



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเปลี่ยนขยะพอลิโอเลฟินไปเป็นเชื้อเพลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

MCM-22 และ MCM-22 ชนิดแยกชั้น

โดย อาจารย์ ดร.ดวงกมล นันทศรี

15 พฤษภาคม 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเปลี่ยนขยะพอลิโอเลฟินไปเป็นเชื้อเพลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

MCM-22 และ MCM-22 ชนิดแยกชั้น

ผู้วิจัย อาจารย์ ดร.ดวงกมล นันทศรี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยหลักจาก สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ ที่นี้ ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว เป็นที่ปรึกษานักวิจัยที่ให้ความเอาใจใส่ ดูแล ติดตามผลงานการวิจัย พร้อมทั้งให้คำแนะนำ ปรึกษาตลอดโครงการนี้

ขอขอบพระคุณ Prof. Yasaku Sakata และ อาจารย์ ดร.อริชา นายสุวรรณ ที่ช่วยเหลือให้คำแนะนำในการศึกษาปฏิบัติการแตกย่อย

ขอขอบคุณ นางสาวนฤมล เกดสา ผู้ช่วยวิจัย ที่ร่วมกันศึกษางานวิจัยนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณบริษัท ปตท. เคมีคอล จำกัด (มหาชน) ในการอนุเคราะห์ก๊าซมาตรฐานในการวิเคราะห์ในเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในงานวิจัยนี้

ท้ายนี้ขอขอบคุณหน่วยปฏิบัติการวิจัยเคมีวัสดุและการเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความสะดวกด้านสถานที่ และเอื้อเฟื้อเครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยนี้

รหัสโครงการ: MRG5180162

ชื่อโครงการ: การเปลี่ยนขะพอลิโอเลฟินไปเป็นเชื้อเพลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 และ MCM-22 ชนิดแยกชั้น

ชื่อนักวิจัย: อ.ดร.ดวงกมล นันทศรี

E-mail Address: Duangamol.n@chula.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: ตั้งแต่ 15 พฤษภาคม 2551 ถึงวันที่ 14 พฤษภาคม 2553

สามารถสังเคราะห์เอ็มซีเอ็ม-22 แบบวิธีไฮโดรเทอร์มัลด้วยการตกผลึกแบบหมุนได้ และใช้เฮกซะเมทิลีนอิมมีนหรือ เอชเอ็มไอ เป็นสารต้นแบบโครงสร้าง องค์ประกอบของเจลคือ 1.00 SiO_2 : $0.15 \text{ Na}_2\text{O}$: $0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3$: 0.9 HMI : $40 \text{ H}_2\text{O}$ ตกผลึกที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 วัน สามารถสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มซีเอ็ม-22 และกำจัดสารต้นแบบอินทรีย์จากตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้โดยการเผาที่อุณหภูมิ 540 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ได้เตรียม ดีลามิเนท-เอ็มซีเอ็ม-22 โดยการทำให้ฟรีเคอร์เซอร์บวมตัวและแยกชั้น ดีลามิเนท-เอ็มซีเอ็ม-22 เป็นแผ่นซีทบาง ๆ ที่มีพื้นที่ผิวด้านนอกสูงมาก สามารถปรับสภาพเอ็มซีเอ็ม-22 และ ดีลามิเนท-เอ็มซีเอ็ม-22 ได้ด้วยสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ ที่มีความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ ภายใต้รีฟลักซ์ และตรวจสอบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ไอซีพี-เออีเอส อะลูมิเนียมนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สำหรับสถานะของแข็ง การดูดซับไนโตรเจน และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ได้ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มซีเอ็ม-22 ที่ยังไม่ปรับสภาพและที่ปรับสภาพแล้วในการแตกย่อยขยะชนิดพอลิโพรพิลีนที่ภาวะต่าง ๆ ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการแตกย่อยของพอลิโพรพิลีนคือ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส 10% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ไฮโดรเจน-เอ็มซีเอ็ม-22 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการเปลี่ยนของพลาสดิกสูงขึ้นอย่างมาก เมื่อเทียบกับการแตกย่อยแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าการเปลี่ยนและปริมาณของผลิตภัณฑ์ส่วนที่เป็นแก๊สและส่วนที่เป็นของเหลวขึ้นกับอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาและอุณหภูมิของปฏิกิริยา ความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้รับมีผลเล็กน้อย ส่วนที่เป็นแก๊สที่ได้จากการแตกย่อยขยะพอลิโพรพิลีนประกอบด้วย นอร์มอลบิวเทน C_5^+ และโพรพีนเป็นส่วนใหญ่ ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่ได้จากการแตกย่อยส่วนใหญ่อยู่ในช่วง C_7 ถึง C_9 ซึ่งมีจุดเดือดช่วงเดียวกับแก๊โซลีนมาตรฐาน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาต่าง ๆ หลังจากปรับสภาพด้วยสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์แล้ว ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมากกว่าและปริมาณโคเคนน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนปรับสภาพ ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจน-เอ็มซีเอ็ม-22 ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 30 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้ว สามารถทำให้คืนสภาพเดิมได้ด้วยการเผา แต่มีความว่องไวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้ใช้งาน และให้ผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบใกล้เคียงกับที่ได้รับจากตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ ในกรณีที่ใช้ ดีลามิเนท-เอ็มซีเอ็ม-22 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าการเปลี่ยนพอลิโพรพิลีนในช่วง 87% ถึง 92%

คำหลัก: เอ็มซีเอ็ม-22 การดีลามิเนท การแตกย่อยด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา พอลิโพรพิลีน

Project Code: MRG5180162

Project Title: CONVERSION POLYOLEFIN WASTE TO FUEL USING MCM-22 ZEOLITE AND DELAMINATED MCM-22 CATALYSTS

Investigator: Dr.Duangamol Nuntasri

E-mail Address: Duangamol.n@chula.ac.th

Project Period: 15 May 2008 - 14 May 2010

MCM-22 was able to be hydrothermally synthesized by rotating crystallization and using hexamethyleneimine (HMI) as a structure directing agent with the gel composition 1.00 SiO₂: 0.15 Na₂O: 0.033 Al₂O₃: 0.9 HMI: 40 H₂O. The gel was crystallized at 140°C for 7 days. The MCM-22 catalysts with various SiO₂/Al₂O₃ molar ratios were synthesized and the organic template was removed from as-synthesized samples by calcination in a muffle furnace at 540°C. The del-MCM-22 was prepared by swelling and exfoliating the MCM-22 precursor. The del-MCM-22 consists of thin sheet with an extremely high external surface area. The proton form of MCM-22 and del-MCM-22 catalysts could be obtained by treatment with 1.0 M NH₄Cl solution under reflux. The synthesized catalysts were characterized using X-ray diffraction, inductive coupled plasma atomic emission, solid state ²⁷Al-NMR, nitrogen adsorption and scanning electron microscopy. Catalytic cracking of PP waste over Na-MCM-22 and H-MCM-22 catalysts are studied. The optimum polypropylene cracking condition was set to reaction temperature of 380°C, 10 wt% of catalyst and under N₂ flow of 20 cm³/min. Using H-MCM-22 as catalyst, the conversions of PP waste greatly increase compared to that in the absence of catalyst. The conversions, gas and liquid fractions depend on the SiO₂/Al₂O₃ ratio in catalyst and the reaction temperature. The product selectivity is affected slightly. The gas fraction obtained by PP waste cracking mainly consists of n-butane, C₅⁺ and propene and in the range from C₇ to C₈ for the liquid fraction with the same boiling point range compared to that of standard gasoline. The catalysts with various SiO₂/Al₂O₃ ratios after the treatment with ammonium chloride provide higher yield of liquid fraction and lower yield of coke than that before the treatment except H-MCM-22(30) catalyst. The used H-MCM-22 catalysts can be regenerated by calcination, the obtained product composition close to the fresh catalyst but the activity is lower. In case of del-H-MCM-22 catalyst, it shows the polypropylene conversion slightly higher than non-delaminated one in the range of 87 % - 92 %.

Keywords: MCM-22, delamination, catalytic cracking, polypropylene

Executive Summary

1. สรุปย่อ (summary) ประกอบด้วยวัตถุประสงค์และการดำเนินงานวิจัย รวมทั้งผลงานวิจัยที่ได้รับอย่างย่อๆ ความยาวไม่เกิน 1 หน้ากระดาษ

ชื่อโครงการ การเปลี่ยนขยะพอลิโอฟีนไปเป็นเชื้อเพลิงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 และ MCM-22 ชนิดแยกชั้น
วัตถุประสงค์

1. ศึกษาและทดลองหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ MCM-22 และทำการแยกชั้นของ MCM-22 precursor เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพอลิโอฟีน

การดำเนินงานวิจัย

ในระยะเวลา 2 ปีของการวิจัยได้ดำเนินไปตามขั้นตอนของกิจกรรมตามที่ระบุไว้ในข้อเสนอโครงการ เริ่มตั้งแต่การจัดซื้อสารเคมี และอุปกรณ์ทดลอง จากนั้นทดลองหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ MCM-22 และการแยกชั้น (Delamination) MCM-22 เพื่อให้ได้เป็น del-MCM-22 จากนั้นทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์ MCM-22 และ del-MCM-22 ที่สังเคราะห์ได้ และทำการทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 และ del-MCM-22 สำหรับปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพอลิโอฟีน

ผลงานวิจัยที่ได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์ MCM-22 ที่เตรียมได้โดยใช้ Hexamethyleneimine (HMI) เป็นสารต้นแบบด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ gel เป็นดังนี้ $\text{SiO}_2 : 0.15 \text{ NaO}_2 : 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.9 \text{ HMI} : 40 \text{ H}_2\text{O}$
2. ทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์ MCM-22 ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบ MWW
3. ทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์ MCM-22 ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค nitrogen adsorption พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีค่า total surface area = $487 \text{ m}^2 / \text{g}$ และเป็นค่า external surface area = $60 \text{ m}^2 / \text{g}$
4. สามารถตรวจสอบลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์ MCM-22 ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค SEM พบว่าสารที่เตรียมได้มีรูปอนุภาคแบบ platelets ขนาดโดยเฉลี่ย = $0.8 \times 0.4 \text{ }\mu\text{m}$
5. ได้ภาวะที่เหมาะสมในการแยกชั้น (Delamination) MCM-22 เพื่อให้ได้เป็น del-MCM-22 ประกอบด้วยอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ gel ดังนี้ $1.00 \text{ g MCM-22} : 11.90 \text{ g H}_2\text{O} : 5.64 \text{ g CTMABr} : 12.02 \text{ g TPAOH}$ จากนั้นให้ความร้อนที่ 80°C เป็นเวลา 18 ชั่วโมงและผ่านกระบวนการ ultrasound เป็นเวลา 5 ชั่วโมง
6. ทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของ del-MCM-22 ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบ MWW ที่ถูกแยกชั้นของ MWW sheet ดังแสดง XRD pattern
7. ทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของ del-MCM-22 ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค nitrogen adsorption พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีค่า total surface area = $530 \text{ m}^2 / \text{g}$ และเป็นค่า external surface area = $205 \text{ m}^2 / \text{g}$
8. ทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของ del-MCM-22 ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค SEM พบว่าสารที่เตรียมได้มีรูปอนุภาคแบบ platelets ที่มีการกระจายตัวมากกว่า MCM-22 สารตั้งต้นเดิม โดย del-MCM-22 มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย = $0.6 \times 0.3 \text{ }\mu\text{m}$
9. ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 และ del-MCM-22 สำหรับปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพอลิโอฟีนได้ค่า conversion สูงสุด 92.70% เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น del-MCM-22 ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วย gas 55.60% และ liquid product 37.10%
10. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ หลังจากล้างด้วยเฮกเซน และทำให้แห้ง พบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลงประมาณ 5%

เนื้อหางานวิจัย

บทนำ

ปัจจุบันพลาสติกกำลังได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายและกลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่เข้ามามีบทบาทสำคัญในชีวิตประจำวันอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ จากข้อมูลการใช้พลาสติกของประชากรไทยโดยเฉลี่ยคิดเป็น 32 กิโลกรัมต่อคนต่อปี โดยมีอัตราการขยายตัวถึง 16 เท่า ในช่วง 25 ปีที่ผ่านมา ซึ่งระยะหลังพลาสติกประเภทต่างๆ ถูกนำมาใช้ทดแทนทรัพยากรธรรมชาติ ทั้งนี้ เนื่องจากพลาสติกนั้นมีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น ราคาถูก มีน้ำหนักเบา ทนทานต่อสารเคมีและอุณหภูมิ ประกอบกับผู้ผลิตสามารถทำการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกให้มีสมบัติต่างๆ ตามที่เราต้องการได้ โดยขึ้นกับการเลือกใช้วัตถุดิบ ปฏิกิริยาเคมี กระบวนการผลิต และกระบวนการขึ้นรูป และนอกจากนี้ ยังสามารถปรุงแต่งสมบัติได้ โดยการเติมสารเติมแต่ง (Additives) เป็นต้น ซึ่งสาเหตุดังกล่าวทำให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์พลาสติกที่เหลือจากการใช้งานกลายเป็นขยะเพิ่มมากขึ้นตามสัดส่วนของการบริโภคที่มากขึ้น

ปัจจุบันการกำจัดขยะพลาสติกสามารถทำได้หลายวิธี เช่น นำไปฝังกลบ (Burial) นำไปถมดิน (Landfill) นำไปเผาเป็นเชื้อเพลิง (Incineration) และนำกลับมาใช้ใหม่ (Recycle) การนำขยะพลาสติกไปกำจัดทั้งโดยการฝังกลบเป็นวิธีที่สะดวกแต่มีผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้เพราะโดยธรรมชาติพลาสติกถูกย่อยสลายได้ยาก จึงทับถมอยู่ในดิน และนับวันยังมีปริมาณมากขึ้นตามปริมาณการใช้ ส่วนการเผาขยะพลาสติกก็ก่อให้เกิดมลภาวะ และเป็นอันตรายอย่างมาก วิธีการแก้ปัญหาขยะพลาสติกที่ได้ผลดีที่สุดคือ การนำขยะพลาสติกกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ (Recycle) แต่ปัจจุบันพบว่าพลาสติกที่ใช้แล้วในประเทศไทยถูกนำกลับมาใช้ใหม่ทางกายภาพคือการนำพลาสติกมาหลอมเพียงแค่ว่า 23% จากขยะพลาสติกทั้งหมดเท่านั้น ส่วน การใช้กระบวนการทางเคมีเพื่อเปลี่ยนพลาสติกไปเป็นสารเคมีอื่น หรือเชื้อเพลิงที่มีคุณค่านั้นพบว่ามี การนำมาใช้งานในประเทศไทยน้อยมาก ซึ่งกระบวนการดังกล่าวสามารถทำได้ 2 วิธี คือ

1. การแตกย่อยโดยใช้ความร้อน (Thermal degradation หรือ Pyrolysis) มีความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ต่ำและต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงมาก
2. การแตกย่อยโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic degradation) มีความเลือกจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์สูงกว่าวิธีแรกและใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่า

ดังนั้นจึงมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในการแตกย่อยพลาสติกเพื่อประหยัดเวลา และลดพลังงาน ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม (Heterogeneous catalyst) ที่นิยมใช้ได้แก่ สารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminosilicate) พาวซีโอไซด์ $\text{Ni/ZrO}_2/\text{SO}_4$ และ $\text{Pt/ZrO}_2/\text{WO}_3$ ซึ่งมีข้อดีคือ มีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากระบบเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย

จากการศึกษาเอกสารอ้างอิงพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม ประเภทซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบ MFI หรือที่มีชื่อเรียกว่า MCM-22 มีความน่าสนใจศึกษาสำหรับปฏิกิริยาการแตกย่อยพลาสติก MCM-22 มีงานวิจัยหลายฉบับที่ทำการศึกษาวัดดังกล่าว เช่น ในปี ค.ศ. 1999 Corma และคณะ [1] ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด MCM-22 และ del-MCM-22 มาใช้ศึกษาการแตกย่อย gasoil และเมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้ พบว่า del-MCM-22 มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า MCM-22 โดยที่ del-MCM-22 มีความจำเพาะต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมากกว่า และมีโค้กเกิดขึ้นน้อยกว่าในกรณีที่ใช้ MCM-22 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจาก del-MCM-22 มีพื้นที่ผิวด้านนอกสูงกว่าจึงง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้นที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ และโครงสร้าง del-MCM-22 ถูกทำลายบางส่วนทำให้ Bronsted acid site ลดลง [2] ในขณะที่ MCM-22 มีความเป็นกรดแรงกว่าและมีพื้นที่ผิวด้านนอกไม่สูงมาก จึงเกิดการแตกย่อย gas oil ภายในโพรง ทำให้มีความจำเพาะต่อการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สและเกิดโค้กมาก สำหรับงานวิจัยนี้จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด MCM-22 และ del-MCM-22 มาใช้ศึกษาการแตกย่อยขยะพลาสติกพอลิโพรพิลีน

ในปี ค.ศ. 2005 Zhu และคณะ [3] ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่าง ๆ พบว่าถ้าอัตราส่วนสูงกว่า 50 มักได้ผลิตภัณฑ์ที่มี ซีโอไลต์ชนิดอื่น เช่น ZSM-5, Kenyate เกิดร่วมด้วย ดังนั้นผู้ทำการวิจัยจึงสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 ที่มีอัตราส่วนเท่ากับ 27 แล้วนำมาทำ Dealumination พบว่าสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 58, 99, 133 และ 299 ที่มีความบริสุทธิ์ จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว มาทดสอบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาแตกย่อย butene ซึ่งให้ค่า conversion ของ butene จากสูงไปต่ำ ตามอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ของ MCM-22 ดังนี้ $58 > 27 > 99 > 133 >> 299$ ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนเท่ากับ 299 ให้ค่า conversion ต่ำ เนื่องจากมีความเป็นกรดที่ไม่แรงพอสำหรับปฏิกิริยาการแตกย่อย นอกจากวิธีดังกล่าวแล้ว สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ สูงจาก ERB-1 (MWW borosilicate) โดย Liu และคณะ [4] ได้สังเคราะห์ ERB-1 แล้วทำการเผาและรีฟลักด้วยกรดเพื่อไล่ boron ออก จากนั้นนำ deboronated ERB-1 มาทำปฏิกิริยา alumination ที่อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่าง ๆ พบว่าสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 ที่มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ในช่วง 24-1000 และผลการตรวจลักษณะเฉพาะด้วย ^{27}Al -NMR แสดงให้เห็นว่า อะลูมิเนียมเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของ MCM-22 ที่เตรียมได้

นอกจากนี้ Zhu และคณะ [5] ได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด MCM-22 และ ZSM-5 มาศึกษาการแตกย่อย 1-butene เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์หลักที่เป็น ethene และ propene โดยเปรียบเทียบผลที่ได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด พบว่า ZSM-5 มีความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ propene สูงกว่า MCM-22 เล็กน้อย ในขณะที่ MCM-22 มีความจำเพาะต่อผลิตภัณฑ์ isobutane เนื่องจาก isobutane เกิดได้ง่ายในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโพรงขนาดใหญ่ ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับกรณีของ ซีโอไลต์ Y และ Beta

จากงานวิจัยข้างต้นทำให้ทราบว่า MCM-22 และ del-MCM-22 จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ มีความจำเพาะต่อสารตั้งต้น สารมัธยันต์และผลิตภัณฑ์ อีกทั้งมีแนวโน้มในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปใช้งานได้จริง โดยที่ในปัจจุบันการสังเคราะห์ MCM-22 และ del-MCM-22 ยังมีการศึกษาไม่มากนัก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 และ del-MCM-22 เพื่อนำมาใช้ในปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกพอลิโพรพิลีน เพื่อเป็นการช่วยลดปัญหาขยะพลาสติกอีกทางหนึ่ง

วิธีการทดลอง

การสังเคราะห์ MCM-22

โครงสร้างที่เป็น layer ของ MCM-22 (P) precursor เตรียมได้โดยใช้ Hexamethyleneimine (HMI) เป็นสารต้นแบบตามวิธีของ Corma [6, 7] ที่ทำให้เกิดโครงสร้างดังกล่าว สำหรับสารเคมีอื่นๆ ที่ใช้ได้แก่ fumed silica, sodium aluminate, sodium hydroxide และ deionized water สารตัวอย่างที่มีอัตราส่วนโดยโมล $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 30 จะถูกเตรียมได้ดังนี้ ของผสมประกอบไปด้วย fume silica 25.04 กรัม, NaOH 3.53 กรัม และน้ำ 150 กรัม หลังจากนั้นจึงหยด HMI 37.19 กรัม ทำการคนอย่างแรง จากนั้นจึงหยดสารละลาย NaAlO_2 (NaAlO_2 2.65 กรัมละลายในน้ำ 150 กรัม) และคนอย่างต่อเนื่อง จนของผสมรวมเป็นเดียวกัน อัตราส่วนโดยโมลของเจลเป็นดังนี้ $\text{SiO}_2 : 0.15 \text{ NaO}_2 : 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.9 \text{ HMI} : 40 \text{ H}_2\text{O}$ เทเจลที่ไดลงใน autoclave หมุนที่ 70 รอบต่อนาทีและให้ความร้อนที่ 140°C เป็นเวลานาน 7 วัน กรองผลิตภัณฑ์ที่ได้ ล้างด้วยน้ำ deionized จนกระทั่ง pH ต่ำกว่า 9 และหลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C จะได้ MCM-22 (P) หลังจากนั้นนำ MCM-22 (P) ไปเผาที่อุณหภูมิ 540°C เป็นเวลานาน 8 ชั่วโมง เพื่อไล่สารต้นแบบ จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น MCM-22

การเตรียม delaminated MCM-22

Del-MCM-22 ที่มีอัตราส่วนโดยโมล $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 30 จะเตรียมได้โดยการทำให้ MCM-22 (P) เกิดการบวมตัวหรือ swell โดยใช้ Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTMABr) โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้ คือ MCM-22(P) 1 กรัมผสมกับ surfactant 5.64 กรัม, สารละลาย tetrapropylammonium hydroxide ที่มีความเข้มข้น 20% โดยน้ำหนัก 12.02 กรัม และ น้ำ 11.92 กรัม จากนั้น reflux ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลานาน 16 ชั่วโมง สำหรับ layers ของ MCM-22 (P) ที่เกิดการบวมตัว จะถูกเรียกว่าเป็น swollen MCM-22 (P) ซึ่งแต่ละ layers จะถูกแยกชั้นออกจากกันได้โดยการนำไปวางใน ultrasound bath เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง จากนั้นค่อย ๆ หยด HCl ที่มีความเข้มข้นสูงลงไป ปรับให้ pH ต่ำกว่า 2 และนำไปปั่นแยก หรือ centrifuge เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง สำหรับการเผาไล่สารต้นแบบอินทรีย์ ทำได้โดยนำผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ดังกล่าวไปเผาที่อุณหภูมิ 540°C จะได้ผลิตภัณฑ์ del-MCM-22

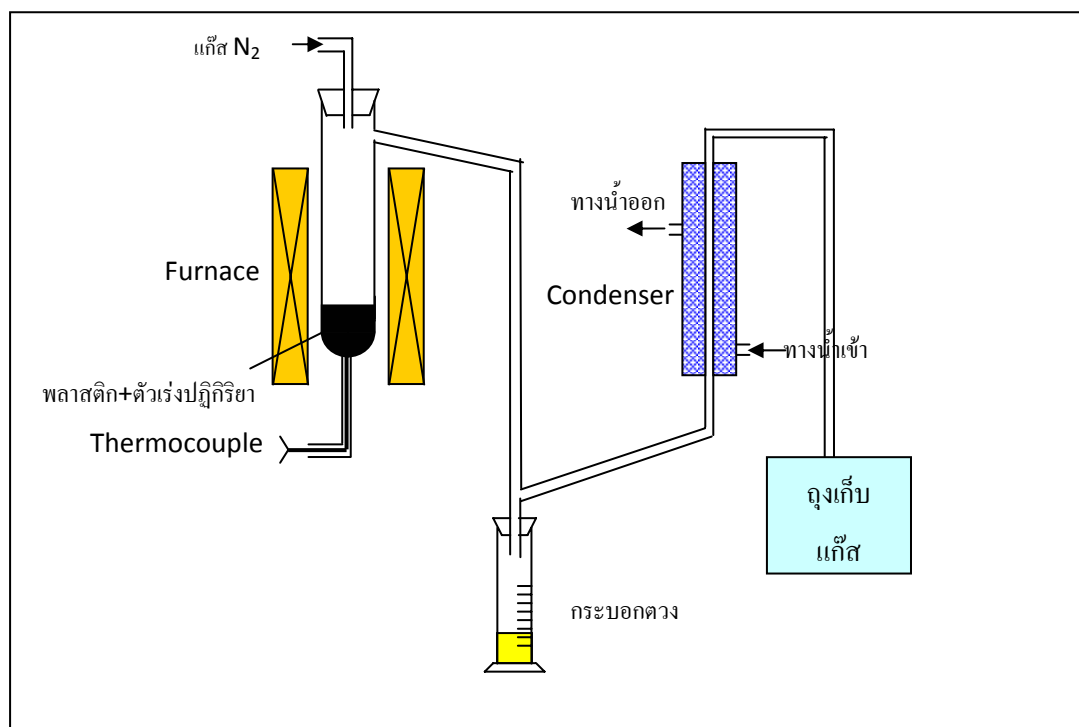
การแลกเปลี่ยนประจุของ MCM-22 และ del-MCM-22

MCM-22 ถูกเปลี่ยนจาก Na- form ให้กลายเป็น H-form โดยทำการ reflux MCM-22 (P) ในสารละลาย NH_4Cl ที่มีความเข้มข้น 1 M ในอัตราส่วน 20 มิลลิลิตรต่อกรัม ซึ่งจะทำให้การ reflux ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้มารองภายใต้สุญญากาศและล้างด้วยน้ำ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ของแข็งดังกล่าวมาอบที่อุณหภูมิ 80°C overnight นำไปเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 540°C เป็นเวลานาน 8 ชั่วโมง จะได้ H-form

การตรวจสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกย่อยขยะพลาสติกพอลิโพรพิลีน

วิธีการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน

การแตกย่อยขยะพลาสติกทำเป็นแบบ Batch process ซึ่งจะใช้ Reactor ที่เป็นแก้ว ดังแผนผังที่ 1



แผนผังที่ 1 แสดงชุดการทดลองที่ใช้ในการแตกย่อยขยะพลาสติก

ในแต่ละการทดลอง ทำโดยนำขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน 5.0 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กรัม ใส่ลงใน Reactor และทำการผสมให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดี ผ่านแก๊สไนโตรเจนลงไป ใน Reactor ด้วยอัตราการไหล 20 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อทำการไล่อากาศที่อยู่ภายใน จากนั้นให้ความร้อนที่หลอดทดลอง โดยที่ heating rate เท่ากับ 20°C ต่อนาที โดยใช้ programmable temperature controller และ thermocouple อุณหภูมิจะค่อยๆ สูงขึ้นจนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่ต้องการ และคงที่เป็นเวลานาน 40 นาที สำหรับผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะไหลผ่านไป condenser ซึ่งมีอุณหภูมิประมาณ 1°C

และถูกเก็บไว้ในถุงเก็บแก๊ส (Tedlar bag) ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะถูกเก็บในกระบอกตวง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา Reactor จะถูกทำให้เย็นลงและชั่งน้ำหนักต่อไป

การคำนวณ % conversion และ yield สามารถคำนวณได้ดังสมการ

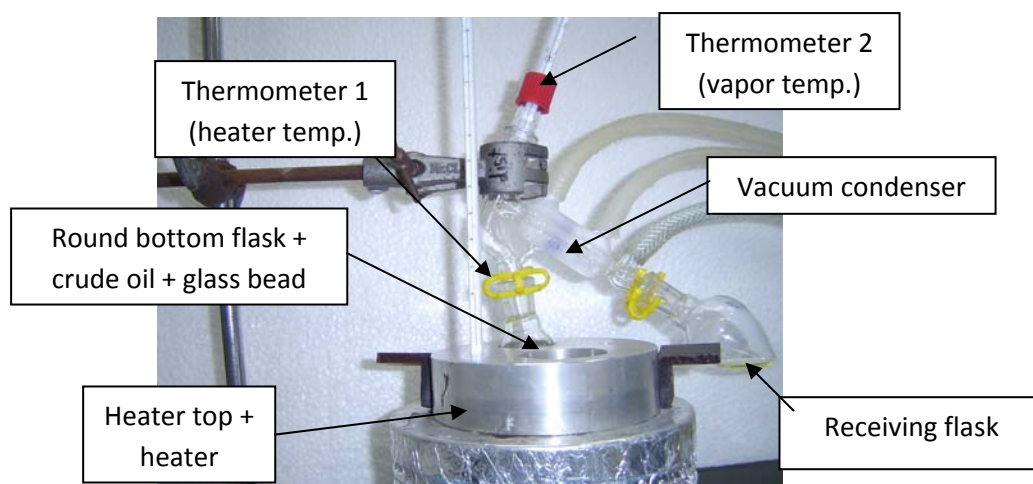
$$\% \text{ Conversion} = \frac{(\text{mass of liquid fraction} + \text{mass of gas fraction}) \times 100}{\text{mass of plastic}}$$

mass of gas fraction = mass of the reactor with plastic and catalyst before reaction –

mass of the reactor with residue and used catalyst after reaction

$$\% \text{ Yield} = \frac{\text{mass of product fraction} \times 100}{\text{mass of plastic}}$$

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกจำแนกออกเป็น 3 ประเภท คือ ผลิตภัณฑ์ส่วนที่เป็นแก๊ส ของเหลว ไฮโดรคาร์บอน และส่วนที่เหลือ ผลิตภัณฑ์ส่วนที่เป็นแก๊สจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC ซึ่งปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ จะคำนวณจากผลต่างระหว่างน้ำหนักของพลาสติก กับน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เกิดขึ้นรวมกับน้ำหนักของส่วนที่เหลือ สำหรับผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะนำไปกลั่นภายใต้สุญญากาศ ดังภาพที่ 2 และผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการกลั่นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC สำหรับส่วนที่เหลือจากปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วย coke และ wax ปริมาณ coke คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ สามารถคำนวณได้โดยวัดจากน้ำหนักที่หายไปของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว ภายหลังจากนำไปเผาไหม้ สำหรับ Heating program ที่ใช้ในการไล่ coke



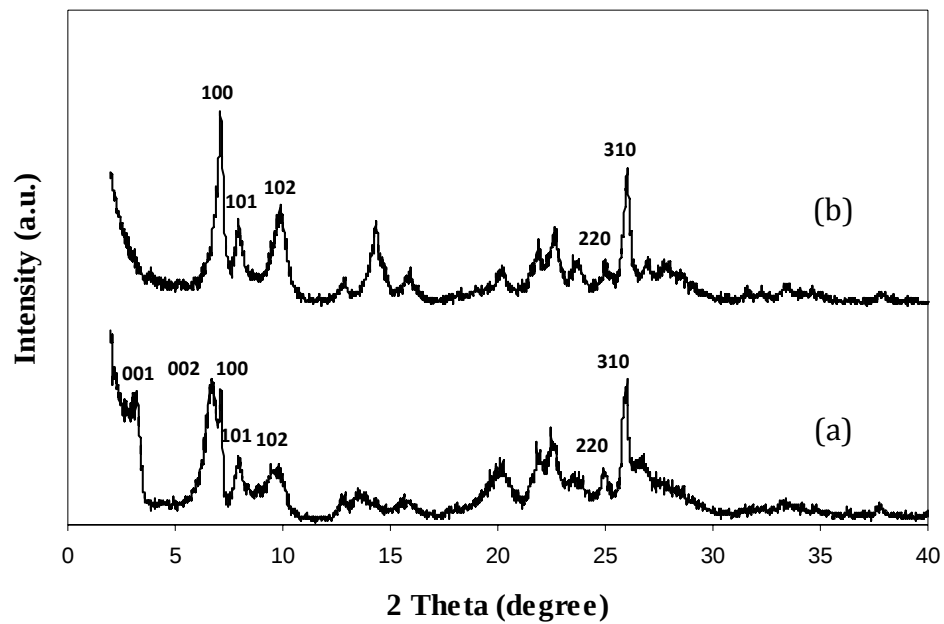
รูปที่ 2 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการกลั่นภายใต้สุญญากาศ

ผลการทดลองและบทวิจารณ์

ทดสอบสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22

ตรวจสอบลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

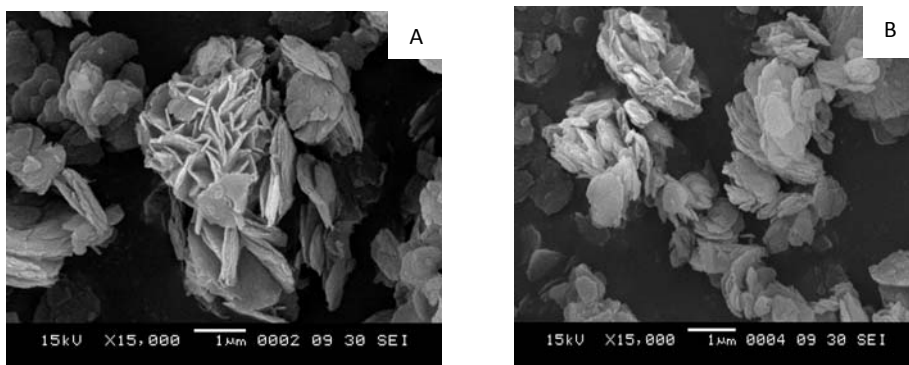
XRD patterns ของ MCM-22 ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 30 ก่อนทำการเผาไล่สารต้นแบบและหลังจากทำการเผาไล่สารต้นแบบ แสดงในรูปที่ 3 โดยที่ XRD pattern ของ MCM-22 ก่อนทำการเผาไล่สารต้นแบบ แสดงในรูป 3(a) จะปรากฏตำแหน่งของ peak ที่ $2\theta = 3.22^\circ$, 6.72° และ 7.14° จะบ่งบอกถึง ระนาบ [001], [002] และ [100] ตามลำดับ ซึ่งจะแสดงลักษณะโครงสร้างที่เป็น Layer นั้นเอง [8, 9] ในรูปที่ 3(b) หลังจากทำการเผาไล่สารต้นแบบ พบว่าตำแหน่ง peak ที่ระนาบ [001] และ [002] จะหายไป แต่ intensity ของ peak ที่ระนาบ [100] (หรือ $2\theta \approx 7^\circ$) สูงขึ้น เพราะเกิดการ form ตัวของโครงสร้างเป็นแบบ 3 มิติภายหลังจากการเผาไล่สารต้นแบบนั่นเอง

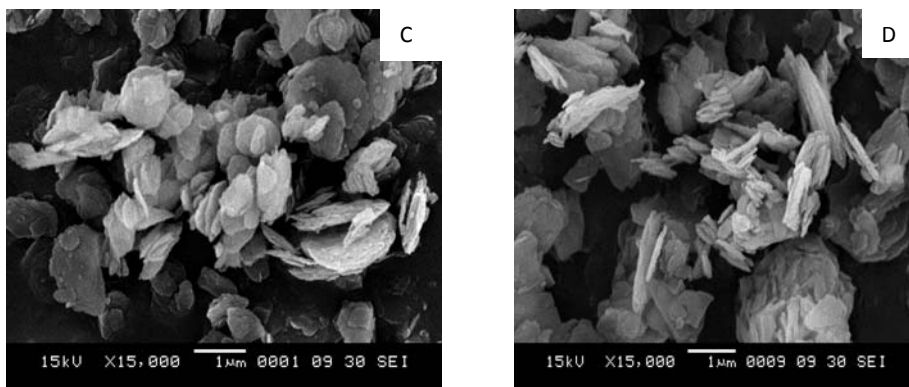


รูปที่ 3 แสดง XRD patterns ของ (a) MCM-22 zeolite ก่อนทำการเผาไล่สารต้นแบบ และ (b) MCM-22 zeolite หลังทำการเผาไล่สารต้นแบบ (อัตราส่วนโดยโมลใน gel ของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 30)

SEM images ของ MCM-22

ภาพ SEM ของ Na-MCM-22 และ H-MCM-22 แสดงในรูปที่ 4 เมื่อทำการเปรียบเทียบภาพ SEM ดังกล่าวจะเห็นว่า ขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงหลังจากทำการ reflux ด้วย NH_4Cl สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Na-MCM-22 และ H-MCM-22 จะมีลักษณะเป็นแผ่น ๆ และมีรูปร่างไม่แน่นอน ขนาดอนุภาคมีความยาวประมาณ 0.8 ไมโครเมตร ความหนาประมาณ 0.4 ไมโครเมตร





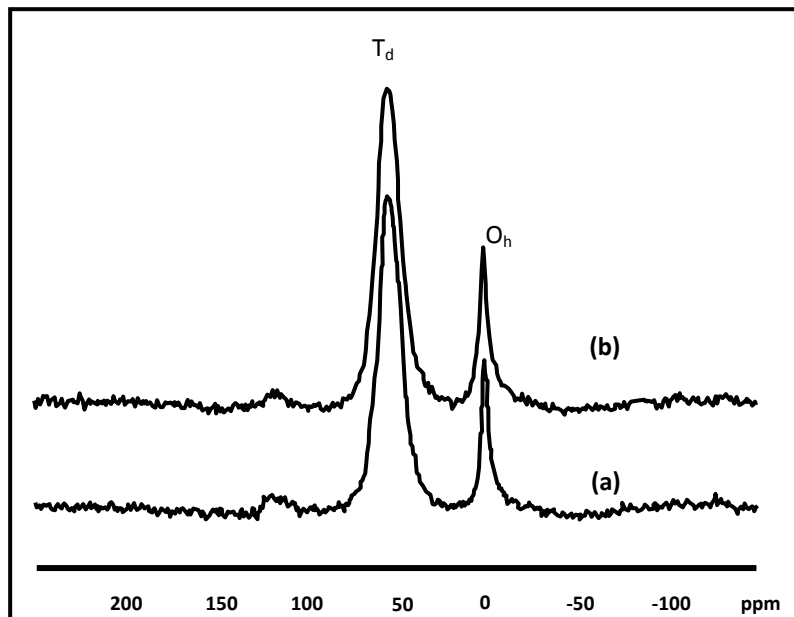
รูปที่ 4 ภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากทำการเผาไล่สารต้นแบบ (A) Na-MCM-22(30), (B) H-MCM-22(30), (c) H-MCM-22(60) และ (d) H-MCM-22(120)

การตรวจสอบโครงสร้างของอะลูมิเนียมด้วยเทคนิค ^{27}Al -NMR

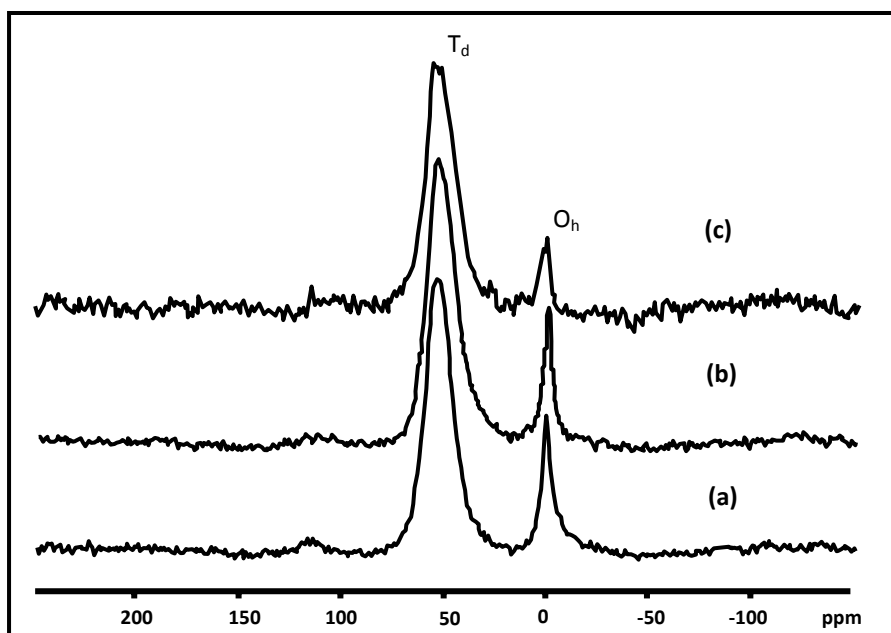
การวิเคราะห์หา aluminum ด้วยเทคนิค อะลูมิเนียมนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สำหรับสถานะของแข็ง จะสามารถบอกได้ว่าตำแหน่ง aluminum atom ที่มีอยู่ในโครงสร้างนั้นเป็นแบบ framework หรือ non-framework รูป 5 และรูป 6 แสดง ^{27}Al -MAS-NMR spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 สัญญาณที่ตำแหน่ง 50 ppm บ่งบอกถึง aluminum ที่ตำแหน่ง tetrahedral coordination (T_d) หรือเป็น aluminum ที่อยู่ใน framework นั้นเอง และสัญญาณที่ตำแหน่ง 0 ppm จะบอกถึง aluminum ที่ตำแหน่ง octahedral (O_h) หรือเป็น aluminum ที่อยู่นอก framework (non-framework aluminum) [10] สำหรับ Na-MCM-22 จะปรากฏ aluminum atoms ทั้งที่อยู่ใน framework และนอก framework ดังรูป 5 (a) ซึ่งมีอัตราส่วนระหว่างปริมาณ tetrahedral aluminum (T) และ octahedral aluminum atoms (หรือ I_T/I_O) เท่ากับ 1: 0.23 อย่างไรก็ตามไม่สามารถบอกปริมาณ H^+ หรือ Na^+ ที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเปลี่ยนจาก sodium ions ให้กลายเป็น protons form เพื่อช่วยเพิ่มสภาพความเป็นกรดของ MCM-22 สำหรับ ^{27}Al -MAS-NMR spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยา H-MCM-22 หลังจากทำการ reflux ด้วยสารละลาย NH_4Cl จะแสดงในรูปที่ 5 (b) จะเห็นได้ว่าสัญญาณที่ตำแหน่ง 0 ppm มี intensity ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Na-MCM-22 เล็กน้อย และ I_T/I_O is 1: 0.18 ซึ่งผลดังกล่าวสามารถบอกได้ว่า aluminum ที่ตำแหน่ง octahedral ลดลงหลังจากทำการ reflux ด้วย NH_4Cl

สำหรับ ^{27}Al -MAS-NMR spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 หลังจากทำ reflux ด้วยสารละลาย NH_4Cl ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลของ SiO_2/Al_2O_3 ต่าง ๆ จะแสดงในรูปที่ 6 จะเห็นได้ว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ SiO_2/Al_2O_3 เพิ่มขึ้นแล้ว ปริมาณ aluminum จะลดลง และสัญญาณทั้งสอง

ตำแหน่งลดลงเช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตาม aluminum atoms มักจะปรากฏอยู่ที่ตำแหน่ง tetrahedral มากกว่า octrahedral



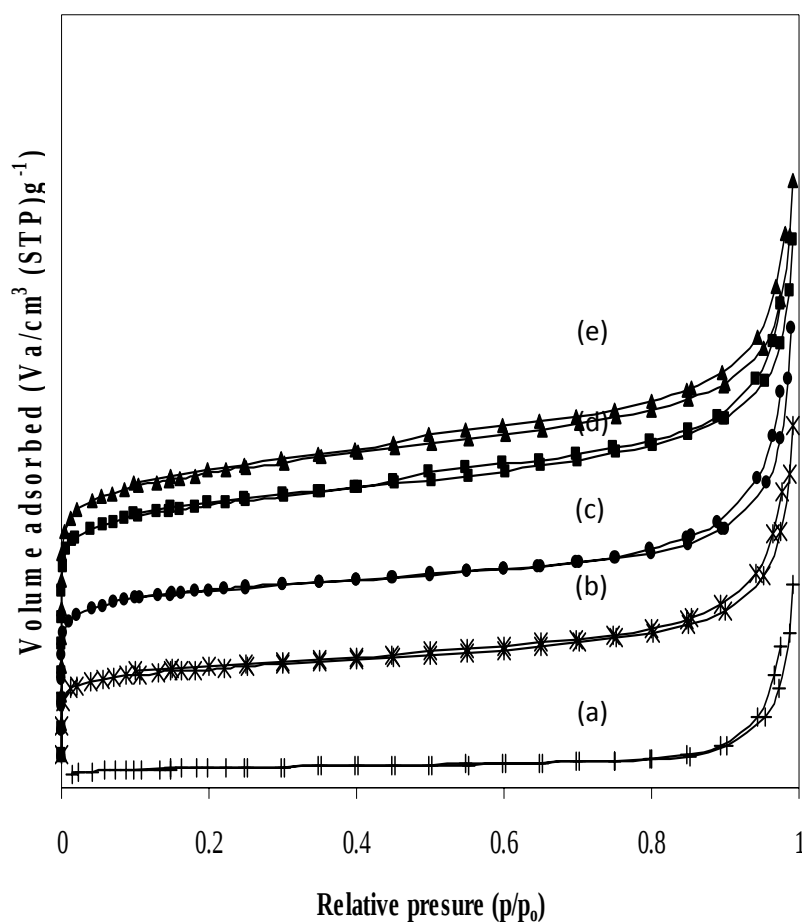
รูปที่ 5 แสดง ^{27}Al -MAS-NMR Spectra ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา (a) Na-MCM-22(30) และ (b) H-MCM-22(30)



รูปที่ 6 แสดง ^{27}Al -MAS-NMR Spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) H-MCM-22(30), H-MCM-22(60) และ (c) H-MCM-22(120)

การดูดซับไนโตรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22

สำหรับรูปที่ 7 แสดง N_2 adsorption-desorption isotherms ของตัวเร่งปฏิกิริยา H-MCM-22 ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ SiO_2/Al_2O_3 ต่าง ๆ หลังจากทำการเผาไล่สารต้นแบบ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะแสดงลักษณะ isotherm ที่เป็นแบบ type I ซึ่งเป็นรูปแบบของ microporous และสมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา H-MCM-22 แสดงในตารางที่ 1 เมื่อพิจารณาจะเห็นว่า ถ้าอัตราส่วนโดยโมล ของ SiO_2/Al_2O_3 เพิ่มขึ้นจาก 60 จนถึง 400 จะทำให้ปริมาณไนโตรเจนที่ถูกดูดซับลดลง ทั้งนี้เนื่องจาก micropore volume ลดลงนั่นเอง ตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวจะมี pore size distribution เท่ากับ 0.6 นาโนเมตร และตัวเร่งปฏิกิริยา H-MCM-22(60) จะมีพื้นที่ผิวมากที่สุด



รูปที่ 7

แสดง N_2 adsorption-desorption isotherm ของตัวเร่งปฏิกิริยา (a) H-MCM-22(400), (b) H-MCM-22(250), (c) H-MCM-22(120), (d) H-MCM-22(30) และ (e) H-MCM-22(60)

ตารางที่ 1 แสดงสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา H-MCM-22 หลังจากทำการเผาไล่สารต้นแบบ

Sample	Total specific surface area ^a (m ² /g)	External surface area ^b (m ² /g)	Micropore distribution ^c (nm.)	Micropore volume ^b (cm ³ /g)
H-MCM-22 (30)	487	60	0.60	0.18
H-MCM-22 (60)	540	56	0.60	0.21
H-MCM-22 (120)	362	41	0.60	0.14
H-MCM-22 (250)	202	42	0.60	0.07
H-MCM-22 (400)	32	12	0.60	0.01

^aคำนวณโดยใช้ BET plot method, ^bคำนวณโดยใช้ t- plot method, ^cคำนวณโดยใช้ MP- plot method

การทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน

ศึกษาผลของ sodium ion ที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับ % conversion และ product yield ที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ Na-MCM-22, H-MCM-22 และ thermal cracking ที่อุณหภูมิ 380°C ดังแสดงในตารางที่ 2 ตัวเร่งปฏิกิริยา H-MCM-22 ส่วนใหญ่จะให้ % conversion ที่สูงกว่า Na-MCM-22 ยกเว้น H-MCM-22(30) และ Na-MCM-22(30) ที่ให้ค่าแตกต่างกันน้อยมาก เมื่อพิจารณา product yield ที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 ทุกชนิด จะพบว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะเป็นแก๊สมากกว่าผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว ซึ่งให้ผลการทดลองที่คล้ายกับกรณีที่ใช้ ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[11] % yields ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจะอยู่ในช่วง 32-54% ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะอยู่ในช่วง 24-38% และเมื่ออัตราส่วนโดยโมล ของ SiO₂/Al₂O₃ สูงขึ้นมากกว่า 30 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด H-form จะให้ % conversion ที่สูงกว่า Na-form ทั้งนี้เป็นผลมาจากการกำจัดปริมาณ Na⁺ ion โดยนำไปทำ NH₄Cl treatment สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ SiO₂/Al₂O₃ ทำกับ 30 ทั้ง H-form และ Na-form จะให้ % conversion ที่ไม่แตกต่างกัน ทั้งนี้เพราะว่าในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณ aluminum content สูง หรือมีปริมาณ acid site มากนั่นเอง ตัวเร่งปฏิกิริยา H-MCM-22(120) จะให้ % conversion ที่สูงที่สุดคือ 92% เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส 54% และผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว 38% และมีปริมาณสิ่งที่เหลือ (residue) เกิดขึ้นน้อยมาก ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่า H-MCM-22(120) จะมีปริมาณ aluminum ที่ตำแหน่ง octahedral sites ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด H-MCM-22(30) นั่นเอง

ผลการทดลองดังกล่าวมาแล้วข้างต้นแสดงให้เห็นว่า MCM-22 สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนและที่ให้ % conversion ที่สูง การนำตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 ไป reflux ด้วยสารละลาย NH_4Cl ที่มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ จะช่วยให้ % conversion สูงขึ้นในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีความเป็นกรดน้อย แต่ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณ aluminum หรือมีความเป็นกรดสูงจะพบว่าผลการทดลองที่ได้จะให้ผลที่ไม่แตกต่างกัน ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Na-form และ H-form อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่าจะมีปริมาณ Na^+ เพียงเล็กน้อยในตัวเร่งปฏิกิริยา แต่มีผลทำให้ความว่องไวในปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนลดลง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด H-MCM-22 จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น light oil มากกว่า heavy oil และสีของของเหลวที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา H-MCM-22 จะมีสีอ่อนกว่าของเหลวที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Na-MCM-22

Selectivity ต่อผลิตภัณฑ์ของเหลว light oil จะเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ คือ $\text{H-MCM-22(120)} \approx \text{H-MCM-22(250)} \approx \text{Na-MCM-22(120)} > \text{Na-MCM-22(30)} \approx \text{H-MCM-22(30)} > \text{Na-MCM-22(250)}$ ในขณะที่ heavy oil ที่เกิดขึ้นจะตรงข้ามกับกรณีที่เป็น light oil อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการแตกขยะพลาสติกที่ใช้ MCM-22 ทุกชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้ปริมาณของเหลวที่เกิดขึ้นมากกว่ากรณีที่เป็น thermal cracking Residue สำหรับของที่เหลืออยู่ภายใน reactor ยกเว้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะประกอบไปด้วย solid coke ที่เกาะอยู่ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาและ wax ปฏิกิริยาที่ให้ % conversion สูงปริมาณของที่เหลือก็จะลดลง

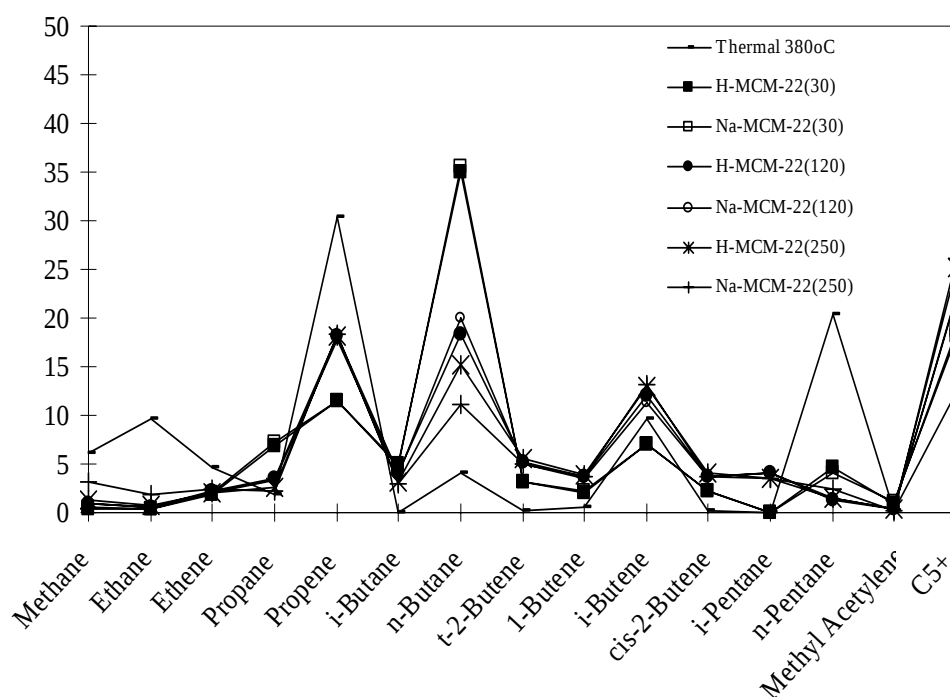
ตารางที่ 2 แสดงค่า conversion และ product yield จากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด H-MCM-22 ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่าง ๆ (ภาวะที่ใช้ในการทดลอง: 10%wt catalyst of PP waste, อัตราการไหลของ N_2 เท่ากับ $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, 380°C เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 40 นาที)

	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios in catalyst						Thermal cracking
	Na-MCM-22 (30)	H-MCM-22 (30)	Na-MCM-22 (120)	H-MCM-22 (120)	Na-MCM-22 (250)	HMCM-22 (250)	
Conversion ^a (%)	82.40	81.50	86.10	91.60	56.90	83.87	23.60
Yield ^b (%)							
1. gas fraction	51.40	52.20	49.60	53.60	32.90	46.60	12.20
2. liquid fraction	31.00	29.30	36.50	38.00	24.00	37.27	11.40
- % distilled oil	55.15	64.97	51.68	57.99	51.08	52.34	54.87
- % heavy oil	44.85	35.03	48.33	42.01	48.93	47.66	45.13
3. residue	17.60	18.50	13.90	8.40	43.10	16.13	76.40
- wax	5.86	5.48	6.04	5.05	7.65	7.50	-
- solid coke	11.74	13.02	7.86	3.36	35.45	8.63	-
Total volume of liquid fraction (cm^3)	2.05	2.00	2.50	2.63	1.70	2.55	0.45
Liquid fraction density (g/cm^3)	0.75	0.74	0.73	0.73	0.71	0.73	0.72

^aDeviation within 0.40 %

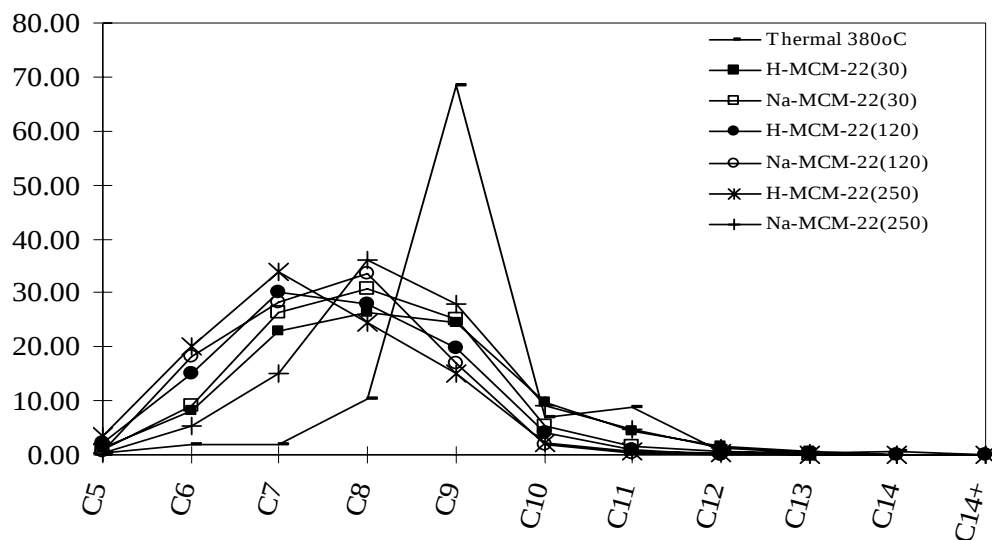
^bDeviation within 0.50 %

รูปที่ 8 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 ชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 380°C ในกรณีที่ใช้ MCM-22 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่แตกต่างไปจากกรณีที่เป็น thermal cracking และ selectivity ต่อผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นในกรณีที่เป็น thermal cracking คือ propene และ n-pentane ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เกิดจากกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 (30) คือ n-butane สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 ชนิดอื่นก็จะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่คือ C_5^+ , propene และ n-butane



รูปที่ 8 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้นที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Na-MCM-22 และ H-MCM-22 ที่อุณหภูมิ 380°C (สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: 10%wt catalyst of PP waste, อัตราการไหลของ N_2 เท่ากับ 20 cm^3/min และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานาน 40 นาที)

รูปที่ 9 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการกลั่น ในปฏิบัติการการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22 ชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 380°C ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะถูกจำแนกออกเป็นค่า C_{np} ซึ่งจะสัมพันธ์กับจุดเดือดของ n-paraffin [73] สำหรับ thermal cracking จะได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนใหญ่อยู่ $C_8 - C_{10}$ โดยที่ C_9 เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมากอย่างเห็นได้ชัดเจน ซึ่งจะแตกต่างจากกรณีที่ใช้ MCM-22 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Na-MCM-22 และ H-MCM-22 จะให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่มีแนวโน้มใกล้เคียงกัน นั่นคือจะให้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่อยู่ C_7-C_8 ซึ่งอยู่ในช่วงของ gasoline

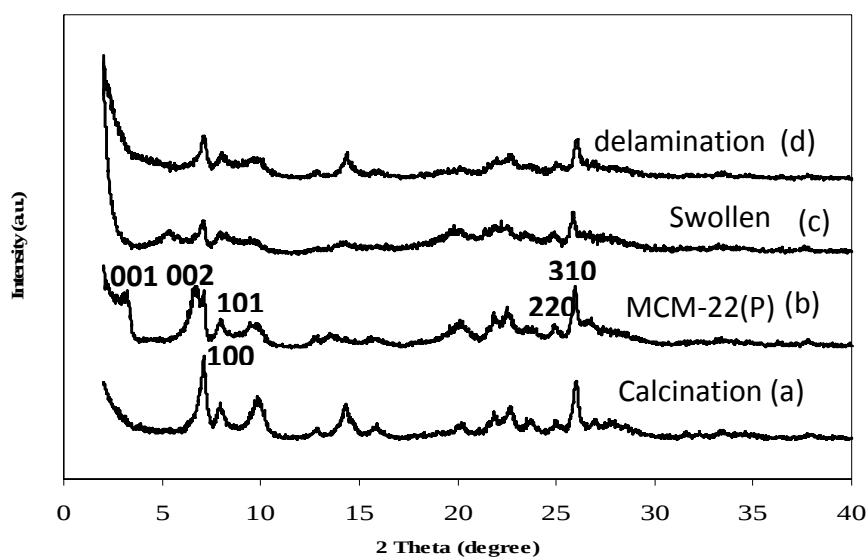


รูปที่ 9 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้หลังจากการกลั่นของปฏิบัติการการแตกย่อยขยะพลาสติก

ชนิดพอลิโพรพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Na-MCM-22 และ H-MCM-22 ที่อุณหภูมิ 380oC (สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: 10%wt catalyst of PP waste, อัตราการไหลของ N2 เท่ากับ 20 cm³/min และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานาน 40 นาที)

ศึกษาการแยกชั้นของ MCM-22

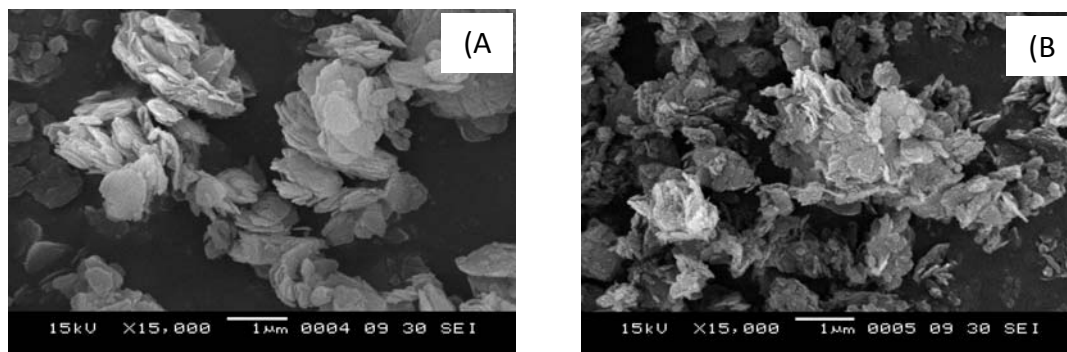
ภาวะที่เหมาะสมในการแยกชั้น (Delamination) MCM-22 เพื่อได้เป็น del-MCM-22 ประกอบด้วยอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ gel ดังนี้ 1.00 g MCM-22 : 11.90 g H₂O : 5.64 g CTMABr : 12.02 g TPAOH จากนั้นให้ความร้อนที่ 80 °C เป็นเวลา 18 ชั่วโมงและผ่านกระบวนการ ultrasound เป็นเวลา 5 ชั่วโมงจะได้ del-MCM-22 จากนั้นตรวจสอบลักษณะเฉพาะของ del-MCM-22 ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบ MWW ถูกแยกชั้นของ MWW sheet ดังแสดง XRD pattern รูปที่ 10



รูปที่ 10 แสดง XRD patterns ของ (a) MCM-22 ที่ผ่านการเผาไล่สารต้นแบบ (b) MCM-22(P), (c) swollen product ก่อนทำการแยกชั้นและ (d) del-H-MCM-22

จากการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของ del-MCM-22 ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค nitrogen adsorption พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีค่า total surface area = 530 m² / g เป็นค่า external surface area = 205 m² / g จาก MCM-22 สารก่อนการแยกชั้นมีค่า total surface area = 487 m² / g เป็นค่า external surface area = 60 m² / g พบว่าค่า external surface area มีค่าสูงขึ้นถึง 3.4 เท่า

ส่วนรูปร่างอนุภาคของ del-MCM-22 ทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่าสารที่เตรียมได้มีรูปร่างอนุภาคแบบ platelets ที่มีการกระจายตัวมากกว่า MCM-22 สารตั้งต้นเดิม โดย del-MCM-22 มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย = $0.6 \times 0.3 \mu\text{m}$ แสดงดังรูปที่ 11



รูปที่ 11 แสดงภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาไล่สารต้นแบบ (A) H-MCM-22(30) และ (B) del-H-MCM-22(30)

ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา del-MCM-22

สำหรับปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพอลิโพรพิลีนได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3 ค่าของ % conversion และ product yield ที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวของขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด del-H-MCM-22(30) และ del-H-MCM-22(60) ที่อุณหภูมิ 380°C ซึ่ง del-H-MCM-22(30) จะให้ yield ในส่วนที่เป็นผลิตภัณฑ์แก๊สที่สูงกว่า และมีปริมาณ wax เกิดขึ้นน้อยกว่ากรณีที่ใช้ H-MCM-22(30) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ yield ของผลิตภัณฑ์ของเหลวและปริมาณ coke ที่เกิดขึ้นมีค่าไม่แตกต่างกัน เนื่องจากจำนวน acid site ที่วัดได้จาก $\text{NH}_3\text{-TPD}$ method มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้น ผลของการทดสอบความว่องไวในการแตกย่อยขยะพลาสติกได้ไม่สัมพันธ์กับ acid site แต่จะสัมพันธ์กับ external surface area ที่สูง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา del-H-MCM-22(30) จะมีปริมาณ external surface area ($205 \text{ m}^2/\text{g}$) ที่สูงกว่า H-MCM-22(30) ซึ่งมีค่าประมาณ $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ในขณะที่จำนวน acidity ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีค่าแตกต่างกันน้อยมาก ดังนั้น del-H-MCM-22(30) จึงให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สมากกว่า H-MCM-22(30) และจากผลที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น จึงเป็นผลอันเนื่องมาจาก external surface area ที่สูงนั่นเอง สำหรับหากทดสอบความว่องไวของปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติก โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ไม่สามารถผ่านเข้าไปโพรงแล้วเกิดการแตกย่อยได้ แต่มักจะเกิดปฏิกิริยาที่ external surface ได้มากกว่า

สำหรับ del-H-MCM-22(60) จะมี external surface area ที่สูงที่สุดแต่ในขั้นตอนของการทำ delamination นั้นจะทำให้ปริมาณ aluminum ที่มีอยู่ในโครงสร้างลดลง[8] ซึ่งผลดังกล่าวมานี้จะไปทำให้ acidity ในตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงไปส่งผลกระทบต่อค่า % conversion ของ del-H-MCM-22(60) และ

H-MCM-22(60) ที่มีค่าไม่แตกต่างกัน สามารถอธิบายได้ด้วยปริมาณ acidity ของ H-MCM-22(60)ที่สูงกว่า และ external surface area ของ del-H-MCM-22(60) ที่มีมากกว่าเช่นเดียวกัน จะส่งผลให้ conversion ที่ได้ใกล้เคียงกันนั่นเอง เมื่อพิจารณาที่ผลิตภัณฑ์แก๊สและปริมาณ coke ที่เกิดขึ้น พบว่า del-H-MCM-22(60) จะเกิดขึ้นต่ำกว่ากรณีที่ใช้ H-MCM-22 (60) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อทำการเปรียบเทียบสำหรับค่า conversion และ product yield ที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด del-H-MCM-22 ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่างกัน ที่อุณหภูมิ 380°C พบว่า The del-H-MCM-22(60) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่า % conversion ที่สูงกว่าและมีสิ่งที่เหลือเกิดขึ้นน้อยกว่า del-H-MCM-22(30)

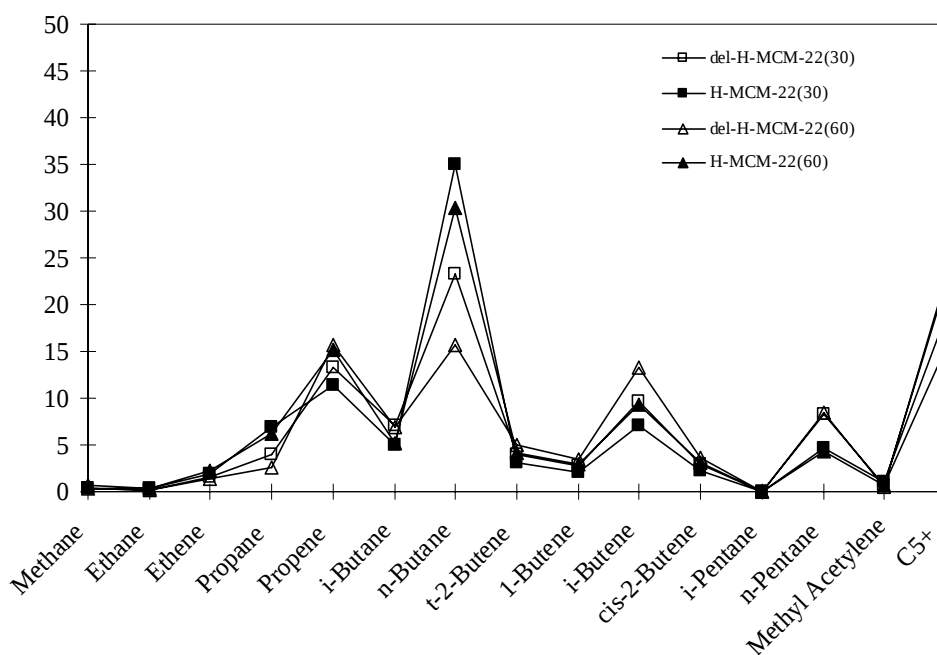
ตารางที่ 3 แสดงค่า conversion และ product yield จากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด del-H-MCM-22 ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่าง ๆ (ภาวะที่ใช้ในการทดลอง: 10%wt catalyst of PP waste, อัตราการไหลของ N_2 เท่ากับ $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, 380°C เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 40 นาที)

	Catalyst			
	Del-H-MCM-22 (30)	H-MCM-22 (30)	Del-H-MCM-22 (60)	H-MCM-22 (60)
Conversion ^a (%)	87.70	81.50	92.70	92.47
Yield ^b (%)				
1. gas fraction	57.40	52.20	55.60	57.07
2. liquid fraction	30.30	29.30	37.10	35.40
- % distilled oil	60.39	64.97	60.88	63.80
-% heavy oil	39.61	35.03	39.12	36.20
3. residue	12.30	18.50	7.30	7.53
- wax	6.85	13.02	5.38	4.92
- solid coke	5.46	5.48	1.93	2.61
Total volume of liquid fraction (cm^3)	2.15	1.98	2.63	2.40
Liquid fraction density (g/cm^3)	0.71	0.74	0.71	0.74

^aDeviation within 0.60 %

^bDeviation within 0.50 %

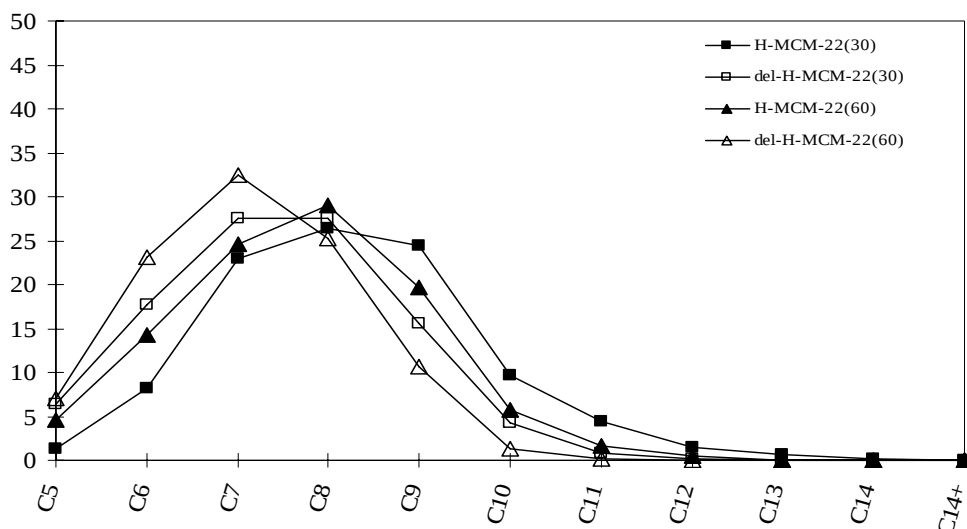
รูปที่ 12 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดจากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด del-H-MCM-22 และ H-MCM-22 ที่อุณหภูมิ 380°C ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด H-MCM-22 ผลิตภัณฑ์แก๊สส่วนใหญ่จะเป็น n-butane มากกว่า C_5^+ ในขณะที่ del-H-MCM-22(30) จะให้ selectivity ต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็น C_5^+ ใกล้เคียงกับ n-butane และจะให้ selectivity ต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็น C_5^+ ที่สูงในกรณีที่ใช้ del-H-MCM-22(60) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 12 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด H-MCM-22 และ del-H-MCM-22 อุณหภูมิ 380°C (สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: 10 wt% catalyst of plastic, อัตราการไหลของ N_2 เท่ากับ $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานาน 40 นาที)

รูป 13 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังการกลั่น ที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด H-MCM-22 และ del-H-MCM-22 ที่อุณหภูมิ พบว่า ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด H-MCM-22 อยู่ในช่วง C7 to C9 ในขณะที่ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น del-H-MCM-22 จะได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่อยู่ในช่วง C6 ถึง C8

สำหรับการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา del-H-MCM-22(30) ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นมากคือ C7 และ C8 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด del-H-MCM-22(60) เมื่อถูกนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เป็น C7 เพราะมีปริมาณ external surface area สูงจึงไปช่วยเพิ่มผลิตภัณฑ์ที่เป็น lighter liquid hydrocarbon



รูปที่ 13 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลวหลังจากการกลั่น เกิดจากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด H-MCM-22 และ del-H-MCM-22 อุณหภูมิ 380°C (สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: 10 wt% catalyst of plastic, อัตราการไหลของ N₂ เท่ากับ 20 cm³/min และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา นาน 40 นาที)

ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

ค่า % conversion และ % yield ที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด MCM-22(120) แบบที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (fresh), regenerated type I (ล้างด้วยเฮกเซน) และ regenerated type II (รีฟลักด้วยสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์เข้มข้น 1M) ที่อุณหภูมิ 380°C ดังแสดงในตารางที่ 4 สำหรับค่าของ % conversion จะไม่แตกต่างกันระหว่างกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ regenerated type I และ type II แต่จะแตกต่างกันตรงที่ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น light oil และ heavy oil สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด regenerated type I และ regenerated type II จะให้ผลิตภัณฑ์แก๊สต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ fresh ในขณะที่ปริมาณของเหลว และ ปริมาณ coke ที่เกิดขึ้นมีค่าแตกต่างกันน้อยมาก

กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด regenerated type I จะให้ปริมาณ yield ของ light oil ที่ได้จะต่ำกว่า และปริมาณ heavy oil เกิดขึ้นมากกว่าเมื่อเทียบกับ regenerated type II ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด regenerated type II จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น distilled oil ต่ำกว่าและเกิด heavy oil มากกว่ากรณี fresh ทั้งนี้เพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด regenerated มี surface area และ acidity ที่ต่ำกว่า fresh นั้นเอง สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด regenerated จะทำให้ conversion ลดลงจาก 92% (fresh catalyst) ไปเป็น 85% (regenerated catalyst) และพบว่าปริมาณสิ่งที่เหลือ ในรูปของ wax เกิดขึ้นมากกว่ากรณี fresh catalyst อีกด้วย

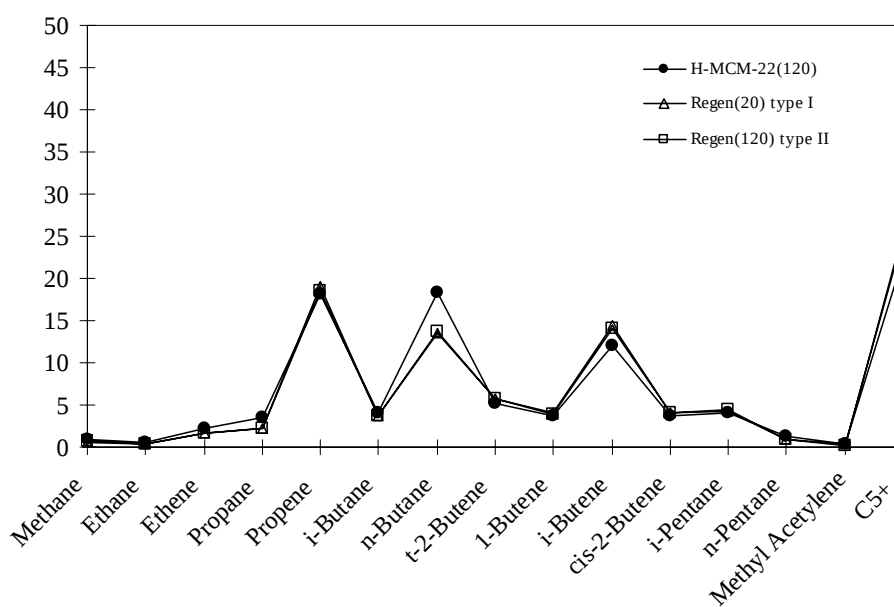
ตารางที่ 4 แสดง conversion และ product yield ที่ได้จากการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด fresh, regenerated MCM-22(120) type I และ type II (สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: 10%wt catalyst of PP waste, อัตราการไหล N_2 เท่ากับ $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, 380°C และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 40 นาที)

	Fresh H-MCM-22(120)	Regenerated MCM-22(120) type I	Regenerated MCM-22 (120) type II
Conversion ^a (%)	91.60	84.70	85.40
Yield ^b (%)			
1. gas fraction	53.60	47.00	49.10
2. liquid fraction	38.00	37.70	36.30
- % distilled oil	57.99	48.74	53.01
-% heavy oil	42.01	51.27	46.99
3. residue	8.40	15.30	14.60
- wax	5.05	11.30	10.43
- solid coke	3.36	4.00	4.17
Total volume of liquid fraction (cm^3)	2.63	2.65	2.58
Liquid fraction density (g/cm^3)	0.73	0.73	0.71

^a Deviation within 0.70 %

^b Deviation within 0.60 %

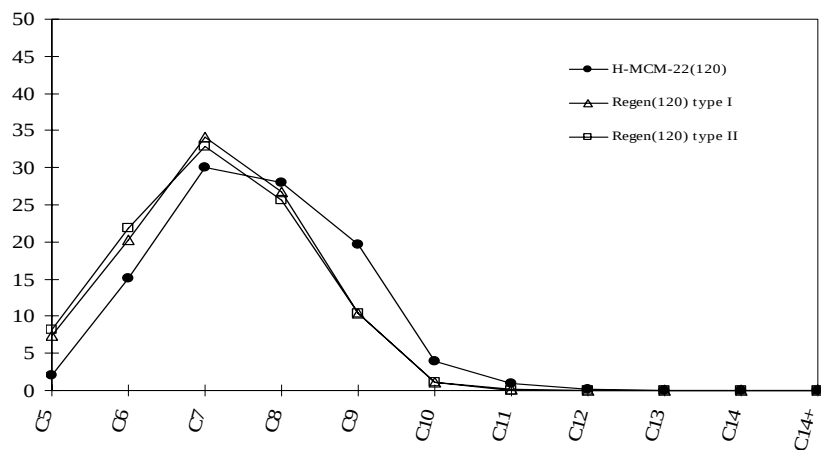
รูป 14 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกตัวของพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด fresh, regenerated MCM-22(120) type I และ type II ที่อุณหภูมิ 380°C พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามจะให้การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เหมือนกัน และ กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด regenerated catalyst จะให้ selectivity ต่อผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ใกล้เคียงกัน ในขณะที่ fresh catalyst จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น n-butane สูงกว่า regenerated catalysts



รูปที่ 14 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์แก๊ส ได้จากการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด fresh, regenerated MCM-22(120) type I และ type II (สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: 10%wt catalyst of PP waste, อัตราการไหล N_2 เท่ากับ $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, 380°C เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 40 นาที)

รูปที่ 15 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่เกิดจาก ได้จากการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด fresh, regenerated MCM-22(120) type I และ type II พบว่าทั้ง fresh, regenerated MCM-22(120) จะให้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เป็น C7 ถึง C8 และ selectivity ต่อผลิตภัณฑ์ C6-C7 เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา fresh catalyst จะให้ selectivity ต่อ C9 สูงกว่า regenerated catalysts

ปริมาณของเหลวที่เกิดขึ้นทั้งหมดของ fresh catalyst และ regenerated catalysts ใกล้เคียงกัน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-22(120) จึงเหมาะที่จะใช้ในปฏิกิริยาการแตกย่อยขยะพลาสติกเพราะ stable และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานมาแล้วสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ง่าย โดยการนำไปเผาไล่ coke ออกไปและ ค่า conversion ลดลงเพียง 5%



รูปที่ 15 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่เกิดจากได้จากการแตกย่อยขยะพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด fresh, regenerated MCM-22(120) type I และ type II (สภาวะที่ใช้ในการทดลอง: 10%wt catalyst of PP waste, อัตราการไหล N_2 เท่ากับ $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, 380°C เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 40 นาที)

เอกสารอ้างอิง

- (1) Corma, A.; Fornes, V.; Martinez-Triguero, J.; Pergher, S. B. "Delaminated zeolite: Combining the benefit of zeolites and mesoporous materials for catalytic uses", *J. Catal.*, 186, **1999**, 57.
- (2) Corma, A.; Fornes, V.; Guil, J. M.; Pergher, S.; Maesen, Th.L.M.; Buglass, J.G. "Preparation, characterization and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 38, **2000**, 301.
- (3) Zhu, X.; Liu, S.; Song, Y.; Xu, L. "Post-treatment with ammonium hexafluorosilicate: An effective way to synthesize high silica MCM-22 zeolite", *Catal. Commun.*, 6, **2005**, 742.
- (4) Liu, L.; Cheng, M.; Ma, D.; Hu, G.; Pan, X.; Bao, X.; "Synthesis, characterization, and catalytic properties of MWW zeolite with variable Si/Al ratios", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 94, **2006**, 304.
- (5) Zhu, X.; Liu, S.; Song, Y.; Xie, S.; Xu, L. "Catalytic cracking of 1-butene to propene and ethene on MCM-22 zeolite", *Appl. Catal. A.*, 290, **2005**, 191.
- (6) Corma, A.; Corell, C.; Perez-Pariente, J. "Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite" *Zeolite*. 15, **1995**, 2.
- (7) Martinez, A.; Asensi, M.A.; Corma, A.; "Skeletal isomerization of 1-butene on MCM-22 zeolite catalyst" *J. Catal.* 158, **1996**, 561.
- (8) Tassumi, T.; Wu, P.; Komatsu, T.; Yashima, T. "A novel titanosilicate with MWW structure. I. Hydrothermal synthesis, elimination of extraframework titanium, and characterizations" *J. Phy. Chem.B* 105, **2007**, 2897
- (9) Mihalyi, R.M.; Kollar, M.; Pal-Borbely, G.; Valyon, J. "Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor" *Micropor. Mesopor. Mater.* 99, **2007**, 37.
- (10) Murugesan, V.; Kumar, G.S.; Saravanamurugan, S.; Hartmann, M. "Synthesis, characterisation and catalytic performance of HMCM-22 of different silica to alumina ratios." *J. Mol. Catal. A:Chemical*. 272, **2007**, 38.
- (11) Niwa, M.; Suzuki, K.; Aoyagi, Y.; Katada, N.; Choi, M.; Ryoo, S. "Acidity and characterization activity of mesoporous ZSM-5 in comparison with zeolite ZSM-5, Al-MCM-41 and silica-alumina" *Catal. Today*. 132, **2008**, 38.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : CONVERSION POLYPROPYLENE WASTE TO FUEL USING MCM-22 ZEOLITE AND DELAMINATED MCM-22 CATALYSTS

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์ : ...Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

กำลังเตรียม manuscript สำหรับส่งตีพิมพ์ผลงานคาดว่าจะเสร็จประมาณเดือนสิงหาคม 53

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงพาณิชย์

2.1 งานวิจัยนี้มีผลกระทบโดยตรงต่ออุตสาหกรรมปิโตรเคมี สามารถนำมาพัฒนากระบวนการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ อันเป็นประโยชน์โดยตรงต่ออุตสาหกรรมดังกล่าว ข้อมูลจากงานวิจัยนี้อาจพัฒนาเป็นอุตสาหกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาได้

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในกระบวนการนี้สามารถประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีซึ่งสามารถเพิ่มมูลค่าของขยะพลาสติก เพื่อเปลี่ยนเป็นพลังงานแหล่งใหม่สำหรับใช้หมุนเวียนในอุตสาหกรรมได้

- เชิงสาธารณะ ผลจากงานวิจัยนี้สามารถสร้างกระแสการลดปริมาณการใช้พลาสติกเท่าที่จำเป็น เพื่อให้เกิดขยะพลาสติกน้อยลง เมื่อหลังจากใช้งานแล้วขยะพลาสติกดังกล่าวสามารถนำมาแปรรูปให้เป็นแหล่งพลังงานใหม่ได้

3. การนำเสนอผลงานในที่ประชุม

การประชุมนักวิจัยรุ่นใหม่พบเมธีวิจัยอาวุโส สกว. ครั้งที่ 9 วันที่ 15-17 ตุลาคม 2552
โรงแรมฮอลิเดย์อินน์ รีสอร์ท รีเจนท์ บีช ชะอำ เพชรบุรี

เอกสารอ้างอิง

- (1) Corma, A.; Fornes, V.; Martinez-Triguero, J.; Pergher, S. B. "Delaminated zeolite: Combining the benefit of zeolites and mesoporous materials for catalytic uses", *J. Catal.*, 186, 1999, 57.
- (2) Corma, A.; Fornes, V.; Guil, J. M.; Pergher, S.; Maesen, Th.L.M.; Buglass, J.G. "Preparation, characterization and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 38, 2000, 301.
- (3) Zhu, X.; Liu, S.; Song, Y.; Xu, L. "Post-treatment with ammonium hexafluorosilicate: An effective way to synthesize high silica MCM-22 zeolite", *Catal. Commun.*, 6, 2005, 742.
- (4) Liu, L.; Cheng, M.; Ma, D.; Hu, G.; Pan, X.; Bao, X.; "Synthesis, characterization, and catalytic properties of MWW zeolite with variable Si/Al ratios", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 94, 2006, 304.
- (5) Zhu, X.; Liu, S.; Song, Y.; Xie, S.; Xu, L. "Catalytic cracking of 1-butene to propene and ethene on MCM-22 zeolite", *Appl. Catal. A.*, 290, 2005, 191.