – 49 ตัว สารใส่สารเติมแต่งในการไพโรไลซิสทำให้ช่วงการ

กระจายตัวของจำนวนคาร์บอนลดลง และองค์ประกอบขนาดเล็กมีปริมาณเพิ่มขึ้น ถ้านำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาแยกส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่า **เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นกรดมากขึ้นหรือมีหมู่  $SO_4^{2-}$  มากขึ้น ปริมาณของน้ำมันแก๊สโซลีนเพิ่มมากขึ้น** ในขณะที่ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์อื่นๆ (น้ำมันก๊าด น้ำมันดีเซล และน้ำมันเตา) ค่อนข้างคงที่ โดยน้ำมันเตาหนักจากการกลั่นสุญญากาศมีปริมาณลดลง สำหรับการวิเคราะห์ของแข็งที่ได้จากการไพโรไลซิสในทุกการทดลองพบว่า มีปริมาณของคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบไม่แตกต่างกันในทุกกรณี ซึ่งคาร์บอนที่วิเคราะห์ได้นี้จะเป็นคาร์บอนแบล็คที่เติมลงไปในการกระบวนการผลิตยางรถยนต์

ปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดที่ผลิตได้เปลี่ยนไปเมื่อไพโรไลซิสด้วยอัตราส่วนตัวเร่งที่ต่างกัน โดยพบว่า เมื่อใส่อัตราส่วนของตัวเร่งลงไปมากขึ้น ปริมาณของก๊าซที่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก (จาก 19% เป็น 35%) ปริมาณของเหลวและของแข็งลดลงอย่างเห็นได้ชัด (จาก 41% เป็น 29% และจาก 41% เป็น 36% ตามลำดับ) จากผลที่ได้จะเห็นว่า อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การมีปริมาณของตัวเร่งที่เพิ่มขึ้นทำให้ความสามารถในการตัดโมเลกุลของยางเพิ่มมากขึ้น เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมาวิเคราะห์พบว่า การมีปริมาณสารเติมแต่งที่มากขึ้นทำให้ปริมาณของมีเทน เอเธนและก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4 - 8 ตัว มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด โดยปริมาณของมีเทนและเอเธนลดลง ในขณะที่ปริมาณของก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 4-8 ตัวนั้นเพิ่มขึ้น ส่วนองค์ประกอบของเอทิลีนไม่ต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาการตัดโซ่โมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดผ่านคาร์บีเนียมไอออน ซึ่งถ้าเป็นกรณีของเอทิลีน คาร์บีเนียมไอออนที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยามีความไม่เสถียร ดังนั้นเอทิลีนจะไม่สามารถเกิดผ่านปฏิกิริยาแบบมีตัวเร่งได้ แต่จะเกิดเฉพาะปฏิกิริยาที่แตกสลายโมเลกุลด้วยความร้อนเท่านั้น จึงส่งผลให้เอทิลีนที่ผลิตได้มีปริมาณไม่แตกต่างกันแม้ว่าจะเพิ่มปริมาณตัวเร่งลงไปก็ตาม เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันมาวิเคราะห์พบว่า การกระจายตัวขององค์ประกอบของน้ำมันแตกต่างกันเมื่อเติมปริมาณสารเติมแต่งที่แตกต่างกัน น้ำมันที่ได้ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในโมเลกุล 8 – 49 ตัว การใส่ปริมาณสารเติมแต่งในการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นจนถึงอัตราส่วน 0.25 ทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนกว้างขึ้น และองค์ประกอบขนาดเล็กมีปริมาณลดลง และถ้าใส่สารเติมแต่งในปริมาณที่มากกว่า 0.25 จะทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนแคบลง แต่จะมีองค์ประกอบขนาดเล็กถูกผลิตเพิ่มขึ้น ถ้านำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาแยกส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่า ที่อัตราส่วนต่ำกว่าหรือเท่ากับ 0.25 ปริมาณของน้ำมันดีเซลลดลงในขณะที่ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์อื่นๆ มีปริมาณเท่าเดิม แต่เมื่ออัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจนถึง 0.5 พบว่าปริมาณของน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้น ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ตัวอื่นยังคงเท่าเดิม ดังนั้นจะเห็นได้ว่า **อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดมีผลต่อการผลิตน้ำมันดีเซล**

#### 8.1.3 การไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบสที่ใช้คือ  $KNO_3 / ZrO_2$  ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นเบส โดยในการไพโรไลซิสมีการเปลี่ยนปริมาณของ  $KNO_3$  บนเซโอโคเนียเป็นปริมาณตั้งแต่ 0-

30% เพื่อเปลี่ยนความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา และมีการเปลี่ยนอัตราส่วนของตัวเร่งต่อยางรถยนต์

ปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดที่ผลิตได้ต่างกันเมื่อไฟโรไลซิสยางด้วยสารเติมแต่งที่มีปริมาณ  $KNO_3$  ตั้งแต่ 0-30% บนพื้นผิว การไฟโรไลซิสโดยไม่ใช้สารเติมแต่งให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ 18% ของเหลว 41% และของแข็ง 41% เมื่อใส่สารเติมแต่งลงไปปริมาณของก๊าซที่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมาก และปริมาณของเหลวลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับการไฟโรไลซิสยางอย่างเดียว เมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างกรณีที่ใส่สารเติมแต่งที่มี  $KNO_3$  บนพื้นผิว พบว่าเมื่อปริมาณ  $KNO_3$  บนพื้นผิวของสารเติมแต่งเพิ่มขึ้นจนถึง 20% ปริมาณก๊าซเพิ่มขึ้น ปริมาณของเหลวลดลง และปริมาณของแข็งลดลง หลังจากเพิ่มปริมาณ  $KNO_3$  เพิ่มขึ้นอีกจนถึง 30% พบว่า ปริมาณก๊าซกลับลดลง ซึ่งส่งผลให้ปริมาณของเหลวเพิ่มขึ้น แต่ปริมาณของแข็งยังคงไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก จากผลที่ได้จะเห็นว่า ปริมาณของ  $KNO_3$  บนพื้นผิว หรือความเป็นต่างของสารเติมแต่งที่เพิ่มขึ้น มีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมาวิเคราะห์พบว่า การมีปริมาณ  $KNO_3$  ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นทำให้ปริมาณของก๊าซที่มีปริมาณคาร์บอน 1 - 8 ตัว (ยกเว้น ก๊าซที่มีคาร์บอน 5 ตัว) ลดลงอย่างเห็นได้ชัด **แต่ก๊าซที่มีคาร์บอน 5 ตัว (C5) เป็นก๊าซชนิดเดียวที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณ  $KNO_3$  ในตัวเร่งที่มากขึ้น** เนื่องจากในกระบวนการผลิตยางรถยนต์ สารโมโนเมอร์ที่ใช้เป็นสารประกอบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 5 ตัว อาจจะสันนิษฐานได้ว่า การใช้ความเป็นเบสมากขึ้นทำให้ผลิตสารโมโนเมอร์นี้ (C5 เช่นกัน) ในผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมากขึ้น เนื่องจากมีความเป็นไปได้ว่า การตัดโซ่ของโมเลกุลนั้นเกิดตรงที่โมโนเมอร์จับกับอยู่เป็นโซ่ยาว เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันมาวิเคราะห์พบว่า การกระจายตัวขององค์ประกอบของน้ำมันแตกต่างกันเล็กน้อยเมื่อสารเติมแต่งมีปริมาณ  $KNO_3$  ที่แตกต่างกัน โดยเมื่อเพิ่มปริมาณโปแทสเซียมไนเตรดมากขึ้น ทำให้ช่วงของคาร์บอนแคบลง จนกระทั่งแคบสุดที่ 20%  $KNO_3$  จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ  $KNO_3$  ลงไปอีก ช่วงของจำนวนคาร์บอนจะกว้างขึ้น แต่ก็ยังแคบกว่าการไฟโรไลซิสยางอย่างเดียว จากการสังเกตจะเห็นได้ว่า หลังจากเติม  $KNO_3$  ไปมากกว่า 10% จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอนอยู่ในช่วง 40-50 ตัวเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้อาจจะเกิดจากการรวมตัวกันของคาร์บอนไอออนที่เกิดจากการที่โมเลกุลเล็กๆ ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น จากผลทั้งหมดพบว่า แสดงว่าถ้าต้องการน้ำมันชนิดเบาจะต้องใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในการไฟโรไลซิสในปริมาณที่เหมาะสมซึ่งในที่นี้ก็คือ 20 %  $KNO_3$  จะทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนลดลง และองค์ประกอบขนาดเล็กมีปริมาณเพิ่มขึ้น ถ้านำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาแยกส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่า ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ 2 ชนิดคือ น้ำมันเบนซินและน้ำมันก๊าด มีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีปริมาณเบสหรือ  $KNO_3$  มากขึ้น และเพิ่มขึ้นไปเรื่อยเมื่อตัวเร่งมีปริมาณของ  $KNO_3$  20% แต่ลดลงอีกครั้งเมื่อสารเติมแต่งมีปริมาณของ  $KNO_3$  มากกว่า 20% แต่เมื่อปริมาณ  $KNO_3$  มากกว่า 20% ปริมาณของน้ำมันเตาหนักที่เหลือจากการกลั่นสุญญากาศจะเพิ่มขึ้น โดยสันนิษฐานว่าน่าจะเกิดจากการรวมตัวของคาร์บอนไอออน ดังที่กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 6.2.3 จะเห็นได้ว่า **ความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นทำให้เราสามารถเลือกผลิตสารโมโนเมอร์ของยางได้มากขึ้น และยังเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันได้ โดยเฉพาะน้ำมันก๊าด**

ผลของอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อยางรถยนต์ แสดงให้เห็นถึงปริมาณผลิตภัณฑ์ทั้ง 3 ชนิดที่ผลิตได้เมื่อไพโรไลซิสยางด้วยอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน เมื่อใส่อัตราส่วนของตัวเร่งไปมากขึ้นจนถึงอัตราส่วน 0.25 ปริมาณของก๊าซที่ได้เพิ่มขึ้นจาก 19% เป็น 26% ปริมาณของเหลวและของแข็งลดลง (จาก 40% เป็น 36% และจาก 41% เป็น 38% ตามลำดับ) ที่อัตราส่วนของตัวเร่งต่อยาง 0.5:1 นั้นปริมาณก๊าซเพิ่มขึ้นอย่างมาก ปริมาณของเหลวลดลง แต่ปริมาณของแข็งลดลงค่อนข้างมาก (เมื่อเปรียบเทียบกับที่อัตราส่วน 0.25) สำหรับที่อัตราส่วน 1:1 นั้น ปริมาณของก๊าซเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อย และปริมาณของเหลวและของแข็งลดลง โดยไม่ต่างจากที่อัตราส่วน 0.5:1 มากนัก จากผลที่ได้จะเห็นว่า อัตราส่วนของสารเติมแต่งมีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การมีปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นทำให้ความสามารถในการตัดโมเลกุลของยางเพิ่มมากขึ้น เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมาวิเคราะห์พบว่า **การมีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นทำให้ปริมาณการผลิตของก๊าซ C5 เพิ่มขึ้นอย่างโดดเด่นอย่างเห็นได้ชัด** โดยปริมาณของก๊าซองค์ประกอบตัวอื่นถูกผลิตน้อยมาก และลดลงเมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งมากขึ้น เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหรือน้ำมันมาวิเคราะห์พบว่า การกระจายตัวขององค์ประกอบของน้ำมันแตกต่างกันเมื่อเติมปริมาณตัวเร่งที่แตกต่างกัน การใส่ปริมาณตัวเร่งในการไพโรไลซิสเพิ่มขึ้นจนถึงอัตราส่วน 0.5 ทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนลดลง และองค์ประกอบขนาดเล็กมีปริมาณเพิ่มขึ้น และถ้าใส่สารเติมแต่งในปริมาณที่มากกว่า 1.0 จะยังคงทำให้ช่วงการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนลดลง แต่จะมีองค์ประกอบขนาดใหญ่ถูกผลิตเพิ่มขึ้นจากเดิมเล็กน้อย (เมื่อเทียบกับที่อัตราส่วน 0.5) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนระหว่าง 40-50 ตัว ซึ่งองค์ประกอบในช่วงนี้จะไม่ถูกผลิตในกรณีที่ไพโรไลซิสยางอย่างเดียว ถ้านำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาแยกส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม พบว่า ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์ 2 ชนิดคือ น้ำมันเบนซินและน้ำมันก๊าด มีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น แต่ปริมาณของน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตาลดลง แต่ปริมาณของน้ำมันเตาหนักมีปริมาณมากขึ้น เมื่อมีอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ซึ่งไม่เกิดขึ้นในกรณีที่ไพโรไลซิสยางอย่างเดียว ทั้งนี้สันนิษฐานว่าผลิตภัณฑ์ขนาดเล็กที่เกิดขึ้นนั้นทำปฏิกิริยากับความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นคาร์บอนไอออน ส่งผลก็คือนอกจากการตัดโซ่โมเลกุลแล้ว ยังมีการรวมตัวของโมเลกุลเล็กเป็นโมเลกุลใหญ่ได้ด้วย จะเห็นได้ว่า **ความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันได้ แต่ต้องใส่สารเติมแต่งในปริมาณเหมาะสม ซึ่งในที่นี้ก็คืออัตราส่วน 0.5**

### 8.1.3 การไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมมาจากดินไฮโดรทาลไซต์

ตัวเร่งปฏิกิริยาดินนี้ถูกเตรียมมาจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์ โดยดินแต่ละชนิดถูกเตรียมให้แอนไอออนที่แทรกอยู่ระหว่างชั้นที่ต่างกัน คือ ดินตัวที่หนึ่งมีเทเลฟฟลาเตแอนไอออนแทรกชั้นอยู่ ดินตัวที่สองมีฟลูออโรซิลิเกตแอนไอออนแทรกชั้นอยู่ ดินตัวที่สามมีฟลูออโรซิลิเกตแอนไอออนแทรกชั้นอยู่ และดินตัวที่สี่มีฟลูออโรซิลิเกตแอนไอออนและฟลูออโรซิลิเกตแอนไอออนแทรกชั้นอยู่ โดยนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการไพโรไลซิส เพื่อศึกษาผลของการแทรกชั้นด้วยแอนไอออนที่ต่างชนิดกันที่มีต่อผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิส

การเปลี่ยนชนิดโอออนที่แทรกชั้นต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการไพโรไลซิสโดยภาพรวมคือ เมื่อใช้ตัวเร่งที่เตรียมจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์ร่วมกับยางในการไพโรไลซิสพบว่า ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวเกิดมากขึ้น แต่เมื่อพิจารณาในรายละเอียด เมื่อใช้เทเลฟราเลตเป็นโอออนที่แทรกในชั้นของดิน ปริมาณของเหลวลดลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ไพโรไลซิสยางอย่างเดียว แต่เมื่อแทรกชั้นของดินด้วยโมลิบเดตแอนด์โอออน และ/หรือ วานาเดตแอนด์โอออน ปริมาณผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ในส่วนของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สนั้น ดินที่แทรกชั้นด้วยเทเลฟราเลตแอนด์โอออนและโมลิบเดตแอนด์โอออนให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาใดๆ เลย แต่เมื่อแทรกชั้นดินด้วยวานาเดตแอนด์โอออน และโมลิบเดตร่วมกับวานาเดตแอนด์โอออนพบว่า ปริมาณแก๊สลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับทุกกรณี จากผลของการเปลี่ยนโอออนที่แทรกชั้นต่อการกระจายตัวของแก๊สนั้นพบว่า สิ่งที่มีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีอื่นก็คือ **ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์จะช่วยในการผลิตก๊าซที่มีองค์ประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน 6 ตัวเป็นปริมาณมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด** ซึ่งเป็นความแตกต่างที่ยังไม่เคยพบมาในกรณีศึกษาอื่นๆ นอกจากนี้พบว่า การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนที่ได้จากการไพโรไลซิสร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์มีความแตกต่างจากการกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางอย่างเดียว และค่อนข้างจะแตกต่างจากกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นอย่างมากด้วย **เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำมาจากดินเสมือนดินไฮโดรทาลไซต์ผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 40-60 ตัวเป็นผลิตภัณฑ์อีกกลุ่มหนึ่งอย่างโดดเด่น ซึ่งกรณีนี้จะไม่พบในกรณีของตัวเร่งชนิดอื่น** จะมีก็แต่การผลิตสารประกอบเหล่านี้เกิดได้บ้างในกรณีของการใช้  $KNO_3 / ZrO_2$  เป็นตัวเร่ง แต่ก็ยังเป็นปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น เมื่อใช้ดินที่แทรกชั้นด้วยเทเลฟราลิกแอนด์โอออน พบว่า เริ่มมีการผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 40-60 ตัว แต่เมื่อดินถูกแทรกชั้นด้วยโมลิบเดตแอนด์โอออนและวานาเดตแอนด์โอออน ทั้ง 2 กรณีผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 40-60 ตัวเป็นปริมาณมาก รวมถึงการผลิตสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุล 20-40 ตัว เพิ่มขึ้นเป็นอีกกลุ่มหนึ่งของผลิตภัณฑ์ด้วย แต่เมื่อแทรกชั้นดินด้วยทั้งโมลิบเดตและวานาเดตแอนด์โอออน พบว่า การกระจายตัวของจำนวนคาร์บอนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่คล้ายกับกรณีของดินที่แทรกชั้นด้วยเทเลฟราเลตแอนด์โอออน แต่ยอดกราฟเลื่อนไปในช่วงที่มีสารประกอบที่มีจำนวนคาร์บอนที่ต่ำกว่า ซึ่งยอดกราฟในส่วนนี้คล้ายกับกรณีของดินที่แทรกชั้นด้วยโมลิบเดตแอนด์โอออนและวานาเดตแอนด์โอออน จากผลของโอออนที่แทรกชั้นที่มีต่อสัดส่วนของน้ำมันในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว พบว่า **ดินที่ถูกแทรกด้วยโมลิบเดตแอนด์โอออนร่วมกับวานาเดตแอนด์โอออนเป็นดินชนิดเดียวที่ผลิตน้ำมันแก๊สโซลีนมากกว่ากรณีที่ใช้ไพโรไลซิสยางอย่างเดียว** นอกนั้นผลิตน้อยกว่า ทุกกรณีผลิตน้ำมันก๊าดได้ปริมาณเท่าๆ กัน และนอกจากนี้ ตัวเร่งที่ทำมาจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์ผลิตน้ำมันดีเซลและน้ำมันเตาได้น้อยกว่ากรณีที่ใช้ไพโรไลซิสยางอย่างเดียว แต่ผลิตน้ำมันเตาหนักได้มากกว่า

## 8.2 การเปรียบเทียบระหว่างกรณีศึกษาทั้งหมดในภาพรวม

ตารางที่ 8.1 แสดงถึงค่าเฉลี่ยของอัตราส่วนของแก๊สต่าง ๆ ต่อแก๊สมีเทนในผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส อัตราส่วนที่แสดงนำเสนอเทียบกับแก๊สมีเทน เนื่องจากจะได้เป็นการง่ายที่จะเปรียบเทียบปริมาณของแก๊สที่ผลิตได้ในทุกสภาวะการไฟโรไลซิส และเป็นการง่ายที่จะเปรียบเทียบกรณีการใช้กับไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตารางแสดงปริมาณของแก๊สไฮโดรคาร์บอนเฉพาะแก๊สที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 2-6 ตัว เนื่องจากเป็นแก๊สที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและเป็นองค์ประกอบที่มีปริมาณมาก จากตารางจะเห็นได้ว่า เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ตัวเร่ง  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  และ  $KNO_3/ZrO_2$  ทำให้เพิ่มปริมาณของแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 4 และ 5 ตัวมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อตั้งข้อสังเกตที่ว่า โมโนเมอร์ที่ใช้ผลิตยาง (บิวเตไดอินและไอโซพรีน) เป็นโมโนเมอร์ที่มีคาร์บอน 4 และ 5 ตัวเป็นองค์ประกอบ จึงสันนิษฐานว่าแก๊สที่ผลิตได้อาจจะเป็นโมโนเมอร์ที่ใช้ในการผลิตยาง และนั่นก็สามารถจะอนุมานได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้ ทำให้เกิดการตัดโซ่ของยางอย่างเฉพาะเจาะจงมากขึ้นกับตรงพันธะที่โมโนเมอร์จับตัวกัน ทำให้ได้แก๊สที่มีเป็นโมโนเมอร์เป็นปริมาณมากขึ้น สิ่งที่น่าสังเกตประการถัดไปคือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส ( $KNO_3/ZrO_2$  และตัวเร่งที่เตรียมจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์) ทำให้ได้ปริมาณของแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 3 ตัว (โพรเพนและโพรพิลีน) เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์ทำให้ผลิตแก๊สไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอน 3 ตัว ได้มากขึ้น จากผลการทดลองนี้จะเห็นได้ว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเฉพาะเจาะจงในการผลิตผลิตภัณฑ์หนึ่ง ๆ ทำให้เราสามารถเลือกผลิตในสิ่งที่ต้องการได้โดยเพียงแต่การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมเท่านั้น

ตารางที่ 8.2 เป็นตารางที่เปรียบเทียบปริมาณน้ำมันที่ได้จากการไฟโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา กับปริมาณน้ำมันชนิดเดียวกันที่ผลิตได้โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากน้ำมันเตาเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นปริมาณมากอยู่แล้วในการไฟโรไลซิสยางรถยนต์ และการนำเสนอตารางนี้เนื่องจากต้องการพิจารณาการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จึงไม่ได้นำเสนอข้อมูลของน้ำมันเตาในตารางนี้ จากตารางจะเห็นได้ว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดทำให้ผลิตน้ำมันแก๊สโซลีนได้มากขึ้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสทำให้ผลิตน้ำมันก๊าดได้มากขึ้นอย่างโดดเด่น การเปลี่ยนอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อยางจะมีผลกระทบกับปริมาณน้ำมันดีเซลมากที่สุด และตัวเร่งที่เตรียมจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์ที่มีโมลิบดีนัมและวานาเดียมแอคทีฟร่วมกันเท่านั้นที่สามารถผลิตปริมาณน้ำมันแก๊สโซลีนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ประมาณ 1.14 เท่า) ส่วนดินที่แทรกชั้นตัวอื่นให้ปริมาณแก๊สโซลีนที่ลดลง นอกจากนี้ปริมาณน้ำมันชนิดอื่นทุกชนิดลดลงในทุกกรณีที่ใช้ดินที่แทรกชั้นตัวอื่นๆ

ตารางที่ 8.1 ค่าเฉลี่ยของอัตราส่วนของแก๊สต่างๆ ต่อแก๊สมีเทน ในผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส

| ตัวเร่ง<br>ปฏิกิริยา                             | สภาวะการไฟโรไล<br>ซิส                        | อัตราส่วนของแก๊สต่าง ๆ ต่อแก๊สมีเทน |             |             |             |             |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                                  |                                              | C2/C1                               | C3/C1       | C4/C1       | C5/C1       | C6/C1       |
| ไม่มี                                            | ยางอย่างเดียว                                | 0.64                                | 0.36        | 0.50        | 0.27        | 0.17        |
| $SO_4^{2-} / ZrO_2$                              | เปลี่ยนแปลง %<br>$SO_4^{2-}$                 | 0.77                                | 0.42        | <b>0.79</b> | <b>0.42</b> | 0.32        |
| $SO_4^{2-} / ZrO_2$                              | เปลี่ยนแปลงอัตรา<br>ส่วนของตัวเร่งต่อ<br>ยาง | 0.76                                | 0.42        | <b>0.77</b> | <b>0.38</b> | 0.30        |
| $KNO_3 / ZrO_2$                                  | เปลี่ยนแปลง %<br>$KNO_3$                     | 0.68                                | 0.38        | <b>0.68</b> | <b>0.78</b> | 0.30        |
| $KNO_3 / ZrO_2$                                  | เปลี่ยนแปลงอัตรา<br>ส่วนของตัวเร่งต่อ<br>ยาง | 0.68                                | <b>0.64</b> | <b>0.66</b> | <b>3.27</b> | 0.27        |
| ตัวเร่งที่เตรียม<br>จากดินเสมือน<br>ไฮโดรทาลไซต์ | เปลี่ยนแปลงไอออน<br>ที่แทรกระหว่างชั้น       | 0.65                                | <b>0.60</b> | 0.58        | 0.34        | <b>0.60</b> |



**ตารางที่ 8.2** การเปรียบเทียบปริมาณน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับปริมาณน้ำมันชนิดเดียวกันที่ผลิตได้โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

| ตัวเร่งปฏิกิริยา                         | สภาวะการไพโรไลซิส                    | ปริมาณน้ำมันที่เป็นองค์ประกอบเมื่อเทียบกับน้ำมันชนิดเดียวกันที่ได้ในกรณีที่ไพโรไลซิสอย่างอย่างเดียว                                        |
|------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $SO_4^{2-} / ZrO_2$                      | เปลี่ยนแปลง % $SO_4^{2-}$            | ปริมาณแก๊สโซลีนเพิ่มขึ้นจนถึง 1.5 เท่า<br>ปริมาณน้ำมันก๊าดมีปริมาณที่เท่าๆ กัน<br>ปริมาณน้ำมันดีเซลลดลงเล็กน้อย                            |
| $SO_4^{2-} / ZrO_2$                      | เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของตัวเร่งต่อยาง | น้ำมันแก๊สโซลีนมีปริมาณที่เท่าๆ กัน<br>น้ำมันก๊าดมีปริมาณที่เท่าๆ กัน<br>ปริมาณน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนถึง 1.06 เท่า                 |
| $KNO_3 / ZrO_2$                          | เปลี่ยนแปลง % $KNO_3$                | ปริมาณแก๊สโซลีนเพิ่มขึ้นประมาณ 1.16 เท่า<br>ปริมาณน้ำมันก๊าดเพิ่มขึ้นจนถึง 1.24 เท่า<br>ปริมาณน้ำมันดีเซลลดลง 0.80 เท่า                    |
| $KNO_3 / ZrO_2$                          | เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของตัวเร่งต่อยาง | ปริมาณแก๊สโซลีนเพิ่มขึ้นประมาณ 1.16 เท่า<br>ปริมาณน้ำมันก๊าดเพิ่มขึ้นจนถึง 1.24 เท่า<br>ปริมาณน้ำมันดีเซลเท่าเดิม                          |
| ตัวเร่งที่เตรียมจากดินเสมือนไฮโดรทาลไซต์ | เปลี่ยนแปลงไอออนที่แทรกระหว่างชั้น   | ตัวเร่ง Mo-V-Clay เท่านั้นที่มีปริมาณน้ำมันแก๊สโซลีนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ประมาณ 1.14 เท่า) นอกนั้นลดลง<br>และปริมาณน้ำมันชนิดอื่นทุกชนิดลดลง |

## บทที่ 9

### เอกสารอ้างอิง

[www.rubberstudy.com/STATS.htm](http://www.rubberstudy.com/STATS.htm)

- Ali, S., Garforth, A.A., Harris, D.H., Rawlence, D.J., and Uemichi, Y. (2002) Polymer waste recycling over “used” catalysts. Catalysis Today, 75, 247-255.
- Amari, T., Themelis, N.J. and Wernick, I.K., “Resource Recovery from Used Rubber tires”, *Resources Policy*, **25**, 1999, 170-188
- Bagri, R., Williams, P.T. (2002). Catalytic pyrolysis of polyethylene Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63, 29-41
- Beck, J.S., and Haag, W.O., “Akylation of Aromatics”, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, V. 5 edited., Ertl, G., Knozinger, H., and Weitkamp, J. VCH, Weinhiem, Germany, 2131-2133
- Brebu, M., *et al.*, (2002) The Role of Temperature Program and Catalytic System on the Quality of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Degradation Oil, J. Analy. Appl. Pyrol., 63, 43-57
- Brown, D.A. and Watson, W.F., “Novel Concepts in Environmentally Friendly Rubber Recycling”, presented at the International Rubber Forum 2000, Antwerp, November 9<sup>th</sup>, 2000
- Cavani, F., Trifiro, F., and Vaccari, A.(1991). Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. Catalysis Today, 173-301.
- Choi, S-S, “Charateristics of Pyrolysis Patterns of Styrene-Butadiene Rubbers with Differing Microstructures”, *J. Analy. Appl. Pyrol.*, **62**, 2002, 319-330
- Clark, C., Meardon, K., and Russell, D., “Scrap Tire Technology and Markets”, Noyes Data, Park Ridge, NJ, 1993
- Darmstadt, H., *et al*, (1995b) Fractal Analysis of Commerciall and Pyrolytic Carbon Blacks using Nitrogen Adsorption Data, Rubber Chem. Technol., 68, 330-341
- Darmstadt, H., *et al.*, (1997a) Surface Chemistry of Pyrolysis Carbon Black by SIMS and Raman Spectroscopy, Surf. Interf. Anal., 25, 245-253

- Darmstadt, H., Roy, C., and Kaliaguine, S., (1994) Characterization of Commercial Carbon Blacks and of Carbon Blacks from Vacuum Pyrolysis of Used Tires, Carbon, 32, 1399-1406
- Darmstadt, H., Roy, C., and Kaliaguine, S., (1995a) Characterization of Commercial Carbon Blacks from Commercial Tire Pyrolysis Plants, Carbon, 33, 1449-1455
- Darmstadt, H., Roy, C., and Kaliaguine, S., (1997b) Surface Energy of Commercial and Pyrolytic Carbon Blacks by Inversed Gas Chromatography, Rubber Chem. Technol., 70, 759-768
- Degussa (1990) Technical Bulletin Pigment, Pigment Black for Plastics, Frankfurt am Main, Germany, Technical Report, No. 69
- Drezdson, M.A. (1988). Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursor. Inorganic Chemistry, 27, 4628-4632.
- Encinar, J.M., González, J.F., and González, J. (2000) Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. Fuel Processing Technology, 68, 209-222.
- González, J.F., Encinar, J.M., and Caito, J.L. (2001) Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59, 667-683.
- Green Plastics, “รัฐบาลเดินหน้าเก็บภาษีพลาสติกรีไซเคิล”, พลาสติก, ปีที่ 18, ฉบับที่ 4, ก.ค. – ส.ค. 2545, 41 – 45
- Hall, W.K., (1997) “Acidity and Basicity”, in Handbook of Heterogeneous Catalysis, V.2 edited., Ertl, G., Knozinger, H., and Weitkamp, J. VCH, Weinheim, Germany, 689-692
- Hattori, H., (1995) Heterogeneous Basic Catalysis, Chemical Reviews, 95, 537-558
- Hwang, E.-Y., Kim, J.-R., Choi, J.-K., Woo, H.-C., and Park, D.-W. (2002) Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62(2), 351-364.
- Julien, P.C., (1993) Carbon Black in Xerographic Toners, in Carbon Black Science and Technology, Donnet, J.B., ed., 2 ed., Marcel Dekker, New York, USA, 409-421
- Kruk, M. and Jaroniec, M., (1999a) Determination of Specific Surface Area and the Pore Size of Microporous Carbons from Adsorption Potential Distribution, Langmuir, 15, 1442-1448
- Kruk, M., et al., (1999b) Nitrogen Adsorption Study of Surface Properties of Graphitized Carbon Blacks, Langmuir, 15, 1435-1441

- Laresgoiti, M.F., de Marco, I., Torres, A., Caballero, B., Cabrero, M.A., and Chomón, M.J. (2000) Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 55(1), 43-54
- Lee, S-Y., *et al.*, (2002) Degradation of Polystyrene Using Clinoptilolite Catalysts", 64, 2002, 71-83
- Leung, D.Y.C., Wang, C.L. (1998) Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 45, 153-169.
- Marcilla, A., Beltran, M., Conesa J.A. (2001) Catalyst addition in polyethylene pyrolysis thermogravimetric study Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58-59 (2001), 117-126
- Pantea, D., *et al.*, (2003) Heat Treatment of Carbon Blacks Obtained by Pyrolysis of used Tires. Effect on the Surface Chemistry, Porosity and Electrical Conductivity, J. Anal. Appl. Pyrol., 67(1), 55-76
- Payen, E., Grimblot, J., and Kasztelan, S. (1987). Study of oxidic and reduced alumina-supported molybdate and heptamolybdate species by in Situ Laser Raman spectroscopy. Journal of Physical Chemistry, 91, 6642-6648.
- Rieker, T.P., Misono, S., and Ehrburger-Dolle, F., (1999) Small Angle X-Ray Scattering from Carbon Blacks: Crossover between the Fractal and Porod Regimes, Langmuir, 15, 914-917
- Sahouli, B., *et al.*, (1996) Surface Morphology and Chemistry of Commercial Carbon Black and of Carbon Black from Vacuum Pyrolysis of Used Tires, Fuel, 75, 1244-1250
- Santilli, D.S., and Gate, B.C. (1997), "*Hydrocarbon Reaction Mechanism*", in Handbook of Heterogeneous Catalysis, edited., Ertl, G., Knozinger, H., and Weitkamp, J. VCH, Weinhiem, Germany, 1123-1137
- Seddegi, Z.S., Budrthumal, U., Al-Arfaj, A.A., Al-Armer, A.M., Barri, S.A.M. (2002) Catalytic cracking of polyethylene over all-silica MCM-41 molecular sieve Applied Catalysis A: General, 225, 167-176
- Sharma, K.R., "Reclamation of Rubber Crumb from Army's Discarded Tires", presented at ANTEC 2000, Plastics Recycling, 40, May 7-11, 2000, Orlando, Florida
- Snipes, S. and A.W., Herriott ; "Reactions of Butane and Isobutane Catalyzed by Zirconium Oxide Treated with Sulfate Ion. Solid Superacid Catalyst," Journal of the American Chemical Society, American (1979)

- Twu, J., and Dutta, P.K. (1989). Structure and reactivity of oxovanadate anions in layered lithium aluminate materials. Journal of Physical Chemistry, 93, 7863-7868.
- Uchida, M., *et al.*, (1995) J. Electrochem. Soc., 142, 2572
- Uddin, M.A., Sakata, Y., Muto, A., Shiraga, Y., Koizumi, K., Kanada, Y., and Murata, K. (1998). Catalytic degradation of polyethylene and polypropylene into liquid hydrocarbons with mesoporous silica. Microporous and Mesoporous Materials, 21(4-6), 557-564.
- Williams, P.T. and Brindle, A.J. (2003). Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres. Journal of Analytical of Applied Pyrolysis, 67, 143-164 (2003)
- Wojtowicz, M.A. and Serio, M.A., "Pyrolysis of Scrap Tires: Can it be profitable?", in Market Place, *Chemtech*, **26**, (10), October 1996, 48-53
- Zhibo, Z., Nishio, S., Morioka, Y., Ueno, A., Ohkita, H., Tochiara, Y., Mizushima, T., and Kakuta, N. (1996) Thermal and chemical of waste polymers. Catalysis Today, 29, 303-308.
- บุญธรรม นิธิอุทัย, พรพรรณ นิธิอุทัย, และ ปรีชา ป้องภัย, 1987, สารเคมีสำหรับยางและเทคนิคการออกสูตรยาง, คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

## Outputs ที่ได้จากโครงการ

1. Chusaksri, B., **Jitkarnka, S.\***, Supaphol, P., and Magaraphan, R., "Catalysis Pyrolysis of Waste Tires Using Sulfated Zirconia as Catalysts", Proceedings on The 10th APCCChE (Asain Pacific Confederation of Chemical Engineering) Congress, Kitakyushu, Japan, 17-21 October 2004
2. การได้รับเชิญไปเป็นวิทยากรบรรยายเรื่อง "Pyrolysis of Tires into Valuable Products: Can it really be profitable?" ณ สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ, กันยายน 2547
3. Chusaksri, B., **Jitkarnka, S.\***, Supaphol, P., and Magaraphan, R., "Influence of Acidity on Product Distribution of Waste Tire Pyrolysis Using Sulfated and  $\text{KNO}_3$ -Loaded Zirconia as a Catalysts", *Polymer Degradation and Stability*, in preparation
4. Chusaksri, B., **Jitkarnka, S.\***, Supaphol, P., and Magaraphan, R., "Influence of Thermal Aging on Pyrolysis Product of Aged Tire Tread Compound", *Fuel*, in preparation

# ภาคผนวก 1

# Catalytic Pyrolysis of Waste Tire Using Sulfated Zirconia as

## Catalysts

On-line Number 697

Boonruet Chusakri, Sirirat Jitkaraka\*, Pitt Supaphol, and Rathanawan Magaraphan  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Soi Chula 12, Phayathai Road,  
Pahumwan, Bangkok 10330, THAILAND; E-mail: sirirat.j@chula.com

## ABSTRACT

Almost all of the natural rubber produced nowadays is used for production of tires. Due to the longevity of rubber products, the disposal of waste tires has caused many environmental and hygiene concerns. Since there is an enormous amount of waste tire generated globally each year, reuse and recycling of the waste tires are becoming an important environmental issue. Pyrolysis is a recycling method for fully decomposing waste tires into various reusable substances. In the present contribution, catalytic cracking of waste passenger tires was investigated using  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  as catalyst in a semi-batch reactor at 500°C under inert atmosphere. Gas products were found to be composed of methane, ethylene, ethane, propylene, propane,  $C_4$ ,  $C_3$ ,  $C_2$ ,  $C_1$ , and  $C_0$ -hydrocarbons. The volume of liquid yield increased while gas and solid residue yield decreased with increasing loaded sulfate of up to 8%. Four different catalysts to tire ratios were tested (i.e. 0.1:1, 0.25:1, 0.5:1, and 1.0:1 w/w) for a fixed loaded sulfate of 4%. At 25% catalytic loading, the relative amount of light fractions was found to be the highest, which was found to be the optimal condition for pyrolytic recycling of the model tires.

## KEYWORDS

Waste Tire, Catalytic Pyrolysis, Sulfated zirconia, Supercacids

## INTRODUCTION

Nowadays, due to human activities related to transportation, the annual disposal of around a billion tires throughout the world (Brown and Watson, 2000) is a growing problem in our modern society, causing environmental troubles such as fire hazards (Wojtowicz and Serio, 1996; Sharma, 2000) and providing mosquito breeding sites. The complex nature of tires makes difficulties on recycling in which it cannot be either fused, soluble or remolded into other shapes without severe degradation (Laresgoiti et al., 2000; Rodriguez, et al., 2001). Typically, the compositions of tires are 50% rubbers, 27.5% carbon black, 17.5% extender oil and 5% additives (Banallal, et al., 1995). A large amount of rubbers and extender oil in waste tires are a big source of hydrocarbons attractive for conversion from wastes into new products providing huge amount of energy by pyrolysis.

Gas, oil, and char are typically three pyrolyzed products. The relative proportions of the products vary, depending on the pyrolysis conditions and on the tire-composition (Mastral et al., 2000). Pyrolytic gas contains high concentrations of  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ , and other hydrocarbon gases such as  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_{10}$ , etc. and their unsaturated derivatives (Laresgoiti et al., 2000), which results in high calorific values (~34 MJ/m<sup>3</sup>) sufficient to provide the energy required by the pyrolysis process (Chaala and Loy, 1996; Dai, et al., 2001; Gonzales, et al., 2001; Leung, et al., 2002). Pyrolytic oils (a mixture of paraffins, olefins and aromatic compounds) may be used directly as fuels or added to petroleum refinery feed stocks. Oils can also be used as a source of chemicals as they have been found to possess high concentrations of valuable compounds such as benzene, toluene, xylene, and limonene (Williams and Brindle, 2002 and 2003). The solid residue consists of carbon black and a mixture of products from the degradation of the rubber compound such as nonvolatile hydrocarbons and lower proportions of other tire rubber additives. Its

potential reuse as a precursor for activated carbon manufactures (Miguel, et al., 1998; Helleur, et al., 2001; Cunliffe and Williams, 1999).

Many researchers attempted to apply catalysts to overcome the faults of thermal cracking, and discovered many benefits of catalysts (Uddin, et al., 1998; Dawood and Miura, 2002; Hwang, et al., 2002). Both acidic and basic catalysts have been employed to assist in the pyrolysis processes, however, most work focused on using acidic ones. Among acidic catalysts, most researchers selected zeolites to crack tires or other waste materials. One way to reduce the cost of catalytic process is to use cheaper catalysts with comparable acid strength to crack waste tires. Supercacids are of the interest for our research group. Only few studies employed superacids in catalytic pyrolysis. To our knowledge, only one preliminary work was accomplished by Lui and Meuzelaar, 1996, on using superacids in pyrolysis of waste plastics comprising mainly of PE. High-pressure thermogravimetry with on-line GC-MS was the tool in studying the effect of many superacids on the pyrolysis. Sulfated zirconia was the best among superacids tested in the reaction, providing best cracking activity.

The aim of this work was to study the effects of sulfated zirconia on pyrolysis of a waste passenger tire. The catalyst and tire were co-pyrolyzed in semi-batch reactor. The pyrolyzed products have been characterized for their distributions and compositions in relation to different amounts of  $SO_4^{2-}$  loaded on  $ZrO_2$  and catalyst to tire ratio (R).

## MATERIALS AND METHODS

The tire tread cut from a waste passenger car tire (two years old with approximately 50,000 kilometer mileage) was shredded and crumbed to small sizes. The shredded tire was sieved into 0.5 to 1.4 mm in size and kept in dry conditions prior to pyrolysis.

The preparation method of  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  was incipient wetness impregnation. Aqueous solutions of  $(NH_4)_2SO_4$ , purchased from Asia Pacific Specialty Chemical Limited, were prepared, and the appropriate amount was added to  $ZrO_2$ , purchased from Riedel-deHaen, followed by drying at 110°C for about 15 hours and calcination at 550°C for 2 hours. The content of  $SO_4^{2-}$  in  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  changed from 0 to 8 wt%.

## Catalyst characterization

Crystal structure of catalyst was characterized using a Rigaku D/Max 2200H X-ray diffractometer. A sample was placed in glass specimen holder, which was placed in the goniometer using  $CuK\alpha$  small radiation, and was operated at 40 kV and 30 mA. Each sample was scanned from 2 degrees to 90 degrees (2 $\theta$ ). Surface area and pore size of catalysts were determined using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, based on the physical adsorption of nitrogen gas through the Autosorb-1 Gas Sorption system (Quantachrome Corporation) at liquid nitrogen temperature of 77K. Thermogravimetric analysis, the Dupont TGA 2590 equipped with a thermal analyzer 2000, was employed to study thermal stability of catalysts. The samples were pyrolyzed over 30 to 800°C with the heating rate of 10°C/min under an inert atmosphere of nitrogen gas.

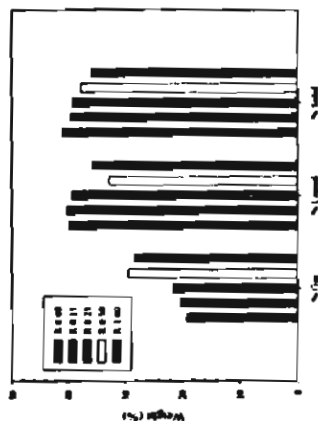
## Pyrolysis reactor

The catalyst to tire ratio of 0.5 was selected for studying the influence of loaded sulfate. Moreover, the influence of catalyst to tire ratio (0.0, 0.11, 0.25, 0.5, and 1.0) was examined, using  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  with 4%  $SO_4^{2-}$ . The catalysts were mixed with the chopped tire of 0.5-1.4 mm particle size diameter and placed at the bottom of the U-tube reactor in contact mode. Total weight was fixed at 1.00 gram. Then, the reactor was positioned in the furnace reactor as shown in Figure 1 with a nitrogen flow rate of 30 ml/min for 30 min in order to purge oxygen from the reactor line. The reactor was heated from





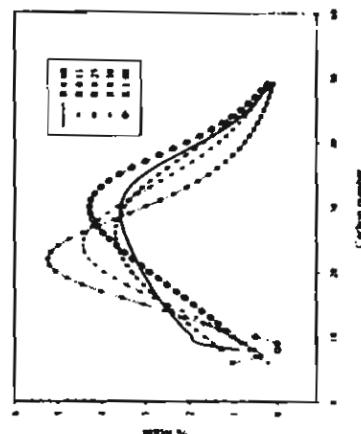
Gas compositions of ure pyrolysis with  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  at various %  $\text{SO}_4^{2-}$  loaded are shown in Figure 4. Gases are comprised of methane, ethylene, ethane, propylene, propane,  $\text{C}_4$ - to  $\text{C}_6$ -hydrocarbons. Methane demonstrates the maximum volume (similar to those reported by Cunliffe and Williams, 1999; Chaala and Roy, 1996; Dai, et al., 2001), whereas ethane,  $\text{C}_4$ , and  $\text{C}_5$  are the minor components. Ethane and  $\text{C}_5$  are comparable but not in as high volume as  $\text{C}_4$ . Methane and  $\text{C}_5$  can be produced both from the breakdown of the polymer and by secondary reactions such as tar cracking. The  $\text{SO}_4^{2-}$  amount significantly impacts the volume of



**Figure 7. Product yields from pyrolysis with various catalyst to tire ratios**

that the influence of the amount of catalyst was to reduce the yields of oil and solid residue from 40 to 33 % and 41 to 36 %, respectively. There is a corresponding increase in the yield of gas from 19 to 29%. The change in char yield may be attributed to the high amount of catalyst acidity yielding less amount of cokes, and/or the decomposition of inorganic components retained in solid char.

Figure 8 shows the components of gas produced from catalytic degradation with various catalyst to tire ratios. With the addition of catalyst, the volume percentages of methane and  $C_4$  are still dominant, but methane decreases whereas  $C_4$  increases as the ratio increases. Furthermore, the light

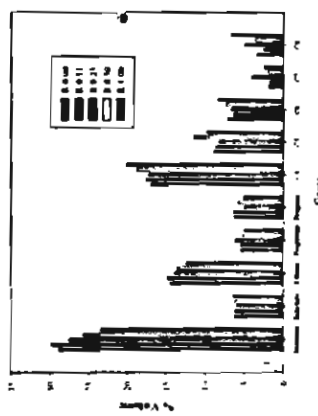


**Figure 9. Carbon number distribution in liquid products from pyrolysis with various catalyst to tire ratios.**

The relative importance depends on the catalyst and slightly increases with increasing amount of

### Effect of catalyst to tire ratio

$\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  with 4%  $\text{SO}_4^{2-}$  was inspected in catalytic pyrolysis using the catalyst to tire ratio of 0.0, 0.11, 0.25, 0.50, and 1.0. The 4% sulfate loaded was selected due to the thermal stability and the highest production of light fractions. Figure 7 shows product yields for the catalytic pyrolysis of waste tire in relation to catalyst to tire ratios. The results show that the influence of the amount of catalyst was to reduce 3% and 41 to 36 %, respectively. There is a corresponding change in char yield may be attributed to the high coke, and/or the decomposition of inorganic components.



**Figure 8. Gas compositions from pyrolysis with various catalyst to tire ratios.**

hydrocarbons ( $C_1$ ) slightly decrease while the heavier hydrocarbons ( $C_4$ ) slightly increase, with increasing amount of catalysts. Thermal cracking generates a variety of products including methane and ethane, due to random free-radical cracking mechanism, while purely catalytic cracking can not produce  $C_2$  due to instability of their corresponding carbenium ions. However, the degradation of the tire in this case is due both to thermal and catalytic cracking, therefore,  $C_2$  and  $C_3$  co-existed in the gas phase to tire ratio. Reasonably, ethane decreases as ethylene to tire ratio increases.

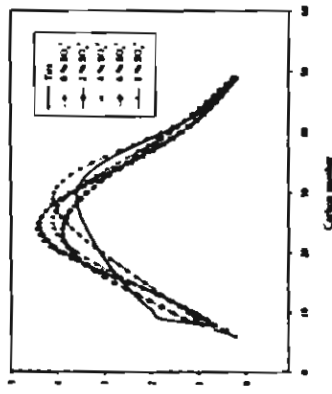


Figure 5. Carbon number distribution in liquid products from pyrolysis with various loading percentages of  $\text{SO}_4^{2-}$ .

range of carbon number shifts to smaller carbon number range and presents narrower distribution of about 22-26 carbons. However, the peak at 8%  $\text{SO}_4^{2-}$  slightly shifts back to higher carbon number as compared to all percentages of loading, possibly due to recombination of carbene ions or coking reactions as mentioned earlier. In addition, in petroleum industry, heavy vacuum gas can be cracked to valuable petroleum products such as gasoline, kerosene, gas oil or diesel, and fuel oil classified according to its individual boiling point range. The influence of the percentage of loading sulfate on the fraction of gasoline, kerosene, gas oil, fuel oil, and heavy vacuum gas oil is shown in Figure 6. Gasoline, gas oil, and fuel oil are not continuously increased, however, ranging from 1.92 to 2.46, 17.54 to 20, and 7.61 to 8.77 % by mass, respectively. The last two fractions dominate with the maximum at 6% sulfate whereas gasoline is maximum with 8% sulfate. High amount of heavy

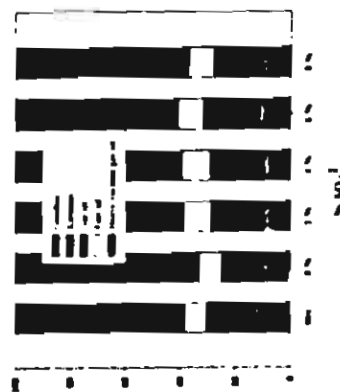


Figure 6. Oil fractions (%wt) from pyrolysis with various amounts of  $\text{SnO}_2$  loading on catalysts.

significant change in kerosene fraction was observed until loading with 6% sulfate. Kerosene can be used as feedstock of catalytic reforming units for the production of gasoline by reason of it represented as medium naphtha.

**catalyst** The sulfate loading amount exhibits similar trends of products as the catalyst to tire ratio, and both relate to the amount and strength of acidity.  $C_7$  and  $C_8$  hydrocarbons are exhibited as a trace in gas phase, possibly because the mechanism of tire depolymerization includes a pattern in which large fragments are detached from the polymeric matrix of rubber, then efficiently fragmented to light hydrocarbons as the pyrolysis proceeds (Marena, et al, 1996), and finally presented in the gas-liquid equilibrium of products

Carbon number ranges of pyrolytic oils obtained at various catalyst to tire ratios are illustrated in Figure 9. The carbon number range of oil from thermal pyrolysis, zero catalyst to tire ratio, is presented in wider distribution while with the addition of catalysts, the ranges of carbon number shift to smaller carbon number range. Furthermore, as compared to catalytic pyrolysis, thermal process favors higher yield of  $C_{10}$  hydrocarbons, such as D,L-limonene,

postulated to be the thermal degradation products of polyisoprene elastomer via the Diels-Alder reaction as reported in many papers (Banallal, et al, 1995; Cunliffe and Williams, 1998; Roy, et al., 1997; Mastral, et al., 2000; Lareggotti, et al., 2004). The maximum of distribution curves shifts from the right to the left until the catalyst to tire ratio increases to 0.25, indicating that higher amount of lighter hydrocarbons are continuously produced along the increase of catalyst ratio. This observation can be clearly and equivalently depicted as the oil fractions shown in Figure 10. At the ratio of 0.25, heavy vacuum gas oil presents in the lowest amount, and all lighter fractions (gasoline, kerosene, gas oil, and fuel oil) are consequently co-produced in the highest amount. However, when the ratio is higher than 0.25, the maximum of the curves shifts backward to higher carbon number, meaning that heavier hydrocarbons are reproduced as also illustrated in Figure 10. Thus, the optimum ratio to produce more valuable lighter products is 0.25. The acid quantity and strength at the ratio of 0.25 can optimally produce appropriate carbenium ion species and their amounts to form products in the range of valuable light hydrocarbons. As a result, it gives the narrowest distribution of carbon number range and produces the least heavy fraction. Cracking at this point is the dominant reaction as compared to all possible reactions possibly occurred via carbenium ion mechanism. Finally, when the amount of catalyst was added to the ratio of 0.5 and 1.00, carbon number range shifts to wider carbon number distribution, producing higher heavy vacuum gas oil. Many primary products may be produced and undergo secondary reactions through carbenium ion mechanism such as skeletal isomerization, cyclization and coking, yielding other heavier forms of products.

No difference of the whole carbon black added when pyrolyzing tire at different catalyst to tire ratios. The carbon should be original carbon black earlier added into rubber compound.

## CONCLUSIONS

Semi-batch reactor under inert atmosphere was performed on thermal and catalytic degradation of 1 00-1 40 mm of waste tire at room temperature to 500°C with the heating rate of 10°C. The gaseous products mainly consisted of methane, ethane,  $C_2$ ,  $C_3$  hydrocarbons and other hydrocarbons such as ethylene, propane, propylene,  $C_4$ -to  $C_8$  hydrocarbons. The influence of the presence of catalysts was to increase in the gas yield with a consequent reduction of the yield of liquid and solid residue as compared to thermal cracking of waste tire. Since catalytic cracking passed through carbenium ion mechanisms, but

free radical one occurs in thermal cracking. The volume of liquid yield increased while gas and solid residue yield decreased after loaded sulfate comparable to acid strength was markedly increased. Furthermore, the catalysts helped to improve the quality of oil. Moreover, the influence of catalyst to tire ratio on the product yield and distributions was also examined. The optimum ratio to produce lighter valuable fractions was discovered to be 0.25 due to cracking reaction occurred in the appropriate acid strength and quantity. It did not only give the narrow carbon number distribution in high mass percentage, but also produced high amount of gas oil fraction. No remarkable differences in carbon content were observed in all cases.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research work is mainly supported by Thailand Research Fund (TRF) and partially supported by the Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (ADB Fund). The authors would like to thank the Department of Chemical Technology, Chulalongkorn University for facilitating an access to a high temperature gas chromatograph.

## REFERENCES

- Benallal, B., C. Roy, H. Pakdel, S. Chabot and M.A. Poirier ; "Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres Comparison with petroleum naphtha," *Fuel*, 74, 1589-1594 (1995)
- Brown, D.A., and W.F. Watson ; "Novel Concepts in Environmentally Friendly Rubber Recycling," *Proceedings, The International Rubber Forum 2000*, November, 9<sup>th</sup>, 2000, Antwerp
- Chaalal, A. and C. Roy ; "Production of coke from scrap tire vacuum pyrolysis oil," *Fuel Processing Technology*, 46, 227-239 (1996)
- Cunliffe, A.M. and P.T. Williams ; "Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 44, 131-152 (1998)
- Cunliffe, A.M. and P.T. Williams ; "Influence of Process Conditions on the Rate of Activation of Chars Derived from Pyrolysis of Used Tyres," *Energy & Fuels*, 13, 166-175 (1999)
- Dai, X., X. Yin, C. Wu, W. Zhang and Y. Chen ; "Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor," *Energy*, 26, 385-399 (2001)
- Davis, B.H., R.A. Keogh and R. Srinivasan ; "Sulfated zirconia as a Hydrocarbon conversion catalyst," *Catalysis Today*, 20, 219-256 (1994)
- Dawood, A. and K. Miura ; "Catalytic pyrolysis of  $\gamma$ -irradiated polypropylene (PP) over H<sub>2</sub>Y-zeolite for enhancing the reactivity and the product selectivity," *Polymer Degradation and Stability*, 72, 45-52 (2002)
- González, J.F., J.M. Encinar, J.L. Canito and J.J. Rodríguez ; "Pyrolysis of automobile tyre waste Influence of operating variables and kinetics study," *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58-59, 667-683 (2001)
- Helleur, R., N. Popovic, M. Ikura, M. Stanculescu and D. Liu, "Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires," *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 58-59, 813-824 (2001)
- Hwang, E.Y., J.R. Kim, J.K. Choi, H.C. Woo, and D.W. Park ; "Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62, 351-364 (2002)

- Laresgotti, M.F., I de Marco, A. Torres, B. Caballero, M.A. Cabrero and M.J. Chomón : "Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **55**, 43-54 (2000)
- Laresgotti, M.F., B.M. Caballero, I de Marco, A. Torres, M.A. Cabrero and M.J. Chomón : "Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 917-934 (2004)
- Leung, D.Y.C., X.L. Yin, Z.L. Zhao, B.Y. Xu and Y. Chen : "Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product," *Fuel Processing Technology*, **79**, 141-155 (2002)
- Liu, K. and H.L.C. Meuzelaar, "Catalytic Reactions in Waste Plastics, HDPE and Coal Studies by High-Pressure Thermogravimetry with On-Line GC/MS," *Fuel Processing*, **49**, 55-67 (1996)
- Mastrai, A.M., R. Murillo, M.S. Callen, T. Garcia and C.E. Snape : "Influence of Process Variables on Oils from Tire Pyrolysis and Hydrolysis in a Swept Fixed Bed Reactor," *Energy & Fuels*, **14**, 739-744 (2000)
- Murena, F., E. Garufi, R.B. Smith, and F. Gioia : "Hydrogenative pyrolysis of waste tires," *Journal of Hazardous Materials*, **50**, 79-98 (1996)
- Miguel, G.S., G.D. Fowler and C.J. Sollar : "Pyrolysis of Tire Rubber: Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2430-2435 (1998)
- Roy, C., H. Darmstadt, B. Benallal and C. Amen-Chen : "Characterization of naphtha and carbon black obtained by vacuum pyrolysis of polyisoprene rubber," *Fuel Processing Technology*, **50**, 87-103 (1997)
- Rodriguez, I.M., M.F. Laresgotti, M.A. Cabrero, A. Torres, M.J. Chomón and B. Caballero : "Pyrolysis of scrap tyres," *Fuel Processing Technology*, **72**, 9-22 (2001)
- Snipes, S. and A.W. Herritt : "Reactions of Butane and Isobutane Catalyzed by Zirconium Oxide Treated with Sulfate Ion Solid Superacid Catalyst," *Journal of the American Chemical Society, American* (1979)
- Sharma, K.R. : "Reclamation of Rubber Crumb from Army's Discarded Tires," *Proceeding at ANTEC 2000, Plastic Recycling*, **40**, May 7-11
- Uddin, M.A., Y. Sakata, A. Muto, Y. Shiraga, K. Koizumi, Y. Kanada, and K. Murata : "Catalytic degradation of polyethylene and polypropylene into liquid hydrocarbons with mesoporous silica," *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 557-564 (1998)
- Williams, P.T. and A.J. Brindle : "Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **67**, 143-164 (2003)
- Williams, P.T. and A.J. Brindle : "Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature," *Fuel*, **81**, 2425-2434 (2002)
- Wojtowicz, M.A. and M.A. Serio : "Pyrolysis of scrap tires. Can it be profitable?," *Chemtech*, (1996)

## ภาคผนวก 2



# Pyrolysis of Waste Tires into Valuable Products: Can it be really profitable?



Sirrat Jitkamka, Ph.D.  
The Petroleum and Petrochemical College  
Chulalongkorn University

Prepared to present at

National Innovation Agency  
The Ministry of Science and Technology

Sirrat Jitkamka

1



## Supply of Waste Tires

- In US, disposal of tire is estimated at 280 million tires/year, already 2-3 billions accumulated.<sup>1</sup>
- In 1990, over three billion (3,000,000,000) tires are currently stockpiled in North America alone, and over a quarter billion more are discarded each year.<sup>2</sup>
- In 1999, over 2.2 million tires were disposed in EU member states.<sup>3</sup>



1. "Tire Recycling: A New Challenge for the Industry," Report of the National Academy of Sciences, 1990, p. 10.  
2. "Tire Recycling: A New Challenge for the Industry," Report of the National Academy of Sciences, 1990, p. 10.  
3. "Tire Recycling: A New Challenge for the Industry," Report of the National Academy of Sciences, 1990, p. 10.

Sirrat Jitkamka

2



## Waste to Energy



Tires are combusted as a fuel in cement kilns to produce cements.

Cement market consumes tires up to 24 million tires annually.  
(reported in 1994)

Cement kiln operators believed that demand in this market could increase by more than 10 million tires per year.

**\*\*Save 37% of energy use when combusting old tires in new tire production process.\*\***

Sirrat Jitkamka

4



"Tires are cheaper than coals, and may burn cleaner than coals, in regard to SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>."<sup>1</sup>

"The cost of power generation from waste tires is 1.5-5.1 times higher than the corresponding cost for coal."<sup>2</sup>

1. "Tires as a Fuel for Cement Kilns," Report of the National Academy of Sciences, 1990, p. 10.  
2. "Tires as a Fuel for Cement Kilns," Report of the National Academy of Sciences, 1990, p. 10.

Tire Fire in Stanislaus Co. California  
(September 1999)

Sirrat Jitkamka

3

## 61

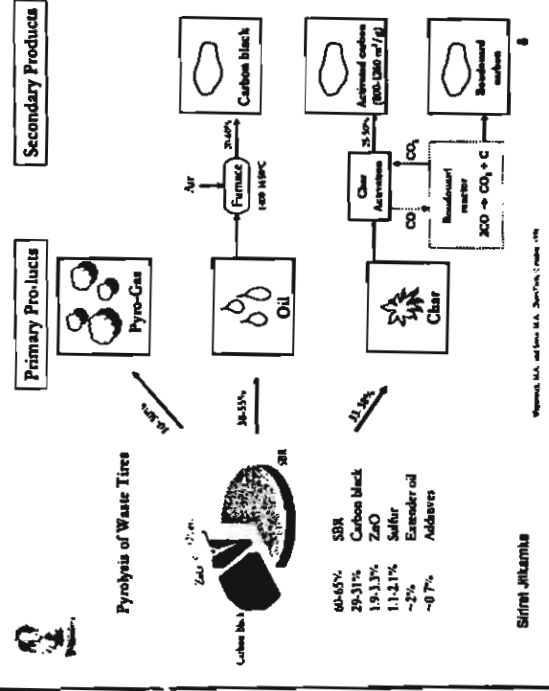
**Sidrat Jilamka**

- W

**Sidrat Jilamka**



- 10

[illegible]

## Market Barriers of Tire Pyrolysis

"More than 30 major pyrolysis projects have been proposed, designed, patented, licensed, or built over the past decade, but none has been commercially successful."<sup>9</sup>

### • The tipping fee charged for tire disposal

Fees vary by regions from \$35 to \$108 per ton of whole tires delivered in mass quantities.

### • Cheap selling prices of products

Processing them to higher value-added, marketable products such as activated carbon and carbon black may be the answer.

Silvestri Jilamkha

<sup>9</sup>Wentworth, U.S.A. and Jones, U.S.A. Scrap-Tires, October, 1992.

## Simple economic evaluation of secondary product plants

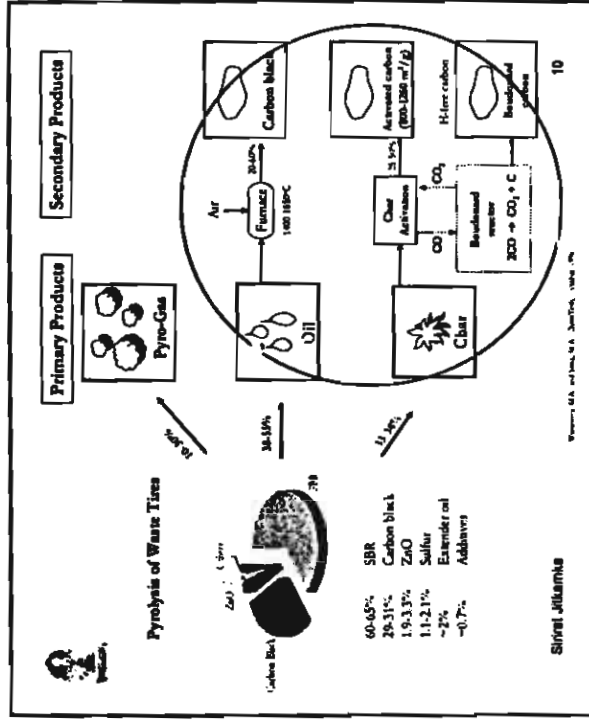
Based on the capacity of 100 tons per day (~4 million tires per year) and some valid assumptions,

- The net profit is \$1.50/tire.
- Annual gross income is 6 millions.
- The payback period of capital investment is 3.3 years.

As comparison, the cost of scrap tire incineration without heat recovery is about \$0.02-0.03/lb or \$0.4-0.60/tire.

Silvestri Jilamkha

<sup>10</sup>Wentworth, U.S.A. and Jones, U.S.A. Scrap-Tires, October, 1992.



Can pyrolysis of scrap tires really be profitable?

Silvestri Jilamkha

12





## Pyrolysis Product Markets

- Carbon black market = more than 7 million tons/year worldwide (in 2001)<sup>1</sup>

Since the carbon black producing technology is well developed, most of research groups and pyrolysis companies focus on economical production of carbon black as the main product.

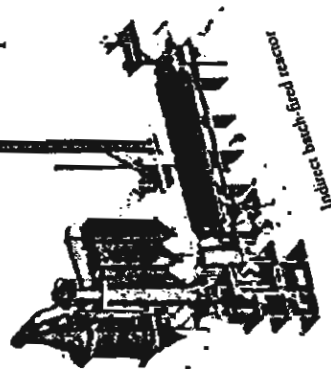
Siraal Jilamla

13

Copyright © 2002 Siraal Jilamla. All rights reserved. This document is confidential and its disclosure to third parties is prohibited. It is intended for internal use only.



## A potential carbon black production plant



Siraal Jilamla

15

Copyright © 2002 Siraal Jilamla. All rights reserved. This document is confidential and its disclosure to third parties is prohibited. It is intended for internal use only.



## Commercial Tire Pyrolysis Plants

### Carbon black production plants

- Britnec Limited, first plants in Germany and France, then Pennsylvania in 1985, and commits to install up to 20 plants over an eight-year period.<sup>1</sup>
- Metso Minerals Industries, Inc. in Pennsylvania: Pilot plant capacity of 100 kg/hr<sup>2</sup>

### Full production plants

- Koushi International owns 5 pilot plants in Japan, first licensed to build a plant for Mitsui Bussan in Japan, and more in Malaysia, Canada and Europe.<sup>3</sup>

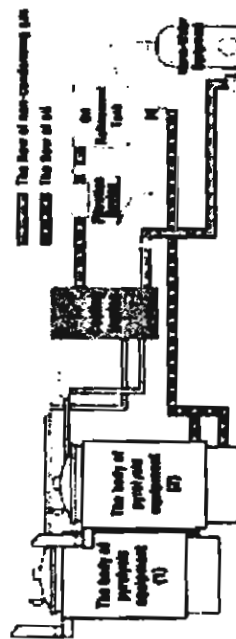
1. www.britnec.com  
2. www.metso.com  
3. www.koushi.com

Siraal Jilamla

14



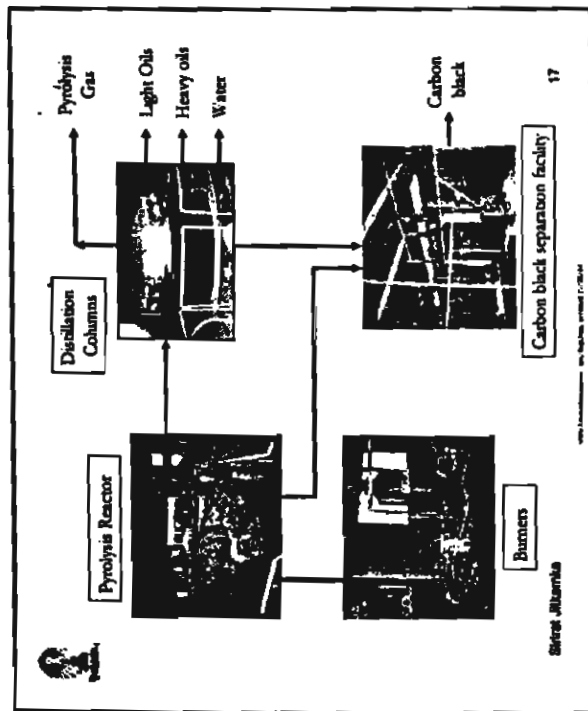
## An example of a commercial plant



Siraal Jilamla

16

Copyright © 2002 Siraal Jilamla. All rights reserved. This document is confidential and its disclosure to third parties is prohibited. It is intended for internal use only.



### Claimed Products

- Sold directly as fuel oil
- Blended as off-road diesel, marine diesel, and burner fuel

**Oils**

**Carbon black**

**Gas and Steels**

*Small inset image showing a recycling symbol and text: "In North America, approximately 1 billion used tires are discarded annually. About 27% are used to produce rubber products, 35% are used to make carbon black, and 38% are used to produce fuel and other products."*

Sivraj Jithamla

**Based on Plant Capacity of 16 tons of tire per day**

Amount of Tires consumed per year = 58,400,000 kg = 8,342,850 Passenger Tires

| Products                      | Weight (kg) | Volume (gallons)             | Unit price  | Price(\$)/value added               |
|-------------------------------|-------------|------------------------------|-------------|-------------------------------------|
| Carbon                        | 25,696,000  |                              | \$0.40      | \$10,278,400                        |
| Steel                         | 7,008,000   |                              | \$0.08      | \$560,640                           |
| Residual Syn Gas              | 8,176,000   |                              |             | Electricity for a few hundred homes |
| Recovered Oil                 | 17,520,000  | 6,424,000                    |             |                                     |
| Amount of Oil used in process | 10,512,000  | 3,854,400                    |             |                                     |
| Residual Oil recovered        | 7,008,000   | 2,569,600 (63,180.9 barrels) | \$20/barrel | \$1,223,619                         |
| Revenue/year                  |             |                              |             | \$12,082,659                        |

Sivraj Jithamla

### Can pyrolysis of scrap tires really be profitable?

**\*\* The key is to improve the quality of the products, mainly oils. \*\***

*Small inset image showing a recycling symbol and text: "In North America, approximately 1 billion used tires are discarded annually. About 27% are used to produce rubber products, 35% are used to make carbon black, and 38% are used to produce fuel and other products."*

Sivraj Jithamla



## Alternatives ways to improve products

### Thermal pyrolysis conditions

Different waste streams require different cooling and cooling times to yield different finished products.



### Catalyst application in pyrolysis

Catalysis are applied in the pyrolysis system to help pyrolyze tires or other wastes in order to improve the quality of the oils.

Sirri Jilani

21



## Advantages of Catalysts



- Reduction of operation temperature  
(Zhao et al., 1996)
- Acceleration of degradation rate  
(Uddin et al., 1998; Dewood and Maun, 2002)
- Improvement of controllable product selectivity and yields  
(Cardona and Correa, 2000, and others)
- Lower range of desirable hydrocarbon products  
(Hwang et al., 2002; Kim, et al., 2002)
- Less residue production  
(Uddin et al., 1998; Dewood and Maun, 2002; Kim, et al., 2002)

Sirri Jilani

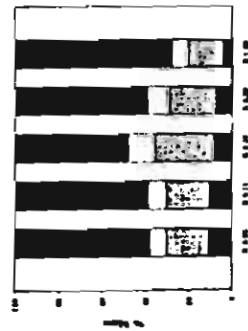
22



### Example: Catalytic Pyrolysis of Waste Tires using sulfated zeolites



Gasoline  
Kerosene  
Gas oil  
Fuel Oil  
Heavy vacuum gas oil



Project under the JRI - Young Researcher Development Funding

Sirri Jilani

23



### An example of catalytic pilot plant : A collaboration between private and government sectors

Founded in 1995, Pro Research was granted for establishing the United Treatment System of Taiwan, with the support of Taiwan's government

The company is responsible for processing industrial waste rubber for the entire Taiwan and in charge of processing all the waste tires generated in mid Taiwan. Tai-Chung and transforming them into renewable energy

LOTICAP is "Low Temperature Catalytic Pyrolysis Process"

Sirri Jilani

24





## LOTCAP Technology

- Two reactors in parallel, each for capacity of 13,200 tons per year
- The catalyst is added to enhance the rate of bond cracking.
- Pyro-gas has higher heating value than natural gas.
- Pyro-oil contains nearly 50% gasoline, 26% diesel, 8% heavy oil.
- Carbon char is sold as carbon black or further refined to be activated carbon.
- The process can be applied to other types of industrial wastes.

Srinivas Jitkamla

25



## Conclusions

- Pyrolysis of tires could be considered as a technology for future when wastes need to be eliminated and energy sources are depleted.
- Not only does economics of tire pyrolysis depend on product quality and price, the future demand of products such as oils and gas will drive the technology worth wide.

Srinivas Jitkamla

26



Thank you for your attention

Srinivas Jitkamla

27

# ภาคผนวก 3

## Influence of Thermal Aging on Pyrolysis Products of Aged Tire Tread Compound

Boonrudee Chusakri, Sirirat Jitkarnka\*, Rathanawan Magarapattanapitt  
Supaphol

The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Soi Chula 12,  
Phyathai Road, Pathumwan, Bangkok 10330, THAILAND

**Keywords:** Waste Tires, Catalytic Pyrolysis, Aging, Crosslink density

---

\*To whom the correspondence may be addressed:  
The Petroleum and Petrochemical College,  
Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, 10330  
Tel. 66-2-218-4148; Fax. 66-2-215-4459;  
e-mail: [sirirat.j@chula.ac.th](mailto:sirirat.j@chula.ac.th)

## Abstract

### 1. Introduction

Annual disposal of around a billion tires throughout the world (Brown and Watson, 2000) causing environmental troubles such as fire hazards (Wojtowicz and Serio, 1996; Sharma, 2000) and providing mosquito breeding sites could have turned to another useful option such as pyrolysis in order to not only reduce the environmental problems but also produce fuels for energy recovery. A large number of high-quality research papers have reported pyrolysis study of waste tires or rubbers, however, to our knowledge the aging effect of tire on pyrolysis products has not been reported. Since waste tires discarded and re-collected from many places for pyrolysis may have different lifetime usage possibly influencing product yields, the objective of this work is to investigate whether or not thermal aging during a variety of life time usage has the effect on the products yielded from pyrolysis.

Gas, oil, and char are typically three pyrolyzed products. The relative proportions of the products vary, depending on the pyrolysis conditions and on the tire-composition (Mastral et al., 2000). Pyrolytic gas contains high concentrations of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  and other hydrocarbon gases such as  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , etc. and their unsaturated derivatives (Laresgoiti et al., 2000), which results in high calorific values ( $\sim 34 \text{ MJ/m}^3$ ) sufficient to provide the energy required by the pyrolysis process (Chaala and Loy, 1996; Dai, et al., 2001; Gonzales, et al., 2001; Leung, et al., 2002). Pyrolytic oils (a mixture of paraffins, olefins and aromatic compounds) may be used

directly as fuels or added to petroleum refinery feed stocks. Oils can also be used as a source of chemicals as they have been found to possess high concentrations of valuable compounds such as benzene, toluene, xylene, and limonene (Williams and Brindley, 2002 and 2003). The solid residue consists of carbon black and a mixture of products from the degradation of the rubber compound such as nonvolatile hydrocarbons and lower proportions of other tire rubber additives. Its potential reuse as a precursor for activated carbon manufactures (Miguel, et al., 1998; Helleur, et al., 2001; Cunliffe and Williams, 1999).

The aim of this work was to study the effects of sulfated zirconia on pyrolysis of a waste passenger tire. The catalyst and tire were co-pyrolysed in semi-batch reactor. The pyrolysed products have been characterized for their distributions and compositions in relation to different amounts of  $\text{SO}_4^{2-}$  loaded on  $\text{ZrO}_2$  and catalyst to tire ratio (R).

## 2. Experimental

The tire tread rubber compounds composed of a commercial formula were received from a well-known tire company. The vulcanization was conducted at 150°C with the following curing parameters: maximum torque of 57.0 lb in<sup>2</sup>, minimum torque of 14.0 lb in<sup>2</sup>, optimal cure time,  $T_{90}$ , of 11.0 min. The sample sets were prepared in the size of 10x10.0 cm before aging in a temperature-controlled air-aging oven at 70°C under atmospheric pressure at varied aging times from 1 to 4 weeks (168-672 hours).

The tire tread cut from a waste passenger car tire (two years old with approximately 50,000 kilometer mileage) was shredded and crumbed to small sizes. The shredded tire was sieved into 0.5 to 1.4 mm in size and kept in dry conditions prior to pyrolysis.

### 2.1 Crosslink Density

The crosslink densities of the samples were determined by the swelling method (Fan *et al.*, 2001). The procedure to measure the crosslink density was as follows. Initially the samples were cut to  $\approx 10 \times 10 \times 2$  mm, then, organic additives in the samples were removed by extraction with THF and hexane for 2 days each and were dried for 2 days at room temperature, the organic material-extracted samples were then weighed, followed by soaking in n-decane for 1 day and the resulting samples were weighed; finally, the crosslink was calculated by the Flory-Rhener equation.

$$-\ln(1 - v_1) - v_1 - \chi v_1^2 = \frac{2C_1 V_0 (v_1)^{1/3}}{RT}$$

Where  $v_1$  is the measure volume fraction of rubber in the swollen vulcanized samples,  $\chi$  is the interaction parameter between the rubber network and the swelling agent, n-decane, to be 0.43,  $V_0$  is the molar volume of n-decane, 194.92 cm<sup>3</sup>/mol, R is the gas constant, 8.206 J/(mol K), T is the absolute temperature, 298 K. The  $C_1$  value calculated into the concentration of chemical crosslinks,  $[2M_{c,chem}]^{-1}$ , which is referred to as the crosslink density, using the equation

$$C_1 = \left( \frac{0.5\rho RT}{M_{c,chem}} + 0.78 \times 10^6 \right) \left( 1 - \frac{2.3M_{c,chem}}{M_n} \right)$$

Where  $\rho$  is the density of the rubber compound measured by BD210D as shown in Appendix B and  $M_{c,chem}$  is the number-average molecular weight of masticated natural

rubber before vulcanization, assumed to be  $5 \times 10^3$  g/mol. Experiments were carried out on three sets of samples, and the measured values were averaged.

## 2.2 Hardness

Hardness of the blends was measured using Durometer (Shore A), according to ASTM-D2240. Thickness of test specimens was 6 mm. The results were obtained from mean value of five measurements carried out on each sample.

## 2.3 TGA Measurements

Thermogravimetric analysis, the Dupont TGA 2590 equipped with a thermal analyzer 2000, measuring weight loss of a sample versus time and temperature, was employed to study thermal stability of rubber, solid residue and the kinetics of pyrolysis process. The chopped tire tread or rubber compound and catalysts were loaded in a platinum pan and pyrolyzed over 30 to 800°C with the heating rate of 10°C/min under an inert atmosphere of nitrogen gas to quantify the amount of rubber and other components. In oxygen atmosphere, the solid residue left after pyrolysis process was employed the same condition as inert atmosphere to quantify the carbon content.

## 2.4 Pyrolysis Reactor

The catalyst to tire ratio of 0.5 was selected for studying the influence of loaded sulfate. Moreover, the influence of catalyst to tire ratio (0.0, 0.11, 0.25, 0.5, and 1.0) was examined, using  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  with 4%  $SO_4^{2-}$ . The catalysts were mixed with the chopped tire of 0.5-1.4 mm particle size diameter and placed at the bottom of the U-tube reactor in contact mode. Total weight was fixed at 1.00 gram. Then, the

reactor was positioned in the furnace reactor as shown in Figure 1 with a nitrogen flow rate of 30 ml/min for 30 mins in order to purge oxygen from the reactor line. The reactor was heated from room temperature to 500°C with the ramping rate of 10°C/min. The temperature was then stabilized at final set point for 1 hour. This temperature appeared to be the optimum temperature (Mastral, et al., 2000). Liquid products were trapped in NaCl-ice bath and ice-acetone condensers. The derived oils from four glass condensers were bulked and diluted with a suitable solvent  $CS_2$ , to a known concentration, with an approximate ratio of 1:100, and then analyzed by Varian CP-3800 SIMDIST GC, equipped with FID, using a  $15\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$  WCOT fused silica capillary. The oven temperature program, according to ASTM D 2887, was: 0.01 min at 30°C; ramp rate  $20^\circ\text{ min}^{-1}$ ; 8.50 min at 320°C. Gas sampling bag, Dual-Valve Tedlar<sup>®</sup> PVF Bags (12x12 in) from Cole-Parmer, collected gaseous samples to be analyzed off-line by a gas chromatography, Agilent Technologies 6890 Network GC system, using HP-PLOT Q column: 30 m 0.32 mm i.d. 20  $\mu\text{m}$  film. FID was used as a detector and He as carrier gas. The oven temperature program was: 8 min at 70°C; ramp rate  $20^\circ\text{ min}^{-1}$ ; 16 min at 200°C; ramp rate  $10^\circ\text{ min}^{-1}$ ; 30 min at 220°C. After finishing an experiment, oil product was weighed. The product residue stored in the reactor was weighed, removed, and washed with tetrahydrofuran. Thus, the gas weight can be calculated by subtracting the oil weight and the residue weight from the total weight of initial sample. The solid residue left after pyrolysis process was loaded in a platinum pan of Dupont TGA 2590 equipped with a thermal analyzer 2000 and pyrolyzed over 30 to 800°C with the heating rate of 10°C/min under oxygen atmosphere to quantify the carbon content. Most of pyrolysis experiments were repeated to ensure reproducibility.



### 3. Results and Discussion

#### The

increase with increasing aging time. When the crosslink is completed, however, the effects of degradation become more pronounced, SBR compounds can actually harden, rather than soften (Rubber Engineer).

#### 3.1 Crosslink density

In general, crosslink density of rubber composites is one of the important

properties of thermosets and generally restricts the degree of swelling in polymer.

The impact of aging time to crosslink density is shown in Figure 4.3. The rubber

compounds were aged at 70°C up to 4 weeks. The crosslink density of 1 week

aged sample rapidly increases as compared to that of non-aged one. After that it

slightly increases when samples were aged up to 3 weeks, and then sharply increases

after 4 week aging. Usually, in a tire production the optimum cure is taken at the time

which 90% or 95% of rubber is vulcanized, so about 5-10% is left out for natural

vulcanization. Furthermore, with too long cure times, a surplus of vulcanizing agents

may cause reduced network stability and a reduction in the properties of vulcanized

rubber. The lifetime of a week aged rubber compound at 70°C in an oven is

equivalent to that were storage under non-forced at room temperature for a year (11)

quinn-kane, 1987). Hence, the rubber compounds of 4 week aging have an

equivalent lifetime of 4 years under above conditions.

#### 3.2 Hardness

The crosslink density determines the physical property of vulcanizate. This

is shown in Figure 4.4 The shore A hardness according to ASTM D 2240 of the

various aged rubber compound samples was determined. The five series of the values

#### 3.3 TGA Results

Figure 4.5 shows the DTG curves for the pyrolysis of aged rubber compound of 0.212-1.0 mm. diameter. All curves show two different degradation temperature regions over 30-800°C.

Two dominant groups of peaks represent so-called primary and secondary products. In the region of 110-350°C, the primary products were generated. The secondary products appeared at higher temperatures, up to 500°C. The constituents of tires typically are natural rubber (NR), styrene butadiene rubber (SBR), butadiene rubber (BR) or their combinations, processing oil, carbon black, moisture, plasticizer, and additives. All these constituents were pyrolysed over different temperatures. At the temperature range of 150-350°C, this region is believed to be the thermal decomposition of a mixture of oil, moisture, plasticizer and additives. NR, BR, and SBR are decomposed in the range of 340-550°C (Leung *et al.*, 1998). In Figure 4.5, the peaks of aged tires, representing primary products, shift to higher temperatures than that of unaged tire. This observation may be resulted from strengthening of rubber compound matrix due to the loss of oil, moisture, plasticizer and additives along the aging process. The peaks at the second region show no difference among unaged and aged rubber compounds.

#### 3.4 Pyrolysis Products

The aged tire completely converted after the pyrolysis was completed. The pyrolysis solid residues were in the similar dimensions and shape for all samples. The liquid product represented in brown-yellow color, and its color was the more yellowish, for the longer aging time. The yields of gas, oil, and solid residue range in between 16-25%, 35-44%, and 39-40%, respectively as shown in Figure 4.6. The gas yield of these compounds decreases with aging time up to 3 weeks and then markedly increases. In the other hand, the liquid yield slightly increases after that rapidly decreases. The free chain length of NR between crosslink points and thermodynamic stability in terms of Bond Dissociation Energy (BDE) can explain these observations. These points will be discussed later for more details. Moreover, the aging time has no significant effect on the solid yield. The obtained solid residue was mainly carbon black.

Figure 4.7 shows the components of gas produced from pyrolysis of aged rubber compounds at various aging times up to 4 weeks. A gas sample from each experiment was collected in one Tedlar bag along reaction and analysed by gas chromatography. The pyrolysis gas was composed of methane, ethylene, ethane, propylene, propane,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ , and  $C_8$  hydrocarbons. The volume percentage of  $CH_4$  exhibited a maximum value. It can be generated by both the direct breakdown of the polymer and secondary reactions including char reduction, tar cracking, shift reaction, etc. High amounts of ethane,  $C_4$ , and  $C_5$  were also produced but not as much as that of methane. The volume fractions of  $C_4$  and  $C_5$  are comparable. Little amounts of  $C_7$  and  $C_8$  were produced as a trace in gas phase.  $C_4$  and  $C_5$  came from the depolymerization of styrene-butadiene rubber, which normally is the main component of automotive tire (Laresgotti *et al.*, 2000). No significant differences in lighter hydrocarbons were observed for tires aged at various aging time, but heavy hydrocarbons were. At aging

time of 2 and 4 weeks, the obtained products were copious in the range of  $C_6$ - $C_8$  because of the wider distance of double bonds in polymer chain.

The evolved effluents from pyrolysis experiment were condensed in a series of ice-NaCl and ice-acetone vial condensers before analyzed by a SIMDIST gas chromatography. Figure 4.8 shows the carbon number range of pyrolysed liquid of aged rubber compounds. Non-aged rubber compound gives quite wider distribution of carbon numbers. When the aging time was longer, liquid oil was produced in narrower carbon number distribution, and the peaks tend slight shift to lower carbon number. After aging for 4 weeks, the peak shifted to higher carbon number, but not relevant. It seems that aging up to 4 weeks did not change much the distribution shape, but it caused the narrower distribution of liquid hydrocarbons. Upon aging process, the number of entangled molecules increased with a decrease in the number of free chain lengths as indicated by the increase of crosslink density. Pyrolysis of non-aged rubber gave wider distribution of carbon number, possibly due to having more free chain lengths to be broken down independently. On the other hand, aged rubber compounds are comprised of crosslinked chain pyrolyzed simultaneously as a group of molecules.

Figure 4.9 shows distillation of oil fractions comprised of gasoline ( $<149^\circ\text{C}$ ), kerosene ( $149$ - $232^\circ\text{C}$ ), gas oil or diesel ( $232$ - $343^\circ\text{C}$ ), fuel oil ( $>343^\circ\text{C}$ ), and heavy vacuum gas oil. Each fraction was classified according to its boiling point range. As a consequence, there were no significant differences on the mass percentage of each fraction from various aging time.

The solid residues, after thermal cracking of aged rubber compounds, were washed with THF and performed TGA in air atmosphere, up to  $800^\circ\text{C}$ . The amounts of carbon content in solid residues at each aging time, left after thermal pyrolysis are

shown in Figure 4.10. No significant difference in the amount of organic carbons was observed from the sample aged up to 4 weeks. The residue remaining in the pan of TGA experiment was inorganic filler in rubber compounds of about 8% weight. González *et al.*, 2001 reported the pyrolyzed solid, with a medium higher heating value (HHV) of 28 MJ Kg<sup>-1</sup>, can be used as a solid fuel.

Aging is a collection term for changes in properties of materials that occur on longer storage without the action of chemicals that lead to partial or completed degradation. In NR polyisoprene, there is one double bond for each isoprene unit. These double bonds and the  $\alpha$ -methylene groups are reactive groups for vulcanization reactions with sulfur. Thus, the double bonds are prerequisite for the sulfur vulcanization reaction. Vulcanization is the conversion of rubber molecules into three dimension networks by the formation of crosslinks. By crosslinking, the rubber changes from the thermoplastic to the elastic state. The effect of aging on structural vulcanizate as shown by purposed model in Figure 4.11.

Uncured and cured rubbers are especially prone to such aging effects. The unsaturated groups in diene rubbers make it possible to cure with sulfur, but at the same time present sensitivity toward oxygen from the air and other added reactive materials during storage that is partially bound to the vulcanizate. Reactions occurring during the exposure are chain reaction and active radicals. During oxidation the first product is H<sub>2</sub>O that again decomposes into free radicals, that start new chain reaction and also can react with double bonds of the rubber (autocatalytic reaction) as mention by Rubber Technology Handbook. In general, additional network chain could result from crosslinking by: 1) residual curatives, sulfur and accelerator 2) rearrangement of crosslinked sulfur 3) oxidative coupling (Hamed *et al.*, 1999). The last effect is proportionate to the aging time. The oxygen absorption

changes to autocatalytic one. Relatively small amounts of bound oxygen lead to deep seated changes in the structure of the vulcanizate, not only on the surface but also in the bulk of the vulcanizate. Oxygen can cause crosslinking whereby a higher crosslink density is affected. The crosslink density of aging up to 3 weeks gained that of non-aged as shown in model (b). Even after vulcanization, free double bonds are still sensitive to the remaining crosslink agents. The model (c) shows for the case at longer reaction time up to 4 weeks. During vulcanization the crosslinks initially formed are mainly the thermally unstable polysulphidic bonds and they are transformed into di- and mono- sulphidic bonds as the aging progresses, so-called maturation of sulfur crosslinks. The samples contain more mono- and di- sulphidic bonds. It can be implied that the number of crosslink density increases dramatically at 4 week aging.

Non-aged rubber compound is suggested to be in the form as appeared in model (a). It resulted in higher gas yield but smaller liquid yield as compared to the aged rubber compounds up to 3 weeks suggested to appear as in model (b). These results included wider distribution of carbon number in liquid products. It can be explained that the heat introduced by pyrolysis is capable to crack the free chains. According to Bond Dissociation Energy (BDE); thermodynamic stability of chemical bonding is in a sequence as the following, C-C (607 kJ/mol) < C-S (699 kJ/mol) < C-O (1076.5 kJ/mol). It appeared of that the crosslink was not tremendous after rubber compounds were aged up to 3 weeks, as illustrated in model (b). The applied heat prefers being used in free chain scission (C-C bond) rather than to crosslink cleavage (C-S or C-O bond) due to BDE. This is the reason attributes to the gaining in liquid yield but declining in gas yield of narrower product distribution of rubber compounds with aging time up to 3 weeks. As Choi, *et al.*, 1999 mentioned, the free chain length

of NR between crosslinks in the vulcanizates became shorter as the crosslink became higher. These reasons correspond to the narrow distribution of carbon number. The model (c) can justify the rubber compound of 4 weeks aging time. Its gas yield suddenly increased but liquid yield suddenly reduced. This means that it contains the highly networked structure as indicated by the abrupt increase of crosslink density. All pyrolysis heat prefers cracking the weakest C-C bonds to other bonds such as C-S and C-O bonds

### 3.5 other

## 4. Conclusion

Semi-batch reactor under inert atmosphere was performed on thermal and catalytic degradation of 1.00-1.40 mm of waste tire at room temperature to 500°C with the heating rate of 10°C. The gaseous products mainly consisted of methane, ethane, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-hydrocarbons and other hydrocarbons such as ethylene, propane, propylene, C<sub>4</sub>-to C<sub>8</sub> hydrocarbons. The influence of the presence of catalysts was to increase in the gas yield with a consequent reduction of the yield of liquid and solid residue as compared to thermal cracking of waste tire. Since catalytic cracking passed through carbenium ion mechanisms, but free radical one occurs in thermal cracking. The volume of liquid yield increased while gas and solid residue yield decreased after loaded sulfate comparable to acid strength was markedly increased. Furthermore, the catalysts helped to improve the quality of oil. Moreover, the influence of catalyst to tire ratio on the product yield and distributions was also examined. The optimum ratio to produce lighter valuable fractions was discovered to be 0.25 due to cracking reaction occurred in the appropriate acid strength and quantity. It did not only give

the narrow carbon number distribution in high mass percentage, but also produced high amount of gas oil fraction. No remarkable differences in carbon content were observed in all cases.

## 5.

## Acknowledgements

This research work is mainly supported by Thailand Research Fund (TRF) and partially supported by the Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (ADB Fund). The authors would like to thank the Department of Chemical Technology, Chulalongkorn University for facilitating an access to a high temperature gas chromatograph.

## References

- Benallal, B., C. Roy, H. Pakdel, S. Chabot and M.A. Poirier ; "Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres Comparison with petroleum naphtha," Fuel. 74, 1589-1594 (1995)
- Brown, D.A., and W.F. Watson ; "Novel Concepts in Environmentally Friendly Rubber Recycling," Proceedings, The International Rubber Forum 2000, November, 9<sup>th</sup>, 2000, Antwerp
- Chaala, A. and C. Roy ; "Production of coke from scrap tire vacuum pyrolysis oil," Fuel Processing Technology. 46, 227-239 (1996)
- Cunliffe, A.M. and P.T. Williams ; "Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres," J. Anal. Appl. Pyrolysis. 44, 131-152 (1998)
- Cunliffe, A.M. and P.T. Williams ; "Influence of Process Conditions on the Rate of Activation of Chars Derived from Pyrolysis of Used Tires," Energy & Fuels. 13, 166-175 (1999)
- Dai, X., X. Yin, C. Wu, W. Zhang and Y. Chen ; "Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor," Energy. 26, 385-399 (2001)
- Davis, B.H., R.A. Keogh and R. Srinivasan ; "Sulfated zirconia as a Hydrocarbon conversion catalyst," Catalysis Today. 20, 219-256 (1994)
- Dawood, A. and K. Miura ; "Catalytic pyrolysis of  $\gamma$ -irradiated polypropylene (PP) over H<sub>2</sub>Y zeolite for enhancing the reactivity and the product selectivity," Polymer Degradation and Stability. 72, 45-52 (2002)

- González, J.F., J.M. Encinar, J.L. Canito and J.J. Rodríguez ; "Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study," *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **58-59**, 667-683 (2001)
- Helleur, R., N. Popovic, M. Ikura, M. Stanculescu and D. Liu; "Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires," *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **58-59**, 813-824 (2001)
- Hwang, E.Y., J.R. Kim, J.K. Choi, H.C. Woo, and D.W. Park ; "Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **62**, 351-364 (2002)
- Laresgoiti, M.F., I. de Marco, A. Torres, B. Caballero, M.A. Cabrero and M.J. Chomón ; "Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **55**, 43-54 (2000)
- Laresgoiti, M.F., B.M. Caballero, I. de Marco, A. Torres, M.A. Cabrero and M.J. Chomón ; "Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **71**, 917-934 (2004)
- Leung, D.Y.C., X.L. Yin, Z.L. Zhao, B.Y. Xu and Y. Chen ; " Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product," *Fuel Processing Technology* **79**, 141-155 (2002)
- Liu, K., and H.L.C. Meuzelaar ; "Catalytic Reactions in Waste Plastics, HDPE and Coal Studies by High-Pressure Thermogravimetry with On-Line GC/MS," *Fuel Processing* **49**, 55-67 (1996)
- Mastral, A.M., R. Murillo, M.S. Callén, T. García and C.E. Snape ; "Influence of Process Variables on Oils from Tire Pyrolysis and Hydrolysis in a Swept Fixed Bed Reactor," *Energy & Fuels* **14**, 739-744 (2000)
- Murena, F., E. Garufi, R.B. Smith, and F. Gioia ; "Hydrogenative pyrolysis of waste tires," *Journal of Hazardous Materials* **50**, 79-98 (1996)
- Miguel, G.S., G.D. Fowler and C.J. Sollars ; "Pyrolysis of Tire Rubber: Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars," *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 2430-2435 (1998)
- Roy, C., H. Darmstadt, B. Benallal and C. Amen-Chen ; "Characterization of naphtha and carbon black obtained by vacuum pyrolysis of polyisoprene rubber," *Fuel Processing Technology* **50**, 87-103 (1997)
- Rodriguez, I.M., M.F. Laresgoiti, M.A. Cabrero, A. Torres, M.J. Chomón and B. Caballero ; "Pyrolysis of scrap tyres," *Fuel Processing Technology* **72**, 9-22 (2001)
- Snipes, S. and A.W., Herriott ; "Reactions of Butane and Isobutane Catalyzed by Zirconium Oxide Treated with Sulfate Ion. Solid Supracid Catalyst," *Journal of the American Chemical Society, American* (1979)
- Sharma, K.R. ; "Reclamation of Rubber Crumb from Army's Discarded Tires," *Proceeding at ANTEC* 2000, Plastic Recycling, 40, May 7-11.
- Uddin, M.A., Y. Sakata, A. Muto, Y. Shiraga, K. Koizumi, Y. Kanada, and K. Murata ; "Catalytic degradation of polyethylene and polypropylene into liquid hydrocarbons with mesoporous silica," *Microporous and Mesoporous Materials* **21**, 557-564 (1998)
- Williams, P.T. and A.J. Brindle ; "Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres," *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **67**, 143-164 (2003)
- Williams, P.T. and A.J. Brindle ; "Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature," *Fuel* **81**, 2425-2434 (2002)
- Wójtowicz, M.A. and M.A. Serio ; "Pyrolysis of scrap tires: Can it be profitable?," *Chemtech*. (1996)

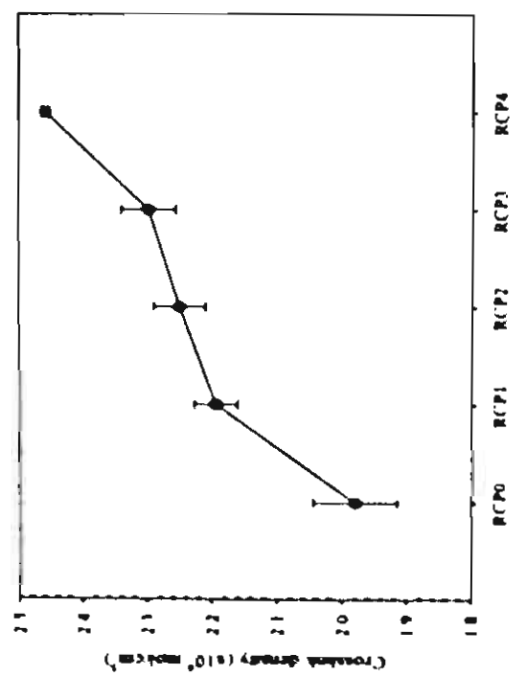


Figure 4.3 Effect of aging on crosslink density of rubber compounds

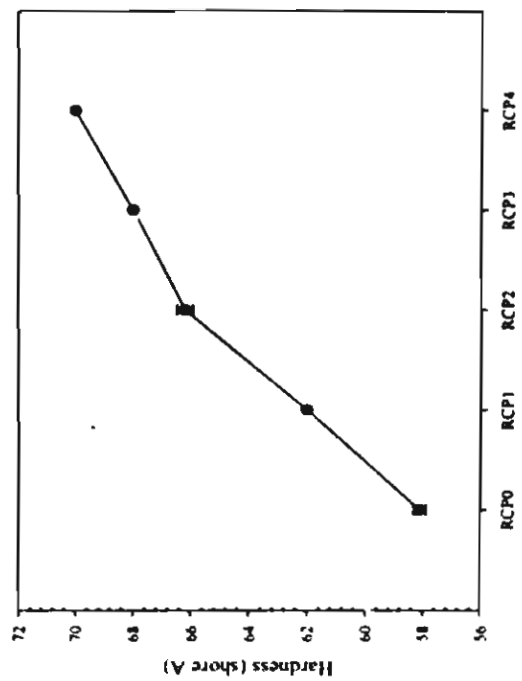


Figure 4.4 Effect of aging on rubber hardness.

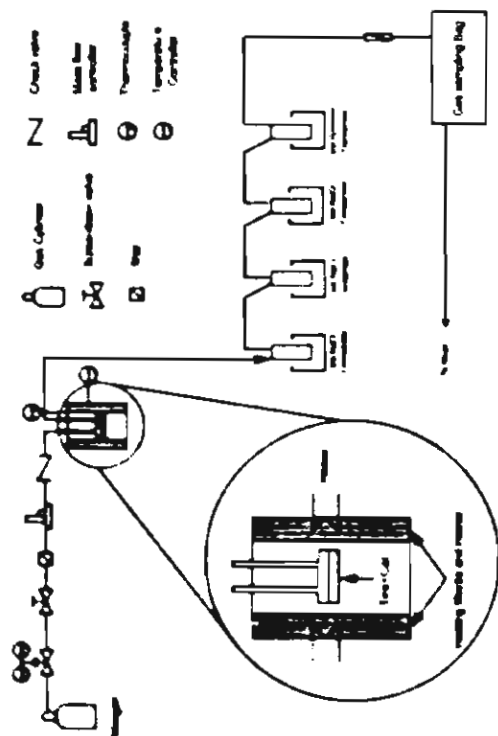


Figure 1. Schematic diagram of semi-batch fixed bed reactor for pyrolysis experiments

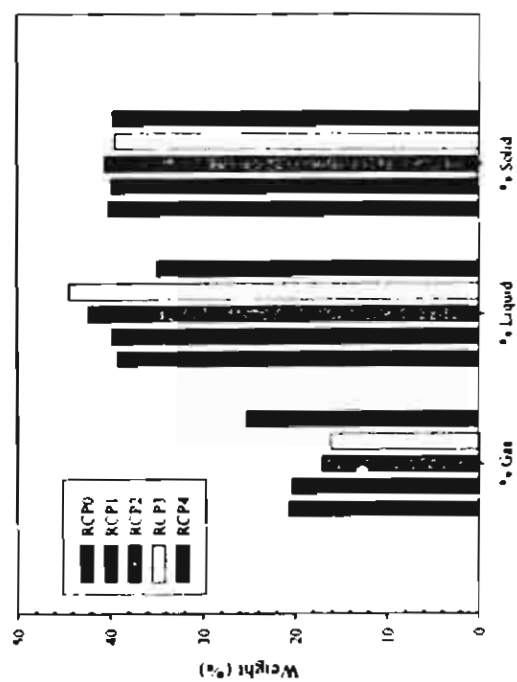


Figure 4.6 The effect of aging time on gas, oil, and solid residue yield

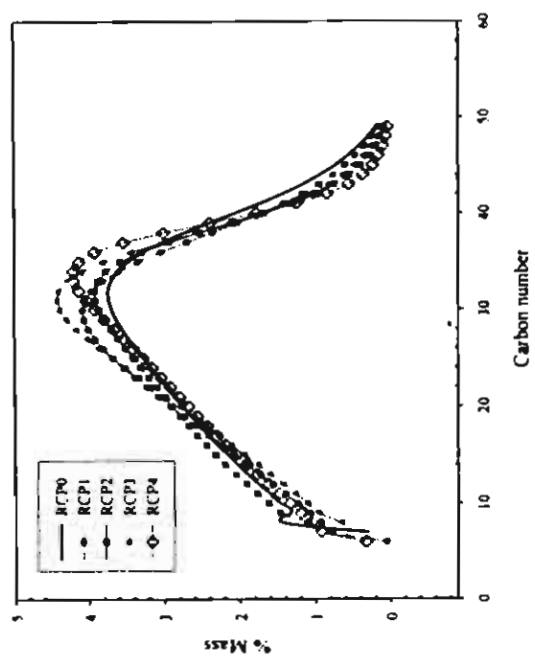


Figure 4.8 The effect of aging time on carbon number

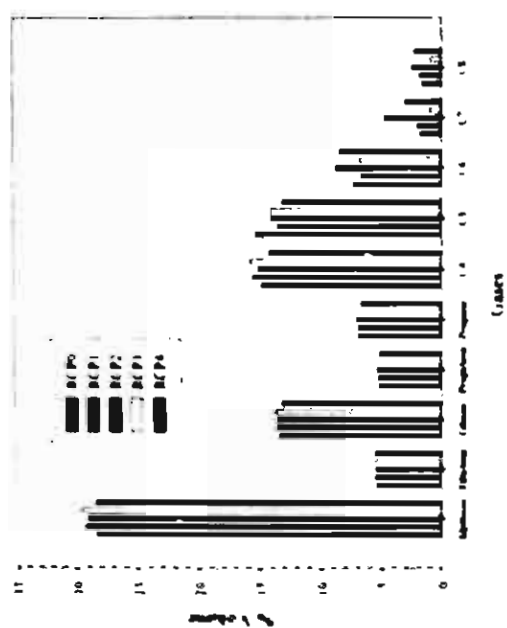


Figure 4.7 The gas compositions from pyrolysis of aged rubber compounds



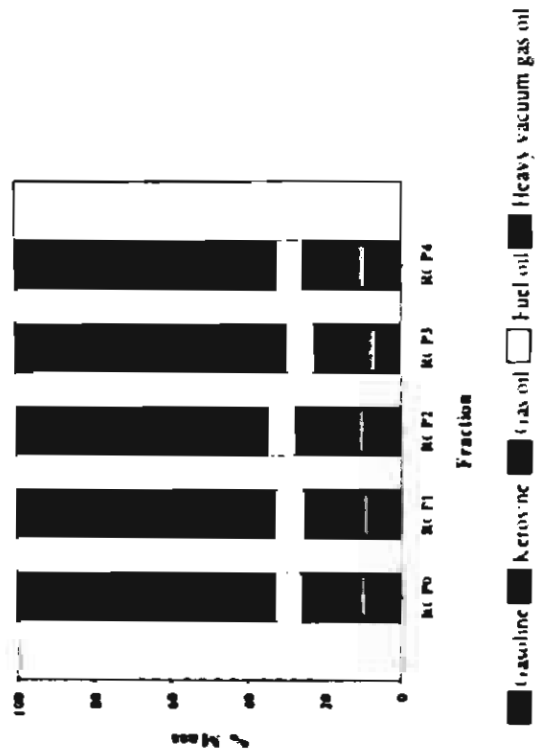


Figure 4.9 The oil fraction of pyrolysed aged rubber compound

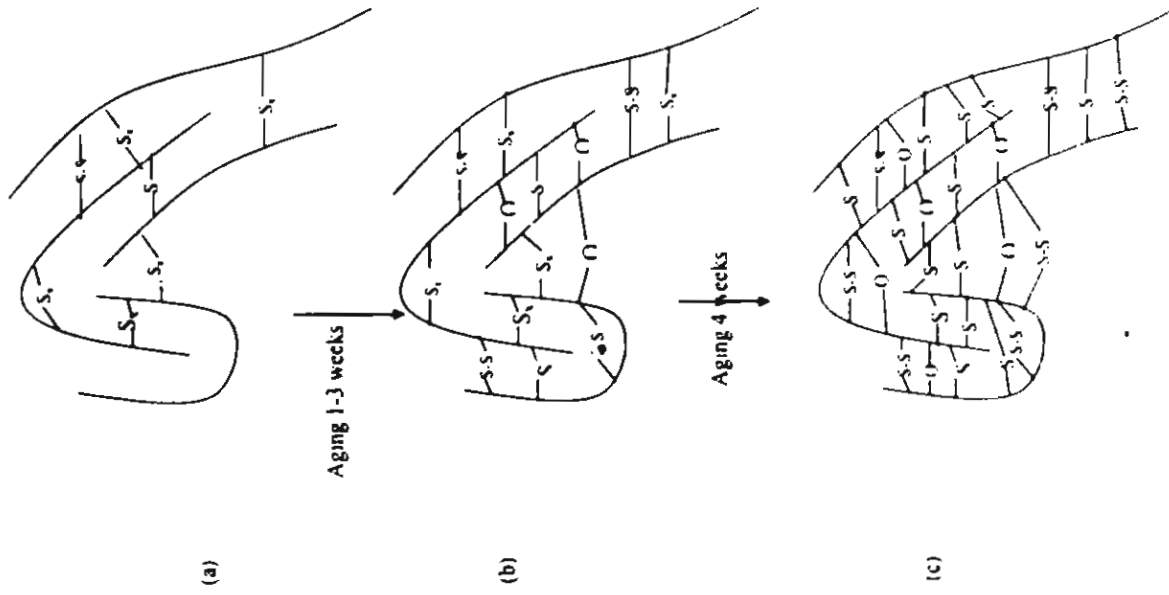


Figure 4.11 Purposed model of crosslink density (a) non-aged rubber compound (b) after aged 3 weeks rubber compound (c) after 4 weeks aging

## ภาคผนวก 4

## Influence of Acidity on Product Distribution of Waste Tire Pyrolysis Using Sulfated and $\text{KNO}_3$ -Loaded Zirconia as Catalysts

Boonrudee Chusakari, Sirirat Jitkaraka\*, Pitt Supaphol, and Pathanawan Magaraphan

The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Soi Chula 12, Phayathai Road, Pathumwan, Bangkok 10330, THAILAND

**Keywords:** Waste Tires, Catalytic Pyrolysis, Sulfated zirconia, superacids,

---

\*To whom the correspondence may be addressed:  
The Petroleum and Petrochemical College,  
Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, 10330  
Tel. 66-2-218-4148; Fax. 66-2-215-4459;  
e-mail: [sirirat.i@chula.ac.th](mailto:sirirat.i@chula.ac.th)

## Abstract

Almost all of the natural rubber produced nowadays is used for production of tires. Due to the longevity of rubber products, the disposal of waste tires has caused many environmental and hygiene concerns. Since there is an enormous amount of waste tire generated globally each year, reuse and recycling of the waste tires are becoming an important environmental issue. Pyrolysis is a recycling method for fully decomposing waste tires into various reusable substances. In the present contribution, catalytic cracking of waste passenger tires was investigated using  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  as catalyst in a semi-batch reactor at  $500^\circ\text{C}$  under inert atmosphere. Gas products were found to be composed of methane, ethylene, ethane, propylene, propane,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_7$ , and  $\text{C}_8$ -hydrocarbons. The volume of liquid yield increased while gas and solid residue yield decreased with increasing loaded sulfate of up to 8%. Four different catalysts to tire ratios were tested (i.e. 0.1:1, 0.25:1, 0.5:1, and 1.0:1 w/w) for a fixed loaded sulfate of 4%. At 25% catalytic loading, the relative amount of light fractions was found to be the highest, which was found to be the optimal condition for pyrolytic recycling of the model tires.

## 1. Introduction

Nowadays, due to human activities related to transportation, the annual disposal of around a billion tires throughout the world (Brown and Watson, 2000) is a growing problem in our modern society, causing environmental troubles such as fire hazards (Wójciszewicz and Serio, 1996; Sharma, 2000) and providing mosquito breeding sites. The complex nature of tires makes difficulties on recycling in which it cannot be either fused, soluble or remolded into other shapes without severe degradation (Laresgoiti et al., 2000; Rodriguez, et al., 2001). Typically, the compositions of tires are 50% rubbers, 27.5% carbon black, 17.5% extender oil and 5% additives (Banallal, et al., 1995). A large amount of rubbers and extender oil in waste tires are a big source of hydrocarbons attractive for conversion from wastes into new products providing huge amount of energy by pyrolysis.

Gas, oil, and char are typically three pyrolyzed products. The relative proportions of the products vary, depending on the pyrolysis conditions and on the tire-composition (Masral et al., 2000). Pyrolytic gas contains high concentrations of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  and other hydrocarbon gases such as  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , etc. and their unsaturated derivatives (Laresgoiti et al., 2000), which results in high calorific values ( $\sim 34 \text{ MJ/m}^3$ ) sufficient to provide the energy required by the pyrolysis process (Challa and Loy, 1996; Dai, et al., 2001; Gonzales, et al., 2001; Leung, et al., 2002). Pyrolytic oils (a mixture of paraffins, olefins and aromatic compounds) may be used directly as fuels or added to petroleum refinery feed stocks. Oils can also be used as a source of chemicals as they have been found to possess high concentrations of valuable compounds such as benzene, toluene, xylene, and limonene (Williams and Brindle, 2002 and 2003). The solid residue consists of carbon black and a mixture of products from the degradation of the rubber compound such as nonvolatile

hydrocarbons and lower proportions of other tire rubber additives. Its potential reuse as a precursor for activated carbon manufactures (Miguel, et al., 1998; Helleur, et al., 2001; Cunliffe and Williams, 1999).

Many researchers attempted to apply catalysts to overcome the faults of thermal cracking, and discovered many benefits of catalysts (Uddin, et al., 1998; Dawood and Miura, 2002; Hwang, et al., 2002). Both acidic and basic catalysts have been employed to assist in the pyrolysis processes, however, most work focused on using acidic ones. Among acidic catalysts, most researchers selected zeolites to crack tires or other waste materials. One way to reduce the cost of catalytic process is to use cheaper catalysts with comparable acid strength to crack waste tires. Superacids are of the interest for our research group. Only few studies employed superacids in catalytic pyrolysis. To our knowledge, only one preliminary work was accomplished by Lui and Meuzelaar, 1996, on using superacids in pyrolysis of waste plastics comprising mainly of PE. High-pressure thermogravimetry with on-line GC-MS was the tool in studying the effect of many superacids on the pyrolysis. Sulfated zirconia was the best among superacids tested in the reaction, providing best cracking activity.

The aim of this work was to study the effects of sulfated zirconia on pyrolysis of a waste passenger tire. The catalyst and tire were co-pyrolysed in semi-batch reactor. The pyrolysed products have been characterized for their distributions and compositions in relation to different amounts of  $\text{SO}_4^{2-}$  loaded on  $\text{ZrO}_2$  and catalyst to tire ratio (R).

## 2. Experimental

The tire tread cut from a waste passenger car tire (two years old with approximately 50,000 kilometer mileage) was shredded and crumbed to small sizes. The shredded tire was sieved into 0.5 to 1.4 mm in size and kept in dry conditions prior to pyrolysis.

The preparation method of  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  was incipient wetness impregnation. Aqueous solutions of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , purchased from Asia Pacific Specialty Chemical Limited, were prepared, and the appropriate amount was added to  $\text{ZrO}_2$ , purchased from Riedel-deHaën, followed by drying at  $110^\circ\text{C}$  for about 15 hours and calcination at  $550^\circ\text{C}$  for 2 hours. The content of  $\text{SO}_4^{2-}$  in  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  changed from 0 to 8 wt%.

### 2.1 Catalyst Characterization

Crystal structure of catalysts was characterized using a Rigaku D/Max 2200H X-ray diffractometer. A sample was placed in glass specimen holder, which was placed in the goniometer using  $\text{CuK}\alpha$  small radiation, and was operated at 40 kV and 30 mA. Each sample was scanned from 3 degrees to 90 degrees ( $2\theta$ ). Surface area and pore size of catalysts were determined using the Brunauer-Emmer-Teller (BET) method, based on the physical adsorption of nitrogen gas through the Autosorb-1 Gas Sorption system (Quantachrome Corporation) at liquid nitrogen temperature of 77K. Thermogravimetric analysis, the Dupont TGA 2050 equipped with a thermal analyzer 2000, was employed to study thermal stability of catalysts. The samples were pyrolyzed over 30 to  $800^\circ\text{C}$  with the heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  under an inert atmosphere of nitrogen gas.

### 2.2 Pyrolysis Reactor

The catalyst to tire ratio of 0.5 was selected for studying the influence of loaded sulfate. Moreover, the influence of catalyst to tire ratio (0.0, 0.11, 0.25, 0.5, and 1.0) was examined, using  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  with 4%  $\text{SO}_4^{2-}$ . The catalysts were mixed with the chopped tire of 0.5-1.4 mm particle size diameter and placed at the bottom of the U-tube reactor in contact mode. Total weight was fixed at 1.00 gram. Then, the reactor was positioned in the furnace reactor as shown in Figure 1 with a nitrogen flow rate of 30 ml/min for 30 mins in order to purge oxygen from the reactor line. The reactor was heated from room temperature to  $500^\circ\text{C}$  with the ramping rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . The temperature was then stabilized at final set point for 1 hour. This temperature appeared to be the optimum temperature (Mastral, et al., 2000). Liquid products were trapped in NaCl-ice bath and ice-acetone condensers. The derived oils from four glass condensers were bulked and diluted with a suitable solvent,  $\text{CS}_2$ , to a known concentration, with an approximate ratio of 1:100, and then analyzed by Varian CP-3800 SIMDIST GC, equipped with FID, using a  $15\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$  WCOT fused silica capillary. The oven temperature program, according to ASTM D 2887, was: 0.01 min at  $30^\circ\text{C}$ ; ramp rate  $20^\circ\text{ min}^{-1}$ ; 8.50 min at  $320^\circ\text{C}$ . Gas sampling bag, Dual-Valve Tedlar<sup>®</sup> PVF Bags (12x12 in) from Cole-Parmer, collected gaseous samples to be analyzed off-line by a gas chromatography. Agilent Technologies 6890 Network GC system, using HP-PLOT Q column: 30 m 0.32 mm i.d. 20  $\mu\text{m}$  film. FID was used as a detector and He as carrier gas. The oven temperature program was: 8 min at  $70^\circ\text{C}$ ; ramp rate  $20^\circ\text{ min}^{-1}$ ; 16 min at  $200^\circ\text{C}$ ; ramp rate  $10^\circ\text{ min}^{-1}$ ; 30 min at  $220^\circ\text{C}$ . After finishing an experiment, oil product was weighed. The product residue stored in the reactor was weighed, removed, and washed with tetrahydrofuran. Thus, the gas weight can be calculated by subtracting the oil weight and the residue weight from the total weight of initial sample. The solid

Figure 5 indicates the effect of  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  at various percentages of  $SO_4^{2-}$  on the carbon number range in liquid product. The liquid obtained in tire-catalytic pyrolysis is usually termed as oil. It was in dark-brown color which resembled petroleum fractions. It can be seen that, as expected, pyrolysis oils derived from tire are a very complex mixture containing a wide variety of organic compounds of 8-49 carbons. In the absence of a catalyst, a wider carbon number of higher complexity was produced as compared to the catalytically pyrolyzed oils. Loading more sulfate, the range of carbon number shifts to smaller carbon number range and presents narrower distribution of about 22-26 carbons. However, the peak at 8%  $SO_4^{2-}$  slightly shifts back to higher carbon number as compared to all percentages of loading, possibly due to recombination of carbenium ions or coking reactions as mentioned earlier. In addition, in petroleum industry, heavy vacuum gas can be cracked to valuable petroleum products such as gasoline, kerosene, gas oil or diesel, and fuel oil classified according to its individual boiling point range. The influence of the percentage of loading sulfate on the fraction of gasoline, kerosene, gas oil, fuel oil, and heavy vacuum gas oil is shown in Figure 6. Gasoline, gas oil, and fuel oil are not continuously increased, however, ranging from 1.92 to 2.46, 17.54 to 20, and 7.61 to 8.77 % by mass, respectively. The last two fractions dominate with the maximum at 6% sulfate whereas gasoline is maximum with 8% sulfate. High amount of heavy vacuum gas oil is probably due to unfinished cracking and/or oligomerization and condensation reaction of olefin, forming bigger hydrocarbons. However, no significant change in kerosene fraction was observed until loading with 6% sulfate. Kerosene can be used as feedstock of catalytic reforming units for the production of gasoline by reason of it represented as medium naphtha.

The solid residues were washed with THF and performed TGA in air atmosphere, up to 800°C. The total organic contents in solid residues after catalytic cracking of waste tire with various percentages of sulfate were not significantly different. The organic carbon can be original carbon black earlier added into rubber compound since its amount is approximately equal to that added in a tire production.

### 3.2 Effect of Polymer to Catalyst Ratio

$ZrO_2/SO_4^{2-}$  with 4%  $SO_4^{2-}$  was inspected in catalytic pyrolysis using the catalyst to tire ratio of 0.0, 0.11, 0.25, 0.50, and 1.0. The 4% sulfate loaded was selected due to the thermal stability and the highest production of light fractions. Figure 7 shows product yields for the catalytic pyrolysis of waste tire in relation to catalyst to tire ratios. The results show that the influence of the amount of catalyst was to reduce the yields of oil and solid residue from 40 to 33 % and 41 to 36 %, respectively. There is a corresponding increase in the yield of gas from 19 to 29%. The change in char yield may be attributed to the secondary reaction of carbon black with  $O_2$  forming  $CO_2$ , and/or the high amount of catalyst acidity yielding less amount of cokes, and/or the decomposition of inorganic components retained in solid char.

Figure 8 shows the components of gas produced from catalytic degradation with various catalyst to tire ratios. With the addition of catalyst, the volume percentages of methane and  $C_4$  are still dominant, but methane decreases whereas  $C_4$  increases as the ratio increases. Furthermore, the light hydrocarbons ( $C_3$ ) slightly decrease while the heavier hydrocarbons ( $C_4$ ) slightly increase, with increasing amount of catalyst. Thermal cracking generates a variety of products including methane and ethane, due to random free-radical cracking mechanism, while purely catalytic cracking can not produce  $C_2$  due to instability of their corresponding

carbenium ions. However, the degradation of the tire in this case is due both to thermal and catalytic cracking, therefore,  $C_7$  also co-existed in the gas phase. The relative importance depends on the catalyst to tire ratio. Reasonably, ethane decreases as ethylene slightly increases with increasing amount of catalyst. The sulfate loading amount exhibits similar trends of products as the catalyst to tire ratio, and both relate to the amount and strength of acidity.  $C_7$  and  $C_8$  hydrocarbons are exhibited as a trace in gas phase, possibly because the mechanism of tire depolymerization includes a pattern in which large fragments are detached from the polymeric matrix of rubber, then efficiently fragmented to light hydrocarbons as the pyrolysis proceeds (Marena, et al, 1996), and finally presented in the gas-liquid equilibrium of products.

Carbon number ranges of pyrolytic oils obtained at various catalyst to tire ratios are illustrated in Figure 9. The carbon number range of oil from thermal pyrolysis, zero catalyst to tire ratio, is presented in wider distribution while with the addition of catalysts, the ranges of carbon number shift to smaller carbon number range. Furthermore, as compared to catalytic pyrolysis, thermal process favors higher yield of  $C_{10}$  hydrocarbons, such as D,L-limonene, postulated to be the thermal degradation products of polyisoprene elastomer via the Diels-Alder reaction as reported in many papers (Banallal, et al., 1995; Cunliffe and Williams, 1998; Roy, et al., 1997; Masiral, et al., 2000; Laresgotti, et al., 2004). The maximum of distribution curves shifts from the right to the left until the catalyst to tire ratio increases to 0.25, indicating that higher amount of lighter hydrocarbons are continuously produced along the increase of catalyst ratio. This observation can be clearly and equivalently depicted as the oil fractions shown in Figure 10. At the ratio of 0.25, heavy vacuum gas oil presents in the lowest amount, and all lighter fractions (gasoline, kerosene, gas oil, and fuel oil) are consequently co-produced in the highest amount. However, when

the ratio is higher than 0.25, the maximum of the curves shifts backward to higher carbon number, meaning that heavier hydrocarbons are reproduced as also illustrated in Figure 10. Thus, the optimum ratio to produce more valuable lighter products is 0.25. The acid quantity and strength at the ratio of 0.25 can optimally produce appropriate carbenium ion species and their amounts to form products in the range of valuable light hydrocarbons. As a result, it gives the narrowest distribution of carbon number range and produces the least heavy fraction. Cracking at this point is the dominant reaction as compared to all possible reactions possibly occurred via carbenium ion mechanism. Finally, when the amount of catalyst was added to the ratio of 0.5 and 1.00, carbon number range shifts to wider carbon number distribution, producing higher heavy vacuum gas oil. Many primary products may be produced and undergo secondary reactions through carbenium ion mechanism such as skeletal isomerization, cyclization and coking, yielding other heavier forms of products.

No difference of the whole organic carbon was observed when pyrolyzing tire at different catalyst to tire ratios. The organic carbon should be original carbon black earlier added into rubber compound.

### 3.3 other

## 4. Conclusion

Semi-batch reactor under inert atmosphere was performed on thermal and catalytic degradation of 1.00-1.40 mm of waste tire at room temperature to 500°C with the heating rate of 10°C. The gaseous products mainly consisted of methane, ethane,  $C_2$ ,  $C_3$  hydrocarbons and other hydrocarbons such as ethylene, propane, propylene,  $C_4$ ,  $C_5$  hydrocarbons. The influence of the presence of catalysts was to

increase in the gas yield with a consequent reduction of the yield of liquid and solid residue as compared to thermal cracking of waste tire. Since catalytic cracking passed through carbenium ion mechanisms, but free radical one occurs in thermal cracking. The volume of liquid yield increased while gas and solid residue yield decreased after loaded sulfate comparable to acid strength was markedly increased. Furthermore, the catalysts helped to improve the quality of oil. Moreover, the influence of catalyst to tire ratio on the product yield and distributions was also examined. The optimum ratio to produce lighter valuable fractions was discovered to be 0.25 due to cracking reaction occurred in the appropriate acid strength and quantity. It did not only give the narrow carbon number distribution in high mass percentage, but also produced high amount of gas oil fraction. No remarkable differences in carbon content were observed in all cases.

5.

## Acknowledgements

This research work is mainly supported by Thailand Research Fund (TRF) and partially supported by the Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (ADB Fund). The authors would like to thank the Department of Chemical Technology, Chulalongkorn University for facilitating an access to a high temperature gas chromatograph.

## References

Henallal, B., C. Roy, H. Pakdel, S. Chabot and M.A. Poirier, "Characterization of pyrolytic light naphtha

from vacuum pyrolysis of used tyres Comparison with petroleum naphtha," *Fuel*, **74**, 1589-1594 (1995)

Brown, D.A., and W.F. Watson : "Novel Concepts in Environmentally Friendly Rubber Recycling," *Proceedings, The International Rubber Forum 2000, November, 9<sup>th</sup>, 2000, Antwerp*

Chaalal, A. and C. Roy : "Production of coke from scrap tire vacuum pyrolysis oil," *Fuel Processing Technology*, **46**, 227-239 (1996)

Cunliffe, A.M. and P.T. Williams : "Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **44**, 131-152 (1998)

Cunliffe, A.M. and P.T. Williams : "Influence of Process Conditions on the Rate of Activation of Chars Derived from Pyrolysis of Used Tires," *Energy & Fuels*, **13**, 166-175 (1999)

Dai, X., X. Yin, C. Wu, W. Zhang and Y. Chen : "Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor," *Energy*, **26**, 385-399 (2001)

Davis, B.H., R.A. Keogh and R. Srinivasan : "Sulfated zirconia as a Hydrocarbon conversion catalyst," *Catalysis Today*, **20**, 219-256 (1994)

Dawood, A. and K. Miura : "Catalytic pyrolysis of  $\gamma$ -irradiated polypropylene (PP) over HY-zeolite for enhancing the reactivity and the product selectivity," *Polymer Degradation and Stability*, **72**, 45-52 (2002)

González, J.F., J.M. Encinar, J.L. Canito and J.J. Rodríguez : "Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **58-59**, 667-683 (2001)

Helleur, R., N. Popovic, M. Ikura, M. Stanculescu and D. Liu : "Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **58-59**, 813-824 (2001)

Hwang, E.Y., J.R. Kim, J.K. Choi, H.C. Woo, and D.W. Park : "Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **62**, 351-364 (2002)

Laresgoiti, M.F., I. de Marco, A. Torres, B. Caballero, M.A. Cabrero and M.J. Chomón : "Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **55**, 43-54 (2000)

Laresgoiti, M.F., B.M. Caballero, I. de Marco, A. Torres, M.A. Cabrero and M.J. Chomón : "Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 917-934 (2004)

Leung, D.Y.C., X.L. Yin, Z.L. Zhao, B.Y. Xu and Y. Chen : "Pyrolysis of tire powder: influence of operation variables on the composition and yields of gaseous product," *Fuel Processing Technology*, **79**, 141-155 (2002)

Liu, K., and H.L.C. Meuzelaar : "Catalytic Reactions in Waste Plastics, HDPE and Coal Studies by High-Pressure Thermogravimetry with On-Line GC/MS," *Fuel Processing*, **49**, 55-67 (1996)

Mastral, A.M., R. Murillo, M.S. Callén, T. García and C.E. Snape : "Influence of Process Variables on Oils from Tire Pyrolysis and Hydrolysis in a Swept Fixed Bed Reactor," *Energy & Fuels*, **14**, 739-744 (2000)

Murcia, F., E. Garufi, R.B. Smith, and F. Gioia : "Hydrogenative pyrolysis of waste tires," *Journal of Hazardous Materials*, **50**, 79-98 (1996)

Miguel, G.S., G.D. Fowler and C.J. Sollars : "Pyrolysis of Tire Rubber: Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2430-2435 (1998)



- Roy, C. H Darmstadt, B Benallal and C Amen-Chen : "Characterization of naphtha and carbon black obtained by vacuum pyrolysis of polyisoprene rubber," *Fuel Processing Technology* 50, 87-103 (1997)
- Rodriguez, I M , M F Laregoiti, M.A. Cabrero, A Torres, M.J. Chomón and B. Caballero , "Pyrolysis of scrap tyres," *Fuel Processing Technology* 72, 9-22 (2001)
- Snipes, S and A W , Herriott , "Reactions of Butane and Isobutane Catalyzed by Zirconium Oxide Treated with Sulfate Ion. Solid Superacid Catalyst," *Journal of the American Chemical Society, American* (1979)
- Sharma, K R , "Reclamation of Rubber Crumb from Army's Discarded Tires," *Proceeding at ANTEC* 2000, Plastic Recycling, 40, May 7-11.
- Uddin, M A , Y Sakata, A Muto, Y Shiraga, K Koizumi, Y Kanada, and K. Murata , "Catalytic degradation of polyethylene and polypropylene into liquid hydrocarbons with mesoporous silica," *Microporous and Mesoporous Materials* 21, 557-564 (1998)
- Williams, P T and A J Brindle : "Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres," *J Anal Appl. Pyrolysis* 67, 143-164 (2003)
- Williams, P T and A J Brindle : "Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature," *Fuel* 81, 2425-2434 (2002)
- Wójtowicz, M A and M A Serio : "Pyrolysis of scrap tires: Can it be profitable?," *Chemtech* (1996)