



ศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์จากกลีเซอรอลโดยอาศัยเทคนิค
การไพโรไลซิสร่วมกับการเติมอนุภาคตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน

โดย

นายรัชชัย สุ่มมัตย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์จากกลีเซอรอลโดยอาศัยเทคนิค
การไพโรไลซิสร่วมกับการเติมอนุภาคตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน

โดย
นายรัชชัย สุ่มมัตย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์
ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีการศึกษา 2552
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

**A STUDY ON SYNTHESIS OF AUTOMOTIVE FUEL FROM GLYCEROL USING
PYROLYSIS TECHNIQUE IN CONJUNCTION WITH ADDITION OF DEOXYGENATING
AGENTS**

By

Thawatchai Summart

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

MASTER OF ENGINEERING

Department of Materials Science and Engineering

Graduate School

SILPAKORN UNIVERSITY

2009

บัณฑิตวิทยาลัยมหาวิทยาลัยศิลปากรอนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “ศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์จากกลีเซอรอลโดยอาศัยเทคนิคการไพโรไลซิสร่วมกับการเติมอนุภาคตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน” เสนอโดย นายรัชชัย สุ่มมาตย์ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริชัย ชินะตั้งกูร)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่.....เดือน..... พ.ศ.

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรัญ วสันตกรณ์

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(อาจารย์ ดร.ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.อดิศักดิ์ จตุรพิรย์)

...../...../.....

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุศรินทร์ เหมะปะบุตร)

...../...../.....

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อรัญ วสันตกรณ์)

...../...../.....

50402209 : สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

คำสำคัญ : การไพโรไลซิส / ผงคาร์บอนดำ / แคลเซียมออกไซด์

ชวัชชัย สุ่มมาตย์ : ศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์จาก
กลีเซอรอลโดยอาศัยเทคนิคการไพโรไลซิสร่วมกับการเติมอนุภาคตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน.
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผศ.ดร.อรัญ วสันตกรณ์. 206 หน้า.

ในปัจจุบันประเทศไทย หรือแม้แต่ทั่วโลกก็ตามกำลังประสบปัญหาการขาดแคลนเชื้อเพลิงที่เพิ่ม
สูงขึ้น ซึ่งมีสาเหตุมาจากการลดลงอย่างรวดเร็วของปริมาณสำรองเชื้อเพลิงฟอสซิล และกำลังจะ
หมดลงในอนาคตอันใกล้นี้ แต่นับว่ายังโชคดีที่ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม จึงมีผลผลิต
ทางการเกษตรจำนวนมากในแต่ละปีโดยเฉพาะผลผลิตจากพืชน้ำมัน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมี
จุดมุ่งหมายเพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์จากกลีเซอรอลโดยอาศัยเทคนิคการไพโรไลซิส
ร่วมกับการเติมตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน

โดยทำการทดลองภายใต้อิทธิพลของอุณหภูมิ ปริมาณตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน และ
เวลาการไพโรไลซิส จากการศึกษาพบว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสให้ผลได้ผลิตภัณฑ์เหลวสูง
ถึงประมาณ 80 - 90 เปอร์เซ็นต์โดยมวลของสารตั้งต้น โดยที่มีการเติมตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนใน
ปริมาณเท่ากับ 25 เปอร์เซ็นต์โดยมวล และทำการทดลองภายใต้เวลาที่เพียงพอสำหรับการแตกตัว
ของกลีเซอรอลทั้งหมด โดยผลการทดลองทั้งหมดวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิค GC MS และ FTIR

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2552

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

50402209 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORDS : PYROLYSIS PROCESS / CARBON BLACK / CALCIUM OXIDE

THAWATCHAI SUMMART: A STUDY ON SYNTHESIS OF AUTOMOTIVE FUEL FROM GLYCEROL USING PYROLYSIS TECHNIQUE IN CONJUNCTION WITH ADDITION OF DEOXYGENATING AGENTS. THESIS ADVISOR: ASST.PROF.ARAN WASONTAKORN. 206 pp.

At the present time, Thailand, or even around the world, is facing a serious problem on the price of fuels getting higher. This is caused by the rapid decrease in the world reserve of fossil fuel, which is using up in near future. Fortunately, this country is a good agricultural country so a lot of agricultural products especially from oil plants, has been produced in each year. This research aims to produce automotive fuels from glycerol using pyrolysis technique in conjunction with addition of deoxygenating agents.

This research made under difference factors which were temperature of pyrolysis process, quantity of deoxygenating agents and time of pyrolysis process. The result showed that at 500 °C of pyrolysis process and adding 25 wt% deoxygenating agents obtained 80 – 90 wt% liquid yields by operating under sufficient time in order to crack whole glycerol molecules completely. All samples were analyzed by GC-MS and FTIR instrument.

Department of Materials Science and Engineering Graduate School, Silpakorn University Academic Year 2009

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จเสร็จลงไปด้วยดี ทางผู้จัดทำผลงานวิจัยต้องขอกราบขอบพระคุณหน่วยงานและบุคคลผู้มีส่วนร่วมต่อไปนี้ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรัญ วสันตกรณ อาจารย์ที่ปรึกษาของงานวิจัยนี้ที่กรุณาให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษา และเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยในครั้งนี้ คุณพินิจ เจียรระลิก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาการและวิศวกรรมวัสดุ ผู้ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์ สารเคมีและเครื่องมือต่างๆ ที่ให้ความอนุเคราะห์ให้การใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูงที่ได้ให้เงินสนับสนุนในการทำวิจัย และสุดท้ายนี้ต้องขอขอบคุณอาจารย์ พนักงานจากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุทุกท่าน คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่เปิดโอกาสให้ทางผู้วิจัยได้ทำการศึกษาวิจัยจนสำเร็จไปได้ด้วยดีไว้ ณ โอกาสนี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
แนวคิดของงานวิจัย	2
จุดประสงค์ของงานวิจัย	3
ขอบเขตของการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย.....	3
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	3
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
ทฤษฎีไฟโรไลซิส.....	4
ความรู้เบื้องต้นของกระบวนการไฟโรไลซิส.....	4
สถานะกระตุ้นอิเล็กตรอนในโมเลกุลเมื่อรับคลื่นจากแหล่งกำเนิด	
(Electronically excited states in molecules)	8
ระดับพลังงานของการหมุนโมเลกุล (Rotational energy levels).....	15
โมเลกุลสั่นและโครงสร้างขณะสั่น	
(Vibrational molecules and structure)	20
การสั่นของโมเลกุลที่ประกอบด้วยหลายอะตอม	
(Vibrations of polyatomic molecules).....	23
ขีดจำกัดการแตกโมเลกุลและผลที่เกิดขึ้นต่อมา	
(Molecular dissociation limit and its fate).....	26
ปฏิกิริยาต่อเนื่องที่เกิดขึ้นในกระบวนการไฟโรไลซิส.....	30
กระบวนการเสื่อมสลายของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะที่แตกต่างทางธรรมชาติ.....	33
กระบวนการเสื่อมสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์	
และการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน	35

กลไกของการเสื่อมสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ (Mechanisms of Thermal Degradation of Polymers)	40
การเสื่อมสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ในสภาวะที่มีออกซิเจน (Thermooxidative reactions)	51
เทคนิคกระบวนการไพโรไลซิส	57
กระบวนการไพโรไลซิสน้ำมันจากพืช	57
ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิส	59
คุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงโดยทั่วไป	62
ปฏิกิริยารีดิวซ์โมเลกุลสารอินทรีย์ด้วยตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน	65
หลักการเบื้องต้นของสมดุลเคมี	65
ปฏิกิริยาเคมี	65
ความร้อนจากปฏิกิริยาเคมี	67
อิทธิพลของอุณหภูมิและความดันต่อ ΔH^0_{rxn}	67
เงื่อนไขของสมดุลเคมี	71
สมดุลเคมีของระบบที่มีหลายปฏิกิริยาเคมีเกิดได้พร้อมกัน	72
งานจากปฏิกิริยาเคมี	73
สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้เป็นสารดูดซับอะตอมออกซิเจนสำหรับงานวิจัย	73
แคลเซียมออกไซด์	73
ผงคาร์บอนดำ	75
กลีเซอรินบริสุทธิ์	76
หลักการเบื้องต้นของการเกิดอะตอมไม่เสถียร (Atomization Fundamentals)	76
การฉีดพ่น (Spray)	77
ทฤษฎีและหลักการของกระบวนการอะตอมไม่เสถียร	78
การกระจายตัวของขนาดหยดของเหลว (Droplet Size Distribution)	84
แรงตึงผิว (Surface tension)	86
ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์	90
น้ำมันเบนซิน	90
น้ำมันดีเซล	93
น้ำมันไบโอดีเซล	96

บทที่	หน้า
ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	105
3 วิธีการทดลอง	112
การออกแบบและการเลือกใช้ชิ้นส่วนและอุปกรณ์สำหรับการไฟโรไลซิส.....	112
อุปกรณ์การสังเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์	113
สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	116
อุปกรณ์อื่นที่ใช้ในการทดลอง	117
อุปกรณ์และส่วนประกอบหลักสำหรับการทดลอง	118
เครื่องปฏิกรณ์	118
หน้าแปลน	118
ปะเก็น	118
น็อต	119
ท่อลำเลียงก๊าซ.....	119
ข้อต่อที่ใช้ในการประกอบเครื่องไฟโรไลซิส	120
วาล์วเปิด-ปิด.....	120
ชุดหล่อเย็น.....	121
ท่อแลกเปลี่ยนความร้อน.....	121
ฐานรองชุดหล่อเย็น	123
เทอร์โมคัปเปิล	124
ชุดควบคุมอุณหภูมิ	124
มาตรวัดความดัน.....	125
ขั้นตอนดำเนินงานทดลอง	127
ขั้นตอนการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้	128
ขั้นตอนการวิเคราะห์ร้อยละที่ได้ของปริมาณผลิตภัณฑ์เหลว.....	128
ขั้นตอนการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของของเหลวที่ได้	128
ขั้นตอนการวิเคราะห์สัดส่วนองค์ประกอบผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้	128
ขั้นตอนการวิเคราะห์สัดส่วนองค์ประกอบของก๊าซที่ได้	128
ขั้นตอนการวิเคราะห์คุณสมบัติเบื้องต้นของน้ำมันเชื้อเพลิง.....	129
ขั้นตอนการวิเคราะห์หาสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้	129
ขั้นตอนการวิเคราะห์อัตราส่วนระหว่างอะตอมคาร์บอน ไฮโดรเจน	

บทที่	หน้า
	และออกซิเจนของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้..... 129
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง 130
	ลักษณะทางกายภาพของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล 134
	ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ภายใต้ความ ดันแปรของอุณหภูมิ..... 134
	ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิส ด้วยชนิดและปริมาณตัวดูดซับออกซิเจนที่ต่างกัน 139
	ผลการวิเคราะห์ร้อยละเฉลี่ยผลิตภัณฑ์เหลว (%yield) จากการไพโรไลซิสเพื่อใช้ เวลาอย่างเพียงพอในการแตกตัวของโมเลกุลกลีเซอรอล..... 145
	ผลการวิเคราะห์หาสิ่งเจือปนในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิส กลีเซอรอล 148
	ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงเบื้องต้นของผลิตภัณฑ์เหลวจาก ไพโรไลซิสกลีเซอรอล 152
5	สรุปผลการทดลอง..... 154
	สรุปผลการทดลอง..... 154
	ข้อเสนอแนะสำหรับการวิจัยในอนาคต 155
	บรรณานุกรม 156
	ภาคผนวก..... 162
	ภาคผนวก ก 163
	ภาคผนวก ข 193
	ประวัติผู้ทำงานวิจัย..... 206

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	แสดงการไพโรไลซิสชนิดต่าง ๆ	5
2.2	กระบวนการทางความร้อนเคมีในรูปแบบต่าง ๆ	8
2.3	พลังงานพันธะ และความยาวพันธะของพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุล พอลิเมอร์	38
2.4	แสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ	61
2.5	แสดงการเปรียบเทียบปริมาณของผลิตภัณฑ์ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ	61
2.6	เอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดที่ 25 °C	70
2.7	แสดงหลักการเบื้องต้นสำหรับกระบวนการ Airless และ Airspray	80
2.8	เปรียบเทียบข้อดี-ข้อเสียของน้ำมันไบโอดีเซล	102
2.9	เปรียบเทียบข้อดี-ข้อเสียของน้ำมันไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซล	103
2.10	รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ ของกรดไขมัน พ.ศ. 2548	103
4.1	แสดงเปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆของการไพโรไลซิส กลีเซอรอลบริสุทธิ์	130
4.2	แสดงเปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่อเนื่องของสารอะโครลีนและสาร อะเซตอะลดีไฮด์ที่อุณหภูมิต่างๆของการไพโรไลซิสกลีเซอรอลบริสุทธิ์...	131
4.3	แสดงค่าความหนืดที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและปริมาณผงคาร์บอนดำ เทียบกับของกลีเซอรอล	133
4.4	สรุปผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบต่าง ๆ ในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จาก การไพโรไลซิสกลีเซอรอลด้วยเทคนิค FTIR	136
4.5	สรุปจุดเด่น จุดด้อยของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล ที่มีการปรับเปลี่ยนปริมาณการเติม CBU และ CaO	148
4.6	แสดงการเปรียบเทียบสมบัติเบื้องต้นของน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิส กลีเซอรอล น้ำมันไบโอดีเซล น้ำมันดีเซล น้ำมันเบนซิน และกลีเซอรอล	152

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	แสดงแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาไฟโรไลซิสโดยสรุป	5
2.2	(a) แสดงแบบจำลองผลผลิตที่ได้จากกระบวนการไฟโรไลซิส (b) แสดงรูปแบบของสถานะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไฟโรไลซิส	6
2.3	การนำกระบวนการไฟโรไลซิสมาใช้ร่วมในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี	7
2.4	แสดงลำดับความถี่หรือความยาวคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าได้	9
2.5	แบบจำลองของโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอม 2 อะตอมสร้างพันธะโคเวเลนต์กัน	11
2.6	แสดงรูปแบบของพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลทั่วไป	11
2.7	แสดงการกระจายของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลโมเลกุลแบบซิกมาและแบบไพ	12
2.8	แสดงชนิดของออร์บิทัลโมเลกุลในฟอร์มัลดีไฮด์	13
2.9	แสดงระดับพลังงานของโมเลกุลที่มีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนระดับต่างๆ	13
2.10	แสดงโมเมนต์ความเฉื่อยของโมเลกุลในรูปแบบต่างๆ	17
2.11	ความหมายของค่า K (a) เมื่อ $ K $ เข้าใกล้ค่าสูงสุด (J) เกิดการหมุนของโมเลกุลของแก๊สรูปมากที่สุด (b) เมื่อ $K = 0$ โมเลกุลไม่มีโมเมนต์เชิงมุมที่แก๊สรูป	18
2.12	แสดงเส้นกราฟค่าพลังงานศักย์ของไอออนโมเลกุลของไฮโดรเจนโดยที่ความยาวพันธะที่สมดุลจะสัมพันธ์กันกับพลังงานพันธะที่น้อยที่สุด ..	21
2.13	แสดงเส้นกราฟพลังงานศักย์ของโมสที่เกิดขึ้นรูปร่างใหม่ของพลังงานศักย์ของโมเลกุล	23
2.14	ข้อจำกัดของจุดศูนย์กลางกลางของมวลของโมเลกุลที่ใช้ระดับความอิสระถึง 3 มีการหมุนของโมเลกุลเป็นเส้นตรง (a) ข้อจำกัดในการหมุนของมุมและการหมุนของโมเลกุลที่ไม่เป็นเส้นตรง (b) ข้อจำกัดในการหมุนของมุม 3 มุม	24
2.15	อธิบายทางเลือกของการสั่นของคาร์บอนไดออกไซด์ (a) โหมดของการยืดหดที่เป็นอิสระ และพันธะของ C-O จะถูก	

รูปที่		หน้า
	กระตุ้นให้เริ่มสั่นในแบบต่างๆ	
	(b) การยืดหดที่สมมาตรและไม่สมมาตร และการกระตุ้น	
	โดยปราศจากผลกระทบด้านอื่น นั่นคือโหมดปกติ.....	25
2.16	โหมดปกติของโมเลกุลของ H_2O โหมด V_2 มีอิทธิพลต่อการงอมากกว่า และจะพบว่าที่เลขคลื่นที่มีระดับของความอิสระต่ำกว่า 2	25
2.17	ตามกฎเบื้องต้นของ Frank-Condon การเปลี่ยนแปลงการสั่นที่ความเข้มมาก ที่สุดจะเกิดจากระดับพื้นขึ้นไม่ในแนวตั้งที่สูงขึ้น การเปลี่ยนแปลง ของการสั่นในระดับต่างๆก็จะขึ้นแต่เกิดในระดับที่ต่ำกว่า.....	26
2.18	เมื่อการดูดกลืนเกิดขึ้นที่บริเวณขอบเขตส่วนบนของ electronic state โมเลกุล ในส่วนนี้จะไม่สัมพันธ์กันและเกิดการดูดกลืนอย่างต่อเนื่อง ส่วน ขอบเขตที่อยู่ใต้เส้น dissociation limit สเปกตรัมของอิเล็กตรอนจะ แสดงถึงโครงสร้างที่มีการสั่นที่ปกติ.....	29
2.19	เมื่อผ่านขอบเขตของ dissociative state ในส่วนบนของรูป โมเลกุลจะถูก กระตุ้นไถ่ระดับที่อาจจะไถ่ dissociation limit การเกิดขึ้นก่อนช่วง dissociation นี้และตรวจหาเส้นสเปกตรัมของการสูญเสียโครงสร้าง ที่เกิดการสั่นซึ่งสมมุติให้เป็นความถี่ที่สูงที่สุด.....	30
2.20	แสดงการเกิดปฏิกิริยาของ Bergman cyclization.....	31
2.21	แสดงการเกิดปฏิกิริยาของ Bergman cyclization ที่มีสายโซ่คาร์บอน 10 ตัว	31
2.22	แสดงการเกิดปฏิกิริยา Diels-Alder.....	33
2.23	เปรียบเทียบความแตกต่างของความเสถียรทางความร้อนของสารไฮโดร - คาร์บอนอิ่มตัวต่างๆอันเนื่องมาจากขนาดของโมเลกุลที่ไม่เท่ากัน	35
2.24	แสดงปัจจัยความต่างๆ ใน PVC อันเป็นสาเหตุความไม่เสถียรต่อความร้อน .	37
2.25	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ระบบต่างๆที่กำลังเสื่อมสลายด้วยความร้อน	37
2.26	แสดงความหลากหลายของโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่น่าสนใจ	39
2.27	แสดงการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีนชัน คายโมเลกุลไฮโดรคลอไรด์ ออกมาจากสายโซ่โมเลกุล PVC เมื่อได้รับความร้อน	41
2.28	แสดงกลไกการเกิดเบนซีนจากการสลายตัวของ PVC ด้วยความร้อน ซึ่งเริ่ม โดยการหลุดของอะตอมคลอรีนตรงตำแหน่งที่เกาะกับ tertiary carbon	42

รูปที่		หน้า
2.29	แสดงการเกิดไฮโดรคาร์บอนที่เป็นวงแหวนจากปลายสายโซ่ที่ไม่อิ่มตัวของ PVC ขณะถูกสลายด้วยความร้อน	43
2.30	แสดงกลไกการเสื่อมสลายด้วยความร้อนของ PE จนเกิดอนุมูลอิสระขึ้น ...	44
2.31	แสดงกลไกการเกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลของการเสื่อมสลายของ PE	47
2.32	แสดงความสามารถในการเกิดเป็นมโนเมอร์ของพอลิเมอร์ต่างๆ	49
2.33	แสดงกลไกการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปมาภายในโครงสร้างอนุมูลของ PMMA	49
2.34	แสดงการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปรอบๆวงแหวนเบนซีนของ PS	50
2.35	แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาไดม์โนเมอร์อีกครั้งของ PMMA	50
2.36	แสดงกลไกการเผาไหม้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลวของ Bolland-Gee	51
2.37	แสดงการเกิดขึ้นของอนุมูลอัลคอกซีและอนุมูลเปอร์ออกไซด์	52
2.38	แสดงการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์อย่างเช่น หมูคาร์บอนิล และหมูไฮโดรเปอร์ออกไซด์	53
2.39	แสดงความยากของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิเมอร์	53
2.40	แสดงขอบเขตของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันวัดโดยใช้ปริมาณออกซิเจน ที่ใช้ที่อุณหภูมิ 130 °C	54
2.41	แสดงการเสื่อมสลายของ PE	55
2.42	แสดงการเสื่อมสลายของ PP ด้วยความร้อนเมื่อมีและไม่มีออกซิเจนอยู่ด้วย	56
2.43	แสดงการเสื่อมสลายของ PVC เมื่อมีและไม่มีออกซิเจนเข้ามาเกี่ยวข้อง	56
2.44	กลไกการสลายโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์	58
2.45	เอนทัลปีของสารเพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิ	68
2.46	เอนทัลปีของการเกิดประพัตติตัวเหมือนกับระดับความสูงทางเทอร์โมเคมี ของสารประกอบซึ่งสัมพันธ์กับระดับอ้างอิง	70
2.47	แสดงหลักการเบื้องต้นของกระบวนการอะตอมไมเซชันของของเหลว	77
2.48	แสดงการเปลี่ยนแปลงของขนาดหยดของเหลว	77
2.49	แสดงการพิจารณามุมมองสาขาของสเปรย์ (Spray angle)	79
2.50	แสดงกระบวนการ Airless atomization สำหรับของไหลภายใต้ความดัน ...	79
2.51	แสดงกระบวนการ Airspray atomization ที่อาศัยอากาศที่มีอัตราเร็วสูง	80
2.52	กระบวนการ Centrifugal atomization	81
2.53	แสดงองค์ประกอบของไหลสำหรับกระบวนการอะตอมไมเซชัน	

รูปที่		หน้า
	แบบหมุนเหวี่ยง	82
2.54	แสดงรูปแบบของอัตราเร็วของของไหลสำหรับหัวฉีดพ่นแบบหมุนเหวี่ยง..	83
2.55	แสดงภาพจำลองการเลื่อนฝาปิดกล่องจากตำแหน่ง a ไป b	86
2.56	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับขนาดของ Droplet ที่เกิดขึ้นของ ของไหล	89
2.57	สมการแสดงปฏิกิริยาทางเคมีของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	96
2.58	แสดงเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซล.....	100
2.59	แสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน	100
2.60	แสดงแผนผังกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	101
2.61	(A) Bench home-made 5 L stainless still batch unit used for vegetal oils pyrolysis experiments; (B) catalytic pyrolysis product deoxygenating reactor. (1) Pyrolysis reactor; (2), (3), and (7) thermocouple probe; (4) heat exchanger; (5) liquid collector; (6) fritted bottom glass tube .	107
2.62	แสดงกลไกการแตกพันธะเคมีของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ ที่อาศัยเทคนิคไพโรไลซิสที่สภาวะที่เหมาะสม	108
3.1	หลอดหยด	113
3.2	หลอดฉีด	113
3.3	ขวดแก้ว.....	113
3.4	ขวดรูปชมพู่.....	113
3.5	Volumetric Flask.....	113
3.6	ปีกเกอร์	113
3.7	ท่อน้ำพลาสติก	113
3.8	อุปกรณ์ป้องกันก๊าซ.....	113
3.9	ท่อพีวีซี	113
3.10	ถุงมือ	113
3.11	สายไฟ	113
3.12	ปั้มน้ำ	113
3.13	เลื่อยฉลุ	114
3.14	คีมล๊อค	114

รูปที่		หน้า
3.15	ท่อและข้อต่อ.....	114
3.16	ไขควง และอื่น ๆ.....	114
3.17	อ่างอะลูมิเนียม	114
3.18	เกจวัดความดัน	114
3.19	เทอร์โมคัปเปิ้ล	114
3.20	ลวดความร้อน.....	114
3.21	เทอร์โมมิเตอร์	114
3.22	อุปกรณ์บัดกรี	115
3.23	ปลอกเทอร์โมคัปเปิ้ล	115
3.24	Flow meter.....	115
3.25	เตาเผาอุณหภูมิสูง	115
3.26	แคลเซียมออกไซด์	116
3.27	กลีเซอรอล	116
3.28	ผงคาร์บอนดำ.....	116
3.29	ก๊าซไนโตรเจน	116
3.30	กล่องโฟม	117
3.31	รีดเดอร์วาล์ว	117
3.32	เครื่องดูดอากาศ	117
3.33	เครื่องปฏิกรณ์พร้อมหน้าแปลน.....	118
3.34	แสดงปะเก็นและน็อตที่ใช้ในเครื่องไพโรไลซิส.....	119
3.35	แสดงท่อสเตนเลสลำเลียงสาร	119
3.36	แสดงข้อต่อสเตนเลสแบบ 90 °C และข้อต่อรูปตัวที.....	120
3.37	แสดงวาล์วเปิด – ปิด	121
3.38	แสดงแบบโครงสร้างของชุดหล่อเย็น.....	122
3.39	แสดงชุดหล่อเย็น	122
3.40	แสดงท่อทองแดงที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนความร้อน.....	123
3.41	แสดงแบบของฐานวางชุดหล่อเย็น	123
3.42	แสดงเทอร์โมคัปเปิ้ลที่อยู่ภายในเตาไพโรไลซิส.....	124
3.43	แสดงชุดควบคุมอุณหภูมิ (Controller)	124

รูปที่		หน้า
3.44	แสดงมาตรวัดความดัน	125
3.45	แสดงแบบจำลองอุปกรณ์โดยรวมของเครื่องไพโรไลซิส.....	126
3.46	แสดงการติดตั้งอุปกรณ์โดยรวมของเครื่องไพโรไลซิส	126
4.1	แสดงลักษณะกายภาพของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล (a) ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการทดลอง (b) ผลิตภัณฑ์เหลว (a) ที่เกิด การเปลี่ยนสถานะตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง	134
4.2	แสดงสเปกตรัม FTIR ของผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล...	135
4.3	แสดงข้อมูลดิบของสเปกตรัมการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเทคนิค GCMS (ณ สภาวะการทดลองที่ 500 °C ร่วมกับการเติม DA เท่ากับ 10 wt %)	136
4.4	แสดงสัดส่วนขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิส กลีเซอรอลที่มีการใส่และไม่ใส่ DA ลงในถังปฏิกรณ์ที่ 1	137
4.5	แผนภูมิแสดงองค์ประกอบผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลที่ มีการแปรผันอุณหภูมิระหว่าง 400 °C – 600 °C ร่วมกับการเติม ผงคาร์บอนดำ 10 wt%	138
4.6	แผนภูมิแสดงองค์ประกอบต่างๆของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิส กลีเซอรอลที่ 500 °C โดยมีการปรับชนิดและปริมาณของตัว DA ทั้ง สองเป็นเปอร์เซ็นต์ตั้งแต่ 0 – 25wt%	140
4.7	กราฟแสดงข้อมูลการวิเคราะห์อัตราส่วนระหว่างอะตอมคาร์บอน อะตอมไฮโดรเจน และอะตอมออกซิเจน	141
4.8	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับการ เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในสภาวะการทดลองที่แตกต่างกัน	142
4.9	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับการ เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในสภาวะการทดลองที่แตกต่างกัน	143
4.10	แสดงสเปกตรัม FTIR ของอนุภาคของแข็งที่เหลือในถังปฏิกรณ์ที่ 2 ภาย หลังไพโรไลซิสกลีเซอรอลผ่านเบดแคลเซียมออกไซด์เปรียบเทียบกับ ของ CaO และ CaCO ₃ บริสุทธิ์.....	144
4.11	แสดงค่าเฉลี่ยร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวรวมที่ได้จากการไพโรไลซิส ณ สภาวะ อุณหภูมิ 500 °C และใช้เวลาอย่างเพียงพอ.....	146
4.12	แสดงแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของ %ผลิตภัณฑ์เหลวรวมจากการไพโรไลซิส	

รูปที่		หน้า
	กลีเซอรอลโดยการเติมผงคาร์บอนดำเป็นตัวคูดอะตอมออกซิเจน เทียบกับการเติมแคลเซียมออกไซด์	147
4.13	แสดงภาพการวิเคราะห์ผลึกภัณฑ์ดีเซลด้วยเครื่อง TEM a) แสดงภาพถ่ายที่ กำลังขยาย 100,000 เท่า b) แสดงภาพถ่ายที่กำลังขยาย 200,000 เท่า ...	148
4.14	แสดงภาพการวิเคราะห์ผลึกภัณฑ์เบนซินด้วยเครื่อง TEM a) แสดงภาพถ่ายที่ กำลังขยาย 100,000 เท่า b) แสดงภาพถ่ายที่กำลังขยาย 200,000 เท่า ...	149
4.15	แสดงภาพการวิเคราะห์ผลึกภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล ณ สภาวะการเติมผงคาร์บอนดำ 25 %wt ที่อุณหภูมิ 500 °C ด้วยเครื่อง TEM a) แสดงภาพถ่ายผลึกภัณฑ์เหลวที่กำลังขยาย 100,000 เท่า b) แสดงภาพถ่ายผลึกภัณฑ์เหลวที่กำลังขยาย 200,000 เท่า	150
4.16	แสดงภาพการวิเคราะห์ผลึกภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล ณ สภาวะการเติมอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ 25 %wt ที่อุณหภูมิ 500 °C ด้วยเครื่อง TEM a) แสดงภาพถ่ายผลึกภัณฑ์เหลวที่กำลังขยาย 100,000 เท่า b) แสดงภาพถ่ายผลึกภัณฑ์เหลวที่กำลังขยาย 200,000 เท่า	151
4.17	แสดงหัวกรอง (Syringe filter) ในลอนของ Whatman ที่มีขนาดรูพรุน 0.2 µm	151
ก.1	แสดงองค์ประกอบของเครื่องยนต์สันดาปภายใน	164
ก.2	แสดงภาพภายในกระบอกสูบของเครื่องยนต์ทั่วไป	165
ก.3	แสดงกลไกการทำงานของเครื่องจักรไอน้ำที่ใช้กับรถไฟเครื่องจักรไอน้ำ	165
ก.4	แสดงชิ้นส่วนสำคัญของเครื่องจักรไอน้ำ	165
ก.5	แสดงแผนภาพการทำงานของเครื่องจักรไอน้ำที่ทำงาน 2 จังหวะ	166
ก.6	ลูกกระสุนปืนใหญ่ได้รับแรงระเบิดจากภายในลูกกระแทกและพุ่งออกจาก ปากกระบอก	167
ก.7	แสดงส่วนประกอบหัวเผา น้ำมันเชื้อเพลิง	167
ก.8	แสดงโครงสร้างภายในของห้องเผาไหม้แบบต่อเนื่อง	171
ก.9	แสดงยาวเปลวไฟแบบปั่นป่วนในห้องเผาไหม้	172
ก.10	เครื่องยนต์ 4 จังหวะ	173
ก.11	แสดงขั้นตอนการทำงานของเครื่องยนต์ 4 จังหวะ	173

รูปที่		หน้า
ก.12	แสดงขั้นตอนการทำงานของเครื่องยนต์ 4 จังหวะ (ต่อ).....	174
ก.13	แสดงการเรียงกระตุกสูบในแนวเดียวกันในรูปเป็นเครื่องยนต์ขนาด 4 สูบ ...	175
ก.14	แสดงการเรียงกระตุกสูบเป็นรูปตัววี ลูกสูบจัดเรียงกันเป็นสองแถวทำมุมซึ่งกันและกัน.....	175
ก.15	แสดงการเรียงกระตุกสูบแนวนอน ลูกสูบจัดเรียงกันเป็นสองแถวตรงกันข้ามกัน	175
ก.16	เครื่องยนต์ 4 สูบ	176
ก.17	แสดงชิ้นส่วนสำคัญของเครื่องยนต์	177
ก.18	แสดงชิ้นส่วนสำคัญของเครื่องยนต์	178
ก.19	แสดงระบบการจุระเบิด.....	180
ก.20	คาร์บูเรเตอร์	181
ก.21	คาร์บูเรเตอร์แบบดูดลง	181
ก.22	หลักการของคาร์บูเรเตอร์	182
ก.23	ลักษณะของช่องอากาศและรูน้ำมัน	183
ก.24	แสดงองค์ประกอบคาร์บูเรเตอร์	187

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พลังงานเป็นปัจจัยที่สำคัญในการตอบสนองความต้องการขั้นพื้นฐานของมนุษย์ และเป็นปัจจัยหลักของกระบวนการผลิตในภาคธุรกิจและอุตสาหกรรม รัฐบาลจึงต้องมีการจัดหาพลังงานให้มีปริมาณที่เพียงพอ มีราคาที่เหมาะสม และมีคุณภาพที่ดี สอดคล้องกับความต้องการของผู้บริโภค[1] ด้วยประเทศไทยเป็นประเทศที่มีแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นของตนเองน้อยมาก ดังนั้นจึงต้องพึ่งพาประเทศผู้ผลิตน้ำมันปิโตรเลียมเพียงไม่กี่ประเทศ อย่างไรก็ตามบริษัทเชลล์ได้แถลงว่า ปริมาณน้ำมันสำรองของโลกจะมีพอใช้ได้ไปอีกเพียงไม่เกิน 30 ปีเท่านั้นก็จะหมดลง[1,2] เพื่อให้มั่นใจว่าในอนาคตจะมีพลังงานใช้กันอย่างเพียงพอ แนวทางการพัฒนาพลังงานของประเทศจึงต้องคำนึงถึงการใช้ทรัพยากรพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัด เลือกใช้เชื้อเพลิงที่มีราคาถูก มีการกระจายแหล่งเชื้อเพลิงหลายชนิด เพื่อกระจายความเสี่ยงและต้องเป็นเชื้อเพลิงที่มีผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อมน้อย[1,3] จึงได้มีการคิดค้นพลังงานทดแทนที่ผลิตจากน้ำมันพืชผลทางการเกษตร (Vegetable oils) ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่มีอยู่จำนวนมากภายในประเทศขึ้นมาเพื่อตอบสนองต่อความต้องการใช้พลังงานของผู้บริโภคและเพื่อทดแทนการนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดลงในอนาคตอันใกล้ ข้อดีของการใช้น้ำมันจากพืชผลทางการเกษตรเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงคือ น้ำมันจากพืชผลทางการเกษตรไม่มีกำมะถัน (Sulphur) และโลหะหรือกากน้ำมัน ราคาถูกกว่าพลังงานเชิงพาณิชย์อื่นต่อหน่วยความร้อนที่เท่ากัน มีแหล่งผลิตอยู่ในประเทศ พลังงานที่ได้ไม่ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจกและแทบจะไม่ทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศหรืออากาศเป็นพิษเลย เนื่องจากมีปริมาณการใช้ไม่มากการปลูกพืชทดแทนจึงสามารถกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ทันเวลา และการไม่มีสารกำมะถันทำให้การเกิดฝนกรดลดน้อยลง[1,2] ปัจจุบันมีความสนใจที่จะพัฒนาพลังงานใหม่ขึ้นมาทดแทนพลังงานจากฟอสซิล และกระบวนการการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชเป็นทางเลือกหนึ่งที่นำมาใช้ในการพัฒนาพลังงานทดแทนแต่พบว่าในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันจะให้กลีเซอรอลจำนวนหนึ่งเสมอ ซึ่งเป็นกลีเซอรอลที่มีความไม่บริสุทธิ์สูงไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเครื่องสำอางได้ ในขณะที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ก็เป็นไปได้ยากเนื่องจากมีโครงสร้างเป็นพอลิเมอร์ที่มีความหนืดสูงเกินกว่าจะฉีดให้เป็นละอองขนาดเล็กในห้องเผาไหม้ได้ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดนำเทคนิคไพโรไลซิสมาสีแตกโมเลกุลกลีเซอรอลให้ได้น้ำมันเบาความหนืดต่ำ ซึ่งสามารถฉีดเป็นละอองได้

แม้การไพโรไลซิสจะขึ้นกับหลายปัจจัย แต่ปัจจัยที่มีความสำคัญมากได้แก่ชนิดของสารที่นำมาทำการไพโรไลซิสโดยมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิที่ใช้ จากการศึกษาพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการไพโรไลซิสจะเปลี่ยนแปลงไปพร้อมๆ กับการเปลี่ยนแปลงความถี่หรือความยาวคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า โดยสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวได้จากสีของขดลวดความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ [5] ซึ่งงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันเบาสำหรับยานยนต์จากกลีเซอรอลโดยอาศัยเทคนิคการไพโรไลซิสร่วมกับการเติมอนุภาคตัวดูดซับออกซิเจนออกจากโมเลกุลได้แก่ อนุภาคของแคลเซียมออกไซด์หรืออนุภาคของคาร์บอน หากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยครั้งนี้ประสบความสำเร็จก็สามารถนำไปสู่งานวิจัยต่อเนื่องที่จะนำสารตั้งต้นที่เป็นกลีเซอรอลที่เหลือจากกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันนำมาใช้เพื่อผลิตน้ำมันเบาสำหรับยานยนต์ได้อีกส่วนหนึ่งซึ่งจะช่วยเพิ่มเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของการเปลี่ยนน้ำมันพืชเป็นไบโอดีเซลได้

1.2 แนวคิดของงานวิจัย

จากปัญหาการลดลงของปริมาณปิโตรเลียมสำรองของโลกอย่างรวดเร็ว ซึ่งมีทิศทางตรงข้ามกับความต้องการในการใช้ซึ่งมีปริมาณที่สูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง และปัญหาค่าน้ำมันปิโตรเลียมที่พุ่งสูงขึ้น ส่งผลให้เกิดการวิจัยและพัฒนาเพื่อหาแหล่งพลังงานทดแทนเชื้อเพลิงปิโตรเลียมซึ่งกระบวนการผลิตกลีเซอรอลจากน้ำมันพืชเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการพัฒนาพลังงานทดแทน แต่พบว่าในปฏิบัติการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันจะให้กลีเซอรอลเป็นผลผลิตร่วมจำนวนหนึ่งเสมอ ซึ่งกลีเซอรอลที่ได้มีความบริสุทธิ์ไม่สูงพอที่จะนำไปใช้ประโยชน์เป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตเครื่องสำอางได้ ผู้วิจัยจึงได้มีแนวความคิดจะนำผลิตภัณฑ์กลีเซอรอลที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตกลีเซอรอลไปปรับให้เป็นประโยชน์ตามจุดมุ่งหมายเดิมคือ ความต้องการใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง โดยใช้เทคนิคการไพโรไลซิสซึ่งน่าจะได้ผลผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์ได้ เทคนิคการไพโรไลซิสโดยส่วนใหญ่แล้วถูกนำไปใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงต่างๆ เช่น ดีเซล หรือแก๊สโซลีน โดยวัตถุดิบที่นำมาใช้อาจเป็นพวกพลาสติก น้ำมันทิ้งจากโรงงาน น้ำมันพืชหรือ Wood pyrolysis oils เป็นต้น[6] การไพโรไลซิส (Pyrolysis) หมายถึง กระบวนการสลายตัวเนื่องจากความร้อน ในสภาวะปราศจากสาร Oxidizing agent หรืออาจมีการใช้ก๊าซอย่างจำกัด[7]

งานวิจัยนี้นอกจากจะแตกโมเลกุลกลีเซอรอลบริสุทธิ์ด้วยความร้อนให้มีขนาดเล็ก และมีความหนืดต่ำลงเป็นน้ำมันเบาสำหรับยานยนต์แล้ว ยังอาศัยการเติมอนุภาคของแข็งที่เรียกว่าตัว Deoxygenating เข้าไปด้วยขณะไพโรไลซิสเพื่อให้ไปช่วยดูดซับอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลน้ำมันด้วยได้แก่ อนุภาคแคลเซียมออกไซด์หรืออนุภาคของคาร์บอนดำ โดยหวังว่าเมื่อกลีเซอรอลถูกดูดซับอะตอมออกซิเจนไปหมดหรือออกไปได้บ้างจะกลายเป็น อัลเคน หรือแอลกอฮอล์ที่มี

ความหนืดต่ำลงจนอาจจะพ่นเป็นละอองในเครื่องยนต์ได้ง่าย การทดลองจะทำภายใต้สภาวะที่กำหนดภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเพื่อทำการค้นหาตัวลดปริมาณอะตอมออกซิเจนที่เหมาะสมและเพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิ ปริมาณของตัว Deoxygenating agent และเวลาที่มีต่อผลได้ (Yield) ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิส พร้อมทั้งทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันเบาที่ได้เป็นผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคที่เหมาะสมเช่น GC MS FTIR เป็นต้น เพื่อนำไปสู่การพัฒนาปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสให้สามารถผลิตได้ในเชิงพาณิชย์ และเพื่อความมั่นคงในการใช้พลังงานเชื้อเพลิงภายในประเทศ พร้อมทั้งสามารถพัฒนากระบวนการดังกล่าวโดยใช้สารตั้งต้นที่เป็นกลีเซอรอลที่เหลือจากกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันได้ต่อไป

1.3 จุดประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อทดลองการไพโรไลซิสกลีเซอรอลให้เป็นน้ำมันเบาสำหรับยานยนต์ร่วมกับการเติมอนุภาคตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลได้แก่ แคลเซียมออกไซด์และผงคาร์บอนดำ
2. ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิ ปริมาณของแคลเซียมออกไซด์หรือผงคาร์บอนดำ และเวลาที่เหมาะสมต่อผลได้ (Yield) ของผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิส
3. ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงสภาพของแคลเซียมออกไซด์และผงคาร์บอนดำ เพื่อค้นหาตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนที่เหมาะสม
4. ตรวจสอบคุณสมบัติความเป็นเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส

1.4 ขอบเขตของการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย

1. ศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันเบาสำหรับยานยนต์จากกลีเซอรอลโดยอาศัยเทคนิคการไพโรไลซิสร่วมกับการเติมตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน
2. อุณหภูมิในการสังเคราะห์จะควบคุมให้อยู่ในช่วงระหว่าง 400 – 600 องศาเซลเซียส
3. ทำการทดลองเพื่อค้นหาตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์น้ำมันเบาสำหรับยานยนต์จากกลีเซอรอลโดยอาศัยเทคนิคการไพโรไลซิส
4. ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของน้ำมันเบาที่ได้เป็นผลิตภัณฑ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. สามารถทำการทดลองการไพโรไลซิสกลีเซอรอลเพื่อให้ได้เป็นน้ำมันเบาสำหรับยานยนต์โดยอาศัยเทคนิคการไพโรไลซิสร่วมกับการเติมอนุภาคตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนได้
2. อธิบายอิทธิพลของอุณหภูมิ ปริมาณของตัว Deoxygenating agent และเวลาที่มีต่อผลได้ เพื่อนำไปสู่การพัฒนาปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันเชื้อเพลิงและสามารถผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงได้ในเชิงพาณิชย์ และสามารถสร้างเครื่องมือต้นแบบได้ พร้อมยกระดับราคาผลผลิตทางการเกษตรได้

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

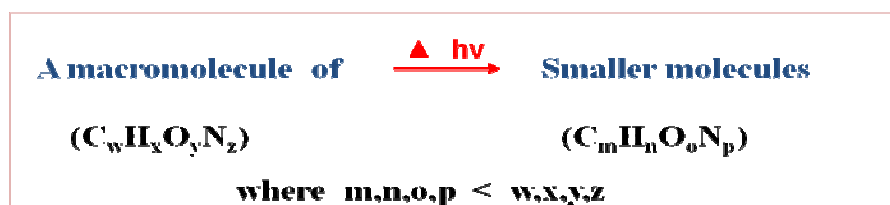
2.1 ทฤษฎีไพโรไลซิส [13]

2.1.1 ความรู้เบื้องต้นของกระบวนการไพโรไลซิส

Pyro เป็นภาษากรีกมีความหมายว่า ความร้อน ดังนั้นถ้า hydrolysis หมายถึง การเกิดปฏิกิริยาของสารใดสารหนึ่งกับน้ำ หรือ alcoholysis หมายถึงการทำปฏิกิริยาของสารใดสารหนึ่งกับแอลกอฮอล์ การไพโรไลซิสจึงหมายถึงการทำปฏิกิริยาของสารชนิดต่างๆ กับความร้อน โดยทั่วไปกระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis process) หรือการกลั่นทำลาย (Destructive distillation) เป็นกระบวนการที่สารจะถูกสลายตัว ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ได้ถูกย่อยสลายทางเคมีด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิสูงในที่ปราศจากอากาศและออกซิเจน หรือในที่ที่มีการจำกัดและควบคุมปริมาณออกซิเจนให้เหลือน้อยที่สุด ทำให้เกิดการสลายของเนื้อวัสดุเป็นองค์ประกอบย่อยๆ ชนิดต่างๆ หรือองค์ประกอบที่มีขนาดที่เล็กกว่าเดิม [36] จากนิยามของกระบวนการไพโรไลซิสที่กล่าวมาจะพบว่าไพโรไลซิสมีความหมายเช่นเดียวกับกระบวนการการเสื่อมสลายด้วยความร้อน ต่างกันเล็กน้อยที่การเสื่อมสลายด้วยความร้อนของสารเช่น พอลิเมอร์เป็นการสลายตัวที่อุณหภูมิการใช้งานซึ่งไม่สูงมาก การสลายตัวจึงเป็นไปอย่างช้าๆ แต่กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการใช้ความร้อนค่อนข้างสูงเร่งให้สารสลายตัวรวดเร็ว

เทคนิคการไพโรไลซิสเป็นเทคนิคเก่าที่ใช้กันมานาน เช่น ใช้ผลิตถ่านจากไม้ และสารเคมีบางชนิดปัจจุบันกลับมามีบทบาท เนื่องจากมีงานวิจัยเกี่ยวกับการสร้างเชื้อเพลิงและพลังงานทางเลือกอื่นด้วยเทคนิคนี้กันเป็นจำนวนมาก ได้แก่ การไพโรไลซิสขยะเทศบาล การไพโรไลซิสเศษไม้เนื้อไม้เพื่อให้ได้น้ำมัน และก๊าซเป็นเชื้อเพลิง ซึ่งองค์ประกอบของไม้และขยะเทศบาลล้วนแต่เป็นพอลิเมอร์เกือบทั้งสิ้น ดังนั้นการเริ่มศึกษากลไกการเสื่อมสลายพอลิเมอร์ด้วยความร้อนจะช่วยให้เข้าใจการแตกโมเลกุลสารขณะไพโรไลซิสดีขึ้นในการไพโรไลซิสสาร เช่น สารชีวมวล (Biomass) จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่ากระบวนการเสื่อมสลายตามธรรมชาติ โดยทั่วไปอุณหภูมิที่ใช้ในการไพโรไลซิสมักอยู่ในช่วงระหว่าง 500-1100°C [37] ซึ่งจะมากหรือน้อยแล้วแต่ชนิดและพันธะเคมีที่อยู่ในสารนั้น โมเลกุลของชีวมวลนั้นมีโครงสร้างที่สลับซับซ้อนของ C, H, O, และ N เมื่อทำการให้ความร้อนอุณหภูมิที่ผิวของชีวมวลจะเพิ่มก่อนแล้วจะเกิดการแพร่ของความร้อนเข้าไปภายในเนื้อของสารชีวมวลอย่างไม่สม่ำเสมอ เป็นเหตุทำให้โมเลกุลต่างๆ ได้รับความร้อนไม่เท่ากัน โมเลกุลจึงเกิดการสั่นและขาดออกเป็นโมเลกุลที่มีขนาดต่างๆ กันมากมายหลายขนาดหา

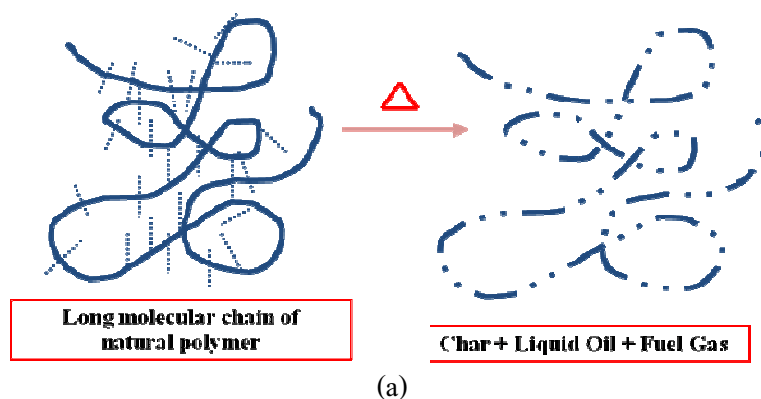
ความสม่ำเสมอไม่ได้ และไม่สามารถควบคุมการแตกออกของโมเลกุลได้ สามารถเขียนแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสได้ ดังรูปที่ 2.1

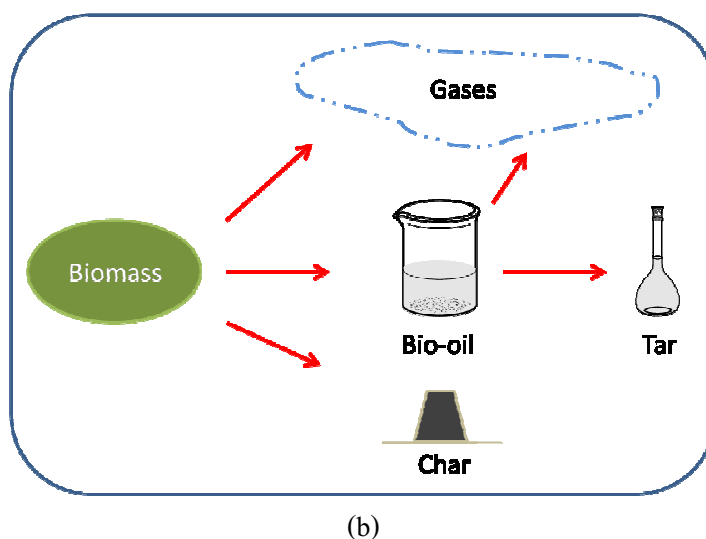


รูปที่ 2.1 แสดงแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสโดยสรุป
 กระบวนการไพโรไลซิสสามารถแบ่งได้เป็น 3 แบบดังแสดงในตารางที่ 2.1 [38]
 ตารางที่ 2.1 แสดงการไพโรไลซิสชนิดต่าง ๆ [38]

Type	Heating Speed	Temp.Max(°C)	Major Product
Slow pyrolysis	Very low < 10 °C/sec	400-600	Solid (Carbon) Gas, liquid
Fast pyrolysis	10-100 °C /sec	600-650	Gas, liquid and Solid
Flash pyrolysis	> 100 °C /sec or 1000 °C/sec	1000	Gas

โดยทั่วไปส่วนต่างๆ ของพืชมีโครงสร้างที่ซับซ้อน เช่น ผล เมล็ด ลำต้น รวมถึงเนื้อเยื่อต่างๆ ของพืช แต่ในกรณีของกลีเซอรอลนั้นจะมีการจัดเรียงของโมเลกุลที่ซับซ้อนน้อยกว่า ผู้ทำการวิจัยจึงคิดว่าการนำกลีเซอรอลมาผ่านกระบวนการไพโรไลซิสแล้วจะได้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีความสะอาดและมีสิ่งเจือปนอยู่น้อยกว่าการไพโรไลซิสส่วนอื่นของพืช โดยทั่วไปการไพโรไลซิสโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ของผลิตภัณฑ์จากพืชให้เป็นโมเลกุลที่เล็กลง สามารถเขียนแบบจำลองทั่วไปได้ดังรูปที่ 2.2a





รูปที่ 2.2 (a) แสดงแบบจำลองผลผลิตที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส

(b) แสดงรูปแบบของสถานะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส [39]

จากรูปที่ 2.2b ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะแบ่งออกเป็น 3 ลักษณะ คือ ก๊าซ ของเหลว และ ของแข็ง

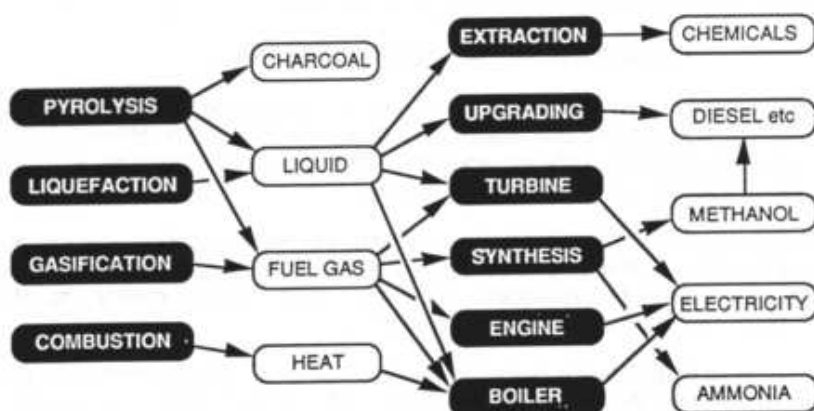
- ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ (Gas product) ผลผลิตที่เป็นก๊าซที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส โดยทั่วไปจะขึ้นกับชนิดชีวมวลและตัวแปรต่าง ๆ ที่ใช้ในกระบวนการผลิต ก๊าซที่ได้จะมีพวกไฮโดรคาร์บอนอยู่ในระดับสูง บางส่วนเป็นมีเทน (Methane) และพวกไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัวจากกระบวนการเสื่อมสภาพทางความร้อนที่สลับซับซ้อน โดยมีงานวิจัยของ Gonzalez และคณะพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซส่วนใหญ่ที่เกิดในกระบวนการไพโรไลซิสจะได้เป็น H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 และ C_2H_6

- ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว (Liquid product) ของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส กรณีอัตราการให้ความร้อนไม่สูงจะประกอบด้วย 1. น้ำ 2. สารประกอบอินทรีย์ต่าง ๆ ที่เป็นของผสมซับซ้อน (Complex mixture) ไฮโดรคาร์บอนตั้งแต่ต่ำ ๆ ไปจนถึงสารที่มีคาร์บอนสูง 4. สารประกอบแอลกอฮอล์ (Alcohols) เช่น เมทานอล (Methanol) 5. สารประกอบอัลดีไฮด์ (Aldehyde) เช่น ฟอรัลดีไฮด์ (Formaldehyde) และ อะเซตเตดีไฮด์ (Acetadehyde)

ของเหลวที่ได้จากกระบวนการ Flash pyrolysis จะเป็นของเหลวที่มีความหนืดต่ำมีสีน้ำตาลดำ (Dark-brown) ซึ่งมีน้ำเป็นองค์ประกอบ 15-20% โดยปกติจะไม่มีการแยกเฟส เว้นแต่ชีวมวลที่ใช้จะมีความชื้นสูงมาก ส่วนของเหลวที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสอย่างช้าจะเป็นของเหลวที่มีสีดำ ซึ่งมีน้ำเป็นองค์ประกอบมากกว่า 20 % และมีความหนืดอยู่ในช่วงของ Gas oil ถึง Heavy fuel oil น้ำที่มีอยู่ในของเหลวทาร์นั้นมีผลกระทบต่อค่าต่าง ๆ ของของเหลวทาร์ คือ ลดค่าความร้อน มีผลต่อค่า pH ลดค่าความหนืด มีผลต่อค่าเสถียรภาพทางเคมีและทางฟิสิกส์

ของเหลวทาร์ที่ได้จะมีค่า pH ต่ำอยู่ในช่วง 2-3 ซึ่งจะเป็นผลมาจากกรดอินทรีย์ (Organic acid) ที่มีอยู่ในของเหลวทาร์ เช่น กรดอะซิติก (Acetic acid) กรดฟอร์มิก (Formic acid) เป็นต้น ทำให้มีสมบัติสามารถกัดกร่อนพวกโลหะได้

- ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง (Solid product) ปริมาณถ่านที่ผลิตได้จากกระบวนการ Slow pyrolysis อยู่ที่ประมาณ 30 หรือ 40% ของน้ำหนักสารชีวมวลที่ใช้ ขณะที่ในกระบวนการแบบ Fast หรือ Flash pyrolysis จะได้ผลผลิตถ่านที่ต่ำและมีรายงานว่าอาจจะไม่มีถ่านเป็นผลผลิตภายใต้สภาวะบางสภาวะที่ใช้ ซึ่งได้มีงานวิจัยที่ Williams และ Besler ได้ทำการไพโรไลซิสยาง 2 ชนิด คือ ยางรถยนต์ และยางธรรมชาติ พบว่ายางรถยนต์จะเกิดการเสื่อมสภาพได้ที่อุณหภูมิสูง แต่สำหรับยางธรรมชาติจะเกิดการเสื่อมสภาพได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า และเมื่อทำการไพโรไลซิสยางรถยนต์แล้วจะให้ปริมาณของแข็งอยู่ที่ร้อยละ 32-42 โดยน้ำหนัก แต่ในส่วนของยางธรรมชาติจะให้ปริมาณของแข็งอยู่ที่ต่ำกว่าร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก [35]



รูปที่ 2.3 การนำกระบวนการไพโรไลซิสมาใช้ร่วมในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

ที่มา : [http:// www.biomatnet.org/secure/Air/F517.htm](http://www.biomatnet.org/secure/Air/F517.htm) [Online search: March, 8 2007]

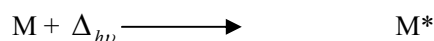
กระบวนการไพโรไลซิสเป็นเทคนิคที่ใช้ในการเปลี่ยนสารตั้งต้นที่เป็นสารชีวมวลให้ได้เป็นพลังงานในรูปแบบต่าง ๆ ซึ่งกระบวนการทางความร้อนและปฏิกิริยาเคมีในรูปแบบต่าง ๆ นั้นแสดงได้ในตารางที่ 2.2 [39]

ตารางที่ 2.2 กระบวนการทางความร้อนเคมีในรูปแบบต่าง ๆ [39]

เทคนิค	ผลิตภัณฑ์ในขั้นต้น	การนำไปประยุกต์ใช้
Pyrolysis generally	ก๊าซ ของเหลว ของแข็ง	ก๊าซเชื้อเพลิง น้ำมันเชื้อเพลิง ถ่าน
Flash pyrolysis	ได้ของเหลวเป็นส่วน ใหญ่	น้ำมันเชื้อเพลิง หรือพลังงาน ทดแทน
Slow pyrolysis	ได้ของแข็งเป็นส่วนใหญ่	ถ่าน
Liquefaction	ของเหลว	น้ำมันเชื้อเพลิง หรือพลังงาน ทดแทน
Gasification	ก๊าซ	ก๊าซเชื้อเพลิง
Combustion	ความร้อน	ความร้อน

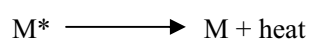
2.1.2 สภาวะกระตุ้นอิเล็กตรอนในโมเลกุลเมื่อรับคลื่นจากแหล่งกำเนิด (Electronically excited states in molecules)

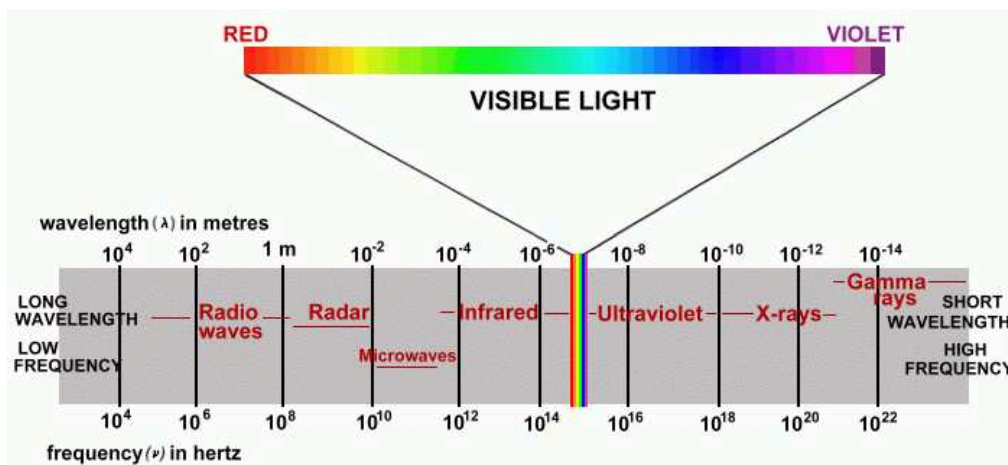
เมื่อแผ่รังสีความร้อน หรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าสู่โมเลกุลหนึ่งๆ โมเลกุลจะดูดซับความร้อน หรือคลื่นเหล่านั้นเข้าไปทำให้โมเลกุลอยู่ในสภาวะกระตุ้น[40] ซึ่งเขียนเป็นสมการอย่างง่ายได้ดังนี้



การใช้สัญลักษณ์ Δ แล้ว subscript ด้วย $h\nu$ แทนความร้อนเพื่อบอกให้ทราบว่า คลื่นจากแหล่งกำเนิดไปยังโมเลกุลที่รับด้วยการแผ่รังสี (คือโมเลกุลที่ได้รับรังสีแล้วจะถูกไฟโรไลซ์) มิได้หลายย่านความถี่ ตั้งแต่ย่านความถี่ต่ำๆ เช่น คลื่นวิทยุ คลื่นไมโครเวฟ ถัดไปเป็นคลื่นอินฟราเรด คลื่นแสงสีขาว คลื่นอุตราไวโอเลต จนถึงคลื่นรังสีเอกซ์หรือแกมมา ลำดับความถี่หรือความยาวคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าแสดงไว้ดังรูปที่ 2.4

เมื่อรับคลื่นที่มีพลังงานสูงและมากเพียงพอจะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล M กับคลื่นความร้อนสูง ($\Delta_{h\nu}$) ได้ผลผลิตเป็นโมเลกุลที่อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นซึ่งใช้สัญลักษณ์ M^* อายุของสภาวะกระตุ้นสั้นมากราว 10^{-8} - 10^{-9} วินาที [41] ในที่สุด อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับโมเลกุลใน 2 แนวทาง คือ 1.เกิดกระบวนการผ่อนคลาย (Relaxation process) ขึ้น โดยการเปลี่ยนพลังงานส่วนเกินที่ได้รับ (Excitation energy) นั้น เป็นความร้อนหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าอันแล้วแผ่รังสีออกมาเพื่อกลับสู่สภาวะเสถียรดังเดิมตามสมการ





รูปที่ 2.4 แสดงลำดับความถี่หรือความยาวคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าได้ [42]

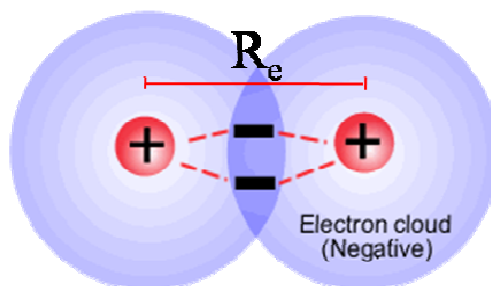
ความร้อนของสมการนี้จึงเป็นความร้อนที่ปลดปล่อย (Reemission of radiation) ไม่ใช่ความร้อนจากแหล่งกำเนิดและสามารถประเมินพลังงานส่วนนี้ได้จากสเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปล่อยออกมา (Emission spectra) ของโมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้น หรือ 2. หากแหล่งกำเนิดยังแผ่รังสีให้โมเลกุลอย่างต่อเนื่องและเพียงพอ โมเลกุลสารจะดูดซับรังสีเข้าไปอย่างเพียงพอทำให้เกิดการแตกตัวออกจากกันกลายเป็นอะตอมหรือโมเลกุลที่สั่นลงเรียกกระบวนการนี้ว่าการแตกตัว (Dissociation process) พลังงานจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่โมเลกุลดูดซับไว้จนเกิดการขาดออกเป็นโมเลกุลที่สั่นลง (ถ้าเป็นกระบวนการโฟโตไลซิสพอลิเมอร์) เรียกว่า พลังงานการแตกตัว (Dissociation energy) พลังงานส่วนนี้สามารถประเมินได้จากเส้นสเปกตรัมการดูดกลืนพลังงานเพื่อเปลี่ยนสถานะอะตอม (Electronic absorption specter) ของโมเลกุล

แหล่งให้ความร้อนแก่สารในตัวโฟโตไลเซอร์ของกระบวนการโฟโตไลซิสมายังมี 2 แหล่งคือ 1. ขดลวดความร้อน และ 2. การเผาไหม้เชื้อเพลิง เช่น เชื้อเพลิงแข็ง ได้แก่ ขยะ หรือวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร การเผาไหม้เชื้อเพลิงเหลว เช่น น้ำมัน และการเผาไหม้ของก๊าซเชื้อเพลิง จะเห็นว่าการผลิตความร้อนเมื่อไฟฟ้าไหลผ่านจะเกิดการสั่นของโมเลกุลขดลวดจนร้อนแดง หมายความว่าโมเลกุลขดลวดความร้อนดูดซับพลังงานไฟฟ้าจนอะตอมอยู่ในสถานะถูกกระตุ้นให้ร้อนแดงจึงคายคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงตั้งแต่อินฟราเรดจนถึงอุตราไวโอเลตออกมาเพื่อกลับสู่สถานะพื้น (Ground state) คลื่นอินฟราเรดมีชื่อเรียกอีกชื่อว่าคลื่นความร้อน มีขนาดความยาวคลื่นเป็นช่วงกว้างตั้งแต่ประมาณ 4 μm ถึงประมาณ 2 mm คลื่นแสงประกอบด้วยคลื่นที่มีความยาวคลื่นต่างๆ ตั้งแต่ 700 nm จนถึงต่ำกว่า 400 nm ของแสงสีม่วงและอาจจะต่ำถึงคลื่นอุตราไวโอเลตในกรณีขดลวดทำด้วยวัสดุที่มีแรงต้านทานไฟฟ้าสูง กรณีการเผาไหม้เชื้อเพลิง น้ำมัน หรือก๊าซ พบว่าโมเลกุลของก๊าซไอเสียที่เกิดจากปฏิกิริยาเผาไหม้ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และก๊าซ

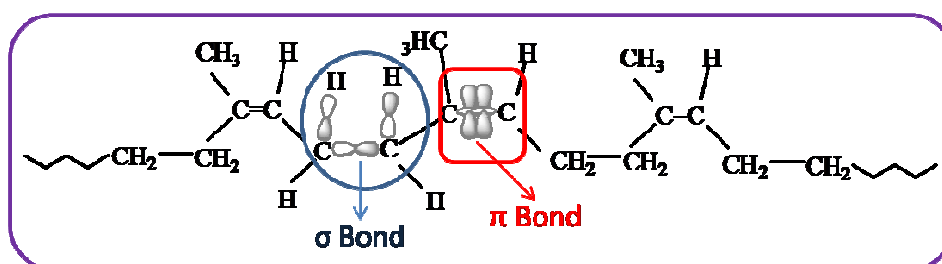
ในโตรเจนจะเป็นตัวรับความร้อนจากการเผาไหม้จนร้อนแดงเป็นเปลวเพลิงสว่าง แสดงว่าโมเลกุลของก๊าซเหล่านี้อยู่ในสภาวะกระตุ้นแล้วปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตั้งแต่ความถี่ต่ำอย่างคลื่นความร้อนไปจนถึงความถี่สูงๆ ของคลื่นแสงและอุตราไวโอเลตออกมาเพื่อให้อกลับสู่สถานะพื้น หากอธิบายเรื่องนี้ด้วยฟิสิกส์แผนใหม่คือ ควอนตัมฟิสิกส์ (ซึ่งวิวัฒนาการมาจากฟิสิกส์ดั้งเดิม) ขดลวดความร้อน และก๊าซไอเสียของการเผาไหม้เชื้อเพลิงถูกกระตุ้นแล้วปล่อย โฟตอน (Proton) ออกมา โฟตอนเหล่านี้จะเป็นตัวที่วิ่งชนโมเลกุลของสารที่ต้องการไพโรไลซิสในไพโรไลเซอร์ ซึ่งคงเป็นโฟตอนที่มีหลายค่าพลังงานให้โมเลกุลได้ดูดกลืน ทำให้โมเลกุลเกิดเฉพาะการหมุน (Rotation) สั่น (Vibration) หรือขาดออกเป็นโมเลกุลที่สั้นลง หรือแตกออกเป็นอะตอมอิสระ

ตัวกลางที่สำคัญของโมเลกุลในการดูดซับความถี่สูงคือ อิเล็กตรอนของอะตอมที่กำลังเกิดพันธะกับอะตอมอื่นๆ (Bonding electrons) โดยมันจะเกิดการดูดกลืนความร้อนและเป็นฝ่ายถูกกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นก่อนอิเล็กตรอนอื่นๆที่ไม่ได้เกิดพันธะ ในขณะที่อิเล็กตรอนที่ไม่เกิดพันธะเองก็สามารถถูกกระตุ้นได้เช่นกัน เราสามารถตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนที่กำลังเกิดพันธะได้ด้วยการตรวจสอบช่วงของความยาวคลื่นของฟิสิกการดูดซับต่างๆได้จากเครื่องมือวัดหลายชนิด เช่น UV spectroscopy และเครื่องมืออื่นๆ

สภาวะการเกิดพันธะโคเวเลนต์ต่างๆขึ้นในโมเลกุลสารอินทรีย์เกิดจากอะตอมที่เข้ามาเข้าคู่เป็นโมเลกุลมีการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน โดยอิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกัน(จะเป็นเวเลนซ์อิเล็กตรอนหรือไม่ก็ตาม) จะใช้เวลาส่วนใหญ่เคลื่อนที่ไปมาภายในสนามแม่เหล็กที่อยู่ล้อมรอบระหว่างจุดศูนย์กลางระหว่างอะตอมทั้งสองในลักษณะที่ทำให้เกิดแรงผลักดันระหว่างนิวเคลียสทั้งสองมีค่าต่ำสุด การเหนี่ยวนำให้อะตอมทั้งสองมีสภาพเป็นโมเลกุลอยู่ได้ เกิดขึ้นเพราะนิวเคลียสของอะตอมทั้งสองต่างส่งแรงไปดูดกลุ่มอิเล็กตรอนเดียวกันซึ่งก็คือกลุ่มอิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันนั่นเอง รูปที่ 2.5 แสดงการเกิดพันธะโคเวเลนต์ของอะตอม 2 อะตอมเป็นโมเลกุล การอยู่เป็นโมเลกุลทำให้พลังงานต่ำกว่าที่อยู่เป็นอะตอมโดด ๆ จึงมีความเสถียรมากขึ้น บริเวณระหว่างนิวเคลียสที่ถูกครอบครองโดยอิเล็กตรอนเชื่อมพันธะซึ่งเป็นอิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกัน เรียกว่า ออร์บิทัลโมเลกุล (Molecular orbitals) ในสถานะพื้นขณะที่โมเลกุลยังไม่ถูกกระตุ้น นิวเคลียสทั้งสองจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ R_e (Equilibrium bond length) และอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดพันธะจะโคจรไปมาในบริเวณที่เกิดการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันเป็นส่วนใหญ่ (ตามหลักความไม่แน่นอนของ Hycenburg) กล่าวคือส่วนใหญ่เคลื่อนที่อยู่ในบริเวณพื้นที่ทับซ้อนของออร์บิทัลอะตอมทั้งสอง ลักษณะเช่นนี้จะทำให้พลังงานของโมเลกุลมีค่าที่ต่ำที่สุด



รูปที่ 2.5 แบบจำลองของโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอม 2 อะตอมสร้างพันธะโคเวเลนต์ [43]



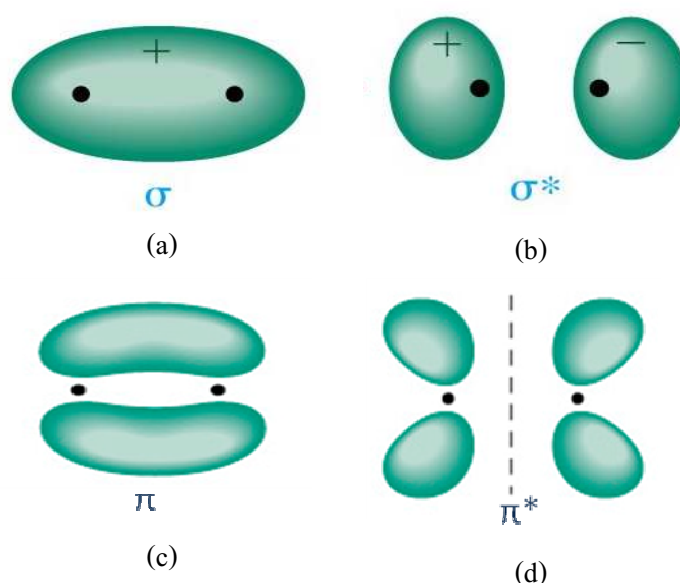
รูปที่ 2.6 แสดงรูปแบบของพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุลทั่วไป

การเกิดออร์บิทัลโมเลกุลลักษณะนี้เรียกว่า “การเกิดออร์บิทัลโมเลกุลที่ทำให้เกิดพลังงานพันธะต่ำ” (Low energy bonding molecular orbitals) สภาวะเข้าคู่กันของออร์บิทัลอะตอม 2 ออร์บิทัลเป็นออร์บิทัลโมเลกุลที่มีค่าพลังงานสูงมากก็อาจเกิดขึ้นได้เช่นกัน ได้แก่ การเกิดพันธะโคเวเลนต์ชนิดที่อิเล็กตรอนที่เข้าร่วมกันใช้เวลาส่วนใหญ่เคลื่อนที่อยู่นอกบริเวณพื้นที่ทับซ้อนของ 2 อะตอม คืออยู่นอกบริเวณเส้นเชื่อมต่อของ 2 นิวเคลียส (ดังรูปที่ 2.5) ลักษณะเช่นนี้จะทำให้โมเลกุลมีพลังงานสูงและไม่เสถียร มักเกิดในสภาวะที่โมเลกุลอยู่ในสภาวะถูกกระตุ้นเป็นสภาวะที่อิเล็กตรอนกำลังเกิดสภาวะการเปลี่ยนแปลง (Electron transiton) เช่นสภาวะเมื่อรับการแผ่รังสีพลังงานสูง เป็นต้น การเกิดออร์บิทัลโมเลกุลนี้เรียกว่า ออร์บิทัลโมเลกุลด้านการเกิดพันธะพลังงานสูง (High energy antibonding molecular orbitals) ถ้าโมเลกุลอยู่ในสภาวะกระตุ้นหรือมีพลังงานสูงในที่สุดจะเกิดการขาดออกจากกันกลายเป็นอะตอมหรือไอออนอิสระต่อไป [44]

ออร์บิทัลโมเลกุลที่เกี่ยวข้องกับพันธะเดี่ยวในโมเลกุลสารอินทรีย์เรียกว่า ออร์บิทัลซิกมา () และอิเล็กตรอนที่เกิดพันธะซิกมาเรียกว่า อิเล็กตรอนซิกมา (ดังรูปที่ 2.5) การกระจายของความหนาแน่นประจุในออร์บิทัลซิกมา รอบแกนของพันธะเป็นไปอย่างสมมาตร รูปที่ 2.7a แสดงความหนาแน่นประจุลบเฉลี่ยที่กำลังเพิ่มขึ้นเนื่องจากอิเล็กตรอนที่เข้าร่วมกันกำลังเคลื่อนที่อยู่ในบริเวณระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง

พันธะคู่ในโมเลกุลสารอินทรีย์ประกอบด้วยออร์บิทัลโมเลกุล 2 ชนิด ได้แก่ 1 ซิกมาออร์บิทัลที่มีคู่ของอิเล็กตรอนกำลังเกิดพันธะ กับอีก 1 ออร์บิทัลโมเลกุลไพ () ซึ่งเกิดจาก

การซ้อนทับกันแบบขนานของออร์บิทัล p ของอะตอม สามารถพิจารณาลักษณะของการกระจายประจุของออร์บิทัลได้โดยใช้ระนาบที่มีความหนาแน่นประจุต่ำซึ่งเป็นระนาบที่ตัดผ่านแกนของนิวเคลียสทั้งสอง (หรือเรียกว่าระนาบโนดัล (Nodal)) เป็นตัวแบ่งซึ่งจะให้ความหนาแน่นประจุสูงสุดเป็นบริเวณเหนือและใต้ระนาบโนดัล (ดูรูปที่ 2.7b)

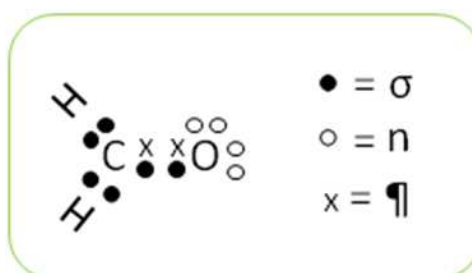


รูปที่ 2.7 แสดงการกระจายของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลโมเลกุลแบบซิกมาและแบบไพ [45][46]

รูปที่ 2.7c และ 2.7d แสดงพันธะโคเวเลนต์ที่สภาวะพลังงานสูงที่มีการเกิดพันธะแบบต้านการเกิดพันธะ (Antibonding) ขึ้นระหว่างสองอะตอม จะเห็นว่าในออร์บิทัลโมเลกุลที่เกิดขึ้นเป็นออร์บิทัลโมเลกุลแบบต้านการเกิดพันธะ อิเล็กตรอนที่ใช้ร่วมกันจะใช้เวลาส่วนใหญ่เคลื่อนที่อยู่นอกบริเวณที่อยู่ระหว่างนิวเคลียสของ 2 อะตอม กล่าวคือการกระจายความหนาแน่นประจุสำหรับออร์บิทัลต้านการเกิดพันธะซิกมา และออร์บิทัลต้านการเกิดพันธะไพจะเป็นไปในลักษณะที่มีความหนาแน่นน้อยตรงบริเวณที่อยู่ระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง แต่จะมีความหนาแน่นกว่าในด้านนอกของบริเวณระหว่างนิวเคลียสแทน ออร์บิทัลโมเลกุลทั้งซิกมาและไพที่เกิดขึ้นและมีสภาวะพลังงานสูงเช่นนี้จะอยู่ในสภาวะกระตุ้นไม่เสถียรจึงใช้สัญลักษณ์เป็น σ^* และ π^*

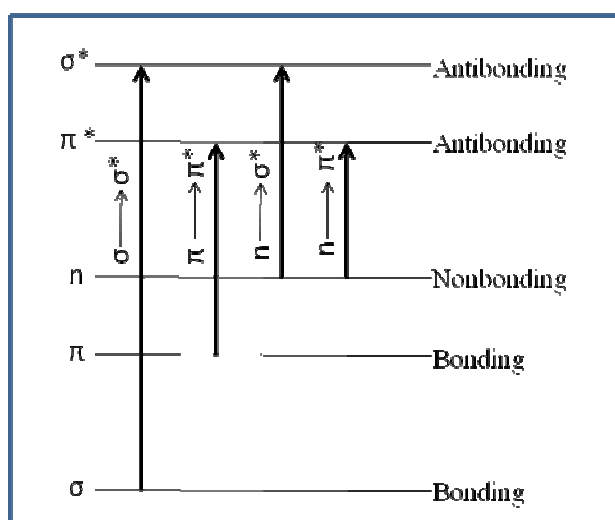
สารอินทรีย์ส่วนใหญ่มีโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมหลายชนิดแต่ละชนิดก็ยังมีจำนวนหลายอะตอมโดยเฉพาะสารพอลิเมอร์ อะตอมเหล่านี้จะสร้างพันธะโคเวเลนต์ต่อกันเป็นคู่ๆ เพื่อเกิดเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ ดังนั้นเพื่อให้โมเลกุลเหล่านี้รับการแผ่รังสีหรือรับโฟตอนจากแหล่งกำเนิดคลื่น นอกจากอิเล็กตรอนที่กำลังเกิดพันธะในพันธะซิกมาและพันธะไพจะเป็นตัวดูดกลืนคลื่นและนำไปสู่สภาวะกระตุ้นแล้ว อิเล็กตรอนอื่นที่ไม่ได้เกิดพันธะก็สามารถดูดกลืนและนำไปสู่สภาวะกระตุ้นได้เช่นเดียวกัน อิเล็กตรอนเหล่านี้ส่วนใหญ่จะเป็นอิเล็กตรอนของ

อะตอมขนาดใหญ่ที่หลีกเลี่ยงการเกิดพันธะ เช่น อะตอมออกซิเจน คลอรีน ซัลเฟอร์ และอื่นๆ อิเล็กตรอนที่ไม่ได้เกิดพันธะเหล่านี้จะใช้สัญลักษณ์ n มีตัวอย่างสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอนที่เกิดพันธะซิกมา พันธะไพ และที่ไม่เกิดพันธะแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงชนิดของออร์บิทัลโมเลกุลในฟอร์มัลดีไฮด์

รูปที่ 2.9 แสดงระดับพลังงานของออร์บิทัลชนิดต่างๆ ได้แก่ σ และ n ซึ่งมีค่าต่างกันมากจะเห็นจากรูปว่าระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ไม่ได้เกิดพันธะจะมีค่าอยู่ระหว่างระดับพลังงานของออร์บิทัลที่เกิดพันธะแบบ π และ π^* กับออร์บิทัลที่ต่อต้านการเกิดพันธะซิกมาและไพ การแผ่รังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า หรือโฟตอนให้โมเลกุลดูดกลืนเพื่อนำไปสู่สถานะการเปลี่ยนแปลงนั้น อิเล็กตรอนจะเป็นตัวดูดกลืนรังสีและถูกกระตุ้นให้เปลี่ยนไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้น เรียกว่าการเปลี่ยนแปลงสถานะของอิเล็กตรอน (Electronic transition) รูปที่ 2.9 แสดงการเปลี่ยนแปลงจากสถานะพื้นไปสู่สถานะถูกกระตุ้น 4 แบบ $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ และ $\pi \rightarrow \pi^*$



รูปที่ 2.9 แสดงระดับพลังงานของโมเลกุลที่มีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนระดับต่างๆ

2.1.2.1 การกระตุ้นโมเลกุลสู่สถานะถูกกระตุ้นและผลที่เกิดตามมา (Molecular excitation and its fate)

เมื่อพิจารณาแหล่งให้ความร้อนของระบบไพโรไลซิสซึ่งได้แก่ขดลวดความร้อน เมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่านจะร้อนแดงและแผ่รังสีออกมา หรือกรณีการเผาสารชีวมวลก็เช่นกันจะเกิดเปลวไฟสว่างของก๊าซไอเสียขึ้น จะเห็นว่าแหล่งกำเนิดคลื่นของทั้งสองระบบนี้แผ่คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหลายย่านความถี่ไปยังวัสดุที่ต้องการให้แตกโมเลกุล เริ่มตั้งแต่ ความร้อนชั้นต่ำ (low-grade heat) คลื่นอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นประมาณ $1,000\text{ cm}^{-1}$ แสงสีแดงประมาณ $14,000\text{ cm}^{-1}$ แสงสีน้ำเงิน $21,000\text{ cm}^{-1}$ จนถึงแสงเหนือม่วง $50,000\text{ cm}^{-1}$ เมื่อพิจารณาด้านโมเลกุลสารอินทรีย์ที่จะนำมาแตกด้วยความร้อน เช่น สารพอลิเมอร์ จะเห็นว่าเป็นโมเลกุลใหญ่ที่ซับซ้อนประกอบด้วยอะตอมมากมายหลายชนิด (ส่วนใหญ่เป็น C, H, O และ N) ต่อกันด้วยพันธะโคเวเลนต์หลายแบบ อาทิเช่น พันธะเดี่ยว C-C พันธะคู่ C=C พันธะสาม C $\equiv$ C พันธะ O-H พันธะ C=O และอื่นๆอีกมาก จึงสามารถดูดกลืนคลื่น (หรือโฟตอน) ได้หลายความถี่ โดยเกิดจากสมบัติเฉพาะของแต่ละพันธะบนโมเลกุล อย่างเช่นหมู่ฟังก์ชันต่างๆในพอลิเมอร์ (หรือเรียกว่า chromophores) ที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่มีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำสามารถดูดกลืนคลื่นแสงหรือคลื่นอุลตราไวโอเลตที่มีความยาวคลื่นสูงได้ แต่สิ่งที่น่าสนใจคือว่า หลังจากโมเลกุลดูดกลืนคลื่นความถี่ต่างๆเข้าไปแล้วเกิดสถานะเปลี่ยนแปลง (Transition) อะไรขึ้นบ้าง ก่อนที่จะขาดออกเป็นส่วนที่เล็กลง

โมเลกุลมีดีกรีของความอิสระสูงกว่าอะตอมจึงเกิดสถานะเปลี่ยนแปลงได้ง่ายกว่ามาก จะเห็นว่าเมื่อโมเลกุลรับการแผ่รังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพียงแค่คลื่นความถี่ต่ำช่วงคลื่นวิทยุและคลื่นไมโครเวฟก็สามารถก่อให้เกิดสถานะเปลี่ยนแปลงแบบหมุน (Rotational transition) ได้ [47] ถ้ากล่าวอ้างอิงตามหลักฟิสิกส์ยุคใหม่ก็อาจมองว่าการหมุนของโมเลกุลเกิดจากโฟตอนที่มีพลังงานช่วงไมโครเวฟวิ่งเข้าชนแล้วถ่ายเทพลังงานส่วนหนึ่งให้โดยที่ถ้าโมเลกุลนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงระยะห่าง (R) ระหว่าง 2 อะตอม การหมุนของโมเลกุลอาจเกิดรอบแกน 1 แกน หรือหลายแกนก็ได้ขึ้นอยู่กับรูปร่างของโมเลกุล ทั้งนี้เมื่อโฟตอนถ่ายเทพลังงานส่วนหนึ่งไปให้โมเลกุลแล้วจะวิ่งต่อไปด้วยพลังงานที่ต่ำลงซึ่งตรวจสอบได้โดยการวัดค่าสเปกตรัมคลื่นที่ปล่อยออกมา เช่น เทคนิค Rahmann แม้ว่าจะเกิดการหมุนของโมเลกุลขึ้นแล้วจากการดูดกลืนคลื่น แต่ความถี่ต่ำย่านไมโครเวฟยังไม่อาจก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอิเล็กตรอนของอะตอมได้ เมื่อโมเลกุลดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงความถี่ตั้งแต่คลื่นอินฟราเรด(เรียกอีกชื่อว่า คลื่นความร้อน) คือ 10^{13} - 10^{14} Hz หรือมีความยาวคลื่นเท่ากับ 2990 cm^{-1} เรื่อยไปจนถึงคลื่นแสงถ้าปล่อยให้ระยะห่างระหว่าง 2 อะตอมที่เกิดพันธะเปลี่ยนแปลงได้พบว่าโมเลกุลจะถูกกระตุ้นให้เกิดสถานะเปลี่ยนแปลงแบบสั่น (Vibration transition) ขึ้นได้ [48] การสั่นของโมเลกุลเกิดได้ 2 ลักษณะ

ได้แก่ 1.แบบยืดหดในแนวเส้นต่อระหว่างอะตอม (Stretching vibration) ซึ่งถ้าแบ่งย่อยไปอีกจะได้ 2 แบบได้แก่ แบบยืดหดเท่าเดิม (Harmonic oscillation) และแบบยืดหดไม่เท่าเดิม (Anharmonicity) และ 2.แบบโก่งไปมาตั้งฉากกับเส้นต่อระหว่างอะตอม (Bending vibration) สุดท้ายเมื่อโมเลกุลดูดกลืนคลื่นความถี่สูงมากๆ ได้แกคลื่นแสงจนถึงคลื่นอุลตราไวโอเลต โมเลกุลจะสั่นเป็นระยะขจัดมากขึ้นเป็นผลให้ระยะห่าง R ระหว่างอะตอมในโมเลกุลมีค่ามากขึ้น อะตอมเคลื่อนออกจากกันมากขึ้น ประกอบกับคลื่นความถี่ช่วงนี้ทำให้เกิดสภาวะเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนขึ้นในอะตอม อิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะจึงมีบริเวณที่จะเคลื่อนที่มากขึ้นและเคลื่อนได้ง่ายขึ้น ดังนั้นเมื่อถูกกระตุ้นจะสามารถใช้เวลาเคลื่อนไหวย่นอกบริเวณระหว่างอะตอมทั้งสองได้มากขึ้นจึงกลายสภาพจาก bonding เป็น antibonding มากขึ้น ในที่สุดหากรับคลื่นอย่างต่อเนื่องและสูงขึ้นโมเลกุลจะเกิดการแตกเป็นโมเลกุลอิสระหรือไอออนขึ้นได้

2.1.3 ระดับพลังงานของโมเลกุลหมุน (Rotational energy levels)

ระดับพลังงานของการหมุนเมื่อโมเลกุลถูกกระตุ้นจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากภายนอกสามารถหาได้จากการแก้สมการ Schrodinger ของโมเลกุล สมการสำหรับหาค่าพลังงานการหมุนรอบแกนเดียว X ฟังก์ชันดั้งเดิมของวัตถุ (Body) คือ $E = (1/2)I_{xx} \omega_x^2$ โดยที่ ω_x = ความเร็วเชิงมุม (Radians/s) รอบแกน x และ I_{xx} = โมเมนต์ความเฉื่อย (หรือโมเมนต์ที่ 2 ของการหมุนพื้นที่) รอบแกน x ของวัตถุที่สามารถหมุนรอบแกนได้หลายแกน สำหรับวัตถุที่กำลังหมุนรอบแกน 3 แกนนี้ สมการแสดงค่าพลังงานรวมดังนี้

$$E = (1/2)I_{xx} \omega_x^2 + (1/2)I_{yy} \omega_y^2 + (1/2)I_{zz} \omega_z^2$$

เมื่อแทนค่าโมเมนต์เชิงมุมแบบดั้งเดิม (Classical angular momentum) รอบแกน x คือ $J_x = I_{xx} \omega_x$ ลงไปจะได้

$$E = (J_x^2/2I_{xx}) + (J_y^2/2I_{yy}) + (J_z^2/2I_{zz})$$

หากไม่นำเรื่องความเป็นไปได้เกี่ยวกับการบิดตัว (Distort) ของโมเลกุลภายใต้ความเค้นของการหมุน โมเลกุลก็ควรถูกพิจารณาเป็นตัวหมุนแข็งเกร็ง (Rigid rotor) โดยที่ตัวหมุนรูปทรงกลม (Spherical rotors) จะเป็นโมเลกุลที่มีโมเมนต์ความเฉื่อยรอบแกนทั้งสามมีค่าเท่ากัน (เช่น โมเลกุล CH_4) ตัวหมุนรูปสมมาตร (Symmetric rotors) จะเป็นโมเลกุลที่มีโมเมนต์ความเฉื่อยรอบแกนเท่ากัน 2 ค่าเช่น โมเลกุล NH_3 ในขณะที่ตัวหมุนเชิงเส้น (Linear rotors) จะเป็นโมเลกุลที่มีค่าโมเมนต์ความเฉื่อยรอบแกนหมุนอย่างน้อยหนึ่งแกนมีค่าเป็นศูนย์ เช่น โมเลกุล CO_2 และ HCl โมเลกุลที่ประกอบด้วย 2 อะตอมเหมือนกัน เช่น O_2 และ N_2 ล้วนเป็นตัวหมุนเชิงเส้น ระดับพลังงาน (Energy level) ของตัวหมุนไม่สมมาตร มีโมเมนต์ความเฉื่อยรอบแกนทั้งสามไม่เท่ากัน เช่น H_2O จะมีความซับซ้อนดังนั้นจะไม่กล่าวถึง ความสัมพันธ์ของโมเมนต์ความเฉื่อยของโมเลกุล

กับความยาวพันธะและมุมพันธะแสดงในรูปที่ 2.10 ข้อตกลงทั่วไปคือต้องคิดชื่อโมเมนต์ความเฉื่อย I_A I_B และ I_C ที่มี $I_C \geq I_B \geq I_A$ ในเรื่องของทฤษฎีภาษาคำว่าการรวมกลุ่มตัวหมุนรูปทรงกลมหมายถึงโมเลกุลหนึ่งที่ประกอบด้วยกลุ่มอะตอมอยู่ตามจุดของรูปทรงสี่เหลี่ยม และตัวหมุนรูปสมมาตร คือ โมเลกุลที่อย่างน้อยที่สุดต้องมีแกน 3 แกนและ 1 แกนต้อง (Three-fold axis) ต้องมีความสมมาตร

ความเฉื่อยรอบจุดศูนย์กลางมวลของอะตอมทั้งหลายในโมเลกุลถูกกำหนดดังนี้ คือ $I_{xx} = \sum_j m_j x_j^2$ โดยที่ x_j = ระยะจากจุดศูนย์กลางมวลของอะตอมต่างๆในโมเลกุลถึงอะตอมที่มีมวล m_j สมการต่างๆในรูปที่ 2.10 เป็นโมเมนต์ความเฉื่อยของโมเลกุลต่างๆที่ถูกคิดว่าเป็นการรวบรวมของจุดมวลต่างๆ (Mass points) ในแต่ละกรณี m = มวลทั้งหมดของ 1 โมเลกุล

ตัวหมุนรูปทรงกลม (Spherical rotors)

เมื่อ $I_{xx} = I_{yy} = I_{zz} = I$ (เหมือนอย่างใน CH_4 และ SF_6) สมการพลังงานการหมุนจะกลายเป็น

$$E = (1/2I) (J_x^2 + J_y^2 + J_z^2) = J^2/2I$$

ซึ่งเป็นสมการฟิสิกส์ดั้งเดิม $J =$ ขนาดของโมเมนต์เชิงมุม เราสามารถเปลี่ยนเป็นสมการในกลศาสตร์ควอนตัมได้โดยการแทน J^2 ด้วยเทอม $J(J+1)h^2$ โดยเปลี่ยนให้ J แทนตัวเลขบวกระดับของโมเมนต์เชิงมุม คือ $J = 0, 1, 2, \dots$ และให้ตัว h เป็นค่าโมเมนต์เชิงมุม (mVr) เพราะฉะนั้นพลังงานของตัวหมุนรูปทรงกลมจะถูกเขียนอยู่ในเทอมของโมเมนต์เชิงมุม h^2 เป็นค่าที่ขาดตอนเป็นช่วงๆ ไม่ใช่จำนวนต่อเนื่องดังสมการต่อไปนี้

$$E_J = [J(J+1)h^2]/2I \quad \text{โดยที่ } J = 0, 1, 2, \dots$$

โดยปกติแล้วจะเขียนแฟกเตอร์ $h^2/2I$ ในรูป h^2CB ซึ่ง $B =$ ค่าคงที่การหมุน (Rotational constant) ของโมเลกุลที่บอกเป็นความยาวคลื่น เช่นนั้นจะได้สมการใหม่เป็น

$$E_J = hCBJ(J+1) \quad \text{โดยที่ } B = h^2/4CI \quad \text{โดยที่ } J = 0, 1, 2, \dots$$

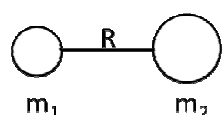
สามารถเขียนค่าผลต่างพลังงานระหว่างระดับการหมุนที่ต่อเนื่องกันได้เป็น

$$E_J - E_{J-1} = 2hCBJ \quad \text{หรือ} \quad V_J - V_{J-1} = 2BJ$$

โดยที่ $J =$ จำนวนควอนตัม หมายถึงจำนวนเป็นห้วงๆไม่ต่อเนื่องแบบจำนวนจริง

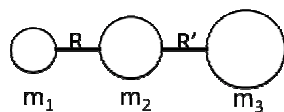
ค่าช่วงแยกพลังงานนี้จะลดลงเมื่อค่า I เพิ่มขึ้นทำให้โมเลกุลใหญ่มีระดับพลังงานการหมุนมีค่าใกล้กันมาก ขนาดของช่วงแยกของพลังงานนี้สามารถถูกประมาณโดยพิจารณาโมเลกุล CCl_4 คือพิจารณาจากความยาวพันธะและมวลของอะตอมต่างๆ ที่สามารถหาได้ คือ $I = 4.85 \times 10^{-45} \text{ kg.m}^2$ $hCB = 1.04 \times 10^{-22}$ จูล หรือ $B = 5.24 \text{ cm}^{-1}$

1. Diatomics

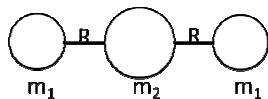


$$I = (m_1 m_2 / m) R^2$$

2. Linear rotors

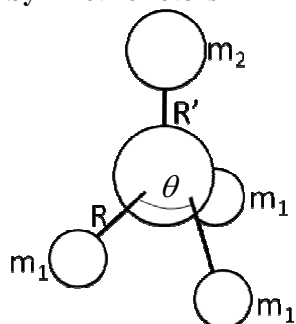


$$I = (m_1 m_3 / m)(R + R')^2 + (m_1 / m)(m_1 R_1^2 + m_3 R'^2)$$



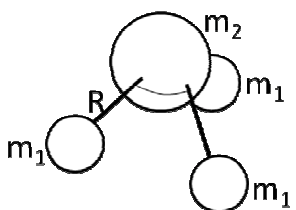
$$I = 2m_1 R^2$$

3. Symmetric rotors



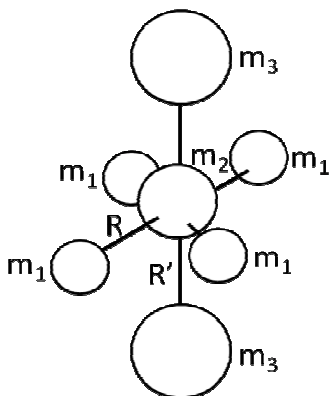
$$I_{||} = 2m_1 R^2 (1 - \cos \theta)$$

$$I_{\perp} = m_1 R^2 (1 - \cos \theta) + (m_1 / m)(m_2 + m_3)R^2 (1 + 2 \cos \theta) + (m_1 / m)R' \{(3m_1 + m_2)\}R' + 6m_1 R \left\{ \frac{1}{3} (1 + 2 \cos \theta) \right\}^{\frac{1}{2}}$$



$$I_{||} = 2m_1 R^2 (1 - \cos \theta)$$

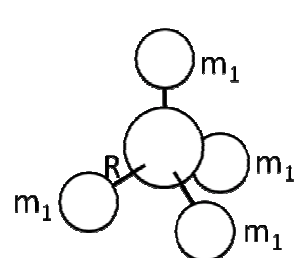
$$I_{\perp} = m_1 R^2 (1 - \cos \theta) + (m_1 m_2 / m)R^2 (1 - 2 \cos \theta)$$



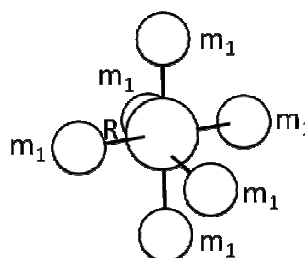
$$I_{||} = 4m_1 R^2$$

$$I_{\perp} = 2m_1 R^2 + 2m_3 R'^2$$

4. Spherical rotors



$$I = \frac{8}{3} m_1 R^2$$



$$I = 4m_1 R^2$$

รูปที่ 2.10 แสดงโมเมนต์ความเฉื่อยของโมเลกุลในรูปแบบต่างๆ

ตัวหมุนรูปสมมาตร (Symmetric rotors)

ในตัวหมุนรูปสมมาตร $I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}$ (อย่างเช่นใน CH_3Cl ก๊าซ NH_3 และ C_6H_6) จะเขียนเป็น $I_{zz} = I_{\parallel}$ ซึ่งเรียก z ว่าแกนรูป (Figure axis) เขียน $I_{xx} = I_{yy} = I_{\perp}$ ถ้า $I_{\parallel} > I_{\perp}$ ตัวหมุนจะแบนราบ (Obtate) (รูปเหมือน pancake อย่างเช่น C_6H_6) แต่ถ้า $I_{\parallel} < I_{\perp}$ ตัวหมุนจะเป็นท่อน (รูปเหมือน cagar อย่างเช่น PCl_5) สมการฟิสิกส์ดั้งเดิมสำหรับพลังงานการหมุน

$$E = (1/2I_{\perp})(J_x^2 + J_y^2) + (1/2I_{\parallel}) J_z^2$$

หรือสามารถบอกสมการนี้ในเทอมของ $J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ โดยการบวกเข้าและลบออกด้วย $J_z^2/2I_{\perp}$

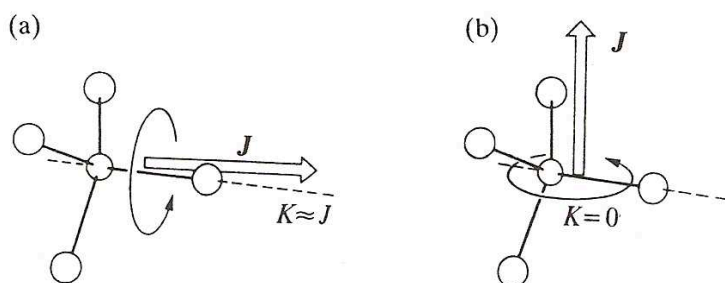
$$\begin{aligned} E &= (1/2I_{\perp})(J_x^2 + J_y^2 + J_z^2) - (1/2I_{\perp}) J_z^2 (1/2I_{\parallel}) J_z^2 \\ &= (1/2I_{\perp}) J^2 + [(1/2I_{\parallel}) - (1/2I_{\perp})] J_z^2 \end{aligned}$$

เพื่อจะสามารถสร้างสมการนี้ในแบบกลศาสตร์ควอนตัม J^2 ควรถูกแทนด้วย $J(J+1)\hbar^2$ ทฤษฎีควอนตัมของโมเมนตัมเชิงมุม บอกให้ทราบว่าจะประกอบรอบแกนบางแกนควรจำกัดสู่ค่า $K\hbar$ โดยที่ $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ (K คือ เลขควอนตัมที่ถูกใช้เพื่อแสดงถึงองค์ประกอบหนึ่งบนแกนรูป ขณะที่ M แสดงถึงองค์ประกอบหนึ่งบนแกนแลป (Laboratory axis)) เพราะฉะนั้น เราจะแทนที่ J_z^2 ด้วย $K^2\hbar^2$ ดังนั้นระดับพลังงานจะเป็น

$$E_{JK}/hc = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

โดยที่ $J = 0, 1, 2, \dots$ และ $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ และ $A = h/4\pi CI_{\parallel}$ และ $B = h/4\pi CI_{\perp}$

เมื่อ K เท่ากับศูนย์จะไม่มียกประกอบของโมเมนตัมเชิงมุมรอบแกนดังรูปที่ 2.11 และระดับพลังงานต่างๆจะขึ้นกับ $I_{\perp}$ เท่านั้น เมื่อ $K = J$ โมเมนตัมเชิงมุมเกือบทั้งหมดจะเกิดเนื่องมาจากการหมุนรอบแกนรูป และระดับพลังงานต่างๆจะถูกกำหนดโดยค่า $I_{\parallel}$ โปรดสังเกตว่าเครื่องหมาย K ไม่มีผลกับค่าพลังงานนี้เป็นเพราะว่าค่าตรงข้ามของ K สมัยกับการเคลื่อนไหวตรงข้ามของการหมุน และการเคลื่อนไหวของการหมุนนี้ก็ไม่มีผลต่อค่าพลังงาน



รูปที่ 2.11 ความหมายของค่า K : (a) เมื่อ $|K|$ เข้าใกล้ค่าสูงสุด (J) เกิดการหมุนของโมเลกุลของแกนรูปมากที่สุด

(b) เมื่อ $K = 0$ โมเลกุลไม่มีโมเมนตัมเชิงมุมที่แกนรูป

ลองพิจารณาระดับพลังงานของการหมุนของโมเลกุลอย่างง่าย ที่ประกอบด้วยอะตอม 2 อะตอมเข้าคู่ยึดกันด้วยพันธะ โคเวเลนต์อยู่ห่างกันระยะ R อะตอมมวล m_1 อยู่ห่างจากจุดศูนย์กลางเป็น r_1 อีกอะตอมหนึ่งมวล m_2 อยู่ห่างจากจุดศูนย์กลางมวลระยะ $r_2 = R - r_1$ เราสามารถหาค่า r_1 และ r_2 ได้จากความสัมพันธ์ที่ว่า $m_1 r_1 = m_2 (R - r_1)$ เป็น

$$r_1 = m_2 R / (m_1 + m_2) \quad \text{และ} \quad r_2 = m_1 R / (m_1 + m_2)$$

โมเมนต์ของความเฉื่อยหาจากรูปที่ 2.9 ซึ่งเป็นการหมุนของพวก diatomic ได้ว่า

$$I = \sum m_j r_j^2 = [R^2 (m_1 m_2^2 + m_2 m_1^2)] / (m_1 + m_2)^2 = \mu R^2$$

เมื่อ $\mu =$ the มวลลด $= (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$

เมื่อแทนค่า I และ μ ลงในสมการ $E_j = [J(J+1) h^2] / 2I$ จะได้ระดับพลังงานของการหมุนของโมเลกุลอย่างง่าย ที่ประกอบด้วย 2 อะตอมดังสมการต่อไปนี้

$$E_j = h^2 J(J+1) / 2\mu R^2$$

จากสมการพบว่าพลังงานของการหมุนของโมเลกุลไม่ใช่ค่าต่อเนื่อง แต่จะมีลักษณะขาดตอนเป็นช่วงๆ พลังงาน สังเกตจากค่า $h^2 J(J+1)$ เมื่อเปรียบเทียบกับพลังงานการหมุนของโมเลกุลกับพลังงานการกระตุ้นอิเล็กตรอนในอะตอม (อย่างเช่นกรณีอะตอมไฮโดรเจน) จะได้ว่าในสถานะพื้นอะตอมไฮโดรเจนมีส่วนประกอบที่เป็นพลังงานจลน์ (Contribution of kinetic energy) เป็นครึ่งหนึ่งของพลังงานศักย์ (Potential energy) แต่เท่ากับขนาดของพลังงานพันธะ โดยมีค่าเป็น $|E| = P^2 / 2m$ โดยที่ $m =$ มวลของอิเล็กตรอน และ $r =$ ระยะห่างจากนิวเคลียสของอิเล็กตรอน และ $p =$ โมเมนตัมของอนุภาค เมื่ออาศัยหลักความไม่แน่นอนของ Heisenberg เข้าช่วย จะได้สมการพลังงานการถูกกระตุ้นที่ขาดตอนเป็นช่วงไม่ต่อเนื่องดังนี้

$$E_j = h^2 J(J+1) / 2mr^2$$

จะสังเกตเห็นว่าสมการแสดงสถานะพลังงานอิเล็กตรอนมีรูปแบบเดียวกับสมการแสดงสถานะพลังงานการหมุนของโมเลกุลเมื่อรับคลื่นจากภายนอก นอกเสียจากมวลและระยะห่างเท่านั้นที่ไม่เท่ากัน ระยะห่าง r ควรจะอยู่ในระดับเดียวกับขนาด R เพราะว่าการหมุนของอิเล็กตรอนล้อมรอบนิวเคลียสของอะตอมกับการที่อะตอมเข้าคู่เป็นโมเลกุลมีสาเหตุจากรูปแบบของผลทางกลศาสตร์ควอนตัมเดียวกัน อย่างไรก็ตามมวลอิเล็กตรอนน้อยกว่ามวลของมวลลดของระบบโมเลกุล 2 อะตอมถึง 1,000 – 10,000 เท่า ดังนั้นจึงคาดว่าพลังงานอิเล็กตรอนจะมีค่าสูงกว่าพลังงานการหมุนของโมเลกุลถึง 1,000 – 10,000 เท่า เช่นเดียวกัน เมื่อเป็นดังนี้แทนที่จะเป็นพลังงานในช่วงคลื่นแสงกลับเป็นพลังงานในช่วงไมโครโฟนเท่านั้นที่ก่อให้เกิดการหมุนของโมเลกุลวัตถุ

2.1.4 โมเลกุลสั่นและโครงสร้างขณสั้น(Vibrational molecules and structure)

สามารถคำนวณค่าพลังงานของโมเลกุลที่ประกอบด้วย 2 อะตอม (Diatomic molecular) มาเข้าสู่ด้วย พันธะเดี่ยวสามารถคำนวณได้จากระยะห่างนิวเคลียส R ที่กำลังเปลี่ยนแปลงโดยจะได้ออกมาในรูปแบบเส้นโค้งพลังงานศักย์ของโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 2.12 เมื่ออะตอมทั้งสองถูกเลื่อนเข้าใกล้กันมากขึ้น (ค่า R ลดลง) ในตอนเริ่มแรกค่าพลังงานของโมเลกุลจะลดลงเนื่องจากการสะสมของความหนาแน่นอิเล็กตรอนในบริเวณระหว่างนิวเคลียสเพิ่มขึ้น ระยะห่างนิวเคลียสที่พอดีทำให้พลังงานของโมเลกุลต่ำสุดเกิดตรงระยะ R_e เท่ากับความยาวที่สมดุล R_e ดังรูปที่ 2.12 หากนิวเคลียสยังคงเคลื่อนที่เข้าหากันมากขึ้นจะทำให้พลังงานของโมเลกุลสูงอีกครั้ง ค่าความลึกสูงสุดที่เกิดตรงระยะ R_e คือ ค่าพลังงานสูงสุดที่จะต้องใส่เข้าไปเพื่อให้โมเลกุลที่กำลังเสถียรนั้นถูกกระตุ้นและแตกตัวในที่สุดซึ่งเรียกว่า พลังงานการแตกพันธะใช้สัญลักษณ์ D_e

เมื่อโมเลกุลที่เกิดจากพันธะโคเวเลนต์โดยเฉพาะเป็นโมเลกุล 2 อะตอมถูกคลื่นคลื่นจากแหล่งภายนอกเข้าไปจะทำให้การกระจายอิเล็กตรอนเกิดการเปลี่ยนแปลงนิวเคลียสทั้งสองจึงอยู่ภายใต้แรงที่เปลี่ยนแปลงโมเลกุลจึงตอบสนองด้วยการสั่น ถ้าปล่อยในระยะเวลาระหว่างอะตอมทั้งสองเปลี่ยนแปลงได้ จะพบว่านอกเหนือจากจะกระตุ้นให้เกิดการหมุนแล้ว ยังก่อให้เกิดการกระตุ้นโมเลกุลให้สั่นขึ้นได้ด้วย [49] เมื่อพิจารณาการสั่นของโมเลกุล 2 อะตอมเป็นตัวอย่างในบริเวณใกล้ระยะ R_e ซึ่งให้ค่าพลังงานต่ำสุดนั้น สามารถประมาณค่าพลังงานศักย์ของโมเลกุลออกมาในรูปแบบโค้งตามสมการต่อไปนี้

$$V = (1/2)k (R - R_e)^2$$

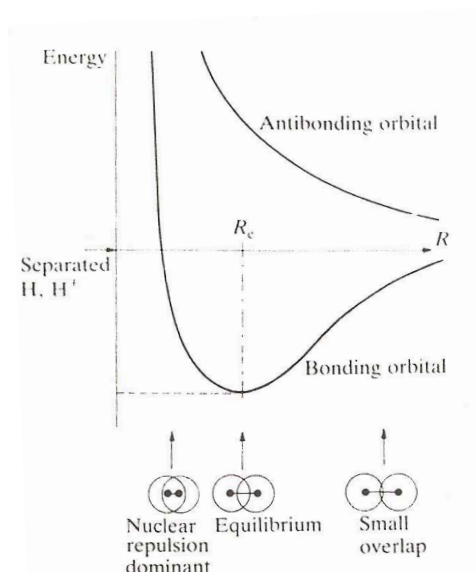
โดยที่ k = ค่าคงที่ของแรง(Force constant) ของพันธะ

แทนค่าพลังงานศักย์ตัว V ลงในสมการ Schrodinger สำหรับการเคลื่อนที่ของ 2 อะตอมที่มีมวล m_1 และ m_2 โดยที่มวลรวมของโมเลกุล $m = m_1 + m_2$ จะได้

$$-(\hbar^2/2m_1) (\partial^2 / \partial x_1^2) - (\hbar^2/2m_2) (\partial^2 / \partial x_2^2) + V = E$$

โดยที่ x_1 และ x_2 เป็นที่ตั้งของ 2 อะตอมนั้น(โดยสมมุติว่าทั้งสองอะตอมอิสระต่อการเคลื่อนที่ขนานกับแกน x ซึ่งก็คือเส้นที่ต่อระหว่างนิวเคลียสทั้งสอง สมการดิฟเฟอเรนเชียลของ Schrodinger สมการนี้ $-(\hbar^2/2m_1) (\partial^2 / \partial x_1^2) - (\hbar^2/2m_2) (\partial^2 / \partial x_2^2) + V = E$ สามารถเขียนในรูปแบบของ มวลลด μ ได้เป็น

$$-(\hbar^2/2\mu) (\partial^2 / \partial x^2) - (\hbar^2/2\mu) (\partial^2 / \partial R^2) + V = E$$



รูปที่ 2.12 แสดงเส้นกราฟค่าพลังงานศักย์ของไอออนโมเลกุลของไฮโดรเจนโดยที่ความยาวพันธะที่สมดุลจะสัมพันธ์กับพลังงานพันธะที่น้อยที่สุด

เมื่อ $1/\mu = (1/m_1) + (1/m_2)$ สามารถเขียนสมการ Schrodinger นี้แยกเป็น 2 สมการย่อยในรูปการแบ่งฟังก์ชันคลื่น ออกเป็น 2 ส่วน คือ ψ_{trans} ขึ้นกับ x และ ψ_{vib} ขึ้นกับ R และโปรดสังเกตว่า V ขึ้นกับ R เท่านั้น ได้ดังนี้

$$-\frac{h^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} \right) \psi_{\text{trans}} = E_{\text{trans}} \psi_{\text{trans}}$$

$$-\frac{h^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} \right) \psi_{\text{vib}} + V_{\text{vib}} = E_{\text{vib}} \psi_{\text{vib}}$$

สมการแรกเป็นสมการแสดงการเคลื่อนที่อย่างอิสระของอนุภาคมวล m จึงเป็นการยากที่จะทำการพิจารณาไปกว่านี้ ส่วนสมการที่ 2 แสดงการเคลื่อนที่ภายใน (การสั่นหรือเคลื่อนที่ได้เทียบกับจุดศูนย์กลางมวล) ของโมเลกุล จึงจะตัด subscript ของสมการดิฟเฟอเรนเชียลนี้ออกให้เหลือเป็นรูปอย่างง่าย เพื่อสะดวกในการแก้สมการต่อไปดังนี้

$$-\frac{h^2}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} \right) \psi_{\text{vib}} + V_{\text{vib}} = E \psi_{\text{vib}}$$

โดย V คือค่าพลังงานศักย์สำหรับการสั่นของอนุภาคแบบฮาร์โมนิก (สั่นในลักษณะที่มีการขจัดในแต่ละคาบเท่าเดิม) สามารถแก้สมการได้ระดับพลังงานการสั่นของโมเลกุลออกมาเป็นห่วงๆไม่ต่อเนื่องดังนี้

$$E_V = \left(V + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad \text{โดยที่} \quad \nu = \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad \text{และ} \quad V = 0, 1, 2, \dots$$

ระดับการสั่นจะขึ้นกับมวลลด (Reduced mass) ไม่ใช่แค่เพียงมวลรวมอย่างเดียว หากอะตอมหนึ่ง (m_1) น้อยกว่าอีกอะตอมหนึ่ง (m_2) มาก การสั่นของโมเลกุลจะขึ้นกับการสั่นของอะตอมมวล m_2 เทียบกับ m_1 ถ้า $m_1 = m_2$ จะได้ $\mu = m/2$

ระดับพลังงานที่ได้จาก $E_v = (V + 1/2)h$ เป็นค่าโดยประมาณเท่านั้นเนื่องจากการคำนวณจากเส้นโค้งพลังงานศักย์โดยประมาณว่าเป็นพาราโบลาซึ่งไม่ใช่เส้นโค้งของพลังงานศักย์จริงของโมเลกุล เส้นโค้งโดยประมาณนี้มาจากการกะประมาณ Born-Oppenheimer ซึ่งคัดแยกกันระหว่างการเคลื่อนที่ของนิวเคลียสกับของอิเล็กตรอน ทำให้กล่าวถึงเฉพาะในเทอมของเส้นโค้งพลังงานศักย์เท่านั้น ที่การกระตุ้นให้เกิดการสั่นของโมเลกุลสูง (เนื่องจากรับคลื่นความถี่สูง) การเหวี่ยงของอะตอมทำให้การเคลื่อนที่ของโมเลกุลไปทั่วบริเวณต่างๆของเส้นโค้งที่กะประมาณแบบพาราโบลาแย่ง การเคลื่อนที่ของโมเลกุลจึงกลายเป็นการสั่นของแต่ละอะตอมแบบคาบไม่เท่ากัน (Anharmonic) เนื่องจากที่สภาวะถูกกระตุ้นสูงเส้นโค้งของพลังงานศักย์จริงแตกต่างออกไปจากพาราโบลาดังนั้น ระดับพลังงานต่างๆ จะสามารถอยู่ชิดกันมากขึ้น ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.12 ในการหาค่าระดับพลังงานการสั่นของโมเลกุลตามสภาวะจริงเช่นนี้ต้องใช้พลังงานศักย์ที่ถูกต้องมากขึ้นจึงควรใช้ค่าพลังงานศักย์ของมอส (Morse potential energy) ได้แก่

$$V = D_e [1 - e^{-a(R-R_e)}]^2$$

โดยที่ D_e = ความลึกของค่าต่ำสุดของศักย์ และ $a = (\mu/2 D_e)^{1/2}$ รูปร่างเส้นโค้งของมอส แสดงได้ในรูปที่ 2.13 แก๊สมการการดิฟเฟอเรนเชียลของ Schrodinger โดยใช้ค่า V เพื่อหาค่าระดับพลังงานการสั่นของโมเลกุลออกมาเป็น

$$E_v = (V + 1/2) h - (V + 1/2)^2 x_e h \quad \text{โดยที่ } x_e = a^2 h / 2\mu$$

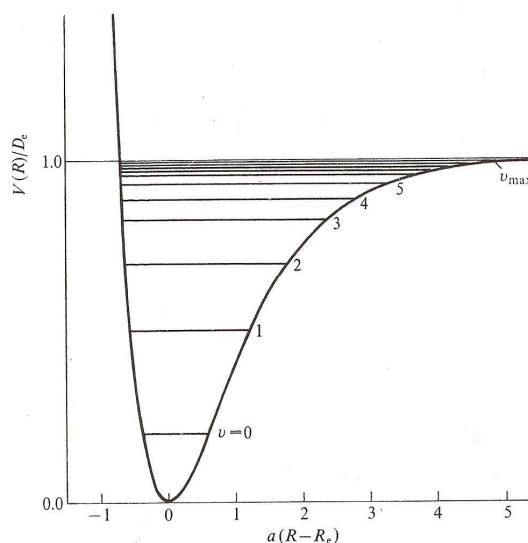
ค่า X_e เรียกว่า ค่าคงที่ของการสั่นแบบคาบไม่เท่าและ $V = 0, 1, 2, \dots, V_{\max}$ เป็นหมายเลขแสดงระดับพลังงานการสั่น เมื่ออะตอมถูกกระตุ้นมากขึ้น (ระยะ R มากขึ้น) เรียกว่า Morse oscillator ในทางปฏิบัติใช้สมการต่อไปนี้สมการ $E_v = (V + 1/2) h - (V + 1/2)^2 x_e h$ และเพื่อหาค่าพลังงานการแตกโมเลกุลได้ด้วย

$$E_v = (V + 1/2) h - (V + 1/2)^2 x_e h - (V + 1/2)^3 y_e h + \dots$$

เมื่อพิจารณาสมการ $V = (1/2) k (R - R_e)^2$ จะพบว่า $k = V(R_e)/R_e^2$ แต่เนื่องจากค่าต่ำสุดของพลังงานศักย์ของโมเลกุล ($V(R_e)$) ก็คือค่าเดียวกับพลังงานของอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส (E_e) นั่นเอง (สถานะพื้นและ 2 อะตอมอยู่ประชิดกันในลักษณะพอดี) ดังนั้นจะได้ว่า $V(R_e) = h^2/2mR_e^2$ นั่นคือ $k = h^2/2mR_e^4$ ถ้าลองแทนค่าความสัมพันธ์ลงในสมการ $E_v = (V + 1/2)h$ จะได้ว่า

$$E_v = (V + 1/2) h (h/(2m\mu))^{1/2} R_e^2$$

$$E_v = (V + 1/2) h^2 / (2m\mu)^{1/2} R_e^2$$

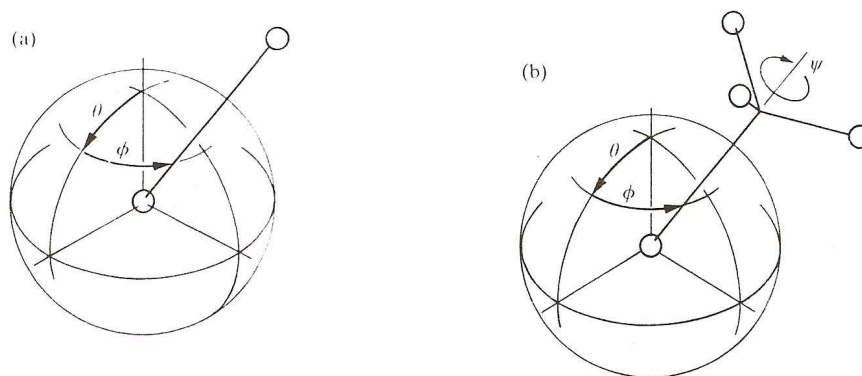


รูปที่ 2.13 แสดงเส้นกราฟพลังงานศักย์ของโมเลกุลที่เกิดขึ้นรูปร่างใหม่ของพลังงานศักย์ของโมเลกุล สมการนี้เป็นสมการการสั่นแต่มีรูปแบบเดียวกันกับพลังงานของอิเล็กตรอนในอะตอมหรือกับ พลังงานการหมุนของโมเลกุล นอกจากพารามิเตอร์มวลเท่านั้นที่ไม่เหมือน คือ ไม่ใช่ m และ μ ดังนั้นสเปกตรัมการสั่นของโมเลกุลเนื่องจากการดูดกลืนคลื่น จะมีช่องว่างเสมอโดยที่จะมีช่องว่าง หนาแน่นกว่าของระดับการดูดกลืนของอิเล็กตรอนประมาณ 100 เท่า ในขณะที่ระดับการดูดกลืน คลื่นเพื่อการหมุนก็จะหนาแน่นมากกว่าระดับของการสั่น 100 เท่าเช่นกัน สรุปแล้วสภาวะ เปลี่ยนแปลงระหว่างระดับต่างๆ ของการสั่นของโมเลกุลจะเกิดจากการดูดกลืนคลื่นช่วงอินฟราเรด

2.1.5 การสั่นของโมเลกุลที่ประกอบด้วยหลายอะตอม (Vibrations of polyatomic molecules)

โมเลกุล 2 อะตอมมีโหมดการสั่นโหมดเดียวคือ การยืดของพันธะ (Bond stretching) แต่ โมเลกุลหลายอะตอมจะมีทั้งการยืดหดและการดัดไป – มา (Bending of bond) การคำนวณจำนวน โหมดการสั่นทั้งหมดของโมเลกุล N อะตอมเริ่มจากการกำหนดจำนวนแกนโคออดิเนตที่จะใช้ระบุ ตำแหน่งของ N อะตอม แต่ละอะตอมน่าจะเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมโดยการเปลี่ยนเพียง 1 โคออร์ดิเนต ดังนั้นจำนวนทั้งหมดของระดับความอิสระ (Degree of freedom) ของโมเลกุล N อะตอมจะเท่ากับ $3N$ แบ่งเป็นจำนวน 3 ของระดับความอิสระทั้งหมดมีไว้กำหนดที่ตั้งของจุด ศูนย์กลางมวลและบอกความเคลื่อนไหว (Translation mode) ของโมเลกุลรวม ที่เหลืออีก $3N-3$ ระดับความอิสระมีไว้บอกโหมดการเคลื่อนไหวอื่นของโมเลกุลที่ไม่ใช่การเคลื่อนย้าย (Nontranslation mode) เช่น การสั่น การหมุน เป็นต้น

ในกรณีของโมเลกุลที่ไม่ใช่เชิงเส้นตรงจะใช้จำนวน 3 แกนโคออร์ดิเนตในการระบุทิศทางการจัดอะตอมในที่ว่าง (ถ้าเป็นโมเลกุลเชิงเส้นตรงใช้แค่ 2 เท่านั้น รูปที่ 2.14) จำนวน 3 หรือ 2

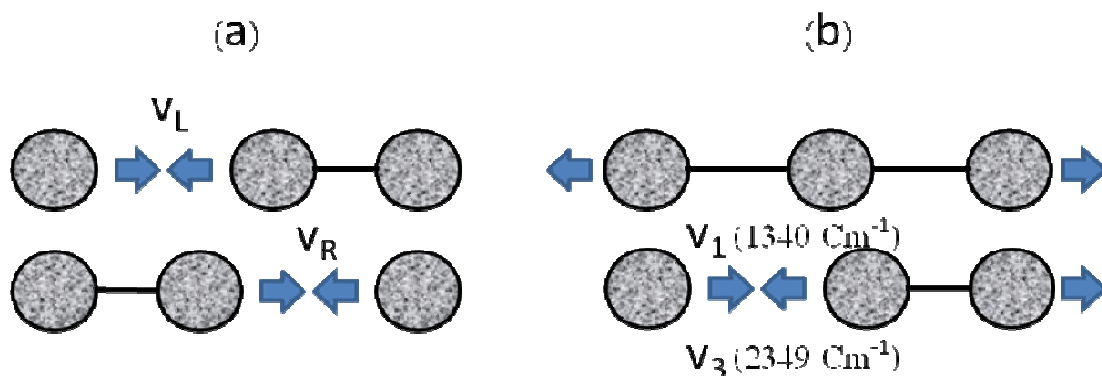


รูปที่ 2.14 ข้อจำกัดของจุดศูนย์กลางของมวลของโมเลกุลที่ใช้ระดับความอิสระถึง 3 มีการหมุนของโมเลกุลเป็นเส้นตรง

- (a) ข้อจำกัดในการหมุนของมุม 2 มุม และในการหมุนของโมเลกุลที่ไม่เป็นเส้นตรง
- (b) ข้อจำกัดในการหมุนของมุม 3 มุม

ของระดับความอิสระที่เหลือ $3N-3$ ของโมเลกุลที่ไม่มีการเคลื่อนที่มีไว้สำหรับการหมุนที่เหลืออีก $3N-6$ ระดับความอิสระ (หรือ $3N-5$) มีไว้สำหรับการจัดของอะตอมต่างๆ ที่สัมพันธ์กับอะตอมอื่น ซึ่งนี่คือระดับความอิสระของการสั่นนั่นเอง ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าโมเลกุล N อะตอมที่ไม่ใช่เส้นตรงจะมีโหมดของการสั่นอยู่ $3N-6$ โหมด ขณะที่โมเลกุลที่เป็นเส้นตรงมีโหมดการสั่นเพียง $3N-5$ โหมด

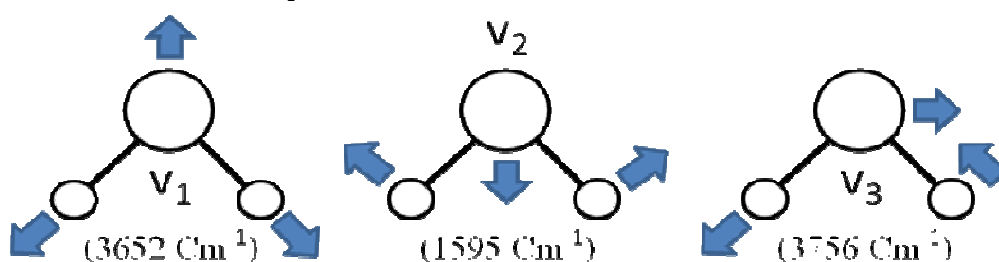
รูปที่ 2.15 แสดงตัวอย่างโหมดการสั่นของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นเส้นตรงรูป a แสดงการยืดหดพันธะหนึ่ง (โหมด V_L) การยืดหดของพันธะ C-O ที่สอง (V_R) นอกจากนี้ยังแสดงโหมดการตั้งฉากกับแนวแกน O-C-O อีก 2 โหมด (V_α) ลักษณะแบบนี้มีข้อเสียคือ เมื่อเกิดการกระตุ้นให้สั่นพันธะ C-O อันหนึ่ง การเคลื่อนที่ของอะตอม C จะทำให้พันธะ C-O เกิดการเคลื่อนที่ ดังนั้นพลังงานจะส่งผ่านไปมาระหว่าง V_L และ V_R จะอธิบายได้ง่ายขึ้นกรณีที่มีการเชื่อม V_L และ V_R เป็นเส้นตรง ตัวอย่างกรณีเป็นเส้นตรงได้แก่ V_1 ที่แสดงในรูปที่ 2.15b ซึ่งเป็นการยืดหดแบบสมมาตรที่อะตอม C ถูกดึงหรือดันพร้อมๆ กันทั้งสองด้าน อีกโหมดหนึ่งเป็น V_3 ซึ่งเป็นการยืดหดแบบต่อต้านสมมาตรที่พันธะ C-O ทั้งสองพันธะจะสั่นแบบเฟสไม่เหมือนกัน (Out-of-phase) ทั้งสองโหมดจะเป็นอิสระซึ่งกันและกัน คือ ถ้าโหมดใดถูกกระตุ้นอีกโหมดจะไม่ถูกกระตุ้น ทั้งสองโหมดเรียกว่าโหมดปกติจะเป็นอิสระการเคลื่อนที่ที่ได้จึงหวัะของอะตอมหรือกลุ่มต่างๆ ของอะตอมที่อาจจะถูกกระตุ้นโดยปราศจากการนำไปสู่สถานะกระตุ้นของโหมดปกติอื่น



รูปที่ 2.15 อธิบายทางเลือกของการสั่นของคาร์บอนไดออกไซด์

- (a) โหมดของการยืดหดที่เป็นอิสระ และพันธะของ C-O จะถูกกระตุ้นให้เริ่มสั่นในแบบต่างๆ
- (b) การยืดหดที่สมมาตรและไม่สมมาตร และการกระตุ้นโดยปราศจากผลกระทบด้านอื่น นั่นคือโหมดปกติ

4 โหมดปกติของคาร์บอนไดออกไซด์ (และโดยปกติเป็น 3N-6 หรือ 3N-5 โหมดปกติของสารโมเลกุลหลายอะตอม) เป็นกุญแจสำคัญต่อการอธิบายการสั่นโมเลกุล แต่ละโหมดปกติประพฤติเหมือนตัวกำหนดคลื่นแบบคาบเท่า ถ้าละทิ้งเรื่องคาบไม่เท่ากันจะทำให้แต่ละโหมดจะถูกกระตุ้นไปที่ระดับพลังงานการสั่นของโมเลกุลที่ $(V_0 + (1/2)) h \nu$ ซึ่ง ν เป็นความถี่ของโหมด Q ความถี่นี้จะขึ้นอยู่กับค่าคงที่ของแรง (k_Q) สำหรับโหมดนั้น (ซึ่งตามปกติถูกสร้างจากการเชื่อมกันของการยืดหดกับการดัดโดยที่การดัดตามปกติจะกำลังมีส่วนร่วมต่อการต้านทานแรงบิดน้อยกว่าการยืดหด) และขึ้นกับมวลลด μ_Q ของโหมดซึ่งมี $\nu_Q = (k_Q / \mu_Q)^{1/2}$ มวลลด ของโหมดจะขึ้นกับมวลมากกว่าเท่าไรที่กำลังถูกเหวี่ยงรอบโดยการสั่น ตัวอย่างเช่น ในกรณีการยืดหดแบบสมมาตรของคาร์บอนไดออกไซด์อะตอมคาร์บอนอยู่หนึ่ง และมวลลด (reduced mass) ขึ้นกับมวลต่างๆของอะตอม O เท่านั้น ในการยืดหดแบบต่อต้านสมมาตรและการดัดต่างๆ ทั้งหมดสามอะตอมจะเคลื่อนที่ และดังนั้นทั้งหมดจะมีส่วนต่อมวลลด 3 โหมดของ H₂O ดังแสดงในรูปที่ 2.16 โดยสังเกตว่า โหมดการดัดจะโคเด้น (V₂) มีความถี่ต่ำกว่าโหมดอื่นๆซึ่งเป็นโหมดการยืดหดที่โคเด้น

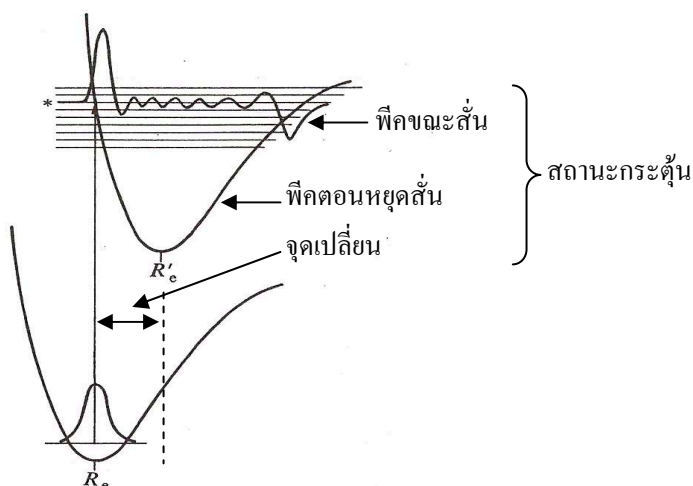


รูปที่ 2.16 โหมดปกติของโมเลกุลของ H₂O โหมด V₂ มีอิทธิพลต่อการงอมากกว่าและจะพบว่าที่เลขคลื่นที่มีระดับของความอิสระต่ำกว่า 2

2.1.6 ขีดจำกัดการแตกโมเลกุลและผลที่เกิดขึ้น (Molecular dissociation limit and its fate)

โดยปกติแล้วการแผ่รังสีจากแหล่งกำเนิดคลื่นไปยังโมเลกุลหนึ่ง ๆ จะแบ่งเป็นสเปกตรัม กล่าวคือประกอบด้วยหลายๆความถี่ อย่างเช่นจากแหล่งให้ความร้อนของกระบวนการไพโรไลซิส ที่เคยกล่าวถึงมาแล้วในหัวข้อเรื่องการผ่านคลื่นความถี่อินฟราเรดไปยังโมเลกุลสาร ซึ่งจะสามารถกระตุ้นให้โมเลกุลเกิดการสั่นได้หลายโหมด อย่างไรก็ตามคลื่นที่มีค่าพลังงานระดับนี้ยังเป็นพลังงานค่อนข้างต่ำสำหรับจะกระตุ้นอิเล็กตรอนไปสู่สถานะกระตุ้น พลังงานที่เกี่ยวข้องในการเปลี่ยนแปลงการกระจายอิเล็กตรอนของโมเลกุลน่าจะอยู่ในระดับขนาดของหลายอิเล็กตรอนโวลต์ (1 eV สมัยกับคลื่นที่มีเลขคลื่น $= 8000 \text{ cm}^{-1}$) ดังนั้นพลังงานที่สูงกว่าอินฟราเรดขึ้นไปอย่างเช่นการดูดกลืนคลื่นในช่วงคลื่นแสงและคลื่นอุลตราไวโอเลตที่มีเลขคลื่นประมาณ 14000 cm^{-1} สำหรับแสงสีแดงจนถึง 21000 cm^{-1} สำหรับสีน้ำเงินและสูงไปถึง 80000 cm^{-1} สำหรับอุลตราไวโอเลตคลื่นช่วงเหล่านี้นอกจากจะทำให้เกิดการสั่นของโมเลกุลแล้วยังจะช่วยกระตุ้นอิเล็กตรอนตั้งแต่เริ่มสั่นจนกระทั่งเข้าสู่สถานะกระตุ้นได้ ดังนั้นถ้าโมเลกุลดูดกลืนพลังงานอย่างเพียงพอจนเกิดแยกออกของอิเล็กตรอนที่กำลังเข้าสู่เกิดพันธะ โมเลกุลก็สามารถแตกเป็นอะตอมได้ เช่น กรณีการเกิด photodissociation

เราสามารถตรวจสอบให้เห็นสภาวะกำลังแปรเปลี่ยน (Transition) ของการสั่นของโมเลกุล หรือการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนได้โดยการตรวจสอบแถบการดูดกลืนคลื่นของอิเล็กตรอนที่สภาวะต่างๆของมัน ตั้งแต่สถานะพื้นจนถึงสถานะกระตุ้นมีตัวอย่างของแถบดังกล่าวให้ดูในรูปที่ 2.17 ด้านล่าง



รูปที่ 2.17 ตามหลักเบื้องต้นของ Frank-Condon สภาวะกำลังแปรเปลี่ยนของการสั่นของนิวเคลียสที่ความเข้มสูงสุดเปลี่ยนจากสถานะการสั่นที่สถานะพื้นไปสู่สถานะการสั่นอันหนึ่งที่วาดฟิคไว้ข้างบน สภาวะกำลังแปรเปลี่ยนระดับการสั่นอื่นๆ ถ้าเกิดขึ้นด้วยแต่เกิดด้วยความเข้มที่ต่ำกว่า

ลักษณะปรากฏของแถบโครงสร้างการสั่นสามารถอธิบายในเทอมของหลัก Franck-Condon ซึ่งเห็นว่า เนื่องจากนิวเคลียสมีมวลมหาศาลกว่าอิเล็กตรอนมาก ดังนั้นสภาวะการเปลี่ยนแปลงหนึ่ง ๆ จึงเกิดขึ้นกับอิเล็กตรอนได้เร็วกว่าที่นิวเคลียสสามารถตอบสนอง และเมื่อผลของสภาวะที่เปลี่ยนแปลงนี้ก่อให้เกิดความหนาแน่นของอิเล็กตรอนขึ้น ณ บริเวณใหม่ภายในโมเลกุลอย่างรวดเร็ว นิวเคลียสซึ่งตอนเริ่มแรกอยู่หนึ่งก็จะต้องประสบกับสนามของแรงใหม่อย่างทันทีทันใด มันจึงตอบสนองด้วยการเริ่มที่จะสั่นและเหวี่ยงไปข้างหน้าและกลับหลังจากระยะแยกเดิม และจะสั่นและเหวี่ยงอย่างนี้ไปเรื่อย ๆ ระหว่างการกระตุ้นอิเล็กตรอนที่รวดเร็ว เพราะฉะนั้นการอยู่แยกกันที่สมดุลตอนนิ่ง (Stationary equilibrium separation) ของนิวเคลียส ณ สถานะของอิเล็กตรอนเริ่มแรก (Initial electronic state) จะกลายเป็นจุดเปลี่ยน (Turning point) กับการอยู่แยกกันที่สมดุล ณ สถานะอิเล็กตรอนสุดท้าย (จุดเปลี่ยนคือจุดของการสั่นหนึ่งเมื่อนิวเคลียสทั้งสองอยู่หนึ่ง ณ ตอนจบ ของการเหวี่ยง ซึ่งจะไม่เหมือนกับการอยู่หนึ่งก่อนสั่น)

เวอร์ชันกลศาสตร์ควอนตัมของหลักของ Frank-Condon จะช่วยทำให้ภาพของการสั่นและเหวี่ยงของโมเลกุลที่ได้จากการคำนวณความเข้มของสภาวะกำลังแปรเปลี่ยนของระดับการสั่นอิเล็กตรอนในโมเลกุลดูละเอียดละออมากขึ้น ซึ่งรูปลักษณะของแถบการดูดกลืนก็จะช่วยบ่งบอกรายละเอียดการสั่นที่เกิดขึ้น

ลองพิจารณาเส้นโค้งพลังงานศักย์ของโมเลกุลที่แสดงในรูปที่ 2.17 เส้นหลังจะเห็นว่า ก่อนการดูดกลืนโมเลกุลอยู่ที่สถานะการสั่นพื้นฐานที่อิเล็กตรอนอยู่ที่สถานะพื้น รูปลักษณะของฟังก์ชันคลื่นของการสั่นแสดงให้เห็นว่า ตำแหน่งที่เป็นไปได้มากที่สุดของคูนิวเคลียสจะอยู่ที่ระยะแยกห่างสมดุลเท่ากับ R_e นี่หมายความว่า เป็นไปได้มากที่สุดว่าสภาวะกำลังแปรเปลี่ยน (Transition) ของอิเล็กตรอนจะเริ่มเกิดขึ้นเมื่อคูนิวเคลียสอยู่ที่ระยะแยกนี้ และเมื่อมีสภาวะกำลังแปรเปลี่ยนเกิดขึ้นกล่าวคือ โมเลกุลนั้นถูกกระตุ้นไปสู่สถานะที่ถูกแทนโดยเส้นโค้งด้านบน ตามหลักของ Frank-Condon นั้นกรอบงานของนิวเคลียส (Nuclear framework) ยังคงคงที่ระหว่างการกระตุ้นนี้ และดังนั้นเราน่าจะแทนสภาวะกำลังเริ่มแปรเปลี่ยนนี้ด้วยเส้นแนวตั้งในรูปที่ 2.17 ซึ่งนี่เป็นจุดเริ่มของสภาวะกำลังแปรเปลี่ยนแนวตั้งเพื่อสื่อความหมาย (Expression vertical transition) ซึ่งเส้นนี้ใช้เพื่อแสดงสภาวะการแปรเปลี่ยนของอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นโดยปราศจากการเปลี่ยนแปลงรูปลักษณะของนิวเคลียส

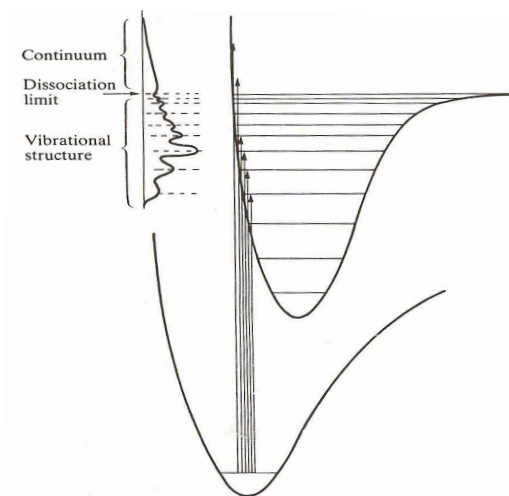
ระดับการสั่นของสถานะอิเล็กตรอนที่แสดงด้วยกราฟด้านบนเปลี่ยนไปได้เรื่อย ๆ ดังการเปลี่ยนแปลงแนวตั้ง ระดับที่ถูกทำเครื่องหมาย * เป็นระดับซึ่งเป็นไปได้มากที่สุดที่คูนิวเคลียสจะอยู่ที่ระยะห่างเริ่มแรก R_e (เนื่องจากฟังก์ชันคลื่นการสั่นมีค่าแอมพลิจูดสูงสุดตรงนั้น) และดังนั้นนี่จึงเป็นระดับที่เป็นไปได้สูงสุดสำหรับการสั่นสุดของสภาวะกำลังแปรเปลี่ยน อย่างไรก็ตามมัน

ไม่ใช่ระดับการสั่นสำหรับการสิ้นสุดสถานะการแปรเปลี่ยนเท่านั้น เนื่องจากระดับใกล้เคียงหลายระดับที่มีความเป็นไปได้ของควีนิวเคลียสที่กำลังอยู่ห่างกันเป็นระยะ R_c เพราะฉะนั้นสถานะกำลังแปรเปลี่ยนต่างๆเกิดขึ้นกับทุกระดับการสั่นในบริเวณนี้ แต่ที่เข้มที่สุดเป็นระดับที่มีฟังก์ชันคลื่นที่ให้พิคเข้มสุดในย่านของ R_c

โครงสร้างการสั่นของสเปกตรัมขึ้นเข้มการจัดของ 2 เส้นโค้งพลังงานศักย์ และความก้าวหน้ายาว (Long proppression) ของการสั่นต่างๆจะถูกเร่งเร็ว ถ้าสองสถานะนั้นถูกจัดตามปกติเส้นโค้งจะถูกจัดไปที่ความยาวพันธะที่สมดุลยาวขึ้น เพราะว่าตามปกติแล้วสถานะกระตุ้นมีลักษณะเป็น antibonding มากกว่าสถานะพื้น มันควรจะถูกสังเกตว่า การแยกระหว่างเส้นการสั่นต่างๆของสเปกตรัมการดูดกลืนของอิเล็กตรอนจะขึ้นกับพลังงานการสั่นต่างๆของสถานะของอิเล็กตรอนด้านบน ดังนั้นสเปกตรัมของการดูดกลืนของอิเล็กตรอนต่างๆน่าจะถูกใช้เพื่อประเมินสนามของแรงต่างๆและพลังงานการแตกตัวของโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนถูกกระตุ้น ได้ผลที่เกิดต่อมาจากการกระตุ้นอิเล็กตรอน

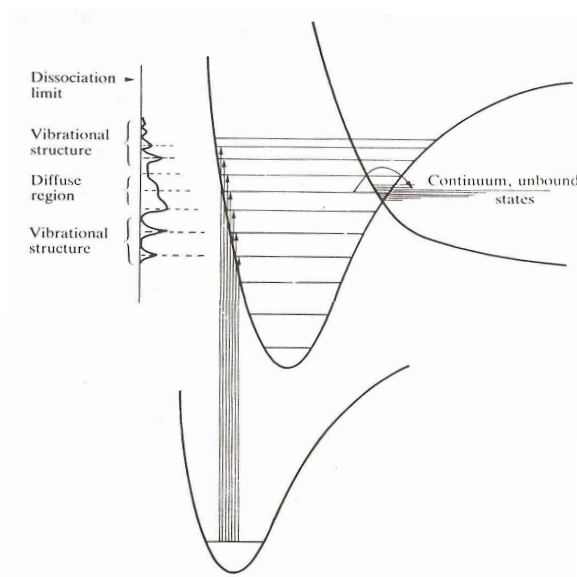
พลังงานของสถานะถูกกระตุ้นอิเล็กตรอนหนึ่งๆน่าจะสูญเสียออกไปได้หลากหลายวิธี ผลที่เกิดสามัญอันหนึ่งสำหรับมันคือปล่อยให้พลังงานนี้ถ่ายเทไปสู่การสั่นการหมุน และการเคลื่อนที่ของโมเลกุลอื่นที่อยู่รายล้อมการเสื่อมสลายทางความร้อนออกจากโมเลกุลหนึ่งๆจะเปลี่ยนพลังงานการกระตุ้นนี้ไปเป็นการเคป้อนที่เชิงความร้อนของสถานะแวดล้อม (อย่างเช่นเป็นความร้อน) อย่างไรก็ตามที่น่าสนใจกว่าคือความเป็นไปได้ที่โมเลกุลที่ถูกกระตุ้นสามารถมีส่วนในการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้

ผลที่เกิดตามมาอีกอันหนึ่งของโมเลกุลที่อิเล็กตรอนของมันถูกกระตุ้น คือ การแตกตัว ดูรูปที่ 2.18 โดยการแตกตัวจะถูกตรวจขึ้นในสเปกตรัมตรงจุดของโครงสร้างการสั่นของแถบหนึ่งๆที่ขีดจำกัดการแตกตัว การให้พลังงานที่สูงกว่าที่ถูกต้องการเพื่อการแตกพันธะจะเป็นผลให้เกิดการปรากฏของแถบต่อเนื่องของการดูดกลืนคลื่นเนื่องจากส่วนเกินจะถูกดูดเข้าไปเพื่อใช้ในการเคลื่อนไหวแบบย้ายที่ของเศษชิ้นส่วน ต่างๆ การให้ตำแหน่งที่ตั้งของขีดจำกัดการแตกตัวเป็นวิธีที่มีคุณค่าการหาพลังงานการแตกพันธะ



รูปที่ 2.18 เมื่อการดูดกลืนเกิดขึ้นที่บริเวณขอบเขตส่วนบนของ electronic state โมเลกุลในส่วนนี้จะไม่สัมพันธ์กันและเกิดการดูดกลืนอย่างต่อเนื่อง ส่วนขอบเขตที่อยู่ใต้เส้น dissociation limit สเปกตรัมของอิเล็กตรอนจะแสดงถึงโครงสร้างที่มีการสั่นที่ปกติ

ในบางกรณีโครงสร้างการสั่นเกิดขาดหายไปแต่จะกลับคืนมาที่พลังงานโฟตอนสูงขึ้น การแตกตัวก่อน (Predissociation) นั้นสามารถถูกแปลความหมายในเทอมของเส้นโค้งพลังงานศักย์ที่แสดงในรูปที่ 2.19 เมื่อโมเลกุลหนึ่งๆถูกกระตุ้นไปสู่ระดับการสั่นค่าหนึ่งใกล้จุดตัดของสองเส้นโค้งเส้นบนอิเล็กตรอนของมันอาจประสบความสำเร็จในการจัดตัวใหม่ (Reorganization) ซึ่งเป็นผลให้มันกำลังประสบความสำเร็จในการเปลี่ยนแปลงภายในไปที่สถานะอื่นๆ (รูปร่างทางนิวเคลียร์ของสองสถานะเหมือนกันที่จุดร่วม) โมเลกุลนั้นอาจจะโผล่เข้าไปในสถานะการแตกตัวแม้ว่ามีพลังงานน้อยกว่าค่าพลังงานที่ถูกต้องสำหรับการแตกตัว (ดังนั้นมันจึงชื่อว่า predissociation) และบนการชี้แจงเรื่องการลดของเวลาอายุ (Lifetime) ของมัน พลังงานของมันจะไม่แม่นยำ เพราะผลนี้สเปกตรัมของการดูดกลืนจะถูกทำให้พร่าเลือนในย่านของจุดร่วม (Intersection) เมื่อโฟตอนที่กำลังมานำพลังงานที่พอเพียงต่อการกระตุ้นโมเลกุลไปที่ระดับการสั่นสูงเหนือจุดร่วม การเปลี่ยนแปลงภายในจะไม่ปรากฏ (คู่ นิวเคลียส ไม่ ดูเหมือนว่าจะมีรูปร่างเหมือนกัน ดังนั้นระดับต่างๆจะเรียกคุณลักษณะการสั่นที่ถูกกำหนดอย่างดี (Well-defined vibrational character) ที่มีพลังงานที่ถูกกำหนดอย่างดีขึ้นมาใช้ ซึ่งหมายความว่าโครงสร้างเส้น (Line structure) จะถูกนำมาใช้ในด้านความถี่สูงของบริเวณที่ปรากฏไม่ชัด



รูปที่ 2.19 เมื่อผ่านขอบเขตของ dissociative state ในส่วนบนของรูป โมเลกุลจะถูกกระตุ้นไถ้ระดับที่อาจจะไถ้ dissociation limit การเกิดขึ้นก่อนช่วง dissociation นี้และตรวจหาเส้นสเปกตรัมของการสูญเสียโครงสร้างที่เกิดการสั่นซึ่งสมมุติให้เป็นความถี่ที่สูงที่สุด

2.1.7 ปฏิกริยาต่อเนื่องที่เกิดขึ้นในกระบวนการไพโรไลซิส

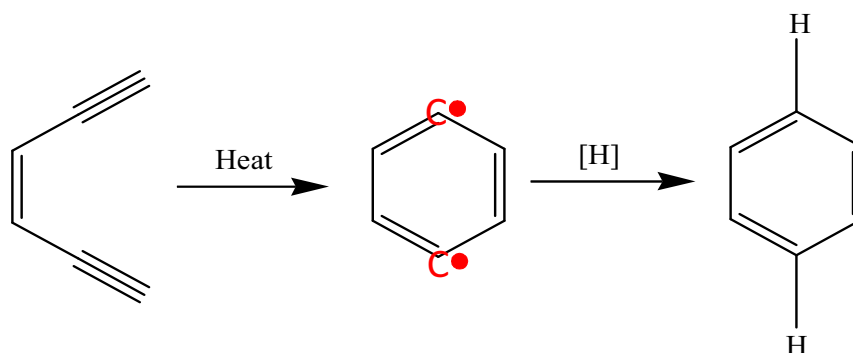
ผลิตภัณฑ์ของกระบวนการไพโรไลซิสที่เกิดขึ้นต่างจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเผาไหม้หรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน เนื่องจากมีปฏิกิริยาทางเคมีในลักษณะอนุกรมที่ซับซ้อนทำให้ได้สารประกอบเชิงซ้อน เช่น ก๊าซเชื้อเพลิงของเหลวและกากของแข็งชนิดต่างๆ ซึ่งสามารถใช้เป็นวัสดุเชื้อเพลิงหรือเป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมเคมีต่างๆ

1. กระบวนการไพโรไลซิสขั้นแรกจะเกิดขึ้นในเฟสของแข็ง หรือชีวมวล โดยจะเกิดปฏิกิริยาการแตกแบบการสลายตัวของพอลิเมอร์ (Depolymerization) ที่บริเวณสายโซ่หลัก (Main chain) ของโมเลกุลสารชีวมวล

2. กระบวนการไพโรไลซิสขั้นที่สอง จะเกิดขึ้นที่เฟสของก๊าซ โดยจะเกิดปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาการเกิดสารอนุพันธ์ในกลุ่มของสารประกอบเบนซีน (Bergman cyclization) การแตกพันธะด้วยความร้อน (Thermal Cracking) การขจัดไฮโดรเจน (Dehydrogenation) และการเกิดโครงสร้างที่เป็นวง (Diels-Alder reaction) โดยปฏิกิริยาต่างๆ ที่เกิดในกระบวนการไพโรไลซิสในขั้นที่สอง มีรายละเอียดของปฏิกิริยาต่างๆ ดังต่อไปนี้

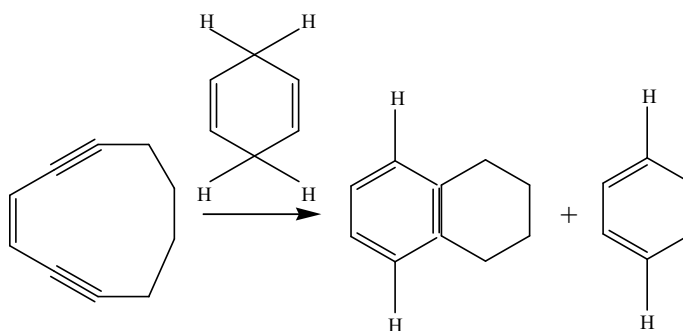
- *Bergman cyclization* เป็นปฏิกิริยาหนึ่งในสารประกอบอินทรีย์ที่โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนให้ได้เป็นสารประกอบที่มีลักษณะเป็นวง หรือเป็นสารอนุพันธ์ในกลุ่มของสารประกอบเบนซีน (Benzene compound) *Bergman cyclization* เป็นปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ (Rearrangement reaction)

จะมีลักษณะพิเศษเฉพาะตัว คือ สารที่มีพันธะสาม (enyne) เมื่อถูกให้ความร้อนจะเกิดการปิดวงเกิดขึ้น และทำให้ส่วนอะตอมของคาร์บอนมีอิเล็กตรอนอิสระเหลืออยู่ (Free radical) 2 ตำแหน่งในโมเลกุล อะตอมของคาร์บอนที่มีอิเล็กตรอนอิสระเหลือนั้นจะถูกแทนที่ด้วยไฮโดรเจนโปรตอน ([H]) ดังรูปที่ 2.20 ปฏิกิริยานี้ได้ชื่อมาจากนักเคมีชาวอเมริกันที่ชื่อว่า Robert George Bergman และถูกนำไปใช้ในการผลิตสารอนุพันธ์ของสารประกอบเบนซีน



รูปที่ 2.20 แสดงการเกิดปฏิกิริยาของ Bergman cyclization [50, 51, 52, 53]

ปฏิกิริยา Bergman cyclization จะเกิดควบคู่กับปฏิกิริยาทางความร้อน หรือปฏิกิริยาไพโรไลซิสที่มีอุณหภูมิสูงกว่า 200 °C โดยส่วนใหญ่ปฏิกิริยานี้จะเกิดผ่าน para-benzyne biradical ซึ่งเป็นสารที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา ซึ่ง para-benzyne biradical จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนและเปลี่ยนเป็นสารเบนซีน อีกทั้งปฏิกิริยานี้ยังสามารถเกิดกับสารไฮโดรคาร์บอนที่มีสายโซ่โมเลกุลที่ยาวได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.21

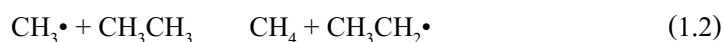


รูปที่ 2.21 แสดงการเกิดปฏิกิริยาของ Bergman cyclization ที่มีสายโซ่คาร์บอน 10 ตัว

- *Thermal cracking* เป็นปฏิกิริยาการแตกตัวของโมเลกุลสารอินทรีย์จากโมเลกุลขนาดใหญ่ไปเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง โดยจะเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 450 °C -750 °C) ในการเกิดปฏิกิริยา Thermal cracking จะเกิดเป็นขั้นตอน โดยขั้นเริ่มต้นจะเกิดปฏิกิริยาในสองขั้นตอน คือ Initiation reactions เป็นการแตกตัวให้ได้โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีอิเล็กตรอนอิสระเหลืออยู่ที่ปลายสายโซ่ของทั้งสองฝั่งที่เกิดการแตกตัว (Free radical) [54, 55]



ในขั้นต่อมาจะเกิดปฏิกิริยา Hydrogen abstraction เป็นการนำไฮโดรเจนอะตอมออกมาจากโมเลกุลของตัวอื่นที่ $\text{CH}_3\cdot$ เข้าไปทำปฏิกิริยาด้วย



และในขั้นที่ 2 จะเกิดปฏิกิริยาได้สองแบบ คือ Radical decomposition และ Radical addition

2.1 Radical decomposition จะเกิดผลิตภัณฑ์ออกมาในสองรูปแบบ คือ สารไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่ (alkene) และ โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีอิเล็กตรอนอิสระเหลืออยู่ปลายสายโซ่อีกข้างหนึ่ง



2.2 Radical addition ปฏิกิริยานี้จะเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของ Radical decomposition คือ เป็นการลดสารไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่ที่เกิดจากปฏิกิริยาของ Radical decomposition โดยจะได้สารไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และมีอิเล็กตรอนอิสระเหลืออยู่ปลายสายโซ่อีกข้างหนึ่ง

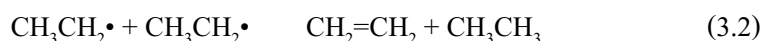


และในขั้นสุดท้ายจะมีการเกิดปฏิกิริยาได้สองแบบ คือ Recombination และ Disproportionation

3.1 Recombination เกิดการรวมตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่มีอิเล็กตรอนอิสระเหลืออยู่ปลายสายโซ่ทั้ง 2 โมเลกุลได้เป็นโมเลกุลเดียวที่มีขนาดใหญ่

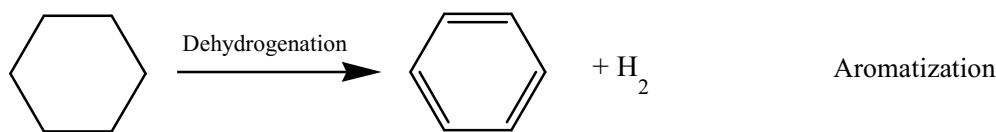


3.2 Disproportionation เกิดการถ่ายเทอะตอมของไฮโดรเจนจากไฮโดรคาร์บอนที่มีอิเล็กตรอนอิสระไปยังอีกไฮโดรคาร์บอนที่มีอิเล็กตรอนอิสระอีกตัว และได้ผลิตภัณฑ์แบ่งออกเป็นสองชนิด คือ ได้สารไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะเดี่ยว และสารไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่

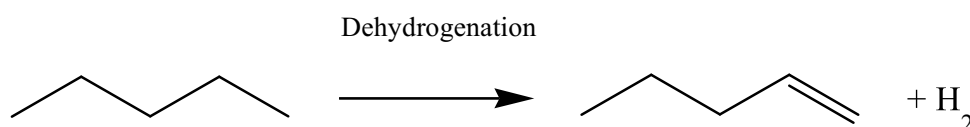


- Dehydrogenation เป็นปฏิกิริยาเคมีที่ทำการขจัดไฮโดรเจน (H_2) ออก ซึ่งเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยา Hydrogenation ปฏิกิริยา Dehydrogenation นั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ทั้งในสเกลที่ใหญ่ เช่น โรงงานอุตสาหกรรม และในสเกลที่เล็กเช่นในการทำการทดลองในห้องแลป ปฏิกิริยานี้สามารถแบ่งย่อยเป็นแบบต่าง ๆ ได้ [56] เช่น

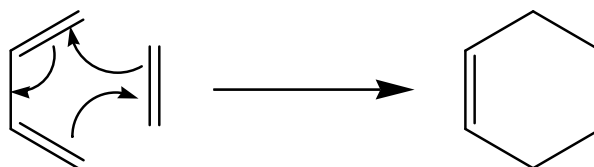
Aromatization เป็นปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยน โมเลกุลของสารที่มีลักษณะที่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่เป็นวงหกเหลี่ยมให้ได้เป็นสารประกอบอะโรมาติกได้



Dehydrogenation ของ paraffins และ olefins เป็นปฏิกิริยาที่เปลี่ยน โมเลกุลของสารจำพวก paraffins และ olefins ให้มีปริมาณพันธะคู่ภายใน โมเลกุลที่เพิ่มขึ้นได้



- *Diels-Alder reaction* เป็นปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ที่มีลักษณะเฉพาะตัว โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่าง โมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่สองพันธะใน โมเลกุลที่มีระบบ Conjugated (Conjugated diene) และ โมเลกุลของสารที่มีพันธะคู่ [57, 58, 59] ดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 แสดงการเกิดปฏิกิริยา Diels-Alder [60, 61, 62]

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยานี้จะได้อยู่ในรูปของ Cyclohexene โดยปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ แม้จะตอมในวงใหม่ที่เกิดขึ้นจะไม่ใช่อะตอมของคาร์บอน ปฏิกิริยานี้ต้องการพลังงานเพียงเล็กน้อยเท่านั้นในการทำปฏิกิริยาให้เกิดได้เป็น Cyclohexene ซึ่งเป็นสารที่มีประโยชน์อย่างมาก

2.2 กระบวนการเสื่อมสลายของพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นกระบวนการไพโรไลซิสโดยธรรมชาติ

พอลิเมอร์จะเกิดการเสื่อมสลาย (Degradation) ได้เมื่อผ่านการใช้งานเป็นเวลานานๆ และการเสื่อมสลายของพอลิเมอร์ต่างชนิดกันจะเกิดมากน้อยหรือเร็วช้าไม่เท่ากัน ทั้งนี้เพราะมีกระบวนการเกิดการเสื่อมสลาย (Degradation processes) ที่ไม่เหมือนกัน กระบวนการเสื่อมสลายที่แตกต่างกันนั้นเป็นผลมาจาก 2 สาเหตุ ได้แก่ 1. สภาพแวดล้อมของพอลิเมอร์ 2. ธรรมชาติความทนทานของตัวพอลิเมอร์ ตัวอย่างการเสื่อมสลายของพอลิเมอร์ที่พบในชีวิตประจำวัน ได้แก่ การเสื่อมสลายของเซลลูโลส (Cellulose) ในเนื้อไม้ การเสื่อมสภาพของเนื้อยางรถยนต์ ตลอดจนการแตกและการเกิดสีเหลืองของผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่ผลิตจากพอลิเมอร์ เป็นต้น [14]

ปัจจุบันมีพอลิเมอร์สังเคราะห์ชนิดใหม่ๆ เกิดขึ้นจำนวนมาก ทำให้ชนิดและความซับซ้อนของการเสื่อมสลายความซับซ้อนมากขึ้นตามไปด้วย เช่น กระบวนการเสื่อมสลายทางความร้อนของ PVC (Poly (vinyl chloride)) สามารถเกิดการเร่งปฏิกิริยาแบบอัตโนมัติ (Autocatalytic) ขึ้นเองได้โดยผ่านการเกิดปฏิกิริยาแบบซิป (Zipperlike) มีการปลดปล่อยโมเลกุลของ HCl ออกมาจาก

โครงสร้างของ Conjugated polyene ซึ่งจะทำให้สีของพอลิเมอร์มีความเข้มขึ้น ลักษณะนี้จะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อไฮโดรเจนที่เกาะติดกับอะตอมคาร์บอนเกิดการรวมตัวกับอะตอมคลอรีนได้โมเลกุลของ HCl แล้วหลุดออกมา เรียกปฏิกิริยานี้ว่าปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ (Dehydrochlorination) ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 80 °C เมื่อทำการให้ความร้อน 2-3 วัน สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยานี้ได้ในสภาวะที่มีออกซิเจนและมีแสง ตัวอย่างอื่นๆของกระบวนการเสื่อมสลาย ได้แก่ ที่อุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิในการขึ้นรูป PMMA (Polymethyl methacrylate) จะเกิดการเสื่อมสลายได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นโมโนเมอร์ การเสื่อมสลายทางความร้อนของ PAN (Polyacrylonitrile) จะทำให้ชิ้นงานเกิดการเปลี่ยนสีเนื่องจากการเกิดขึ้นของวงแหวนที่มีการ Conjugated การเสื่อมสลายทางความร้อนของ Polyphenylene sulfide จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซ SO₂ และ H₂S ซึ่งเป็นก๊าซที่กัดกร่อนโลหะทองแดงและเงินได้ [15]

Allen และ Edge [16] ได้รวบรวมชนิดของกระบวนการเสื่อมสลายที่เกิดขึ้นกับพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะต่างๆ ไว้ดังต่อไปนี้

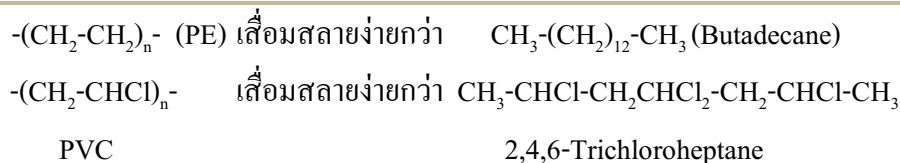
1. การเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อน (Thermal degradation) เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการผลิต หรือการใช้งานวัสดุพอลิเมอร์ในที่มีอุณหภูมิสูง
2. การเสื่อมสลายด้วยแรงกล (Mechanical degradation) เกิดจากการให้แรงหรือเป็นการแตกหักทางกายภาพ การขาดของสายโซ่โมเลกุลจะเกิดขึ้นได้มากสำหรับการเสื่อมสลายลักษณะนี้
3. การเสื่อมสลายที่เกิดจากคลื่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic degradation) การเสื่อมสลายแบบนี้เกิดจากการให้เสียงที่มีความถี่ที่แน่นอนไปเหนี่ยวนำให้เกิดการสั่นในสายโซ่โมเลกุล และทำให้เกิดการแตกออกของพันธะในสายโซ่โมเลกุล
4. การเสื่อมสลายเนื่องจากการแตกตัวในน้ำ (Hydrolytic degradation) เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ไวต่อการทำปฏิกิริยากับน้ำ โดยเฉพาะพอลิเมอร์ในกลุ่มที่สามารถดูดความชื้นได้
5. การเสื่อมสลายทางเคมี (Chemical degradation) เกิดจากการกัดกร่อนของสารเคมี หรือก๊าซ เช่น โอโซน (O₃) เข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกออกของสายโซ่ และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น
6. การเสื่อมสลายทางชีวภาพ (Biological degradation) เป็นลักษณะเฉพาะตัวของพอลิเมอร์บางชนิด มีพอลิเมอร์จำนวนไม่มากนักที่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถถูกย่อยสลายได้ด้วยเชื้อจุลินทรีย์

7. การเสื่อมสลายเนื่องจากการรับการแผ่รังสี (Radiation degradation) เกิดจากการที่ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์อยู่ในสภาพแวดล้อมที่ได้รับแสงอาทิตย์ หรือรับการแผ่รังสีที่มีพลังงานสูงเป็นเวลานาน โมเลกุลของพอลิเมอร์ หรือสารเจือปนที่อยู่ในเนื้อพอลิเมอร์นั้นจะรับรังสีเข้าไปอย่างเพียงพอที่จะทำให้สมบัติของพอลิเมอร์ลดลง ในกรณีของพอลิเมอร์ได้รับการแผ่รังสีพลังงานสูงจะทำให้พอลิเมอร์เกิดการแตกออกของสายโซ่โมเลกุลได้โดยตรง

ผลจากการเสื่อมสลายของพอลิเมอร์ด้วยสาเหตุต่างๆ ที่กล่าวมาจะก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติโดยรวมของพอลิเมอร์ทั้งทางกายภาพและทางเคมี การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ ได้แก่ การลดลงของน้ำหนักโมเลกุล ทำให้เกิดการลดลงของสมบัติเชิงกล เช่น ความแข็งแรงต่อการรับแรงดึง การทนทานต่อแรงกระแทก และการยึดตัวที่จุดแตกหัก ส่วนการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ได้แก่ การเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมี เช่น การเกิดขึ้นของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ (ความไม่อิ่มตัว หมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอกซิล และหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์) เป็นต้น

2.2.1 กระบวนการเสื่อมสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์และการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

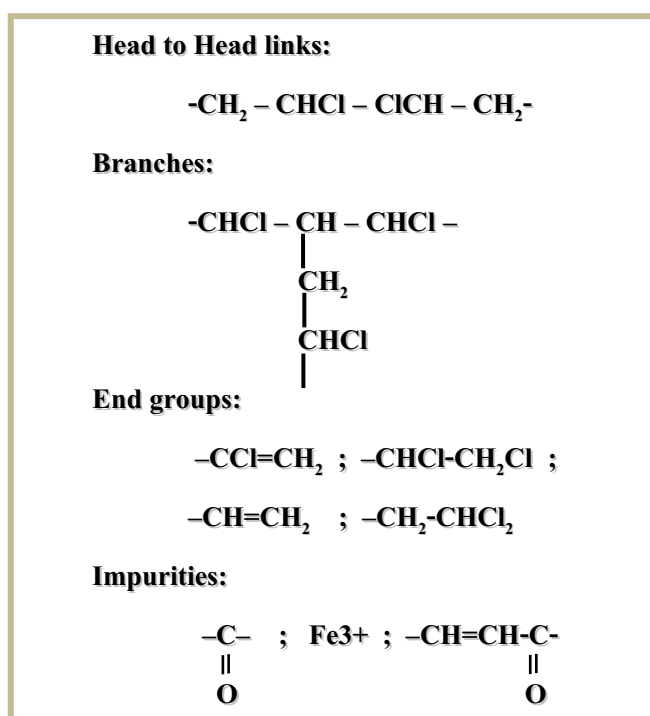
โดยปกติเมื่อพอลิเมอร์ต่างๆ อยู่ในสภาวะของการใช้งาน มักจะเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสลายด้วยความร้อนอยู่ตลอดเวลา โดยการเสื่อมสลายด้วยความร้อนนี้จะมากกว่าปกติ เพราะนอกจากจะมีอุณหภูมิสูง ยังมีปัจจัยเสริมอื่นได้แก่ บรรยากาศที่มีออกซิเจนอยู่ นอกจากนี้โครงสร้างของตัวพอลิเมอร์เองก็เป็นปัจจัยสำคัญต่อการเสื่อมสลาย พอลิเมอร์บางชนิดมีโครงสร้างแข็งแรงจึงเสถียรต่อการสลายตัวด้วยความร้อน แต่บางโครงสร้างก็สลายตัวง่าย มีทฤษฎีกล่าวว่าถ้าอยู่ในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน พอลิเมอร์ทางการค้าเกือบทุกตัวจะเสถียรต่อความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว [17] กรณีถ้ามีออกซิเจนการเสื่อมสลายด้วยความร้อนจะเกิดผลต่อความเสถียรต่อการสลายตัวด้วยความร้อน ตัวอย่างเช่น Polyethylene (PE) จะถูกย่อยสลายด้วยความร้อนได้ง่ายกว่าสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวชนิดอื่นๆ ที่มีขนาดเล็กกว่าและเช่นเดียวกัน PVC ก็ถูกย่อยสลายได้ง่ายกว่าสารคลอโรอัลเคนตัวอื่นๆ รูปที่ 2.23 แสดงผลของขนาดโมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวขนาดเล็ก เช่น Butadecane เปรียบเทียบกับขนาดโมเลกุลที่ใหญ่กว่าแต่มีโครงสร้างที่คล้ายกัน เช่น PE และ Trichloroheptane เปรียบเทียบกับ PVC ในเรื่องความเสถียรต่อความร้อน บางกรณีอุณหภูมิที่พอลิเมอร์เหล่านี้เสถียรต่อความร้อนอาจจะแตกต่างกันมากถึง 200 °C



รูปที่ 2.23 เปรียบเทียบความแตกต่างของความเสถียรทางความร้อนของสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวต่างๆ อันเนื่องมาจากขนาดของโมเลกุลที่ไม่เท่ากัน[18]

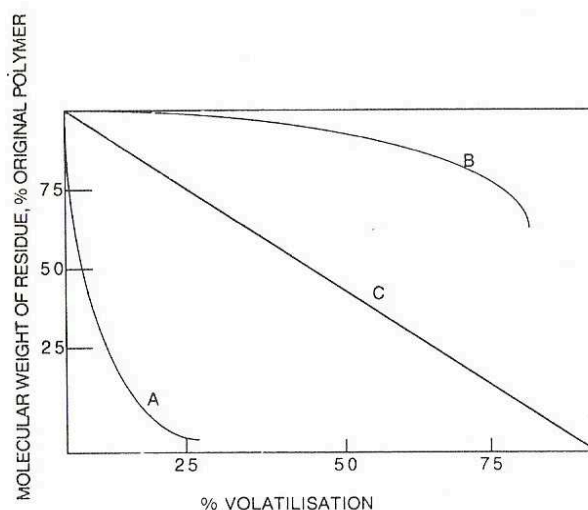
ความแตกต่างเช่นนี้เป็นผลมาจากสาเหตุ 2 ประการ ประการแรกเนื่องจากพอลิเมอร์มีสายโซ่โมเลกุลยาวกว่าสารไฮโดรคาร์บอนธรรมดาเมื่อได้รับความร้อนที่สูงพอก็สามารถแตกตัวเป็นส่วนๆของโมเลกุลขนาดเล็กกว่า เช่น การแตกออกเป็นโมโนเมอร์ผ่านปฏิกิริยา Unzipping โดยการเกิดปฏิกิริยาแตกออกเป็นโมเลกุลเล็กๆ ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาเช่นนี้ไม่สามารถเกิดกับโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนอิมิตัวขนาดเล็กได้ ประการที่ 2 เนื่องจากพอลิเมอร์ทางการค้ามีความซับซ้อนกว่าที่สูตรโมเลกุลของมันแสดงอยู่ กล่าวคือมันอาจบรรจุจุดไม่ปกติอยู่ในโครงสร้าง เช่น การมีกิ่งก้าน การมีโครงสร้างไม่อิ่มตัว หรือการมีหมู่คาร์บอนิลหรือหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ซึ่งส่งผลต่อกระบวนการสลายตัวในโครงสร้างได้ รูปที่ 2.23 แสดงปัจจัยที่เป็นความซับซ้อนเหล่านี้ใน PVC ได้แก่ โครงสร้างของสายโซ่โมเลกุลแบบหัวต่อหัว (Head to head links) โครงสร้างแบบกิ่ง หมู่ปลายสายโซ่และสิ่งแปลกปลอมต่างๆ

เมื่อพอลิเมอร์ต่างๆ เกิดการเสื่อมสลายด้วยความร้อน พร้อมทั้งเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีที่สำคัญ คือ น้ำหนักโมเลกุลลดลง ซึ่งสามารถตรวจสอบได้หลายเทคนิค ได้แก่ วัดความหนืด (Viscometry) วัดการกระเจิงแสง (Light scattering) ตัวอย่างเช่น Gel permeation chromatography รวมไปถึงการใช้เทคนิคทางความร้อน เช่น Differential thermal analysis (DSC) และ Thermal gravimetric analysis (TGA)



รูปที่ 2.24 แสดงปัจจัยความต่างๆ ใน PVC อันเป็นสาเหตุของความไม่เสถียรต่อความร้อน [19]

รูปที่ 2.25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ระบบต่างๆ ที่กำลังเสื่อมสลายด้วยความร้อนกับเปอร์เซ็นต์การสลายตัว (Percentage volatilization) ของพอลิเมอร์อุดมคติ 3 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มที่ประพติตามเส้นทาง A สายโซ่โมเลกุลต่างๆ ถูกตัดขาดอย่างสุ่มในตอนต้น และเกิดผลผลิตที่ระเหยได้ (Volatile product formation) ในตอนหลังของปฏิกิริยาการเสื่อมสลาย ในขณะที่ปฏิกิริยาตามเส้นทาง B เกิดจากส่วนย่อยของพอลิเมอร์ทั้งหมด (Fragments) กำลังหายไปจากระบบโดยเริ่มการแตกออกที่ปลายโมเลกุลอิสระขนาดใหญ่ (Macroradicals) เกิดเป็น โมโนเมอร์เรื่อยๆ จนหมด กรณีของเส้นทาง C แทนกลุ่มพอลิเมอร์ที่มีการลดของน้ำหนักโมเลกุลเป็นสัดส่วนกับจำนวนของผลผลิตระเหยได้ (Volatile products) ซึ่งแสดงว่าโมเลกุลต่างๆ ที่หลุดระเหย ณ อุณหภูมิการเสื่อมสลาย กำลังถูกตัดขาดให้เป็นชิ้นๆ จากปลายสายโซ่ต่างๆ ในสภาวะการเสื่อมสลาย ผลต่างๆ ที่ได้จากการทดลองจริงอาจอยู่ระหว่างชุดของข้อมูลทั้ง 3 เส้นทางนี้เส้นทางใดเส้นทางหนึ่ง ยิ่งกว่านั้นนอกจากประเภทของพอลิเมอร์แล้วการมีออกซิเจนอยู่ขณะเสื่อมสลายด้วยความร้อนสามารถทำให้การเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสลายชนิดต่างๆ ที่ซับซ้อนมากกว่าที่กล่าวมา



รูปที่ 2.25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ระบบต่างๆ ที่กำลังเสื่อมสลายด้วยความร้อน [19]

ความเสถียรของพอลิเมอร์ระบบต่างๆ เป็นเรื่องราวของการถกเถียง (Discussion) และการโต้แย้ง (Debate) กันอย่างมาก เพื่อหาคำตอบต่อคำถามสุดท้ายเกี่ยวกับว่าทำไมพอลิเมอร์จึงไม่เสถียรเนื่องจากการเสื่อมสลายและการเกิดออกซิเดชันของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ เป็นสาเหตุให้เกิดการขาดออกของสายโซ่ ดังนั้นหนึ่งในบรรดาปัจจัยที่สำคัญที่สุดที่ควบคุมความเสถียรของพอลิเมอร์ก็คือความเสถียรของพันธะปฐมภูมิที่เกิดการยึดกันของเวเลนซ์อิเล็กตรอน (Primary valence bonds)

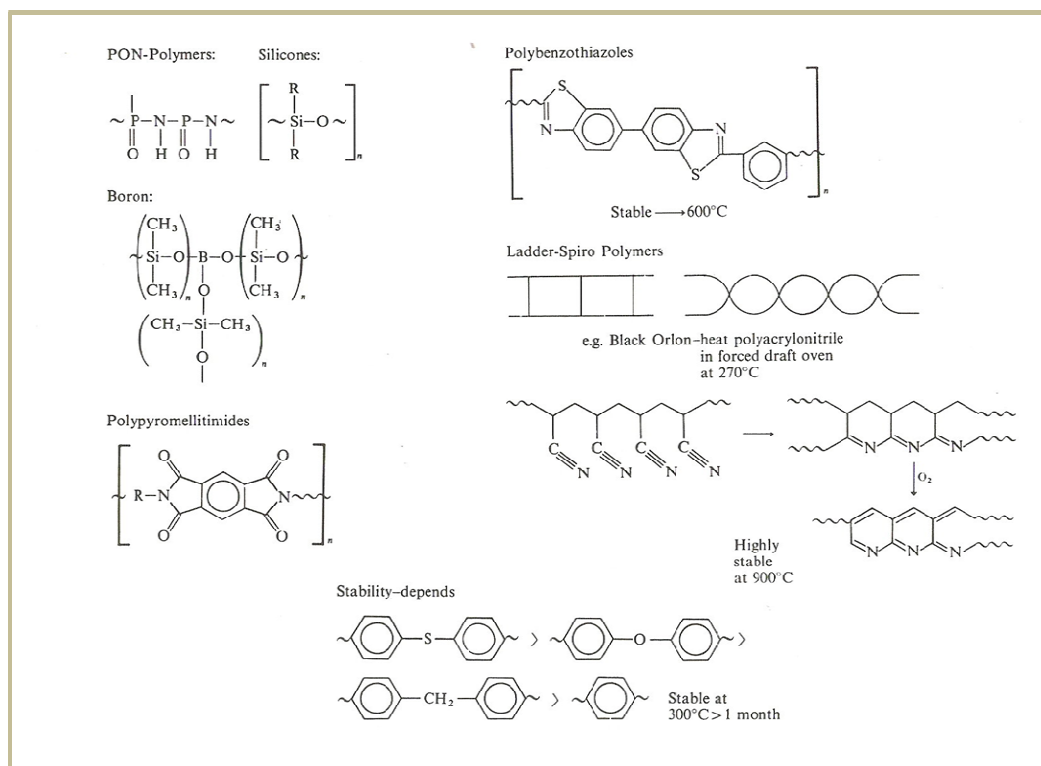
ด้วยเหตุนี้ยังพันธะเคมีใน โมเลกุลมีความแข็งแรงพอลิเมอร์ก็จะมีเสถียรขึ้น ซึ่งโดยทั่วไปจะพบว่าพันธะ C-F จะแข็งแรงกว่าพันธะ C-H หรือไม่กี่พันธะ C-C เพราะมีผลต่างของค่า Electronegativity ของคู่อะตอมที่สูงกว่า ดังนั้นจึงส่งผลให้ PTFE ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) เสถียรกว่า PE ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ซึ่งพอลิเมอร์ทั้งสองเป็นที่รู้จักกันดีในทางการค้า การคาดคะเนว่าพอลิเมอร์ใดเสื่อมสลายยากหรือง่าย สามารถพิจารณาได้จากค่าพลังงานพันธะของอะตอมคู่ต่างๆในสายโซ่ โมเลกุลของพอลิเมอร์ได้ โดย Smith [20] ได้รายงานความแข็งแรงของพันธะต่างๆด้วยค่าพลังงาน ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.3 แต่อย่างไรก็ตามในกระบวนการแตกโมเลกุลสารพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิสูง ในอุตสาหกรรม เช่น กระบวนการแตกโมเลกุลน้ำมันดิบด้วยความร้อน (Thermal cracking) และอื่นๆ จะพบว่ามิใช่โมเลกุลที่มีพลังงานพันธะต่ำกว่าจะแตกออกจนหมดก่อน แล้วโมเลกุลที่มีพลังงานพันธะที่มากกว่าจึงจะขาดออก พันธะต่างๆ จะขาดออกปะปนกันไป กล่าวได้แต่เพียงว่า ส่วนใหญ่ที่ขาดออกเป็นพันธะที่มีค่าพลังงานต่ำกว่า ทั้งนี้เพราะว่านอกจากเรื่องพลังงานพันธะแล้วยังมีเรื่องของความยากง่ายต่อการส่งผ่านความร้อนจากแหล่งกำเนิดความร้อนไปยังสายโซ่ โมเลกุลต่างๆเข้ามามีอิทธิพลด้วย

ตารางที่ 2.3 พลังงานพันธะ และความยาวพันธะของพันธะโคเวเลนซ์ในโมเลกุลพอลิเมอร์ [20]

Bond	Bond energy		Bond length (nm)
	Kcal/mol	KJ/mol	
C-C	88	370	0.154
C=C	162	680	0.13
C-H	104	435	0.11
C-O	86	360	0.14
C=O	128	535	0.12

ในการแตกโมเลกุลน้ำมันดิบเป็นโมเลกุลน้ำมันเบาในการกลั่นนั้น พันธะที่เกิดการแตกตัวน่าจะเป็น C-C เพราะมีพลังงานต่ำแต่ปรากฏว่าพันธะ C-H ที่มีพลังงานสูงกว่าก็เกิดการแตกพันธะด้วย ซึ่งสังเกตได้จากการเกิดเขม่าขึ้นระหว่างกระบวนการแตกตัวทางความร้อนโดยเป็นพอลิคาร์บอนที่เกิดจากไฮโดรเจนอะตอมหลุดออกไป

พอลิเมอร์ต่างๆ ที่มีหมู่อะโรมาติก และที่มีพันธะ Si-O มีความเสถียรต่อการแตกตัวสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.26 ซึ่งแสดงความหลากหลายของโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่น่าสนใจ เช่น



รูปที่ 2.26 แสดงความหลากหลายของโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่น่าสนใจ [21]

เช่น พอลิเมอร์กลุ่ม Phosphorus-nitrogen (PON) อย่างเช่น Polyphosphazenes ซึ่งมีสมบัติที่ดีในเรื่องของการทนทานต่อความร้อน ความแข็งแกร่งของโมเลกุล(Molecular rigidity) ความแข็งแรงสูงของพันธะ (High bond strength) และการไม่มีพันธะ C-H ที่สามารถถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายอยู่ในโมเลกุลเป็น 3 ปัจจัยหลักที่มีส่วนสำคัญต่อความเสถียร แม้ว่า Poly(Siloxanes) จะสามารถยืดหยุ่นได้ (Flexible) แต่พบว่าความแข็งแรงของพันธะ Si-O มีส่วนต่อความเสถียรทางความร้อนสูง ดังที่ได้ชี้ให้เห็นข้างต้นแล้วว่า ความแข็งแกร่ง(Rigidity) ของโซ่พอลิเมอร์เป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมความเสถียร การเกาะติดกัน (Incorporation) ของวงแหวนอะโรมาติกจะช่วยเน้นย้ำระดับความแข็งแรงให้สูงขึ้น และช่วยลดความยืดหยุ่นของสายโซ่ Poly(pyromellitimides) เป็นตัวอย่างหนึ่งที่ระดับความยืดหยุ่นถูกควบคุมโดยธรรมชาติของพอลิเมอร์ พอลิเมอร์บางชนิดมีความเสถียรต่ออุณหภูมิสูงถึง 500°C เป็นช่วงเวลานาน เช่นเดียวกับ Polybenzothiazoles ที่มีความเสถียรสูงกว่าโดยถูกบันทึกว่าสูงถึง 600°C ความสำคัญของความยืดหยุ่นถูกแสดงด้วยตัวอย่างต่างๆของอนุกรม Poly(phenylene) ที่มีธรรมชาติของ Para group เป็นตัวกำหนดระดับความยืดหยุ่นของสายโซ่ ทั้งนี้ความเสถียรจะเพิ่มตามลำดับดังนี้ คือ Poly(phenylene sulphides) < Poly(phenylene oxide) < Poly(p-xylylene) < Poly(phenylene) ความยืดหยุ่นของสายโซ่จะลดลงตามอนุกรมนี้ที่มีพอลิเมอร์ตัวต่างๆ มีความแข็งแกร่งมาก และมีความเสถียรที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลาถึง 1 เดือน

พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างในลักษณะที่เป็นบันได (Ladder) และเกลียว (Spiro) ดังที่ได้แสดงตามรูปที่ 2.26 แสดงถึงการลดลงของความยืดหยุ่นของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างดังกล่าวจะมีความเสถียรสูง ตัวอย่างเช่น การผลิตเส้นใย Black Orlon ที่ถูกผลิตโดยการให้ความร้อนแก่ PAN ในเตาอบแบบลมดูด (Forced draft oven) ในบรรยากาศที่มีออกซิเจน ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการเกิดวงแหวน (Cyclization) ของ Cyano groups ขึ้นเพื่อผลิตโครงสร้างที่แข็งแรง และเป็นโครงสร้างที่มี Conjugated สูงส่งผลให้มีความเสถียรจนถึงอุณหภูมิ 900 °C

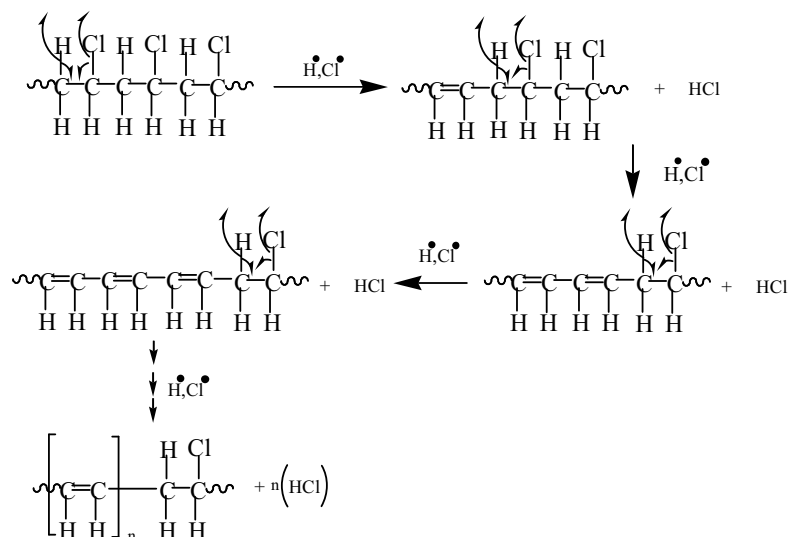
2.2.2 กลไกของการเสื่อมสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ (Mechanisms of Thermal Degradation of Polymers)

โดยปกติการแตกของสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ออกเป็นส่วนย่อยขนาดเล็กเท่าๆ กัน คือ เกิดเป็นโมโนเมอร์ (Depolymerization) กับส่วนย่อยที่มีขนาดไม่เท่ากัน (Fragmentation) เป็น 2 กลไกของการเสื่อมสลายของพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน อัตราและขอบเขตของการเสื่อมสลายจะถูกครอบงำโดยการเปลี่ยนแปลงมวลและน้ำหนักโมเลกุลของชิ้นงานตัวอย่าง โดยสามารถตรวจสอบได้ด้วยการหาเชิงปริมาณ (Quantification) ของการเปลี่ยนแปลงเอ็นทัลปีของปฏิกิริยา การวิเคราะห์เชิงปริมาณของผลผลิตร่วมในปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น คาร์บอนิล หรือโดยการวัดปริมาณการใช้ ออกซิเจน ปกติพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งจะมีพันธะที่ต่างกันหลายพันธะ และมีชนิดของพันธะที่สามารถแตกตัวได้หลายชนิด หมายความว่า ถ้ามีการเข้าสู่กันของพันธะที่ต่างกันในเนื้อวัสดุโดยรวม (Bulk material) ที่ประกอบด้วยโมเลกุลขนาดเล็กๆ ก็อาจจะมีการกระจายตัวของพันธะที่อาจจะแตกตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็กอยู่ในสายโซ่ของพอลิเมอร์หลายๆสายโซ่ แต่ถ้าพันธะเหล่านั้นทั้งหมดอยู่ในสายโซ่ของพอลิเมอร์เพียงสายโซ่เดียวก็อาจจะไม่มีการกระจายของพันธะดังกล่าวในขั้นเริ่มต้น (Initiation step) เพราะในทันทีที่พันธะหนึ่งในโมเลกุลของพอลิเมอร์แตกออกน้ำหนักโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์นั้นก็จะลดลง และการเสื่อมสลายก็จะเริ่มต้นขึ้น พันธะต่างๆ ที่มีแนวโน้มที่จะแตกก่อนเป็นพันธะที่มีการเชื่อมต่อที่แข็งแรงน้อยที่สุด (Weakest link) ในสายโซ่ ซึ่งเป็นสาเหตุว่าทำไมพอลิเมอร์ทั้งหมดจึงเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าโมเลกุลที่มีโครงสร้างคล้ายกันแต่ขนาดเล็กกว่าอย่างมาก เมื่อมีความไม่ปกติ (Irregularity) ที่สามารถกระทำตัวเป็นจุดอ่อนด้อยต่อการเริ่มการเสื่อมสลาย ปัจจัยหนึ่งที่เป็นตัวจำกัดความเสถียรทางความร้อนของพอลิเมอร์ คือ ความแข็งแรงของพันธะที่น้อยที่สุดในสายโซ่พอลิเมอร์ การเสื่อมสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์สามารถเป็นไปตาม 3 ลักษณะได้แก่ 1. การกำจัดหมู่แทนที่ (Side-group elimination) 2. การแตกออกแบบสุ่ม (Random scission) 3. การหลุดออกเป็น โมโนเมอร์ (Depolymerization)

1. การกำจัดหมู่แทนที่ (Side-group elimination)

โดยทั่วไปแล้วการกำจัดหมู่แทนที่เกิดขึ้นใน 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการกำจัดหมู่ข้างที่ติดกับสายโซ่หลัก (Backbone) ของพอลิเมอร์ออกไปเหลือไว้แต่โมเลกุลใหญ่ของ Polyene ที่ไม่เสถียร (Unstable polyene macromolecules) ซึ่งโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่จะเกิดปฏิกิริยาต่อไปในขั้นตอนที่ 2 ได้แก่ การเกิดขึ้นของโมเลกุลที่เป็นวง (Aromatic molecules) การขาดออก (Scission) เป็นส่วนที่เล็กกว่าเดิม (Fragment) หรือการเกิดขึ้นของ Char

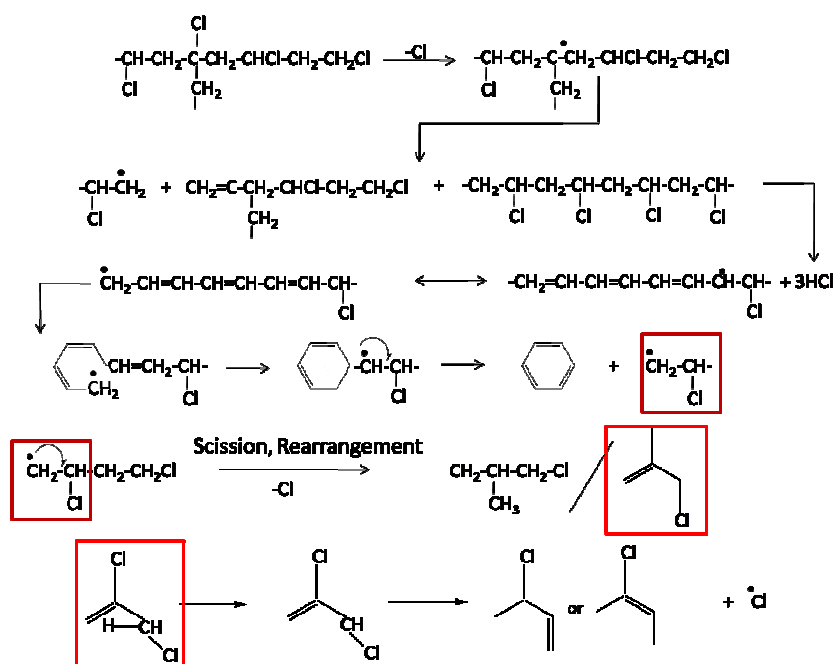
ตัวอย่างสำคัญของการแสดงกลไกการเสื่อมสลายด้วยความร้อนที่เกิดจากการกำจัดหมู่แทนที่ได้แก่ การเสื่อมสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นต่ำ เช่น PVC ขั้นตอนแรกเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีนชัน (dehydrochlorination) เกิดการคายไฮโดรคลอไรด์ (HCl) ออกจากสายโซ่หลักของโมเลกุล ซึ่งเกิดขึ้นได้เมื่อโดนความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิ $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยจะทำให้เกิด conjugated double bonds ที่สามารถแตกตัวต่อไปในขั้นที่ 2 ที่อุณหภูมิ $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ดังนั้นผลผลิตหลักที่ได้ในขั้นตอนที่ 1 คือ ไฮโดรคลอไรด์ กลไกการหลุดของไฮโดรคลอไรด์จากโมเลกุลของ PVC แสดงในรูปที่ 2.27 ส่วนปริมาณผลผลิตตัวอื่นๆจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ PVC ได้แก่ เบนซิน และสารไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ [21] บริเวณตำแหน่งหลักของอะตอมที่หลุด (Main labile sites) เพื่อเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีนชัน คือ บริเวณอะตอมคลอรีนที่เกาะกับ tertiary และ allylic carbons [22]



รูปที่ 2.27 แสดงการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีนชัน คายโมเลกุลไฮโดรคลอไรด์ออกมาจากสายโซ่โมเลกุล PVC เมื่อได้รับความร้อน [22]

การเกิดขึ้นของเบนซินที่เกิดขึ้นเมื่อ PVC เกิดการสลายตัวด้วยความร้อนจะเกิดระหว่างอุณหภูมิประมาณ $200\text{--}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเกิดพร้อมกันกับกระบวนการจับไฮโดรคลอไรด์ รูปที่ 2.28 แสดง

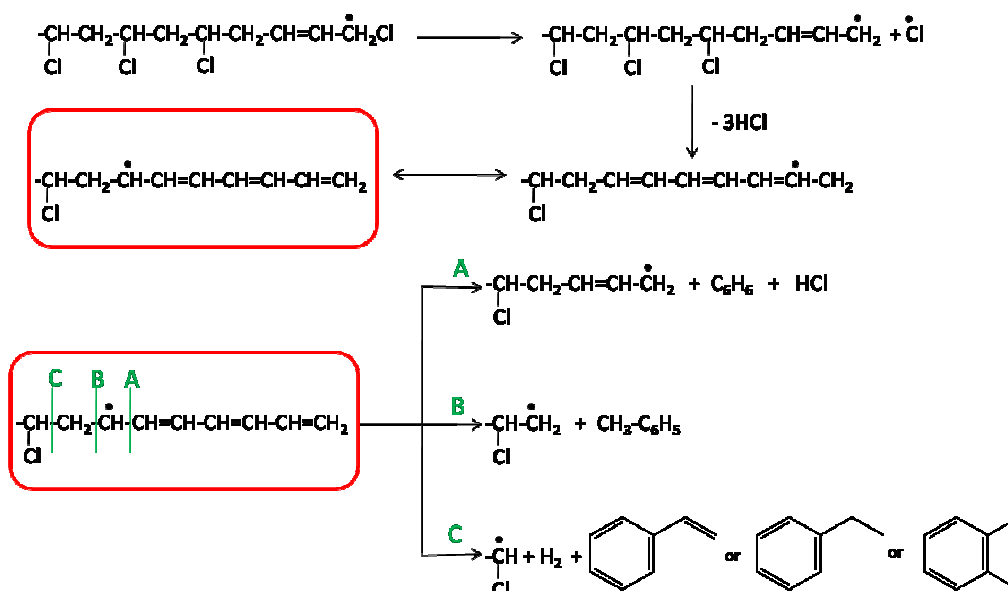
กลไกการเกิดเบนซินเมื่อ PVC สลายตัวด้วยความร้อน สำหรับกลไกการเกิดสารไฮโดรคาร์บอนประเภทอื่นๆเกิดด้วยกลไกที่แสดงในรูปที่ 2.29 [23] สำหรับการเชื่อมสลายที่อุณหภูมิสูง กระบวนการขับไฮโดรคลอไรด์จากโมเลกุล PVC จะถูกยับยั้งโดยกระบวนการเชื่อมขวางของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น[24] การเกิดขึ้นของเบนซินมีลักษณะเหมือนกระบวนการเกิดวงภายใน โมเลกุลเดี่ยว (Intramolecular cyclisation process) ของสายโซ่ที่มีพันธะคู่ (Polyene chain) ปฏิกิริยานี้เริ่มต้นที่ปลายสายโซ่ กลไกประกอบด้วยหลายขั้นตอนคือ ขั้นตอนการเกิด Cyclohexadiene ซึ่งเป็น Intermediate โดยจะถูกเปลี่ยนไปเป็นเบนซิน [25]



รูปที่ 2.28 แสดงกลไกการเกิดเบนซินจากการสลายตัวของ PVC ด้วยความร้อน ซึ่งเริ่มโดยการหลุดของอะตอมคลอรีน ตรงตำแหน่งที่เกาะกับ tertiary carbon [23]

ขั้นตอนที่ 2 เป็นการเชื่อมสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์หลังจากที่ได้ปลดปล่อยไฮโดรคลอไรด์ออกไป โดยพอลิเมอร์ยังคงเกิดการแตกตัว (Cracking) และการขาดออกด้วยความร้อนได้เป็นผลผลิตไฮโดรคาร์บอนน้ำหนักโมเลกุลต่ำของโครงสร้างเชิงเส้น (Linear) และเป็นวง (Cyclic) มากกว่าร้อยละ 70 ที่มีของความยาวประมาณ $\text{C}_1\text{-C}_7$ [26] การสูญเสียไฮโดรคลอไรด์ไปทำให้เหลือแต่โครงสร้างที่เป็น Conjugated polyene ที่มีการจัดตัวแบบ cis และ trans ตัวพอลิอื่นที่ได้จะประสบผลสำเร็จในการเกิดเป็นวง (Aromatisation) เกิดการเชื่อมขวางและเกิดเป็นผลผลิตไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ผ่าน 2 กลไกที่แข่งขันกัน[27] กลไกแรกคือการเกิดวงขึ้นภายในโมเลกุลเดี่ยว ซึ่งเป็นการเกิดสารอะโรมาติกที่ไม่มีหมู่แทนที่ (Unsubstituted aromatic) เช่น เบนซิน แนฟทาลีน

และแอนทาซิน ซึ่งโดยทั่วไปจะเกิดที่ช่วงอุณหภูมิ 200-360 °C และกลไกที่ 2 เป็นการเกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล (Intermolecular crosslinking) ซึ่งจะนำไปสู่การเกิดสารจำพวกอัลคิลอะโรมาติก เช่น โทลูอิน และเมทิลเนฟทาลิน และเขม่าที่ช่วงอุณหภูมิ 360-520 °C [28]



รูปที่ 2.29 แสดงการเกิดไฮโดรคาร์บอนที่เป็นวงแหวนจากปลายสายโซ่ที่ไม่อิ่มตัวของ PVC ขณะถูกสลายด้วยความร้อน [23]

2. การแตกออกแบบสุ่ม (Random scission)

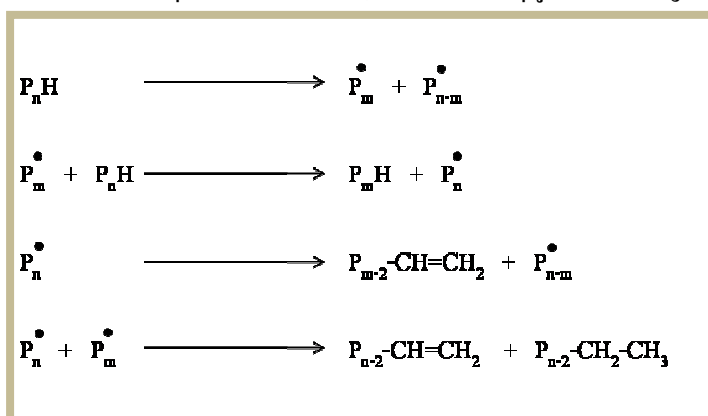
ในการขาดออกของสายโซ่โมเลกุล (Chain scission) ทำให้พันธะต่างๆ บนสายโซ่หลักพอลิเมอร์ (Backbone) ขาดออกที่บางจุดอย่างสุ่ม ได้อิเล็กตรอนอิสระต่างๆ (Free radicals) ที่มีอนุกรมของหน่วยซ้ำไม่เท่ากัน คือมีจำนวนอะตอมคาร์บอนไม่เท่ากัน การแตกออกเป็นส่วนย่อย (Fragmentation) ของ PE ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลต่างๆ ที่มีพันธะคู่อยู่ที่ปลายด้านหนึ่ง และโมเลกุลอื่นๆ ที่มีพันธะคู่ 2 พันธะอยู่ที่แต่ละปลายของโมเลกุล โดยปกติแล้วพอลิเมอร์ต่างๆ ที่ไม่แตกตัวเป็นหน่วยย่อยเท่ากันของโมโนเมอร์ซึ่งเหมือนกับ PE ที่สามารถสลายตัวโดยการแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal stress) กลายเป็นส่วนย่อยๆ ที่สามารถแตกออกเป็นส่วนที่มีขนาดเล็กลงเรื่อยๆ ระดับของการเป็นพอลิเมอร์ (Degree of polymerization) จะลดลงโดยปราศจากการเกิดหน่วยโมโนเมอร์อิสระของมัน การแตกเป็นเศษย่อยๆ เชิงสถิติ (Statistical fragmentation) สามารถเริ่มต้นโดยการกระตุ้นทางเคมี ทางความร้อน ทางกล และการแผ่รังสี

ถ้าไม่พิจารณาเรื่องกลไกการแตกออกของพันธะ (Bond cleavage) สามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ 1. การแตกของสายโซ่หลัก 2. การแตกตรงพันธะ C-C 3. การเลื่อนตำแหน่งของ

ไฮโดรเจนอะตอมแบบเป็นทางการ (Formal 1, 3-hydrogen-shifts) ที่นำไปสู่การมีหมู่ปลายใหม่ที่อิมตัวและไม่อิมตัว [29] ถ้าเหตุการณ์การแตกตัวอย่างสุ่มเกิดขึ้นซ้ำๆ ในพอลิเมอร์ชนิดหนึ่ง และในผลผลิตที่เกิดจากการเสื่อมสลายของพอลิเมอร์ชนิดนี้อย่างสมบูรณ์ ผลที่ได้จะเป็นการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลในตอนเริ่มแรก และจะสูญเสียอย่างมาก (ไปเป็นผลผลิตของการเสื่อมสลาย) ที่มีช่วงกว้างของจำนวนอะตอมคาร์บอนกลายเป็นผลผลิตที่เล็กเพียงพอที่จะระเหยไปโดยปราศจากการขาดของพันธะอีก

การเสื่อมสลายด้วยความร้อนของ PE เกิดขึ้นแบบการขาดออกของสายโซ่อย่างสุ่ม (Random chain scission) ได้เป็นเศษส่วนขนาดต่างๆ มากมาย (รวมทั้งมี ethylene เกิดขึ้นด้วยแต่น้อยมาก) โดยกลไกการเกิดอนุมูลอิสระ (a free-radical mechanism) แบบหนึ่งแสดงในรูปที่ 2.30

การแตกออกของสายโซ่หลักเพื่อเกิดเป็นสายโซ่สั้นๆ ที่มีปลายเป็นอนุมูลอิสระ (Chain terminal radicals) เป็นขั้นตอนเริ่มต้น การหลุดของอะตอมไฮโดรเจนภายในโมเลกุลเดียวกันโดยตัวอนุมูลอิสระขั้นต้น (Primary radicals) เช่น การเกิดปฏิกิริยาหางกับหาง (Backbiting) จะเกิดขึ้นถึงขอบเขตหนึ่ง ซึ่งใช้อธิบายถึงกระบวนการที่จะเกิดขึ้นของผลผลิตบางชนิด เช่น สารไฮโดรคาร์บอน C_6 , C_{10} และ C_{14} อย่างไรก็ตามอัตราการเกิดของขั้นตอนเบื้องต้นต่างๆ ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาโดยรวมยังไม่ถูกค้นพบ และรายละเอียดของการเคลื่อนย้ายไฮโดรเจนระหว่างการเกิดขึ้นของเศษส่วนย่อยเชิงโมเลกุล (Molecular fragment) จากอนุมูลขนาดใหญ่ (Macroradicals) ใน



รูปที่ 2.30 แสดงกลไกการเสื่อมสลายด้วยความร้อนของ PE จนเกิดอนุมูลอิสระขึ้น [29]

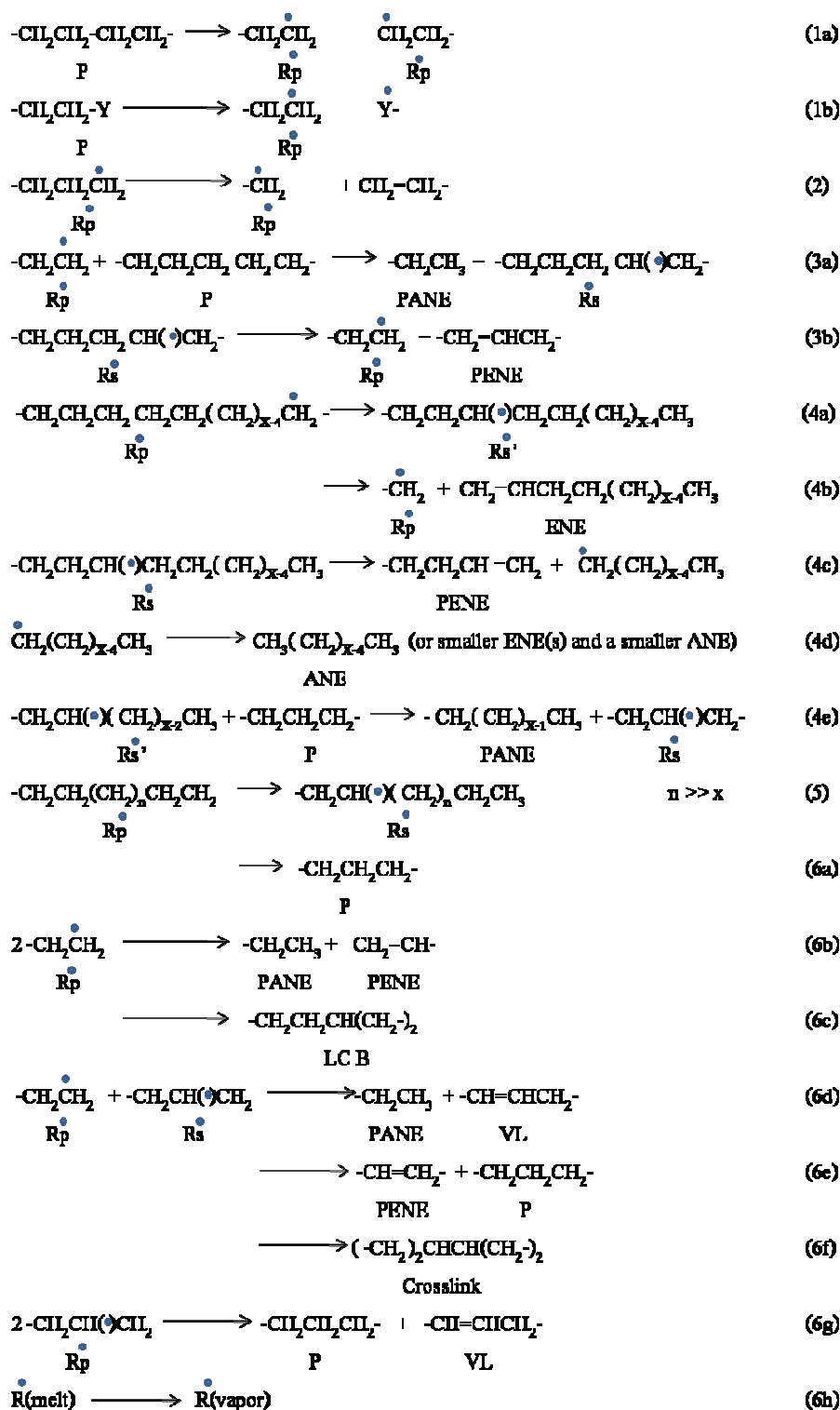
พอลิเมอร์หลอมเหลวซึ่งยังไม่ชัดเจน รูปที่ 2.30 แสดงขั้นตอนการเริ่มต้นปกติ (Usual initiation step) ขั้นตอนแพร่อย่างลูกกลม (Propagation step) และขั้นสุดท้ายของปฏิกิริยา (Terminal step) ของกระบวนการเสื่อมสลายของ PE ที่มีขั้นตอนการเชื่อมต่ออย่างหลวมๆ คือ ขั้นตอน 1b [30] อยู่ด้วย ถ้าค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาสุทธิ (Net rate constant) ของขั้นเริ่มต้นของการสลาย (ขั้น 1a) มีค่าเป็น f นั่นก็หมายความว่า f เป็นสัดส่วนของอนุมูลต่างๆ ที่สามารถเล็ดรอดหนีออกจาก “กลุ่ม” ของอนุมูลเองที่ถูกสร้างขึ้น การหนีออกจากกลุ่มในพอลิเมอร์หลอมเหลวบางครั้งอาจจะเป็นการ

แพร่แบบจุด (Segmented diffusion) มากกว่าเป็นการแพร่แบบต่อเนื่อง (Translation diffusion) โดยอาจเพิ่มตามน้ำหนักโมเลกุลที่กำลังลดลงขณะทำการไพโรไลซิส และการจัดตัวของพอลิเมอร์ (Polymer configuration) จะเปลี่ยนจากสภาวะยุ่งเหยิงไปเป็นการขดตัวแบบสุ่ม (Random coils) อย่างไรก็ตามค่า f จะไม่มีความสัมพันธ์อย่างง่ายกับความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลวเชิงมหภาค และยากที่จะทำนาย การกลับมาเชื่อมกันใหม่ของกลุ่มซึ่งก็คือ อนุมูลต่างๆ ที่เกิดขึ้นไม่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเป็นผลสำเร็จ แต่การแตกออกเป็นส่วนๆ (Disproportionation) จะให้ผลทาง Stoichiometric เหมือนกับกระบวนการต่างๆ ที่เกิดอย่างสม่ำเสมอแสดงในรูปที่ 2.31 และ (ถ้า $f \ll 1$) อาจมีส่วนทำให้เส้นทางการเกิด R's ไม่อาจมองข้ามแม้ว่าจะเป็นเส้นทางที่มีความยาวของสายโซ่ที่มีพลังงานจลน์สูงและกำหนดขนาดได้ (Sizable kinetic chain length) ก็ตาม เส้นทางการขึ้นการแพร่เส้นทางหนึ่งที่มีอยู่ของ R_p คือ การขาดตรงตำแหน่ง (-scission) ไปเกิดเป็น โมโนเมอร์ และ R_p ตัวใหม่ขึ้นมาซึ่ง 1. นอกจากจะเป็นการลดลงของระดับของการเกิดพอลิเมอร์ (Degree to polymerisation) 2. ยังจะเป็นการทำให้อะตอมไฮโดรเจนอีกสายโซ่โมเลกุลหนึ่งหลุด (เกิด intermolecular transfer) เกิด PANE และตัวอนุมูล R's ขึ้นมาบนสายโซ่คือ ขึ้น 3a ผลจากการขาดที่ตำแหน่ง (ขึ้น 3b) จะนำไปสู่การได้ PENE และเกิด R_p ที่มีระดับการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (Degree of polymerization) ของทั้งคู่ลดลงโดยเฉลี่ยแล้วครึ่งหนึ่ง

ลำดับ 3 ประกอบด้วยเส้นทางที่ทำให้เกิด R's ได้แก่ 3. การทำให้อะตอมไฮโดรเจนหลุดจากสายโซ่พอลิเมอร์เดียวกัน (Intramolecular 1,x-hydrogen-shift หรือเส้นทาง BB) จะทำให้เกิดอนุมูล R's ขึ้น ในขั้น 4a การขาดออกที่ตำแหน่ง (-scission) ของมันจะทำให้เกิดสาร ENE กับ R_p ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำลงเล็กน้อย (ขั้น 4b) หรือไม่ก็เกิด PENE ที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลลดลงเล็กน้อย และเกิดอนุมูลของอัลคิลขึ้นมาเล็กน้อย (ขั้น 4c) ซึ่งจะเปลี่ยนไปเป็น ANE (ในขั้น 4d) อย่างไรก็ตาม R's' ก็สามารถประสบผลสำเร็จในการเกิดเป็นอนุกรม 1,x-hydrogen-shift เพิ่ม เพื่อที่จะเคลื่อนศูนย์กลางของอนุมูลไปตามสายโซ่(ไม่ได้แสดงไว้) คือ การเกิดการย้ายขึ้นมาแข่งด้วย (ขั้น 4e)ซึ่งจะไปตัดกับผลของขั้น 4a ทิ้งไป สำหรับขั้น 4a แล้ว $x=5$ เกี่ยวข้องกับสภาวะการเปลี่ยนแปลงเป็นวงแหวนหกเหลี่ยมมากกว่าในเชิงจลนศาสตร์

การขาดออกที่พันธะ C-C ที่เกิดเป็นผลสำเร็จในขั้น 1a หรือโดยลำดับ 3 เป็นการเกิดอย่างสุ่มในเชิงสถิติ แต่สำหรับการเกิดเป็นผลสำเร็จในขั้น 2 ขั้น 4b และ 4c แล้วไม่ใช่ ขั้นแพร่ลูกหลานที่ไม่ค่อยได้ถกนักสุดท้ายน่าจะเป็นการเลื่อนจากปลายไป x ตำแหน่งเลยไปตามสายโซ่พอลิเมอร์มากๆ เป็นเส้นทางในโมเลกุลเดียวกันแบบสลับต่อ R's (ขั้น s ใหญ่ขนาด n) การแข่งขันของมันกับขั้น 3a ที่เป็นขั้นระหว่างโมเลกุล (Intermolecular step) ควรจะขึ้นอยู่กับปัจจัยการจัดตัวของพอลิเมอร์สายยาว (Long range polymer conformational factors) ที่สามารถวางตำแหน่งศูนย์กลาง

ของอนุมูลใน R_p ไม่เพียงแต่ติดกับพันธะ C-H ในโมเลกุล P ต่างๆ ที่อยู่ใกล้เคียงเท่านั้น แต่ยังติดกับพันธะ C-H ในบริเวณกลุ่มของสายโซ่ที่ไม่เป็นระเบียบของมันอีกด้วย สายโซ่จะเกิดการหยุดการเกิดปฏิกิริยา (Terminated) โดยการเชื่อมกันของอนุมูล หรือการแบ่งส่วนที่ไม่เท่ากัน (Disproportionation) ซึ่งหมายถึงการเกิดปฏิกิริยาในตัวเอง (Self-reaction) ของ R_p ที่แสดงในขั้น 6a และ 6b ปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง (Cross-reaction) ของ R_p และ R_s ในขั้น 6c-6e และปฏิกิริยาในตัวเองของ R_s ในขั้น 6f และ 6g การเชื่อมที่เกี่ยวข้องกับ R_s อาจจะเป็นการใส่ LCB หลายตัว หรือการเชื่อมขวางต่างๆ เข้าไปในพอลิเมอร์ที่หลีกเลี่ยงการสลาย ขณะที่การเกิดส่วนไม่เท่ากันจะทำให้เกิดฟังก์ชัน VL ขึ้น การเผชิญหน้ากันของอนุมูลในพอลิเมอร์หลอมเหลวต่างๆ ถูกคาดหวังว่าจะเป็นกระบวนการที่มีการแพร่เป็นตัวควบคุมและค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาของการเกิด VL นี้เกือบจะเพิ่มขณะที่มวลโมเลกุลลดลง ในที่สุดแล้วโหมดการสิ้นสุดปฏิกิริยาการเชื่อมสลายแบบไม่ใช้ที่ละ 1 โมเลกุล (Unimolecular Termination mode) บางครั้งก็ถูกพิจารณาเป็นการระเหยของอนุมูลที่มีขนาดเล็ก (ขั้น 6h) เพื่อการแข่งขันตัวอย่างเช่นขั้น 4d



รูปที่ 2.31 แสดงกลไกการเกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลของการเสื่อมสลายของ PE [30]

3. การหลุดออกเป็นโมโนเมอร์อีกครั้ง (Depolymerization)

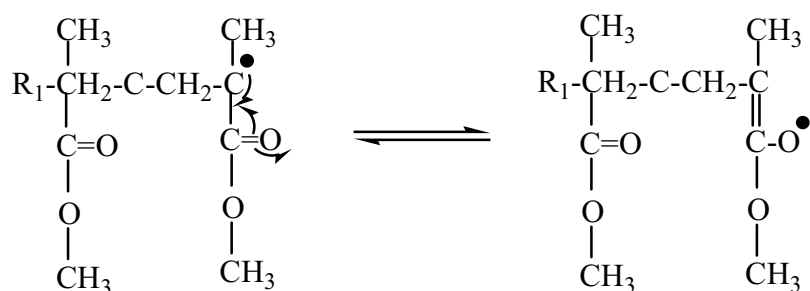
การหลุดออกเป็นโมโนเมอร์อีกครั้งเป็นกลไกที่สารพอลิเมอร์เกิดการสลายตัวได้เป็นโมโนเมอร์ หรือโคพอลิเมอร์ที่เป็นต้นกำเนิดของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยผ่านการเกิดผ่านอนุมูลอิสระ พอลิเมอร์หลายชนิดสามารถสลายตัวโดยกลไกลักษณะนี้ เช่น PMMA กับ PS การเกิดขึ้นของอนุมูลอิสระบนสายโซ่หลักของพอลิเมอร์จะเป็นสาเหตุให้พอลิเมอร์ประสบผลสำเร็จในการขาดของสายโซ่โมเลกุลไปเป็นโมเลกุลขนาดเล็กที่ไม่อึดตัว และแพร่ลุกลามเกิดเป็นอนุมูลอิสระบนสายโซ่อื่นต่อไป กลไกการเกิดการหลุดออกเป็นโมโนเมอร์อีกครั้งสามารถเกิดภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูงเหมือนกันกับการสลายออกเป็นเศษส่วนไม่เท่ากันในเชิงสถิติ (Statistical fragmentation) กลไกที่หน่วยโมโนเมอร์ต่างๆ หลุดออกจากปลายของสายโซ่พอลิเมอร์นั้นเป็นกลไกย้อนกลับ (Reverse mechanism) ของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน พอลิเมอร์หลายตัวสามารถสลายตัวเป็นโมโนเมอร์จนกระทั่งเข้าสู่สมดุลระหว่างโมโนเมอร์กับพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิที่กำหนดไว้ในระบบการเกิดปฏิกิริยาแบบปิด (Closed reaction system)

ความเสถียรและการมีอยู่ของอิเล็กตรอนที่ปลายสายโซ่ หรือความเสถียรของอะตอมไฮโดรเจนตำแหน่ง (Hydrogen) จะเป็นตัวกำหนดการแข่งขันกันระหว่างการทำให้พอลิเมอร์เกิดการหลุดออก (Unzipping) เพื่อเกิดเป็นหน่วยโมโนเมอร์กับการเกิดการย้ายสายโซ่ (Chain transfer) เพื่อให้ได้เป็นเศษส่วนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า รูปที่ 2.32 แสดงความสามารถในการเกิดเป็นโมโนเมอร์ของพอลิเมอร์ต่างๆ พร้อมกับแสดงปริมาณของผลผลิตผลิตภัณฑ์โมโนเมอร์

-CH₂-C(CH₃)COOCH₃ Poly(methyl methacrylate) 100%	-CH₂C(CH₃)CN Poly(methacrylonitrile) 100%	-CH₂-(CN)₂- Poly(vinylidene cyanide) 100%
-CF₂-CF₂- Polytetrafluoroethylene 100%	-CH₂-C(CH₃)₂- Poly(isobutylene) 32%	-CH₂-CHPh- Polystyrene 42%
-CH₂-CH₂- Polyethylene < 1%	-CH₂-CH(CH₃)- Polypropylene < 2%	-CH₂-CH(COOCH₃)- Poly(methyl acrylate) < 0.1%

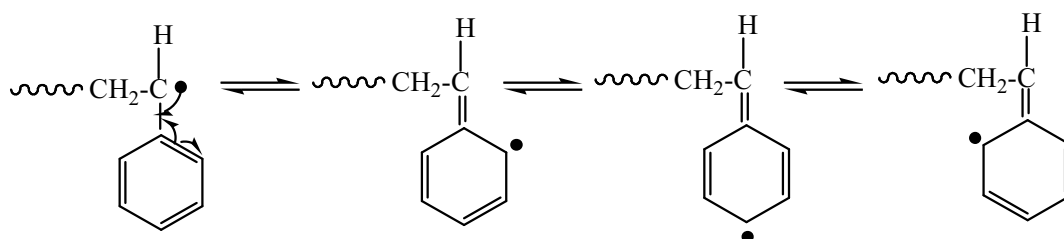
รูปที่ 2.32 แสดงความสามารถในการเกิดเป็นโมโนเมอร์ของพอลิเมอร์ต่างๆ

การทำให้อนุมูลที่มีอนุมูลตรงปลายสายโซ่เสถียรโดยการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปมามีส่วนสำคัญในการควบคุมอัตราของการไม่แพร่ลูกหลาน (Depropagation) รวมถึงการควบคุมปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายอะตอมไฮโดรเจน การเคลื่อนย้ายอะตอมไฮโดรเจนอาจเกิดเนื่องจากการมีปฏิสัมพันธ์ขึ้นระหว่างโมเลกุล (Intermolecular) หรือไม่ก็ภายในโมเลกุล (Intramolecular) ด้วยเหตุนี้จึงไม่มีอนุมูลที่ว่องไวของไฮโดรเจนเกิดขึ้นใน PMMA Poly(methacrylonitrile) Polyvinylidene cyanide และ PTFE พอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิดนี้จึงแตกตัวได้เป็นโมโนเมอร์ทั้ง 100 % อนุมูลของ PMMA ที่เกิดขึ้นมีความเสถียรเนื่องจากการโยกย้ายถ่ายเทอนุมูลไปยังที่ต่างๆ ได้ เช่น รูปที่ 2.33 ทำให้อนุมูลมีความไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาใหม่ ในขณะที่หมู่เมทิล 2 หมู่ใน Poly(isobutylene) ไม่ช่วยให้เกิดการเคลื่อนย้ายถ่ายเทอนุมูลไปตามบริเวณส่วนต่างๆ ได้ดีเท่ากับ PMMA อนุมูลของมันจึงว่องไวต่อการปฏิกิริยา Poly(isobutylene) มันจึงสลายตัวออกเป็นหน่วยโมโนเมอร์ได้น้อยเพียง 32 % เท่านั้น



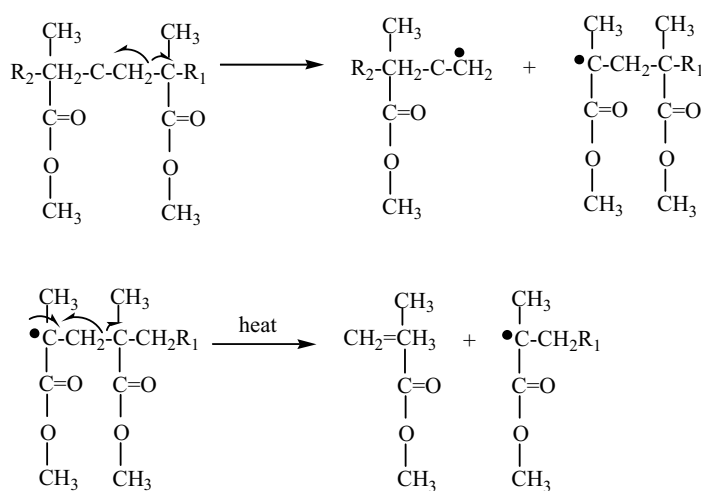
รูปที่ 2.33 แสดงกลไกการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปมาภายในโครงสร้างอนุมูลของ PMMA [30]

ในกรณีอนุมูลของ PS อิเล็กตรอนอิสระบนอะตอมคาร์บอนที่ติดกับวงเบนซีนสามารถเคลื่อนย้ายไปรอบวงเบนซีนได้รวมถึงอะตอมไฮโดรเจนที่เกาะบนอะตอมนี้ที่ว่องไว (ดังรูปที่ 2.34) จึงทำให้อนุมูลดังกล่าวของ PS เสถียรมากกว่าอนุมูลของ Poly(isobutylene) คือว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาย้ายสายโซ่น้อยกว่าและเสถียรน้อยกว่าพอลิเมอร์ 4 ชนิดข้างต้น ดังจะเห็นได้ว่าเมื่อ PS ถูกสลายตัวด้วยความร้อนจะได้โมโนเมอร์ 42% โดยถ้าทำการเปรียบเทียบในลักษณะเดียวกันนี้จะได้ว่า PE สลายตัวด้วยความร้อนให้โมโนเมอร์น้อยกว่า PP เพราะอนุมูลที่อยู่บนสายโซ่โมเลกุลของ PP มีความเสถียรมากกว่า ในขณะที่ถ้าเปรียบเทียบความเสถียรของอนุมูลที่อยู่บนสายโซ่โมเลกุลของ Poly (methyl acrylate) กับ PMMA จะพบว่าสลายตัวของ Poly (methyl acrylate) จะไม่เกิดโมโนเมอร์เลยเพราะอนุมูลของมันว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาย้ายสายโซ่สูงมาก



รูปที่ 2.34 แสดงการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปรอบๆวงแหวนเบนซีนของ PS [30]

พอลิเมอร์เนื้อเดียวของ PMMA ที่เตรียมโดยการเกิดโพลิเมอร์ไรเซชัน อนุโมลอิสระจะเริ่มสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 175°C โดยประมาณ และจะแตกตัวออกไปเป็นโมโนเมอร์เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การสลายตัวเกิดขึ้นจากการเชื่อมโยง(Linkage) ของพันธะต่างๆ ที่ถูกขัดขวางอย่างระเกะระกะ (Sterically) อันเป็นผลมาจากการเข้าคู่แบบหัวต่อหัวระหว่างการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน หมู่ปลายที่ไม่อิมิตัวต่างๆ ที่เกิดขึ้นโดยการแตกตัวเป็นเศษส่วนที่ไม่เท่ากันจะเริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 250°C ขณะที่อยู่ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน[32] การเกิดหมู่ปลายที่อิมิตัวที่เป็นไปได้อื่นๆ จะยังเสถียรต่อความร้อนได้จนถึง 300°C หลังจากการเกิดขึ้นของสายโซ่ที่มีอนุโมลเชิงพอลิเมอร์ต่างๆ (กล่าวคือ เกิดกระบวนการการหลุดออกเป็นโมโนเมอร์อีกครั้งขึ้นกับ PMMA จนกระทั่งโมโนเมอร์ของมันคือ MMA) จะมีการขาดออกของสายโซ่แบบส้อม เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 300°C ซึ่งนำไปสู่การแตกออกของสายโซ่พอลิเมอร์และเกิดการระเหยเป็นโมโนเมอร์ (Monomer volatilization)[33] PMMA เสื่อมสลายโดยกระบวนการแตกตัวให้โมเลกุลที่มีขนาดเท่าๆกันไปเป็นโมโนเมอร์ (Depropagation process) โดยการแตกตัวของสารไปเป็นโมเลกุลที่เล็กกว่าตัวอื่นๆ กลไกการแตกตัวเป็นโมโนเมอร์ของมันน่าจะเกิดที่ความดันต่ำแลอุณหภูมิ สูงที่กล่าวถึงข้างต้น ดังรูปที่ 2.35



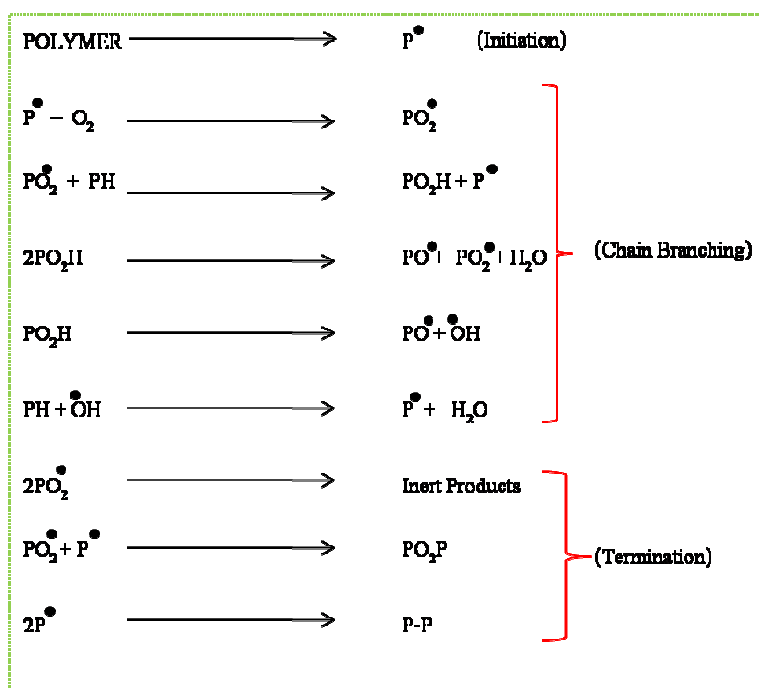
รูปที่ 2.35 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้โมโนเมอร์อีกครั้งของ PMMA [32]

2.2.3 การเสื่อมสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ในสถานะที่มีออกซิเจน (Thermooxidative reactions)

โดยทั่วไปเมื่ออยู่ในสถานะที่มีออกซิเจนพอลิเมอร์ทุกชนิดจะเกิดปฏิกิริยาจนกระทั่งเกิดการขาดออกของสายโซ่โมเลกุลที่อุณหภูมิที่ไม่สูงจนถึงจุดหลอมเหลวของสาร เนื่องจากปฏิกิริยาที่โมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีอนุมูล (Macroradicals) ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (HOOH) ซึ่งไม่เสถียร และจะเกิดการแตกตัวต่อไปอย่างรวดเร็วเป็นโมเลกุลที่มีอนุมูลเกิดขึ้น ดังนั้นกระบวนการโดยรวมจะถูกเร่งโดยอัตโนมัติ ขึ้นเริ่มปฏิกิริยาการเสื่อมสลาย (Initiation step) ยังมีการโต้เถียงกันอยู่ แต่ถูกเชื่อว่ามีเกี่ยวข้องกับหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ อนุมูลคาร์บอนิลและอื่นๆ ดังที่ได้อธิบายไว้ในปฏิกิริยาการเสื่อมสลายที่กล่าวไว้ข้างต้น โดยทั่วไปแล้วสารเหล่านี้เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นจากการเสื่อมสลายโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิเมอร์หลายชนิดเช่นเดียวกับหมู่ไฮดรอกซิล

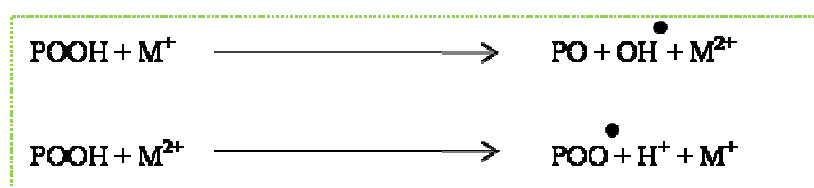
กลไกโดยทั่วไปในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิเมอร์แสดงได้ดังรูปที่ 2.36 โดยรูปนี้เป็นกลไกการเผาไหม้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลว และมักจะถูกใช้อ้างถึงบ่อยครั้งเป็นกลไกของ Bolland-Gee [34]

กลไกนี้เริ่มจากการเกิดโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีอิเล็กตรอนอิสระตัวหนึ่งขึ้นมา หลังจากนั้นก็จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเพื่อเกิดเป็นอนุมูลของหมู่เปอร์ออกไซด์ขึ้นมาชนิดหนึ่ง อนุมูลของหมู่เปอร์ออกไซด์ต่างๆ ล้วนว่องไว ซึ่งส่งผลทำให้อะตอมไฮโดรเจนที่มาจากภายในโมเลกุล หรือไม่กี่



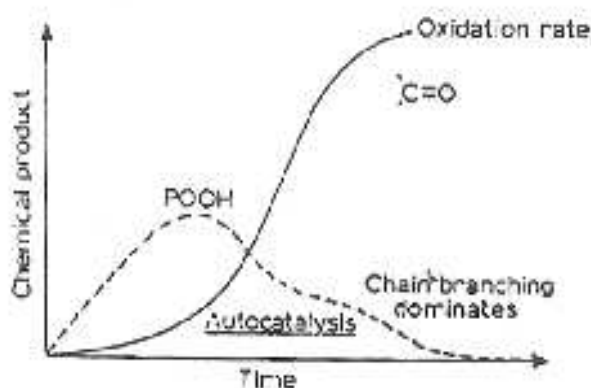
รูปที่ 2.36 แสดงกลไกการเผาไหม้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลวของ Bolland-Gee [34]

โดยกระบวนการระหว่างโมเลกุลเกิดเป็นอนุมูลไฮโดรเปอร์ออกไซด์กับโมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีอนุมูลอีกหนึ่งตำแหน่ง และโมเลกุลที่สูญเสียอะตอมไฮโดรเจนจะกลายเป็นโมเลกุลที่มีอนุมูลที่พร้อมจะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนที่เหลืต่อไป ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ชนิดต่างๆที่เกิดขึ้นจะไม่เสถียร ทำให้เกิดการสลายตัวต่อไปเป็นผลให้มีการเกิดขึ้นของอนุมูลอัลคอกซีและอนุมูลเปอร์ออกไซด์ ปฏิกิริยาการถ่ายเทอนุมูลจากสายโซ่หนึ่งไปยังอีกสายโซ่หนึ่งจะเกิดขึ้นซึ่งเป็นผลให้เกิดปฏิกิริยาการเร่งให้อะตอมไฮโดรเจนหลุดซึ่งจะทำให้เกิดสารที่มีอนุมูลมากขึ้น และกระบวนการโดยรวมจะกลายเป็นการเร่งโดยอัตโนมัติ เมื่อกระบวนการสิ้นสุดจะให้อนุมูลที่มีอนุมูลเปอร์ออกไซด์อยู่ในสายโซ่ และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการรวมตัวใหม่ การมีโลหะอยู่อย่างไม่สม่ำเสมอในระบบของพอลิเมอร์ต่างๆ (โดยเฉพาะพอลิโอลิฟิน) และขึ้นกับรูปแบบพอลิเมอร์เหล่านั้นสามารถช่วยเร่ง (คือ เป็นคะตะลิสต์ให้กัน) การสลายของอนุมูลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.37 ที่แสดงการเกิดขึ้นของอนุมูลอัลคอกซีและอนุมูลเปอร์ออกไซด์



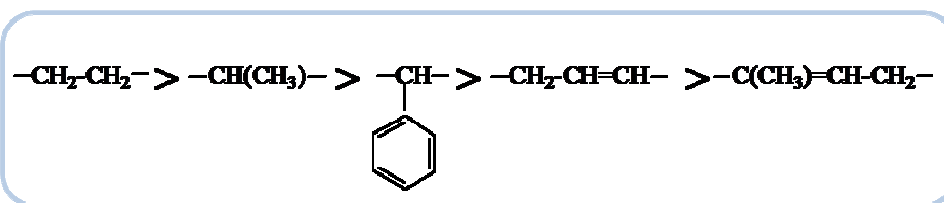
รูปที่ 2.37 แสดงการเกิดขึ้นของอนุมูลอัลคอกซีและอนุมูลเปอร์ออกไซด์ [34]

การเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ เช่น หมูคาร์บอนิล และอนุมูลไฮโดรเปอร์ออกไซด์แสดงในรูปที่ 2.38 อนุมูลไฮโดรเปอร์ออกไซด์เหล่านั้นจะก่อตัวขึ้นในช่วงแรกดังแสดงในแบบการเกิดปฏิกิริยา โดยการจับกับออกซิเจนของอนุมูลอัลคิลต่างๆ และจะบรรลุถึงความเข้มข้นสูงสุดค่าหนึ่ง จากนั้นจะเริ่มลดลงเนื่องจากอนุมูลไฮโดรเปอร์ออกไซด์เริ่มที่จะสลายตัวอย่างรวดเร็วผ่านทะลุขั้นการเกิดกิ่งบนสายโซ่ (Chain-branching step) ถึงขั้นนี้จะมีอนุมูลเกิดมากขึ้น เพราะผลจากการหลุดออกของอะตอมไฮโดรเจนโดยอนุมูลอัลคอกซี อนุมูลอัลคิลขนาดใหญ่ตัวหนึ่งๆสามารถเป็นผลให้เกิดการใช้โมเลกุลออกซิเจนจำนวนมาก และปฏิกิริยานี้จะเกิดการเร่งอย่างรวดเร็วจนเป็นผลให้เกิดการเติบโตของผลิตภัณฑ์คาร์บอนิลซึ่งจะทำให้เกิดการสร้างกิ่งบนสายโซ่ต่อไปอย่างรวดเร็ว (การเร่งอย่างอัตโนมัติ) ในที่สุดอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเข้าสู่ระดับคงที่ เนื่องจากการลดลงของตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาที่สามารถเข้าถึง



รูปที่ 2.38 แสดงการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ เช่น หมู่คาร์บอนิล และหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์

โครงสร้างของพอลิเมอร์เองเป็นปัจจัยที่สำคัญอีกปัจจัยหนึ่งในการควบคุมความเสถียร การมีอะตอมไฮโดรเจนที่ไม่เสถียรในโมเลกุลมีความสำคัญเป็นพิเศษในเรื่องนี้และมีความง่ายต่อการเกิดหมู่เปอร์ออกไซด์ขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงมีการแสดงลำดับความยากของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิเมอร์ต่างๆ จาก PE ทางซ้ายสุดไปหาพอลิไอโซพรีนทางขวาดังรูปที่ 2.39



รูปที่ 2.39 แสดงลำดับความยากของอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิเมอร์ [34]

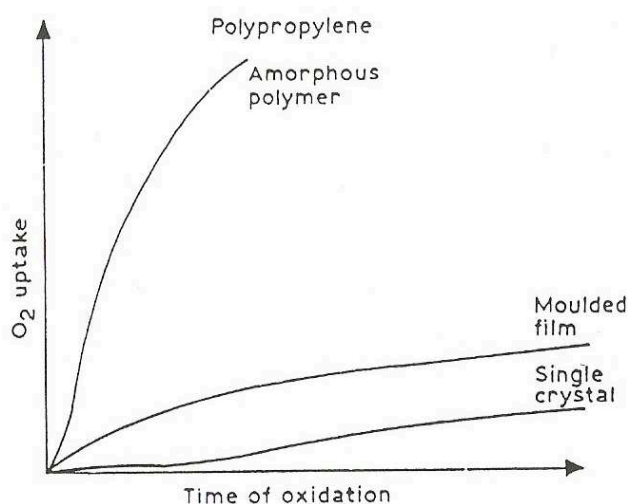
ผลของการมีอิเล็กตรอนอิสระที่สามารถเลื่อนตำแหน่ง (Delocalizing) ไปตามหมู่ที่อยู่ติดกันจะมีความสำคัญเป็นลำดับต้นๆ ในการควบคุมความเสถียรของอนุมูลที่มีอะตอมคาร์บอนเป็นศูนย์กลางที่เกิดขึ้นหลังจากที่อะตอมไฮโดรเจนหลุดไป ในสถานะของแข็งนั้น PS จะมีความผิดปกติออกไปเนื่องจาก PS มีความเสถียรมากกว่าที่คาดการณ์ไว้ เนื่องจากผลของการเกาะกันโดยหมู่ฟีนิลที่มีจำนวนมาก นอกจากนี้ที่สภาวะล้อมรอบซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Glass transition temperature (T_g)) ของพอลิเมอร์ชนิดนี้ ($\sim 100^\circ\text{C}$) เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ทำให้อัตราการแพร่ของออกซิเจนเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาจะเกิดช้าลง

สถานะของพอลิเมอร์ไม่ว่าจะอยู่ในสถานะหลอมเหลวหรือของแข็งจะมีความสำคัญดังที่เคยกล่าวถึงคร่าวๆมาแล้ว ในสถานะของแข็งพอลิเมอร์ออสัณฐานต่างๆอ่อนด้อยต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากกว่าพอลิเมอร์ที่เป็นผลึก สามารถแสดงด้วยตัวอย่างของ PP ที่มีโครงสร้างเป็น

อัสฐานกิ่งผลึก และผลึกเดี่ยวในรูปที่ 2.39 ซึ่งแสดงขอบเขตของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ถูกวัดโดยใช้ปริมาณออกซิเจนคั่นน้ำที่อุณหภูมิ 130 °C อัตราการแพร่ของออกซิเจนในพอลิเมอร์อัสฐานจะเร็วกว่าในฟิล์มที่ถูกขึ้นรูป และในฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปจะเร็วกว่าในผลึกเดี่ยวตามลำดับ ซึ่งเมื่อแพร่ได้เร็วกวาก็เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เร็วกว่าด้วย

1. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขณะหลอม และการเสื่อมสลายของพอลิเมอร์หลอมเหลว

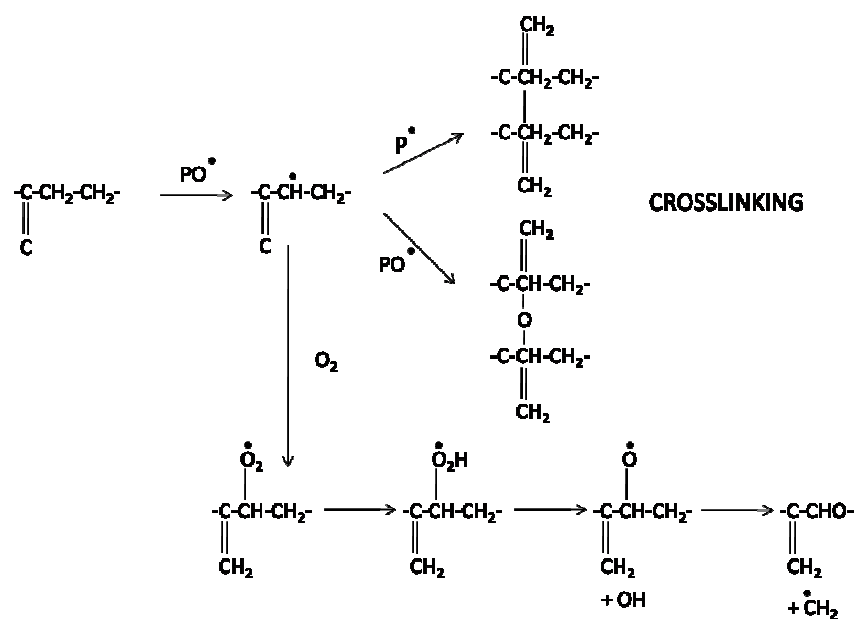
พอลิเมอร์ต่างชนิดกันจะแสดงพฤติกรรมในการหลอมเหลวแตกต่างกันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และการมีอยู่ของออกซิเจนอยู่ด้วย ในสภาวะการมีออกซิเจนการเกิดขึ้นของไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะสูงกว่าซึ่งเป็นสาเหตุให้ระดับการขาดออกของสายโซ่ที่มากกว่า รูปที่ 2.40 แสดงการเสื่อมสลายของ PE และการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เชื่อได้ว่าอะตอมไฮโดรเจนในหมู่เมทิลีนที่อยู่ติดกับหมู่ไวนิลที่แปลกปลอมจะเป็นตำแหน่งหลักที่ถูกกระทำจนเกิดอนุมูลอิสระขึ้นในระหว่างกระบวนการเคลื่อนย้ายได้ออกซิเจนที่มีอยู่อย่างจำกัด การเกิดการเชื่อมโยงกันของอนุมูลเหล่านี้จะเป็นสาเหตุของการเพิ่มขึ้นของ Melt Flow Index ของพอลิเมอร์ ภายใต้การมีอยู่ของออกซิเจน อนุมูลของเปอร์ออกไซด์ต่างๆ จะเกิดมากจนมีความเข้มข้นสูง และทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบอัตโนมัติตามแบบของ Bolland-Gee เป็นผลสำเร็จตามที่ได้อธิบายมาแล้ว ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ระดับการขาดออกของสายโซ่สูงขึ้น ปฏิกิริยาการขาดออกที่ตำแหน่ง β (β -scission) ทำให้เกิดสาร enal ชนิดหนึ่งและเกิดอนุมูลขนาดใหญ่อีกหนึ่งชนิด



รูปที่ 2.40 แสดงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันวัดโดยใช้ปริมาณออกซิเจนที่ใช้ที่อุณหภูมิ 130 °C

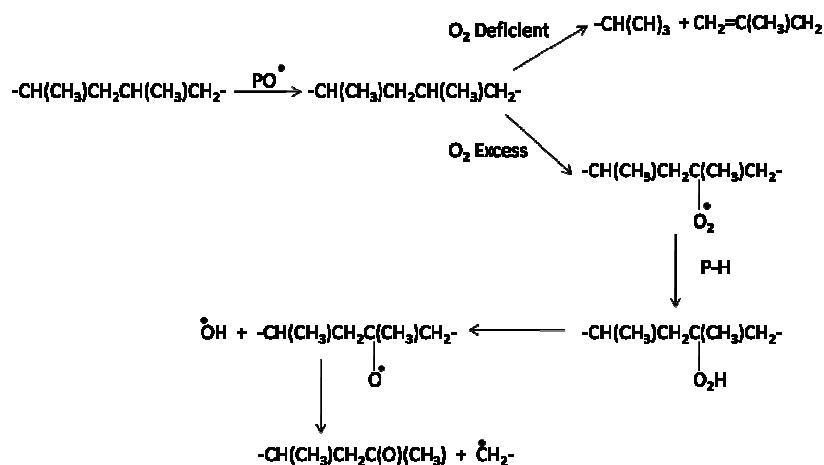
ในระหว่างอยู่ในกระบวนการของ PP ปฏิกิริยาต่างๆที่เกิดขึ้นก่อนข้างจะแตกต่างกันในแง่ของการมีออกซิเจนอยู่มากน้อยไม่เท่ากัน ในสภาวะที่ขาดออกซิเจนจะมีการขาดออกและการเคลื่อนย้ายของสายโซ่เกิดขึ้น จึงเป็นผลให้มีการเกิดขึ้นของปลายสายโซ่ที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturation

chain ends) กับอนุมูลที่มีหมู่แอลคิลขนาดใหญ่เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.41 เมื่อมีออกซิเจนอยู่ด้วย การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยอัตโนมัติ (Autooxidation) จะเกิดขึ้นเป็นสาเหตุให้เกิดการขาดออกของสายโซ่ตรงตำแหน่งอนุมูลอัลคอกซี และมีการเกิดขึ้นของคีโตนที่ปลายสายโซ่และเกิดอนุมูลขนาดใหญ่จำนวนมากว่า



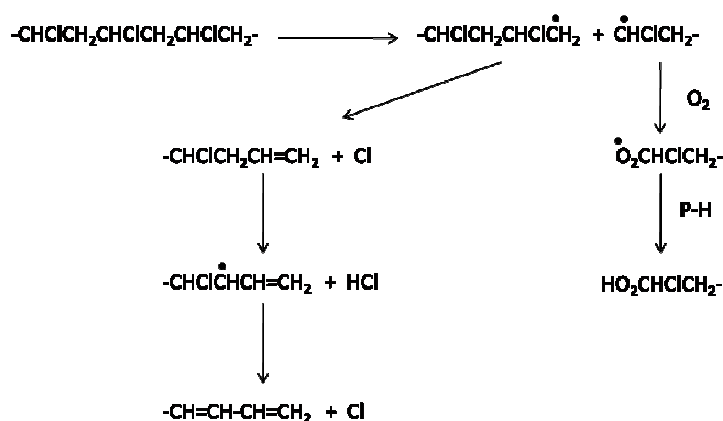
รูปที่ 2.41 แสดงการเสื่อมสลายของ PE

ในระหว่างการอยู่ในกระบวนการของ PP ปฏิกิริยาต่างๆที่เกิดขึ้นค่อนข้างจะแตกต่างกันในแง่ของการมีออกซิเจนอยู่มากน้อยไม่เท่ากัน ในสถานะที่ขาดออกซิเจนจะมีการขาดออกและการเคลื่อนย้ายของสายโซ่ จึงเป็นผลให้มีการเกิดขึ้นของปลายสายโซ่ที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturation chain ends) และอนุมูลที่มีหมู่แอลคิลขนาดใหญ่เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.41 เมื่อมีออกซิเจนอยู่ด้วยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยอัตโนมัติ (Autooxidation) จะเกิดขึ้นเป็นสาเหตุให้เกิดการขาดออกของสายโซ่ตรงตำแหน่งอนุมูลอัลคอกซี และมีการเกิดขึ้นของคีโตนที่ปลายสายโซ่และเกิดอนุมูลขนาดใหญ่จำนวนมากว่า



รูปที่ 2.42 แสดงการเสื่อมสลายของ PP ด้วยความร้อนเมื่อมีและไม่มีออกซิเจนอยู่ด้วย

ในระหว่างการอยู่ในกระบวนการของ PVC ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.42 การขาดออกของสายโซ่โมเลกุลไม่ใช่สาเหตุหลักของปฏิกิริยาการเสื่อมสลายหรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน แม้ว่าบางกระบวนการการเสื่อมสลายจะทำให้เกิดการขาดออกของโมเลกุลเป็นสองอนุมูลที่มีหมู่ฮัลโลเจนขนาดใหญ่ก็ตาม แต่การเสื่อมสลายของอนุมูลที่ด้านซ้ายของรูปก็ยังสามารถแยกออกเป็นอนุมูลของคลอรีน ซึ่งจะไปทำให้อะตอมไฮโดรเจนในสายโซ่อื่นหลุดออกเป็นผลให้เกิดการคายโมเลกุลไฮโดรเจนคลอไรด์ ส่วนอนุมูลที่อยู่ขวามือในรูปแสดงการมีออกซิเจนอยู่ด้วย ซึ่งเป็นเหตุให้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ก่อตัวขึ้นซึ่งการสลายตัวจะเพิ่มมากขึ้นโดยการเกิดของไฮโดรคลอไรด์



รูปที่ 2.43 แสดงการเสื่อมสลายของ PVC เมื่อมีและไม่มีออกซิเจนเข้ามาเกี่ยวข้อง

2.3 เทคนิคกระบวนการไพโรไลซิส

2.3.1 กระบวนการไพโรไลซิสน้ำมันจากพืช [15]

น้ำมันดิบที่ได้จากพืชโดยทั่วไปมีความหนืดที่ค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับน้ำมันเบนซินและดีเซล มีความสามารถในการจุดติดไฟค่อนข้างต่ำ จึงทำให้ไม่สามารถที่จะนำน้ำมันดิบจากพืชเหล่านี้ไปใช้โดยตรงกับเครื่องยนต์ที่มีรอบสูงได้ จึงมีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านที่ได้มีการศึกษาค้นคว้าหาวิธีการทำให้สามารถนำน้ำมันเหล่านี้ไปใช้กับเครื่องยนต์รอบสูง ซึ่งในปัจจุบันได้มีการกระบวนการต่างๆ หลายกระบวนการ เช่น

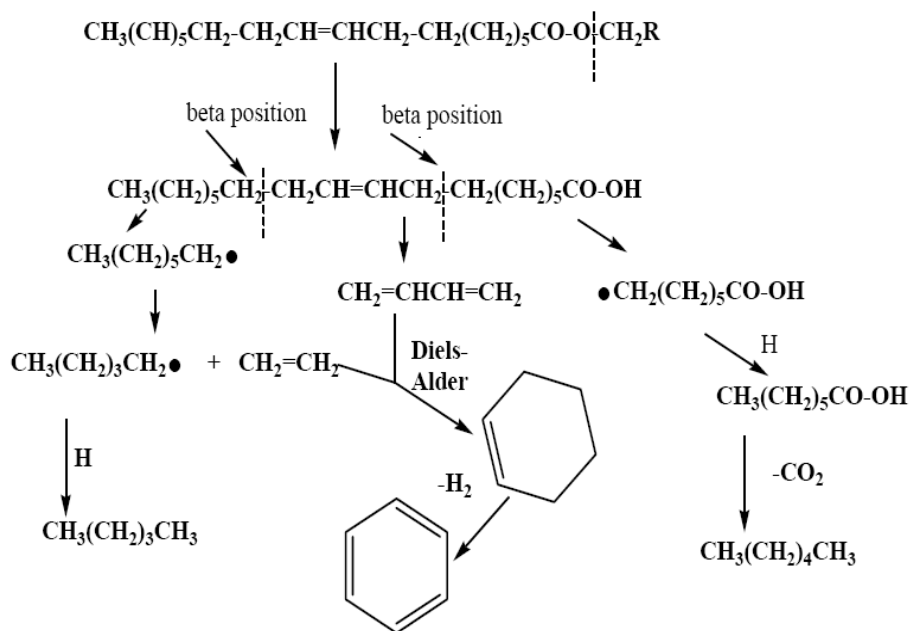
1. Pyrolysis
2. Microemulsification
3. Dilution
4. Transesterification

ซึ่งกระบวนการทั้งหมดมีจุดมุ่งหมายเดียวกันคือ การพยายามลดความหนืดของน้ำมันจากพืช กระบวนการต่างๆ มีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป กระบวนการไพโรไลซิสเป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้แตกสลายโมเลกุลมานานหลายร้อยปี ซึ่งใช้พื้นที่ที่ขาดแคลนน้ำมันปิโตรเลียม ส่วนลำดับและกระบวนการในการศึกษาเกี่ยวกับการแตกสลายโมเลกุลของไขมันหรือน้ำมันพืช สามารถอธิบายได้ดังนี้

ในปี ค.ศ. 1988 มีนักวิทยาศาสตร์ชื่อ Schwab et al. ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการแตกสลายโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ พบว่า ลักษณะของการเกิดปฏิกิริยามีความหลากหลายและยากที่จะอธิบายกลไกในการเกิดการแตกสลายตัวของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ เพราะมีการแตกโมเลกุลออกมามากมายมหาศาลไม่จำเพาะเจาะจง ซึ่งตรงกับที่นักวิทยาศาสตร์ที่ชื่อว่า Alencar et al. ได้ทำการศึกษาไว้

ในปี ค.ศ. 1983 Alencar et al. ได้อธิบายการเกิดอัลเคนและอัลคีน สามารถชี้แจงได้โดยการเกิดขึ้นจากการแตกตัวของ RCOO radical ของไตรกลีเซอไรด์ และการหลุดออกของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ RCOO radical เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการเกิด Disproportionation และ Ethylene elimination ทำให้เกิดสารประกอบอัลเคนและอัลคีนที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นเลขคู่ การที่สายโซ่โมเลกุลมีพันธะคู่ในสายโซ่โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ จะมีอิทธิพลต่อการแตกตัวตรงตำแหน่ง Beta (b-position) ดังแสดงในรูปที่ 2.44 ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบ Aromatic เกิดได้ตามกลไกต่างๆ ข้างต้น โดยตั้งอยู่บนพื้นฐานดั้งเดิมที่มีการศึกษาค้นคว้าโดย Chang และ Wan ในปี ค.ศ. 1947 ลักษณะการเกิด Alkynes เกิดจากการสลายตัวของอัลคีน

ในปี ค.ศ. 1988 Schwab et al. ได้แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ง่ายกว่ากรณีของ Chang และ Wan ที่ได้นำเสนอ



รูปที่ 2.44 กลไกการสลายโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ [15]

ในปี ค.ศ. 1996 Idem et al. ได้มีการเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบอื่นๆ เพิ่มเติมจากที่มีอยู่เดิม โดยอธิบายการเกิดสารประกอบของออกซิเจน (Oxygenated compound hydrocarbon) เช่น Esters, Carboxylic acids, Ketones และ Aldehydes ดังนี้

1. ปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันพืชเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 240 – 300 องศาเซลเซียส
2. การเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยา Decarboxylation ของ Carboxylic acids ที่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัว
3. ก๊าซ CO เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา Decarbonylation ของ Oxygenated hydrocarbons
4. ก๊าซไฮโดรเจนเกิดจากปฏิกิริยาการรวมตัวของ Cycloolefins และ Aromatics, ปฏิกิริยา Polymerization ของ Olefins และ Aromatics, ปฏิกิริยา Polycondensation ของไตรกลีเซอไรด์, ปฏิกิริยา Splitting ของ Hydrocarbons และ Dehydrogenation ของ Olefins
5. Char เกิดจากการสลายตัวของ Hydrocarbon ที่มีสายโซ่ยาวอาจเกิดจากปฏิกิริยา Polymerization ของ Olefins และ Aromatics, ปฏิกิริยา Polycondensation ของ

Triglycerides และ Heavy oxygenated hydrocarbons และ Dehydrogenation ของ Aromatics

6. Heavy hydrocarbons เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา Polymerization และ Polycondensation ในปี ค.ศ. 2004 Zhenyi et al. ได้แสดงการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ และได้อธิบายว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส จะเกิดการแตกตัวของพันธะ C-O และที่อุณหภูมิดังกล่าวจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นกรดไขมัน และได้เสนอแนะว่า ถ้าจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นส่วนของน้ำมัน ดีเซลสูงเกิดในกระบวนการไพโรไลซิสต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส

2.3.2 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิส

1. ส่วนประกอบของวัสดุ (Composition of material) [63]

ส่วนประกอบของชีวมวลจะเป็นสิ่งสำคัญสิ่งหนึ่งในการกำหนดผลิตภัณฑ์ของพวกระเหย การไพโรไลซิสของชีวมวลโดยทั่ว ๆ ไปจะมีสารระเหยออกมาประมาณ 60-80% ของน้ำหนักเริ่มต้นในถ่านหินสามารถทำนายปริมาณของสารระเหยได้ (VM) โดยดูจากอัตราไฮโดรเจน (H) ต่อ คาร์บอน (C) ซึ่งจะเพิ่มเป็นปริมาณแปรผันโดยตรง ซึ่ง Dryden (1975) ได้ให้สูตร Empirical สำหรับคำนวณค่าสารระเหยของถ่านหิน โดยการไม่นำออกซิเจน มาพิจารณาคำนวณ โดยอาศัยสมการดังนี้

$$VM (\% \text{ mass}) = 97.3 (H/C) - 40.4$$

2. อุณหภูมิ (Temperature)

อุณหภูมิเป็นตัวแปรที่สำคัญที่สุด อุณหภูมิมีผลกระทบต่อส่วนประกอบและปริมาณของสารระเหย อุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิสสารชีวมวล สามารถแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

1. ขั้นแรก (First state) อุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิที่บรรยากาศปกติไปจนถึงอุณหภูมิประมาณ 135 °C ในขั้นนี้สารระเหยที่ออกมาจากชีวมวลจะยังไม่มาก สิ่งที่ออกมาคือความชื้นในวัสดุ
2. ขั้นที่สอง (Second state) สารระเหยประมาณ 75% จะถูกปลดปล่อยออกมาซึ่งในขั้นนี้เกิดที่อุณหภูมิอยู่ในช่วงประมาณ 135-400 °C
3. ขั้นที่สาม (Third state) ในขั้นนี้จะเป็นกระบวนการผลิตถ่าน ซึ่งจะอยู่ที่อุณหภูมิ 400 °C ขึ้นไป หลังจากอุณหภูมิเกิน 600 °C ไปแล้ว กระบวนการไพโรไลซิสของชีวมวลจะสิ้นสุดลงจะไม่มีการระเหยออกมาอีก

Laresgoiti และคณะได้ศึกษาเกี่ยวกับการนำยางรถยนต์มาไพโรไลซิส พบว่าที่อุณหภูมิในการไพโรไลซิสที่มากกว่า 500 °C ปัจจัยทางด้านอุณหภูมิจะไม่ค่อยมีผลต่อร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ [64]

3. อัตราการให้ความร้อน (Heating speed) [65]

ปริมาณของเหลวทาร์จะลดลงเมื่อมีการเพิ่มอัตราการให้ความร้อน กระบวนการไพโรไลซิสของสารชีวมวลเป็นปฏิกิริยาเคมีอย่างง่าย สามารถพิจารณาพบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

เนื่องจากอัตราการให้ความร้อนมีผลต่อการไพโรไลซิส ดังนั้นการเปลี่ยนแหล่งพลังงานความร้อนที่ต่างออกไปน่าจะทำให้ผลผลิตไพโรไลซิสที่แตกต่าง แหล่งความร้อนจะได้มาจาก 3 แหล่ง คือ 1) เตาความร้อนที่ทำจากขดลวดไฟฟ้าหรือใช้เชื้อเพลิงในการเผาไหม้ 2) ความร้อนจากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงความถี่คลื่นวิทยุ 3) การอาร์คด้วยกระแสไฟฟ้าแรงสูงคล้ายกับการตัดโลหะ

4. ความดัน (Pressure)

ในงานวิจัยของ Sevgi Senoz และ like Keynar [66] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับความดันที่มีผลต่อส่วนประกอบของก๊าซที่ได้จากการไพโรไลซิส กล่าวคือ ภายใต้สภาวะการไพโรไลซิสชีวมวลที่อุณหภูมิคงที่ จะได้ปริมาณก๊าซเพิ่มขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ขณะที่ทำให้ปริมาณลดลงที่ความดันต่ำ การเพิ่มปริมาณสารระเหยจะมีการผลิตก๊าซ ไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักเบาออกมา งานวิจัยของ Ozlem Onay, O. Mete Kockar, [67] ได้มีการป้อนก๊าซไนโตรเจน (N_2) เข้าไปในระบบเพื่อเพิ่มความดัน และเป็นก๊าซพาหนะ (Carrier gas) พบว่ามีารเพิ่มอัตราเร็วในการป้อนก๊าซไนโตรเจนเข้าไปในระบบจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวออกมาได้มากขึ้น

5. ขนาดของวัสดุ (Particle Size)

โดยทั่วไปวัสดุที่มีขนาดเล็กกว่าจะมีพื้นที่ผิวมากกว่า จึงมีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นได้มากขึ้น ขนาดวัสดุจึงมีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิสด้วย กล่าวคือ ในกรณีวัสดุมีขนาดใหญ่การให้ความร้อนจะช้ากว่า เพราะฉะนั้นอุณหภูมิเฉลี่ยก็จะต่ำกว่าวัสดุที่มีขนาดเล็ก การกระจายอุณหภูมิก็จะไม่เป็นไปอย่างสม่ำเสมอและปริมาณสารระเหยที่ได้ก็จะน้อยกว่า

6. อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (Heating rate) [68]

ในงานวิจัยของ Sevgi Senoz และคณะได้งานวิจัยบางส่วนที่อธิบายอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่มีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิสที่อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่สูงขึ้น จะมีแนวโน้มทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมีปริมาณที่สูงขึ้น แต่ในทางตรงข้ามผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว และของแข็ง (Char) จะมีปริมาณที่ลดน้อยลง

7. ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic agent)

Probststein เสนอแนะว่าการเพิ่มปริมาณสารที่ระเหยง่าย เป็นผลมาจากการเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับไฮโดรเจน (Carbon-Hydrogen reaction) เพื่อที่จะนำไปสู่การผลิตมีเทน สามารถทำได้โดยการสร้างกระบวนการไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศ

ไฮโดรเจน วิธีการนี้เรียกว่า “ไฮโดรไพโรไลซิส” ในกรณีที่ต้องการเพิ่มปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) อาจใช้มีเทนเข้าช่วย แต่อย่างไรก็ดี มีการกล่าวไว้ว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับชีวมวลจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพได้อีกราว 10%

ตารางที่ 2.4 แสดงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ [69]

Compound	Temperature range (°C)			
	Room temperature - 330	331-390	391-430	431-600
CH ₄	0.45	0.20	0.66	13.29
C ₂ Hydrocarbon	1.12	0.35	1.04	10.80
C ₃ Hydrocarbon	0.75	0.47	1.53	5.18
C ₄ Hydrocarbon	0.78	0.50	2.02	4.54
Isoprene	9.11	11.20	6.46	2.50
Dipentene	53.57	29.03	11.89	1.62
Trimeric Isoprene	2.51	2.96	1.13	0.37
Benzene	1.20	0.35	0.82	1.25
Toluene	1.58	8.22	3.75	2.80
Xylene	0.82	1.26	3.83	4.25

ตารางที่ 2.5 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณของผลิตภัณฑ์ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ [69]

Compound	Temperature range (°C)			
	Room temperature - 330	331-390	391-430	431-600
1. Chain Hydrocarbon	C ₅ >C ₆ >C ₂ >C ₁₀	C ₁₅ >C ₁₄ >C ₁₀ >C ₁₇	C ₄ >C ₃ >C ₁₅ >C ₁₄	CH ₄ >C ₂ >C ₃ >C ₄
2. monomer and polymer	Dipentene>isoprene >trimeric isoprene	Dipentene>isoprene >trimeric isoprene	Dipentene>isoprene >trimeric isoprene	Dipentene>trimeric isoprene
3. Aromatic Hydrocarbon	Toluene>benzene >xylene	Toluene>benzene >xylene	Xylene>toluene >benzene	Xylene>toluene >benzene
4. The largest yield	Dipentene	Dipentene	Dipentene	CH ₄

2.3.3 คุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงโดยทั่วไป [70]

- *ความหนืด (Viscosity)* หรือความข้นใส คือแรงต้านทานภายในตัวของน้ำมันต่อการไหล น้ำมันไหลง่ายน้ำมันข้นไหลได้ช้า ความหนืดต้องเหมาะสมเพื่อให้ระบบการฉีดน้ำมัน (Injection System) ฉีดเป็นฝอยละเอียด ขณะเดียวกันก็ช่วยหล่อลื่นปั๊มเชื้อเพลิงแรงดันสูงด้วย ถ้าน้ำมันข้นเกินไปจะไม่กระจายเป็นฝอยดี แต่ถ้าใสเกินไปก็ทำให้การหล่อลื่นไม่พอ

หลักการทำงานของปั๊มเชื้อเพลิงแรงดันสูงแท้จริงแล้วใช้การวัดปริมาตรนั่นเอง ดังนั้นสำหรับปั๊มเชื้อเพลิงที่ปรับไว้แล้วหากมีการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของน้ำมันเชื้อเพลิงแล้วจำนวนเชื้อเพลิงที่อัดผ่านหัวฉีดจะแตกต่างกันไปโดยที่หากความหนาแน่นสูงเนื่อน้ำมันจะถูกฉีดออกไปมาก ผลก็คือเครื่องยนต์จะมีกำลังสูงขึ้น

ความข้นใสของน้ำมันเชื้อเพลิงมีอิทธิพลต่อรูปร่างของละอองน้ำมันที่ฉีดออกจากหัวฉีดเช่นกัน หากความข้นใสสูงจะทำให้การฉีดเป็นฝอยละอองไม่ดี ละอองน้ำมันมีขนาดใหญ่ น้ำมันพุ่งไปไกล นอกจากนี้น้ำมันจะพุ่งเป็นสายแทนที่จะเป็นละอองเล็ก ๆ ผลคือน้ำมันรวมกับอากาศไม่ดี ทำให้การสันดาปไม่สมบูรณ์กำลังเครื่องยนต์และประสิทธิภาพตกในที่สุด และยังเป็นเครื่องยนต์ขนาดเล็กแล้วน้ำมันอาจจะพุ่งไปกระทบกระบอกสูบชะล้างฟิล์มน้ำมันหล่อลื่นลงสู่ก้นอ่างทำให้เครื่องยนต์สึกหรอมาก และน้ำมันเครื่องสกปรกเร็ว

น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีความข้นต่ำจะทำให้น้ำมันที่พ่นออกมาเป็นฝอยละเอียดมาก จึงไม่พุ่งไปไกลเท่าที่ควร สันดาปจะไม่ดีนัก กำลัง และประสิทธิภาพเครื่องยนต์ตกเช่นกัน น้ำมันเชื้อเพลิงที่ใสจะมีการรั่วกลับในตัวปั๊มเชื้อเพลิงแรงดันสูงมาก ภายใต้อุณหภูมิเช่นนี้จำนวนน้ำมันที่ผ่านหัวฉีดออกไปจะน้อยกว่าที่ควร ทำให้ประสิทธิภาพของเครื่องตก นอกจากนี้การสึกหรอของชิ้นส่วนในระบบเชื้อเพลิงอาจจะมากขึ้นเนื่องจากน้ำมันใสจะทำให้การหล่อลื่นที่ไม่ดี

ความหนืดของน้ำมันดีเซลตามข้อกำหนดของกระทรวงพาณิชย์ อยู่ในช่วง 1.8 ถึง 4.1 เซนติสโตก ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส การหาค่าความหนืดทำตาม ASTM D 445

- *ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity/API Gravity)* เป็นการระบุความหนักเบาของน้ำมันที่อุณหภูมิ 15.6 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้สเกล Specific หรือ API โดยมีความสัมพันธ์คือ Degree API Gravity ที่ 15.6 องศาเซลเซียส = $(141.5/SP.Gr \text{ ที่ } 15.6 \text{ องศาเซลเซียส}) - 131.5$ เป็นที่น่าสังเกตว่าน้ำมันที่มี API Gravity ยิ่งต่ำลง Specific Gravity จะยิ่งสูง (มีค่าใกล้ 1 เข้าไปทุกที) น้ำมันก็ยิ่งหนักขึ้น และในทางตรงข้าม ถ้าน้ำมันยิ่งเบาลง API Gravity ก็ยิ่งสูงขึ้นและ Sp.Gr. ยิ่งต่ำลงด้วย นอกจากนี้ความถ่วงจำเพาะของน้ำมันยังมีส่วนสัมพันธ์กันกับ

1. ปริมาณไฮโดรเจนในน้ำมัน คือน้ำมันที่หนักขึ้น (API ต่ำลง)จะมีเปอร์เซ็นต์ของไฮโดรเจนในน้ำมันน้อยลง

2. ค่าความร้อนของน้ำมัน คือค่าความร้อนของน้ำมันต่อหน่วยน้ำหนักจะลดลงเมื่อน้ำมันหนักขึ้น (Sp.Gr. สูงขึ้นหรือ API ต่ำลง)

ความถ่วงจำเพาะของน้ำมันดีเซลตามข้อกำหนดของกระทรวงพาณิชย์ อยู่ในช่วง 0.81 ถึง 0.87 ที่อุณหภูมิ 15.6/15.6 องศาเซลเซียส การหาค่าความถ่วงจำเพาะทำตาม ASTM D 1298

- ค่าความร้อน (Heating value/Calorific value) ค่าความร้อนที่ใช้ทั่วไปมีอยู่ 2 หน่วย คือ

1. หน่วย บี.ที.ยู (British Thermal Unit) หมายถึงปริมาณความร้อนที่ทำให้ น้ำปริมาณ 1 ปอนด์ มีอุณหภูมิสูงขึ้น 1°F เรียกว่า 1 หน่วยความร้อน บี.ที.ยู
2. หน่วยแคลอรี (Calorie) หมายถึงปริมาณความร้อนที่ทำให้ น้ำปริมาณ 1 กรัม มีอุณหภูมิสูงขึ้น 1°C เรียกว่า 1 หน่วยความร้อนแคลอรี

1 กิโลแคลอรี/กิโลกรัม = 1.8 บี.ที.ยู/ปอนด์ เชื้อเพลิงที่ใช้กับเครื่องยนต์เผาไหม้ภายในจะต้องมี Hydrogen เป็นส่วนประกอบเสมอ และเมื่อเกิดการลุกไหม้จะต้องได้น้ำ (H_2O) เสมอ น้ำที่ได้จากการเผาไหม้จะอยู่ในรูปไอน้ำ (Gaseous) เมื่อยังร้อนอยู่ แต่เมื่อเย็นลงก็จะกลั่นตัวเป็นหยดน้ำ ค่าความร้อนที่หาได้จากเครื่องมือในห้องแลป จะเป็น High Heating Value หรือ Gross heating Value หมายถึงค่าความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้รวมกับค่าความร้อนแฝงที่ได้จากการกลั่นตัวของไอน้ำ ค่าความร้อนของน้ำมันดีเซล (Jonh B. Heywood) เท่ากับ 44.8 MJ/Kg การหาค่าความร้อน ทำตาม ASTM D 240

- จุดวาบไฟ (Flash point) ของน้ำมันเชื้อเพลิงหรืออุณหภูมิซึ่งเชื้อเพลิงจะถูกทำให้ร้อนเพื่อที่จะก่อให้เกิด ส่วนผสมของไอน้ำมันและอากาศที่จุดติดไฟได้เหนือผิวหน้าของน้ำมันเชื้อเพลิงเมื่อมีเปลวไฟเป็นตัวล่อ ในทางปฏิบัติจุดวาบไฟมีความสำคัญในด้านอันตรายจากอัคคีไฟในการขนส่งเก็บรักษา และใช้งานเท่านั้น แต่ไม่มีความสำคัญโดยตรงต่อการสันดาปและประสิทธิภาพของเครื่องยนต์นอกจากนี้ยังใช้จุดวาบไฟ สำหรับตรวจสอบสำหรับหากมีน้ำมันชนิดเบาว่าเจือปน

อุณหภูมิจุดวาบไฟของน้ำมันดีเซลตามข้อกำหนดของกระทรวงพาณิชย์ไม่ต่ำกว่า 52°C การหาอุณหภูมิจุดวาบไฟทำตาม ASTM D 93

- จุดขุ่น (Cloud point) จุดขุ่นของน้ำมันเชื้อเพลิงหรืออุณหภูมิซึ่งเชื้อเพลิงจะเกิดการขุ่น ทำให้เกิดความไม่เหมาะสมกับจากทำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงที่อุณหภูมินั้น อีกทั้งจุดขุ่นนั้นสามารถทำนายความอืดตัว หรือปริมาณพันธะคู่ของน้ำมันว่ามีค่ามากหรือน้อยได้อย่างคร่าว ๆ

ในทางปฏิบัติจุดขุ่นมีความสำคัญในด้านการนำน้ำมันเชื้อเพลิงไปใช้ในอุณหภูมิต่างๆ โดยถ้า น้ำมันเชื้อเพลิงที่นำไปใช้ในอุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดขุ่นน้ำมันจะเกิดการขุ่นตัวจนไม่สามารถนำไปใช้งานได้ อุณหภูมิของจุดขุ่นของน้ำมันดีเซลควรจะอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 18°C การหาอุณหภูมิจุด-ขุ่นทำตาม ASTM D 2500

1. การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงเพื่อรองรับกับมาตรฐานมลพิษยานพาหนะ[80]

สาเหตุหรือปัจจัยหลักการเกิดมลพิษทางอากาศในเขตเมืองใหญ่ ก็คือไอเสียที่ปล่อยออกมาจากรถยนต์ทั้งเครื่องยนต์เบนซินและเครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้กับรถยนต์มีองค์ประกอบเป็นสารพวกไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้ยังมีสารอื่นๆ อาทิ กำมะถัน ไนโตรเจน ออกซิเจน เมื่อมีการเผาไหม้เชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ที่ไม่สมบูรณ์จะก่อให้เกิดมลพิษชนิดต่างๆ คือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ไฮโดรคาร์บอน ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และฝุ่นละออง

ปัจจุบันกรมธุรกิจพลังงานได้กำหนดมาตรฐานคุณภาพน้ำมันดีเซล ให้มีปริมาณกำมะถันไม่เกิน 500 ส่วนในน้ำมันล้านส่วน แต่จากการที่กรมฯ สุ่มตรวจตัวอย่างน้ำมัน พบว่าปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2542-2545 มีค่าเฉลี่ยตั้งแต่ 350-377 ส่วนในน้ำมันล้านส่วน จากภาพรวมนี้ดูเหมือนว่าปัจจุบัน ผู้ผลิตน้ำมันก็แทบจะปฏิบัติตามอยู่แล้ว น่าจะไม่เป็นเรื่องยากนักที่รัฐจะประกาศลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลลงให้ได้ตามเป้าหมาย 350 ส่วนในน้ำมันล้านส่วน อย่างไรก็ตาม เพื่อป้องกันปัญหาในการผลิตน้ำมันที่ไม่ได้มาตรฐาน โรงกลั่นจะผลิตน้ำมันที่มีคุณภาพดีกว่ามาตรฐานในระดับที่มั่นใจได้ 100 % ว่าจะไม่ก่อให้เกิดปัญหาน้ำมันคุณภาพต่ำ เนื่องจากถ้าพบว่าน้ำมันที่ออกสู่ตลาดมีคุณภาพไม่เป็นไปตามมาตรฐานแล้ว นอกจากจะถูกลงโทษตามกฎหมายแล้ว การขนน้ำมันกลับมาปรับปรุงคุณภาพใหม่มีค่าใช้จ่ายที่สูงมากดังนั้น หากมองให้ลึกถึงรายละเอียดแล้วจะเห็นว่า การลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลนั้น โรงกลั่นน้ำมันจะต้องปรับปรุง 2 ส่วน ดังนี้

1) การจัดหาน้ำมันดิบเข้ามากลั่น ต้องเลือกซื้อน้ำมันดิบที่มีปริมาณกำมะถันต่ำ ซึ่งมีราคาแพงกว่าน้ำมันดิบที่ปริมาณกำมะถันสูง มาผ่านกระบวนการกลั่นแยกเพื่อมาใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง

2) กระบวนการผลิตสำหรับโรงกลั่นที่ยังไม่มีหน่วยกำจัดกำมะถัน หรือมีแต่ความสามารถไม่เพียงพอจะต้องติดตั้งหน่วยกำจัดกำมะถันเพิ่มเติม สำหรับโรงกลั่นที่มีหน่วยกำจัดกำมะถันเพียงพอก็ต้องเพิ่มอุณหภูมิและความดัน เพื่อกำจัดกำมะถันในน้ำมันดีเซลให้มากขึ้น ซึ่งขั้นตอนนี้เป็น การเพิ่มพลังงานที่ใช้ผลิต และลดทอนอายุการใช้งานของสารเร่งปฏิกิริยา

การปรับปรุงดังกล่าว ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตน้ำมันดีเซลสูงขึ้นประมาณ 70 เซ็นต์ต่อบาร์เรล หรือ 10 สตางค์ต่อลิตร ซึ่งในระบบการค้าเสรีต้นทุนจำนวนนี้ผู้ผลิตสามารถส่งผ่านไปยังผู้บริโภคได้ แต่หากสถานะการแข่งขันในตลาดสูงผู้ค้าก็อาจจะไม่สามารถส่งผ่านต้นทุนทั้งหมดไปยังผู้บริโภคได้ ผลจากการทำงานร่วมระหว่างภาครัฐ ผู้วางนโยบายและกำกับดูแลการค้าน้ำมัน การควบคุมมลพิษ และภาคเอกชนผู้ผลิตและค้าน้ำมัน และผู้ผลิตรถยนต์ ในท้ายที่สุด กรมธุรกิจพลังงานก็ได้ประกาศลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลลงเหลือ 350 ส่วนในน้ำมันล้านส่วน โดย

ให้มีผลบังคับตั้งแต่วันที่ 1 มกราคม 2547 เป็นต้นไป นั้นหมายความว่าโรงกลั่นจะต้องผลิตน้ำมันให้มีคุณภาพได้มาตรฐานก่อนการบังคับใช้ 2 เดือนล่วงหน้า เพื่อให้น้ำมันดีเซลนี้กระจายไปสู่คลังและสถานีบริการน้ำมันได้ทันเวลาที่กำหนด และผลการปรับลดปริมาณกำมะถันดังกล่าว จะช่วยให้สามารถลดฝุ่นละอองในอากาศ จากการใช้รถยนต์ดีเซลเล็กลงได้ไม่น้อยกว่า 20 ตันในปี พ.ศ. 2547

2.4 ปฏิกริยารีดิวซ์โมเลกุลสารอินทรีย์ด้วยตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน

2.4.1 หลักการเบื้องต้นของสมดุลเคมี [80]

ในการพัฒนากระบวนการที่มีปฏิริยาเคมีในอุตสาหกรรมนั้น มักต้องพิจารณาจากแง่มุมของ Chemical reaction rate พร้อมกับ Chemical equilibrium conversion ซึ่งจะอธิบายต่อไปนี้สำหรับความสำคัญของหลักการดังกล่าวได้แก่ ช่วยกำหนดสภาวะที่เหมาะสมในปฏิริยาเคมี ช่วยกำหนดค่า Heat of reaction ในการออกแบบปฏิริยาเคมี ซึ่งหลักการดังกล่าวนี้สามารถบอกได้ว่าปฏิริยาที่กำลังศึกษานั้นจะมีโอกาสเกิดขึ้นหรือไม่ และสามารถบอกสัดส่วนของสารผสมที่สมดุลของระบบที่สภาวะต่าง ๆ ได้ล่วงหน้าพอสังเขป

2.4.2 ปฏิริยาเคมี

ก่อนอื่นต้องทำการกำหนดสัญลักษณ์เพื่อความเป็นระเบียบ และความสะดวกในการศึกษาระบบที่มีปฏิริยาเคมี โดยสามารถเขียนสมการเคมีในรูปแบบทั่ว ๆ ไปได้ดังนี้

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_C A_C = 0$$

หรือเขียนย่อเป็น

$$\sum_{i=1}^C \nu_i A_i \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (2.2.1)$$

โดยที่ A_i แทนสาร i (species i)

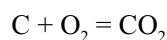
ν_i = stoichiometric coefficient ของ species i

และ C = จำนวน species ทั้งหมด

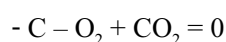
ในการเขียนปฏิริยาเคมีในรูปแบบสมการ 2.2.1 นั้นมีกฎเกณฑ์ดังนี้

1. ให้กำหนดค่า i แก่ reactants ก่อน โดยเริ่มจาก 1 เมื่อครบ reactants แล้วจึงต่อด้วยสารพวก products ตัวอย่างเช่น สมมติระบบมี 2 reactants และ 2 products A_1 และ A_2 จะเป็น reactants และ A_3 และ A_4 จะเป็น products เป็นต้น
2. ให้ ν_i มีค่าเป็นลบ (-) สำหรับ reactants และ ν_i มีค่าเป็นบวก (+) สำหรับ products และ $\nu_i = 0$ สำหรับสารที่ไม่ทำปฏิริยา (Inert)
3. ให้ $\nu_i = -1$ สำหรับ reaction แรก

ตัวอย่างปฏิกิริยาเคมีจริงได้แก่ ผงคาร์บอน ทำปฏิกิริยากับ ก๊าซออกซิเจน ได้ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ปกติจะเขียนปฏิกิริยาดังนี้



เมื่อทำการเขียนในรูปสมการ 2.2.1 จะได้เป็น

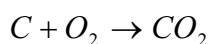


ดังนั้น $A_1 = C$, $A_2 = O_2$, $A_3 = CO_2$ และ $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = -1$, $\nu_3 = 1$

ดังนั้นผู้วิจัยจึงเล็งเห็นถึงความสำคัญของประสิทธิภาพและลักษณะเฉพาะของผงคาร์บอนดำในการเข้าทำปฏิกิริยากับสารหลากหลายชนิด แต่ปฏิกิริยาเคมีที่ผู้วิจัยมุ่งหมายจะให้เกิดในงานวิจัยครั้งนี้คือ การเข้าทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างผงคาร์บอนดำและอะตอมออกซิเจนในโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการไพโรไลซิสสกลีเซอรอล ซึ่งแนวคิดดังกล่าวของการเกิดปฏิกิริยาเคมีผู้วิจัยได้แนวคิดจากความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างออกซิเจนและคาร์บอน โดยปฏิกิริยาเคมีดังกล่าวเกิดขึ้นโดยทั่วไปดังสมการต่อไปนี้

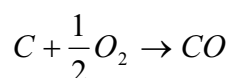
1. Oxidation Zone

เป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน ผลของการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะได้ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ และมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนมีอุณหภูมิสูงประมาณ 1000 – 1500 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถแสดงการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ดังสมการ



2. Reduction Zone

เป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนไดออกไซด์ ผลของการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะได้ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งสามารถติดไฟได้เป็นผลิตภัณฑ์และมีการดูดพลังงานความร้อนจากระบบประมาณ 500 – 600 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถแสดงการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ดังสมการ



โดยหากพิจารณาระบบการทดลองเป็น 2 ระบบที่เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่อง ดังนั้นเมื่อก๊าซร้อนที่เกิดปฏิกิริยาเคมีจาก Oxidation zone เกิดขึ้นและผลิตภัณฑ์ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากระบบ Oxidation zone เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องในระบบ Reduction zone กลายเป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะพบว่าอุณหภูมิของระบบ จะลดลงเหลือประมาณ 500 – 900 องศาเซลเซียส (โดยสมมติ: อุณหภูมิ Oxidation zone อยู่ที่ 1000 – 1500 องศาเซลเซียส) จากสมการถ่วงระบบมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้น จะทำให้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์มีปริมาณที่มากขึ้นตามลำดับ และจากการศึกษาพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเคมีของระบบสูงขึ้น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

จะสามารถเปลี่ยนกลายเป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ได้เกือบทั้งหมด ดังนั้นการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของระบบจะเป็นตัวบ่งชี้ถึงประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาเคมีกันระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน จากข้อมูลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าอะตอมของคาร์บอนเข้าทำปฏิกิริยาเคมีกับอะตอมของออกซิเจนได้ง่ายกว่าที่จะเข้าทำปฏิกิริยาเคมีกับอะตอมของคาร์บอนเอง ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกที่จะศึกษาอนุภาคตัวดูดจับอะตอมออกซิเจนที่เป็นผงคาร์บอนดำ โดยมีจุดมุ่งหมายให้ระบบเกิดปฏิกิริยาเคมีในรูปแบบปฏิกิริยารีดักชัน ถึงแม้ว่าผลิตภัณฑ์ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นมีอันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม เหตุผลเนื่องจากการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์นั้นแสดงให้เห็นว่าผงคาร์บอนดำสามารถดูดจับอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลได้จริง ดังนั้นหากระบบมีรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาเคมีในลักษณะของปฏิกิริยารีดักชัน และมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นจากระบบมีปริมาณมากจะเป็นการบ่งชี้ถึงประสิทธิภาพของผงคาร์บอนดำในการดูดจับอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลสารที่มีอะตอมออกซิเจนเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสม

2.4.3 ความร้อนจากปฏิกิริยาเคมี

สำหรับปฏิกิริยาเคมี 2.2.1 เมื่อมีการรับหรือคายความร้อน จะได้ว่า

$$\Delta H_{rxn} = \sum_{i=1}^C \nu_i H_i$$

ΔH_{rxn} คือ Heat of reaction หรือ enthalpy change of reaction คือ ค่าผลต่างของ enthalpy ระหว่าง product กับ reactant ที่อุณหภูมิคงที่ เป็นความร้อนที่ระบบรับหรือคายขณะเกิดปฏิกิริยาเคมีสมการข้างต้นอาจเขียนใหม่ในสภาวะมาตรฐานเป็น

$$\Delta H^0_{rxn} = \sum_{i=1}^C \nu_i H^0_i \quad (2.2.2)$$

ΔH^0_{rxn} เรียกว่า Standard state enthalpy change of reaction หรือ standard state heat of reaction คือ ปริมาณความร้อนที่ระบบรับหรือคายขณะเกิดปฏิกิริยา โดยที่สารทุกสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเคมีต่างอยู่ที่สภาวะมาตรฐาน คือค่า enthalpy ของ species i ที่สภาวะมาตรฐานซึ่งเป็นสารบริสุทธิ์ที่ 1 atm 25 °C

การหาค่า ΔH^0_{rxn}

Standard state heat of reaction สามารถคำนวณได้จากสูตรดังต่อไปนี้

$$\Delta H^0_{rxn} = \sum_{i=1}^C \nu_i (\Delta H^0_f)_i \quad (2.2.3)$$

(ΔH^0_f) คือ Standard state enthalpy of formation ของสาร species i สมการ 2.2.3 เป็นผลจากการที่ได้กำหนดให้ Standard state enthalpy ของธาตุบริสุทธิ์ 1 atm 25 °C มีค่าเท่ากับศูนย์

2.4.4 อิทธิพลของอุณหภูมิและความดันต่อ ΔH^0_{rxn}

อิทธิพลของอุณหภูมิต่อ ΔH^0_{rxn}

ค่า ΔH^0_{rxn} ที่อุณหภูมิใด ๆ T อาจหาได้โดยอาศัยสมการต่อไปนี้

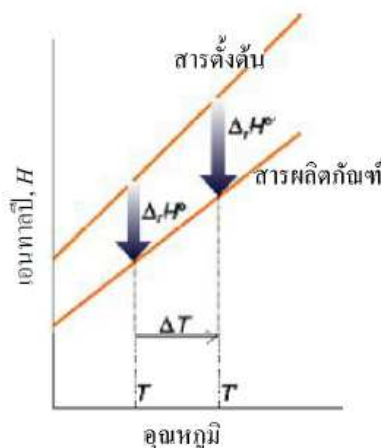
$$\Delta H^0_{rxn} = \Delta H^0_{rxn, T^0} + \int_{T^0}^T (\Delta C_p^0)_{rxn} dT \quad (2.2.4)$$

โดยค่า $\Delta H^0_{rxn, T^0}$ เป็นค่า Standard state heat of reaction ที่อุณหภูมิอ้างอิง T^0 และ

$$(\Delta C_p^0)_{rxn} = \sum_{i=1}^C \nu_i C_{pi}^0 \quad (2.2.5)$$

C_{pi}^0 = Standard state heat capacity ของ species i

จากสมการสามารถอาศัยรูปที่ 2.45 แสดงถึงเทคนิคในการหาความเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปีกับอุณหภูมิ จะพบว่าเอนทาลปีของสารเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังนั้นเอนทาลปีรวมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยการเพิ่มขึ้นของเอนทาลปีขึ้นกับความชันของกราฟ



รูปที่ 2.45 เอนทาลปีของสารเพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิ [80]

ดังนั้น ถ้าเอนทาลปีทั้งหมดของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นเป็นปริมาณที่แตกต่างไปจากเอนทาลปีของผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น เอนทาลปีของปฏิกิริยาจะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของปฏิกิริยาขึ้นกับความชันสัมพัทธ์ ของเส้นกราฟ และรวมถึงค่าความจุความร้อนของสารด้วย

พิจารณาปฏิกิริยา $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$

โดยถ้ารู้เอนทาลปีมาตรฐานของการเกิดที่อุณหภูมิหนึ่ง (พิจารณาที่ T^0) จากสมการ 2.2.5 สามารถเขียนได้ว่า

$$\Delta H^0_{rxn} = 2H^0_{rxn}(H_2O, l) - \{2H^0_{rxn}(H_2, g) + H^0_{rxn}(O_2, g)\}$$

สำหรับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ T ใดๆ ถ้าปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า T ค่าเอนทาลปีต่อโมลของสารแต่ละชนิดจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากการสะสมของพลังงานและเอนทาลปีมาตรฐานของการเกิดจะเป็น

$$\Delta H_{rxn} = 2H_{rxn}(H_2O, l) - \{2H_{rxn}(H_2, g) + H_{rxn}(O_2, g)\}$$

ค่าเอนทาลปีต่อโมลของสารเท่ากับ $C_p^0 \Delta T$ และ $\Delta T = T - T^0$ ดังนั้นค่าเอนทาลปีต่อโมลของน้ำจะเป็น

$$H_{rxn}(H_2O, l) = H_{rxn}^0(H_2O, l) + C_p^0(H_2O, l) \times \Delta T$$

สมการสุดท้ายจะได้

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_{rxn}^0 + (\Delta C_p)_{rxn} \times \Delta T$$

โดย

$$(\Delta C_p)_{rxn} = 2C_p^0(H_2O, l) - \{2C_p^0(H_2, g) + C_p^0(O_2, g)\}$$

จะพบว่า

$$(\Delta C_p)_{rxn} = \sum \nu C_p^0(products) - \sum \nu C_p^0(reactants)$$

สมการดังกล่าวคือ กฎของเคิร์ชฮอฟฟ์ (Kirchhoff's law) ซึ่งกล่าวว่า เอนทาลปีมาตรฐานของการเกิดที่อุณหภูมิหนึ่ง สามารถคำนวณได้จากเอนทาลปีมาตรฐานของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิอื่นที่กำหนดให้กฎของเคิร์ชฮอฟฟ์มีข้อกำหนดว่า ค่าความจุความร้อนต้องเป็นค่าคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิที่สนใจ ดังนั้นกฎนี้สามารถใช้ได้ดีที่สุดในช่วงที่อุณหภูมิแตกต่างกันน้อย ($\Delta T \leq 100$ K) เท่านั้น

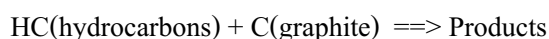
อิทธิพลของความดันต่อ ΔH_{rxn}^0

จากความรู้อิทธิพลของความดันต่อสมบัติ Enthalpy จากสมการ 2.2.2 สามารถแสดงอิทธิพลของความดันต่อ ΔH_{rxn}^0 ดังนี้

$$\frac{d\Delta H_{rxn}^0}{dP} = \sum_{i=1}^C \nu_i \left(\frac{\partial H_i^0}{\partial P} \right)_T \quad (2.2.6)$$

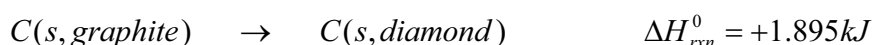
สมการนี้ช่วยให้เราสามารถกำหนดค่า Heat of reaction ที่ความดันอื่นที่ต่างจากความดันมาตรฐานที่กำหนดได้

เพื่อให้เกิดความชัดเจนในการประยุกต์ใช้งานสมการข้างต้น ดังนั้นจะอาศัยตัวอย่างในการคำนวณค่า ΔH_{rxn}^0 ดังนี้



$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn}^0 &= \sum \nu_i (\Delta H_f^0)_i \quad \text{จากสมการ 2.2.3} \\ &= \nu_1 (\Delta H_f^0)_1 + \nu_2 (\Delta H_f^0)_2 + \nu_3 (\Delta H_f^0)_3 \end{aligned}$$

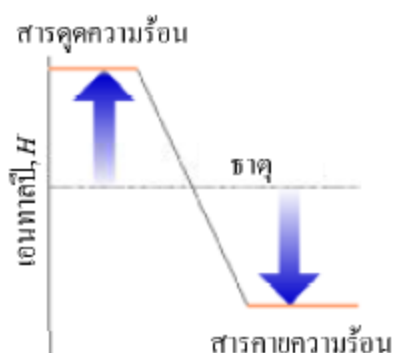
ΔH_{rxn}^0 บางตัวที่ 25 °C แสดงไว้ในตารางที่ 2.6 โดยนิยามค่าเอนทาลปีมาตรฐานของการเกิดธาตุบริสุทธิ์มีค่าเท่ากับศูนย์ อย่างไรก็ตามการเกิดธาตุในกรณีมีการเปลี่ยนวัฏภาค ค่าเอนทาลปีไม่เท่ากับศูนย์



สถานะอ้างอิงของธาตุจะนิยามเป็นระดับอ้างอิงทางเทอร์โมเคมีและเอนทาลปีของการเกิด คือ ระดับความสูงหรือต่ำกว่าระดับอ้างอิงทางเทอร์โมเคมี ตามตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 เอนทาลปีมาตรฐานของการเกิด ที่ 25 °C [80]

Substance	Formula	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
<i>Inorganic compounds</i>		
Ammonia	$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.11
Ammonium nitrate	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	-365.56
Carbon monoxide	$\text{CO}(\text{g})$	-110.53
Carbon disulfide	$\text{CS}_2(\text{g})$	+89.70
Carbon dioxide	$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51
Dinitrogen tetroxide	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	+9.16
Dinitrogen oxide	$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	+82.05
Hydrogen chloride	$\text{HCl}(\text{g})$	-92.31
Hydrogen fluoride	$\text{HF}(\text{g})$	-271.1
Hydrogen sulfide	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20.63
Nitric acid	$\text{HNO}_3(\text{l})$	-174.10
Nitric oxide	$\text{NO}(\text{g})$	+90.25
Nitrogen dioxide	$\text{NO}_2(\text{g})$	+33.18
Sodium chloride	$\text{NaCl}(\text{s})$	-411.15
Sulfur dioxide	$\text{SO}_2(\text{g})$	-296.83
Sulfur trioxide	$\text{SO}_3(\text{g})$	-395.72
Sulfuric acid	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$	-813.99
Water	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83
	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82
<i>Organic compounds</i>		
Benzene	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49.0
Ethane	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84.68
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277.69
Ethene	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	+52.26
Ethyne	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	+226.73
Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1268
Methane	$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.81
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.86
Sucrose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	-2222



รูปที่ 2.46 เอนทาลปีของการเกิดประพัตต์ตัวเหมือนกับระดับความสูงทางเทอร์โมเคมีของสารประกอบซึ่งสัมพันธ์กับระดับอ้างอิง [80]

ซึ่งนิยามโดยธาตุที่รวมกันเป็นสารประกอบนั้น สารคู่ความร้อนมีค่าเอนทัลปีของการเกิดเป็นบวก ส่วนสารคายความร้อนมีค่าเอนทัลปีของการเกิดเป็นลบ

2.4.5 เงื่อนไขของสมดุลเคมี

พิจารณาสมการความสัมพันธ์ของสมบัติดังต่อไปนี้

$$dG_i = V_i dP - S_i dT + \sum_{i=1}^C \bar{G}_i dn_i$$

ถ้าการเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลของแต่ละสาร เป็นผลเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีในระบบปิด แล้ว ค่า dn_i อาจแทนได้ด้วย $\nu_i d\xi$ เมื่อ ξ เรียกว่า reaction coordinate ซึ่งเป็นตัวแปรที่แสดงถึงว่าปฏิกิริยาเคมีได้ดำเนินไปมากน้อยเท่าไร นั่นคือ extent of reaction ดังนั้นจะได้

$$dG_i = V_i dP - S_i dT + \sum \nu_i \bar{G}_i d\xi \quad (2.2.7)$$

เมื่อพิจารณาในกรณีที่ T และ P คงที่ จะได้

$$\sum_{i=1}^C \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

ค่า $\sum \nu_i \bar{G}_i$ จึงแสดงอัตราการเปลี่ยนแปลงค่า Gibbs free energy ของระบบตามการเปลี่ยนค่าของ reactions coordinate ขณะที่อุณหภูมิและความดันคงที่ เป็นที่ทราบกันแล้วว่าเงื่อนไขของสมดุลของระบบที่อุณหภูมิและความดันคงที่คือค่า Gibbs free energy ของระบบมีค่าต่ำสุด นั่นคือ

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{At equilibrium (พิจารณารูปที่ 2.2.1)}$$

ดังนั้นเงื่อนไขของสมดุลเคมีคือ

$$\sum_{i=1}^C \nu_i \bar{G}_i = 0 \quad \text{At equilibrium} \quad (2.11.8)$$

นอกจากนี้จากการศึกษายังพบว่า สามารถคำนวณหาค่า K_a (thermodynamic chemical equilibrium constant) โดยอาศัยความสัมพันธ์ของ ΔG_{rxn}^0 ที่คำนวณได้ตามสมการที่ประยุกต์จากสมการความสัมพันธ์พื้นฐานระหว่าง K_a และ ΔG_{rxn}^0 สมการความสัมพันธ์พื้นฐานระหว่าง K_a และ ΔG_{rxn}^0

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G_{rxn}^0}{RT}\right) \quad (2.2.9)$$

โดยค่า ΔG_{rxn}^0 สามารถคำนวณได้จากสูตร

$$\Delta G_{rxn}^0 = \sum_{i=1}^C \nu_i (\Delta G_f^0)_i \quad (2.2.10)$$

โดยที่ $(\Delta G_f^0)_i$ = standard state Gibbs free energy of formation ของสาร i

นอกจากนี้ยังสามารถพัฒนาสมการ 2.2.9 ให้กลายเป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง K_a กับ ΔH_{rxn}^0

จากสมการ 2.2.9 $\ln K_a = -\frac{\Delta G_{rxn}^0}{RT}$

ทำการ Differentiate ตาม T ได้

$$\begin{aligned}\frac{d \ln K_a}{dT} &= -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_{rxn}^0}{T} \right) \\ &= -\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \sum_{i=1}^C \nu_i G_i^0 \right)_P \\ &= -\frac{1}{R} \sum \nu_i \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_i^0}{T} \right)_P \\ &= -\frac{1}{R} \sum \nu_i \left(-\frac{H_i^0}{T^2} \right) \\ &= -\frac{1}{R} \sum_{i=1}^C \frac{\nu_i H_i^0}{T^2} \\ &= \frac{\Delta H_{rxn}^0}{RT^2}\end{aligned}$$

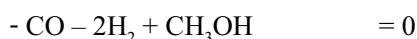
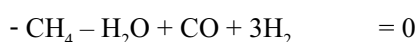
สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง K_a กับ ΔH_{rxn}^0

2.4.6 สมดุลเคมีของระบบที่มีหลายปฏิกิริยาเคมีเกิดได้พร้อมกัน

ระบบที่มีหลายปฏิกิริยาเคมีเกิดได้พร้อมกัน (Simultaneous reactions) นั้นสามารถเขียนปฏิกิริยาเคมีทั้งหมดเป็นสูตรทั่วไปอย่างกะทัดรัดได้ดังนี้

$$\sum_{i=1}^C \nu_{ji} A_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, r \quad (2.2.11)$$

j เรียกว่า reaction index ใช้กำหนดเลขที่กำกับปฏิกิริยาเคมี r = จำนวนปฏิกิริยาเคมี ตัวอย่างเช่น สมมติว่าระบบหนึ่งมีสองปฏิกิริยาเกิดขึ้นพร้อมกันดังนี้



ถ้าใช้สมการ 2.2.11 แทนระบบนี้จะได้

$$\sum_{i=1}^5 \nu_{ji} A_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, r$$

หรือโดยละเอียด

$$\nu_{11} A_1 + \nu_{12} A_2 + \nu_{13} A_3 + \nu_{14} A_4 + \nu_{15} A_5 = 0 \quad j = 1$$

$$\nu_{21} A_1 + \nu_{22} A_2 + \nu_{23} A_3 + \nu_{24} A_4 + \nu_{25} A_5 = 0 \quad j = 2$$

ถ้ากำหนดให้ $A_1 = CH_4$, $A_2 = H_2O$, $A_3 = CO$, $A_4 = H_2$ และ $A_5 = CH_3OH$ จากการเปรียบเทียบสมการจะได้ค่า ν_{ji} ดังนี้

$$\begin{aligned} \nu_{11} &= -1, & \nu_{12} &= -1, & \nu_{13} &= 1, & \nu_{14} &= 3, & \nu_{15} &= 0 \\ \nu_{21} &= 0, & \nu_{22} &= 0, & \nu_{23} &= -1, & \nu_{24} &= -2, & \nu_{25} &= 1 \end{aligned}$$

เงื่อนไขสมดุลเคมีของระบบที่มีหลายปฏิกิริยาเคมี เขียนได้แบบเดียวกันกับสมการ 2.2.8 ดังนี้

$$\sum_{i=1}^C \nu_{ji} \overline{G}_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, r \quad \text{At equilibrium} \quad (2.2.12)$$

ดังนั้นในระบบที่มี r ปฏิกิริยาเคมี การคำนวณหา equilibrium composition จึงกำหนดโดยค่า K_a จำนวน r ค่า คือแต่ละปฏิกิริยาเคมีจะมีค่า K_a เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของสารนั้น ๆ

2.4.7 งานจากปฏิกิริยาเคมี

กรณีกระบวนการต่อเนื่องเกิดที่อุณหภูมิคงที่ (Isothermal) งานที่ได้จากระบบจะมีค่าเท่ากับค่าลบของการเปลี่ยนแปลงค่า Gibbs free energy ของระบบ จึงสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$W_{rxn} = -\Delta G \quad (2.2.13)$$

2.5 สารตั้งต้นและสารเคมีที่ใช้เป็นสารดูดซับอะตอมออกซิเจนสำหรับงานวิจัย

2.5.1 แคลเซียมออกไซด์

แคลเซียมออกไซด์ หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า Lime Quick lime และ Burnt lime เป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่มีประโยชน์มากในอุตสาหกรรมการผลิตเหล็กกล้า (Steelmaking) เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการหมักไข่เยี่ยวม้า ช่วยให้เกิดการตกตะกอนโปรตีนในไข่ มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว แคลเซียมออกไซด์ได้จากการแตกตัวทางความร้อนของสาร เช่น Limestone ซึ่งประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการแตกตัวจะอยู่ที่ 825°C ซึ่งกระบวนการแตกตัว จะเรียกว่า Calcination หรือ Lime-burning ซึ่งเป็นการขจัดคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ออก กระบวนการ Calcination หรือ Lime-burning เป็นกระบวนการที่แปรผันกลับได้ โดยเมื่อ Quick lime เย็นตัวลง จะเกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) จากอากาศทันที และจะกลับมาเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตอีกครั้ง นอกจากนี้แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ยังสามารถลดความเป็นกรด ขจัดสารพวกฟอสเฟต และสิ่งเจือปนอื่นๆ ได้

สำหรับประเทศไทย ศูนย์ข้อมูลวัตถุดิบทรายและเคมีภัณฑ์ได้บรรจุแคลเซียมออกไซด์ให้เป็นสารเคมีอันตรายโดยได้ระบุไว้ดังนี้

ชื่อเคมีทั่วไป : Calcium oxide

ชื่อพ้องอื่นๆ : Lime; CALX; Quicklime; Calcium monoxide; Burnt lime; Pebble

Lime; Unslaked lime; Fluxing lime; Calcia; Calcium Oxide, 99.9%

สูตรโมเลกุล : CaO

1) อันตรายต่อสุขภาพอนามัย

สัมผัสทางหายใจ

การหายใจเอาฝุ่นของสารนี้เข้าไปจะก่อให้เกิดการระคายเคืองอย่างรุนแรงและมีฤทธิ์กัดกร่อนต่อทางเดินหายใจส่วนบน ทำให้เกิดการไอ จาม เจ็บคอหายใจติดขัด หายใจถี่เร็ว และมีอาการแสบไหม้ภายในโพรงจมูก

สัมผัสทางผิวหนัง

การสัมผัสผิวหนังจะก่อให้เกิดการระคายเคือง จะมีฤทธิ์กัดกร่อนต่อผิวหนังอย่างรุนแรงทำให้เกิดผื่นแดง และมีอาการปวดแสบปวดร้อน

กินหรือกลืนเข้าไป

การกลืนหรือกินเข้าไป จะมีฤทธิ์กัดกร่อนต่อหลอดอาหาร ทำให้เกิดการปวดท้อง ท้องร่วง คลื่นไส้ อาเจียน เนื่องจากสารนี้มีฤทธิ์เป็นเบส จึงอาจทำให้เกิดแผลไหม้บริเวณปากและลำคอ

สัมผัสลูกตา

การสัมผัสลูกตาจะก่อให้เกิดการระคายเคืองอย่างรุนแรงและเกิดการทำลายเนื้อเยื่อตา ทำให้ตาแดง น้ำตาไหล ตาพร่ามัว ปวดตา

การก่อมะเร็ง ความผิดปกติอื่น ๆ

การสัมผัสเป็นเวลานาน ๆ เช่น การหายใจเอาฝุ่นเข้าไปเป็นเวลานาน ๆ จะทำให้เกิดการอักเสบของระบบทางเดินหายใจ เกิดแผลเปื่อยของเยื่อเมือก และอาจทำให้โพรงจมูกเป็นรูได้

2) ความคงตัวและการเกิดปฏิกิริยา

ความคงตัวทางเคมี

สารนี้มีความเสถียร เมื่อเก็บในภาชนะบรรจุที่ปิดมิดชิดภายใต้อุณหภูมิห้อง สารที่เข้ากันไม่ได้

น้ำ กรด อากาศชื้น ไฮโดรเจนฟลูออไรด์ ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ บอริกออกไซด์บอริกไอน้ำ สารอินทรีย์อื่น ๆ

สภาวะที่ควรหลีกเลี่ยง

อากาศ ความชื้น และสารที่เข้ากันไม่ได้

สารเคมีอันตรายที่เกิดจากการสลายตัว

ไม่มีสารอันตรายที่เกิดจากการสลายตัว

อันตรายจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ ไม่เกิดขึ้น

2.5.2 พงคาร์บอนดำ

สิ่งมีชีวิตทุกชนิดบนโลกใบนี้ถือได้ว่าเป็น สิ่งมีชีวิตในรูปแบบ carbon-based คือ มีคาร์บอนเป็นพื้นฐานของชีวิต หรืออาจกล่าวได้ว่า โมเลกุลที่ได้ชื่อว่าเป็นสารอินทรีย์ทุกชนิดนั้น มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ และหากจะพูดกลับกันก็ไม่ผิดกติกาแต่อย่างใด สิ่งมีชีวิตทุกชนิดไม่ว่าจะเป็นแบคทีเรียที่หุดตัวอยู่ลึกหลายกิโลเมตรจากผิวโลก จุลินทรีย์จากน้ำพุร้อนหรือปล่องร้อนใต้สมุทรที่ร้อนกว่าอุณหภูมิน้ำเดือด หรือแม้แต่ชีวิตเล็กจิ๋วที่เคยชินอยู่แต่กับความเย็นกลางก้อนน้ำแข็งบริเวณขั้วโลก ก็ล้วนแล้วแต่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ถึงกระนั้น ที่กล่าวมาทั้งหมดนี้ก็เพียง โหมหน้าเดียวของคาร์บอน แต่เมื่ออยู่ในสภาพคาร์บอนบริสุทธิ์ ธาตุสำคัญชนิดนี้มีโครงสร้างถึงสี่แบบ คือ แบบอสัณฐาน แบบกราไฟต์ แบบเพชร และแบบบัคมินสเตอร์ฟูลเลอรีน

ตัวอย่างโครงสร้างแบบอสัณฐานของคาร์บอนก็คือเขม่าควันทั้งหลาย ส่วนโครงสร้างแบบกราไฟต์และแบบเพชรนั้นแตกต่างกันตรงที่ กราไฟต์นั้นเป็นโครงสร้างในลักษณะที่คาร์บอนมาซ้อนกันเป็นแผ่น แต่ละแผ่นสามารถเลื่อนไปมาได้ ส่วนโครงสร้างแบบเพชรนั้นมีการเกาะเกี่ยวกันแน่นเป็นรูปทรงสามมิติ ส่วนโครงสร้างแบบบัคมินสเตอร์ฟูลเลอรีนนั้น มีชื่อเรียกเล่นๆ ว่า บัคกิบอล เป็นโครงสร้างที่เพิ่งค้นพบเมื่อไม่นานมานี้ ประกอบด้วยคาร์บอนจำนวน 60 อะตอมมาต่อกันเป็นทรงกลมกลวง คาร์บอนมีการกระจายตัวในธรรมชาติในรูปประกอบอย่างหลากหลาย เช่น อยู่ในหินปูน (แคลเซียมคาร์บอเนต) เป็นต้น ส่วนถ่านหิน พีโตรเลียม และ ก๊าซธรรมชาติ ก็ล้วนแต่เป็นสารประกอบคาร์บอน นอกจากนี้คาร์บอนยังปรากฏในรูปของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ และละลายอยู่ในน้ำธรรมชาติทุกชนิด ประโยชน์ของคาร์บอนนั้นมีอยู่มากมาย ตั้งแต่ใช้เป็นเชื้อเพลิง(ถ่านหิน) ใช้เป็นสารหล่อลื่นหรือเสริมความแข็งแรง (กราไฟต์) ไอโซโทปของคาร์บอน (คาร์บอน-14) ใช้ในการหาอายุวัตถุทางโบราณคดี และสารประกอบคาร์บอนหลายชนิดนั้นมีความสำคัญอยู่ในอุตสาหกรรมเคมีหลายๆ ชนิด แต่ถึงแม้จะเป็น“เสาหลัก”ของชีวิต สารประกอบคาร์บอนบางอย่างกลับเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) จากท่อไอเสียรถยนต์ และไซยาไนด์ (CN) สารพิษจากการทำเหมือง ล้วนเป็นพิษต่อสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม ส่วนก๊าซอินทรีย์บางชนิด เช่น ก๊าซมีเทน (CH_4) ก๊าซอีเทน ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) และก๊าซอีโพรน (HCCH) นั้น เป็นอันตรายเนื่องจากเมื่อผสมกับอากาศแล้วจะติดไฟและระเบิด

2.5.3 กลีเซอรินบริสุทธิ์

กลีเซอริน หรือที่เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า กลีเซอรอล (Glycerol) หมายถึง สารจำพวกโพลีไฮดริคแอลกอฮอล์ (polyhydric alcohol) ที่มีสูตรเคมี $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ มีชื่อทางเคมีว่า 1,2,3-โพรเพนเพนไตรอล (1,2,3-propanetriol)

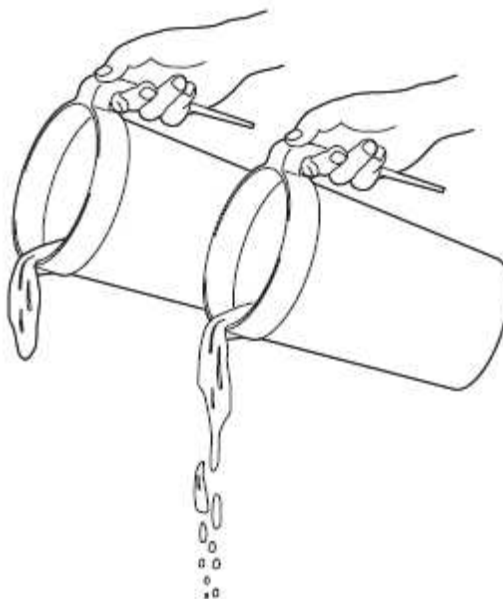
กลีเซอรอลบริสุทธิ์ หมายถึง กลีเซอรินที่ผ่านกรรมวิธีทำให้บริสุทธิ์จนมีลักษณะเหมาะสมสำหรับใช้ในอุตสาหกรรม โดยทั่วไปกรรมวิธีการผลิตจะนำกลีเซอรินดิบมาต้มและกลั่นในหม้อต้มกลั่นที่ควบคุมอุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม หลังจากนั้นจะนำมาฟอกสีและดูดกลิ่น และกรองก่อนนำไปใช้

กลีเซอรินบริสุทธิ์เป็นวัตถุดิบที่ใช้มากในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมยา อาหาร บุหรี่ วัตถุระเบิด และอุตสาหกรรมอื่น ๆ ดังนั้นเพื่อความปลอดภัยของผู้ใช้ และผู้บริโภค และเป็นการส่งเสริมการผลิตกลีเซอรินบริสุทธิ์ให้ได้คุณภาพดีเหมาะสม จึงมีการกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมกลีเซอรินบริสุทธิ์ขึ้น และประกาศใช้เป็นครั้งแรกในราชกิจจานุเบกษาฉบับพิเศษเมื่อวันที่ 26 มิถุนายน 2523 เป็นมอก.337-2523 และได้ยกเลิกมาตรฐานเดิม และกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมกลีเซอรินบริสุทธิ์ขึ้นใหม่ โดยประกาศในราชกิจจานุเบกษาฉบับประกาศทั่วไปเมื่อวันที่ 14 พฤศจิกายน 2538 เป็น มอก.337-2538 ซึ่งแบ่งกลีเซอรินบริสุทธิ์ออกเป็น 4 ชั้นคุณภาพ คือ ชั้นคุณภาพเคมี (chemical grade) ชั้นคุณภาพไดนาไมต์ (dynamite grade) ชั้นคุณภาพอุตสาหกรรม (technical grade) ชั้นคุณภาพยา (pharmaceutical grade) กำหนดคุณลักษณะที่ต้องการ คือ ลักษณะทั่วไปต้องเป็นของเหลวขุ่น และปราศจากสิ่งแปลกปลอมที่มองเห็นได้ นอกจากนี้ยังกำหนดคุณลักษณะทางฟิสิกส์และทางเคมี คือ ค่าของสีจากโลวิบอนด์สเกล กลิ่น กลีเซอริน ความหนาแน่นสัมพัทธ์ ความเป็นด่างหรือความเป็นกรด ค่าซัลเฟต สารหนู ตะกั่ว โลหะหนักทั้งหมด (เทียบเป็นตะกั่ว) คลอไรด์ จีดีจีค่าปริมาณคลอไรด์ คลอไรด์อินทรีย์ สารรีดิวิซ์ สารประกอบคลอรีน (คำนวณเป็นคลอไรด์) เหล็กซัลเฟต น้ำตาล สะพอนิฟิเคชันอิกวิเวเลนซ์ กรดไขมันและเอสเทอร์ มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมกลีเซอรินบริสุทธิ์อยู่ระหว่างแก้ไขในรายการค่าของสีจากโลวิบอนด์สเกล เพื่อให้สอดคล้องกับเอกสารอ้างอิง และกำลังอยู่ในขั้นตอนประกาศในราชกิจจานุเบกษาเป็น มอก.337-2545

2.6 หลักการเบื้องต้นของการเกิดอะตอมไม่เข้มข้น (Atomization Fundamentals)

Atomization คือกระบวนการที่ทำให้ของเหลว (ซึ่งในการพิจารณาครั้งนี้หมายถึงน้ำมันเชื้อเพลิง) แตกตัวเป็นหยดของเหลวที่มีลักษณะเป็นละอองขนาดเล็ก โดยปกติกระบวนการเหมือนกันกับกระบวนการดังกล่าวเกิดขึ้นโดยทั่วไปในชีวิตประจำวัน เช่น สเปรย์น้ำหอม น้ำยาดับกลิ่น

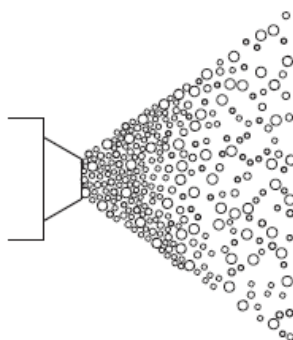
และสเปรย์ฉีดผม เป็นต้น โดยตัวอย่างที่เห็นภาพได้ชัดเจนอีกหนึ่งตัวอย่างคือ การเทน้ำจากเหยือก กรณีทำการเทน้ำอย่างช้า ๆ จะพบว่าเกิดหยดน้ำขนาดเล็กขึ้นเช่นกัน โดยก่อนเหตุการณ์ดังกล่าวของเหลวจะเกิดการไหลอย่างต่อเนื่องและมีระยะที่ยาวพอสมควรที่สามารถสังเกตเห็นได้ก่อนที่จะของเหลวจะเกิดการขาดออกกลายเป็นหยดน้ำที่มีลักษณะทรงกลม โดยเหตุการณ์ดังกล่าวสามารถใช้อธิบายพฤติกรรมของกระบวนการอะตอมไมเซชันได้ดังรูปที่ 2.47



รูปที่ 2.47 แสดงหลักการเบื้องต้นของกระบวนการอะตอมไมเซชันของของเหลว [83]

2.6.1 การฉีดพ่น (Spray)

การฉีดพ่น คือ การทำให้ของเหลวเกิดการกระเซ็นเป็นฝอยหรือละอองขนาดเล็กเคลื่อนที่ไป โดยส่วนใหญ่พบว่าการเคลื่อนที่ดังกล่าวจะถูกควบคุมหรืออธิบายพฤติกรรมตามหลักการ อะตอมไมเซชัน ซึ่งโดยทั่วไปในธรรมชาติพบเห็นการเกิดละอองขนาดเล็กจากการสังเกตเหตุการณ์ในขณะเกิดฝนตก พิจารณาจากรูปที่ 2.48 แสดงสเปรย์ที่เกิดขึ้นจากปืนฉีดน้ำ พบว่าขนาดของหยดน้ำจะเปลี่ยนแปลงตามขนาดของสเปรย์ที่เกิดขึ้น



รูปที่ 2.48 แสดงการเปลี่ยนแปลงของขนาดหยดของเหลว [83]

หยดของเหลวที่เกิดขึ้นที่มีขนาดเล็กโดยส่วนมากจะมีลักษณะรูปร่างทรงกลม เช่นเดียวกับอนุภาคหยดของเหลว ซึ่งการเกิดอนุภาคดังกล่าวที่มีลักษณะทรงกลมนั้นสามารถอาศัย Surface tension ในการอธิบายถึงเหตุผลในการเกิดอนุภาคลักษณะดังกล่าว โดย Surface tension คือ สมบัติของของเหลวที่ทำให้เกิด Droplets และ Soap bubbles ซึ่งเป็นผลมาจากแรงดึงภายใน โครงสร้างของของเหลวที่ทำให้ของเหลวมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีแรงเสียดทานที่กระจาย ออกไป โดยสมบัติดังกล่าวจะทำให้ของเหลวเกิด Sheets หรือ thin ligaments ที่ไม่เสถียรขึ้น จากนั้นก็จะเกิดการแตกออกหรือขาดออกของ Sheets หรือ thin ligaments กลายเป็น Droplets หรือ Atomize ขึ้น ดังนั้นจากการศึกษาพบว่า ปัจจัยสำคัญในกระบวนการออกแบบห้องเผาไหม้ที่ใช้ สำหรับผสมน้ำมันเชื้อเพลิงกับอากาศให้ได้อัตราส่วนที่ถูกต้องในเครื่องยนต์สันดาปภายในคือ แรง ดึงผิว (Surface tension) ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวนี้ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยโดยจะทำการอธิบาย หลักการเบื้องต้นดังนี้

2.6.2 ทฤษฎีและหลักการของกระบวนการอะตอมไมเซชัน

การพิจารณาลักษณะของน้ำมันเชื้อเพลิงที่อยู่ภายในกระบวนการฉีดพ่นของเครื่องยนต์ สันดาปภายในนั้น สามารถคำนวณหาอัตราการไหล (Mass flow rate) ของน้ำมันเชื้อเพลิงซึ่ง เคลื่อนที่ผ่านหัวฉีดพ่นได้จากสมการดังต่อไปนี้

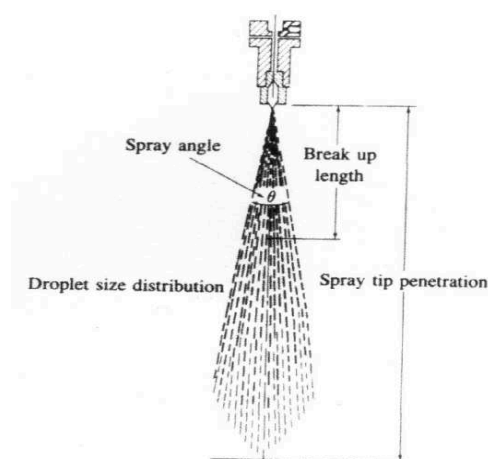
$$\dot{m}_f = C_D A_n \sqrt{2\rho_f \Delta P} \quad (2.61)$$

เมื่อ	A_n	คือ	พื้นที่หัวฉีดพ่นที่น้อยที่สุด
	C_D	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์ของจานหมุน (Discharge coefficient)
	ρ_f	คือ	ความหนาแน่นของน้ำมันเชื้อเพลิง
	ΔP	คือ	ความดันกดอัดที่หัวฉีด (Pressure drop)

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาหัวฉีดที่สามารถสร้างละอองขนาดเล็กโดยมีลักษณะเหมือน ระฆังคว่ำจะสามารถพัฒนาสมการ (1) ได้ดังนี้

$$\dot{m}_f = C_D A_n \sqrt{2\rho_f \Delta P} \frac{\Delta \theta}{360 N} \quad (2.6.2)$$

เมื่อ	$\Delta \theta$	คือ	มุมที่เกิดขึ้นจากเส้นขอบของละอองที่ทำกับหัวฉีด ดังรูปที่ 2.49 (Spray angle)
	N	คือ	อัตราเร็วรอบของเครื่องยนต์



รูปที่ 2.49 แสดงการพิจารณามุมของสเปรย์ (Spray angle) [84]

ตามหลักการของกระบวนการอะตอมไมเซชันทำให้สามารถ θ พิจารณาที่เกิดขึ้นจากการที่หัวฉีดผลิต Atomize ได้ดังสมการ

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{1}{A} 4\pi \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\sqrt{3}}{6} \quad (2.6.3)$$

เมื่อ ρ_g และ ρ_l คือ ความหนาแน่นของน้ำมันเชื้อเพลิงในสถานะแก๊สและ

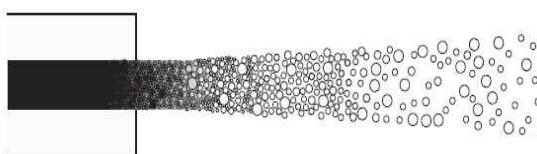
สถานะของเหลวตามลำดับ

1. กระบวนการอะตอมไมเซชัน (Atomization Processes)

กรรมวิธีในการผลิตละอองขนาดเล็กเพื่อให้ได้หยดของเหลวในระดับ Atomized สามารถแบ่งขั้นตอนและกรรมวิธีที่แตกต่างกันได้ดังนี้

1.1 กระบวนการอะตอมไมเซชันโดยอาศัยความดัน (Pressure (Airless) Atomization)

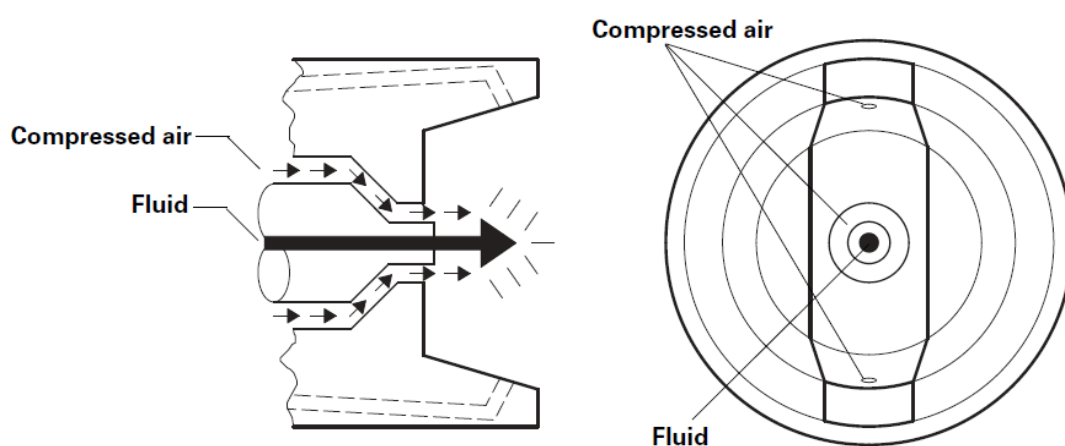
การสร้างละอองน้ำมันเชื้อเพลิงโดยอาศัยอากาศสร้างความดันสูงกระทำต่อของไหล ซึ่งของไหลจะกลายเป็นแผ่นบางที่มีความเร็วสูงในการเคลื่อนที่ เมื่อพิจารณาแรงเสียดทานระหว่างของไหลกับอากาศจะส่งผลทำให้แผ่นบางที่เกิดขึ้นเกิดการขาดออกเป็นหยดของเหลว โดยปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการสามารถแบ่งออกเป็น 3 ปัจจัยหลักคือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของหัวฉีดบรรรยากาศ และอัตราเร็วสัมพัทธ์ระหว่างของไหลกับอากาศ ซึ่งปัจจัยดังกล่าวจะส่งผลโดยตรงต่อขนาดหยดของเหลวที่เกิดขึ้น ทำให้ค่าเฉลี่ยของขนาดหยดของเหลวในสเปรย์เกิดการเปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 2.50



รูปที่ 2.50 แสดงกระบวนการ Airless atomization สำหรับของไหลภายใต้ความดัน [83]

1.2 กระบวนการอะตอมไมเซชันโดยอาศัยอากาศ (Air (Airspray) Atomization)

กระบวนการอะตอมไมเซชันโดยอาศัยไอน้ำของอากาศที่มีอัตราเร็วสูง โดยกระบวนการดังกล่าวมีความสามารถควบคุมอัตราการไหลของของไหลได้อย่างอิสระแยกจากแหล่งสร้างไอน้ำของอากาศ รูปที่ 2.51 แสดงของไหลที่เคลื่อนที่ผ่านหัวฉีดโดยที่มีไอน้ำของอากาศที่มีอัตราเร็วสูงเคลื่อนที่รอบๆ พบว่าเมื่อของไหลเคลื่อนที่สัมผัสอากาศจะเกิดสเปรย์ขึ้น



รูปที่ 2.51 แสดงกระบวนการ Airspray atomization ที่อาศัยอากาศที่มีอัตราเร็วสูง [83]

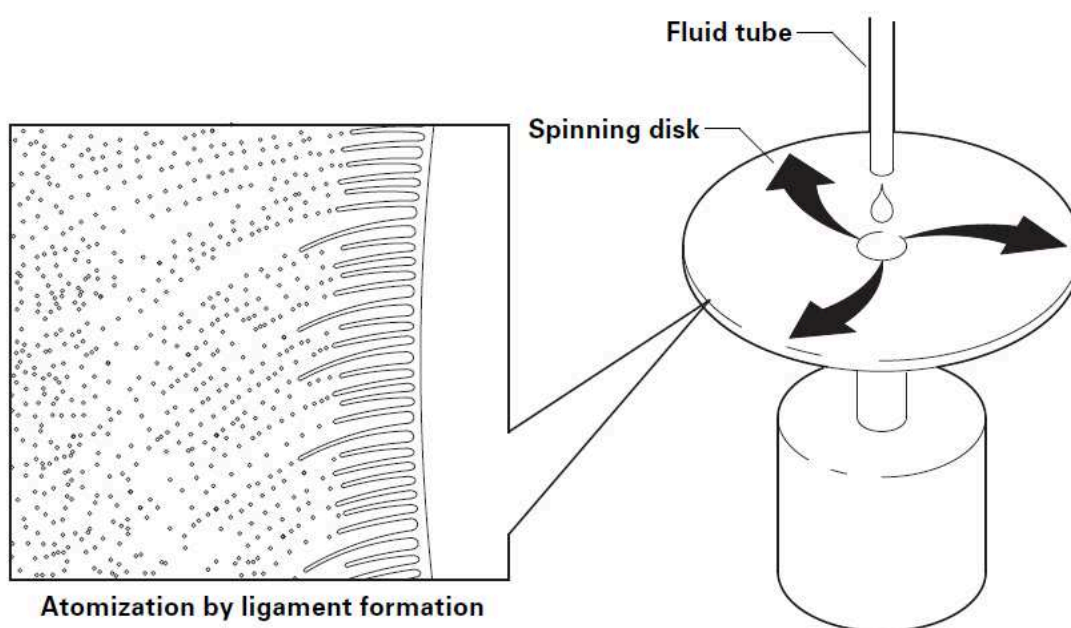
โดยสามารถสรุปความสัมพันธ์ระหว่างการเคลื่อนที่ของอากาศ และของไหลทั้ง 2 กระบวนการได้ดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 แสดงหลักการเบื้องต้นสำหรับกระบวนการ Airless และ Airspray

Relative Initial Velocity	Air	Fluid
Airless atomization	Slow	Fast
Airspray atomization	Fast	Slow

1.3 กระบวนการอะตอมไมเซชันที่อาศัยการหมุนเหวี่ยง (Centrifugal Atomization)

การหมุนเหวี่ยง หรือ Rotary Atomization เป็นกระบวนการที่ของไหลเคลื่อนที่กระจายตัวบนแผ่นจานที่มีการหมุนเหวี่ยง โดยแรงที่เกิดจากการหมุนเหวี่ยงส่งผลทำให้ของไหลเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็น ligaments หรือแผ่นบาง จากนั้นจะเกิดการขาดของแผ่นบางกลายเป็นหยดของเหลวขนาดเล็ก ดังรูปที่ 2.52



รูปที่ 2.52 กระบวนการ Centrifugal atomization [83]

2. Classification of Atomizers

กระบวนการอะตอมไมเซชัน พบว่าเกิดขึ้นจากพลังงานภายนอกที่กระทำต่อของเหลว และพลังงานดังกล่าวเป็นพลังงานที่เพียงพอต่อการที่จะเอาชนะแรงตึงผิว ซึ่งถือว่าเป็นพลังงานที่น้อยที่สุดที่จะมากเพียงพอต่อการเกิดกระบวนการอะตอมไมเซชัน โดยสามารถหาค่าพลังงานดังกล่าวตามสมการต่อไปนี้

$$P_K = A\gamma \quad (2.6.4)$$

เมื่อ A คือ ค่าเฉลี่ยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา

γ คือ ค่าแรงตึงผิว

โดยหลักการของเครื่องยนต์สันดาปภายใน พบว่าละอองขนาดเล็กจะอยู่ในรูปของสเปรย์ โดยมีขนาดหยดของเหลวที่เล็กมากระดับที่เรียกว่า Atomizer และการที่จะเกิดสเปรย์ได้นั้น ระบบจะต้องมีการสร้างฟิล์มบาง (Thin film) และมีการไหลของอากาศผ่านฟิล์มบางด้วยอัตราเร็วสูง (High – velocity) โดยลักษณะการสร้างกระบวนการอะตอมไมเซชันถูกแบ่งได้หลายรูปแบบดังนี้

2.1 กระบวนการอะตอมไมเซชันแบบวงล้อ (Wheel Atomization or Atomizer Wheels)

2.1.1 การคำนวณหาค่า Radial Velocity (V_r) สามารถหาค่าได้ตามสมการดังต่อไปนี้

$$V_r = 0.0024 \left(\frac{\rho_1 \pi^2 N^2 d Q^2}{\mu h^2 n^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad m/s \quad (2.6.5)$$

ระหว่างของเหลวกับ Nozzle atomizer ซึ่งจะต้องออกแบบทำให้มีแรงกระทำน้อยที่สุดโดยบางครั้งจะขึ้นอยู่กับวัสดุที่จะนำมาใช้ทำ Nozzle atomizer เป็นต้น ตัวอย่างหัวฉีดพ่นสำหรับกระบวนการอะตอมไมเซชัน

2.2.1 หัวฉีดพ่นที่อาศัยการหมุนเหวี่ยงด้วยความดัน (Centrifugal – Pressure Nozzle)

หลักการเบื้องต้นในการผลิต Atomizer นั้นขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ซึ่งความดันที่หัวฉีดก็เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลถึง Atomizer ที่เกิดขึ้น โดยขั้นตอนในการผลิต Atomizer นั้นจะเริ่มขึ้นด้วยการให้พลังงานความดันกับของเหลวเพื่อให้เกิดเป็นแผ่นบางของเหลวที่เคลื่อนที่ได้ จากนั้นแผ่นบางดังกล่าวจะเกิดการขาดออก ซึ่งมาจากอิทธิพลของแรงเสียดทานของตัวกลางที่แผ่นบางเคลื่อนที่ผ่านซึ่งตัวกลางดังกล่าวคือ อากาศ

ดังนั้นความดันที่หัวฉีดจึงมีความสำคัญให้การควบคุมการเกิด Atomizer ของระบบ โดยความดันที่เกิดขึ้นได้จากพลังงานที่ส่งผ่านให้แก่อุปกรณ์ในรูปของพลังงานจลน์ (P_K) ในหน่วย kWh / tone feed โดยสามารถคำนวณพลังงานดังกล่าวได้จากสมการต่อไปนี้

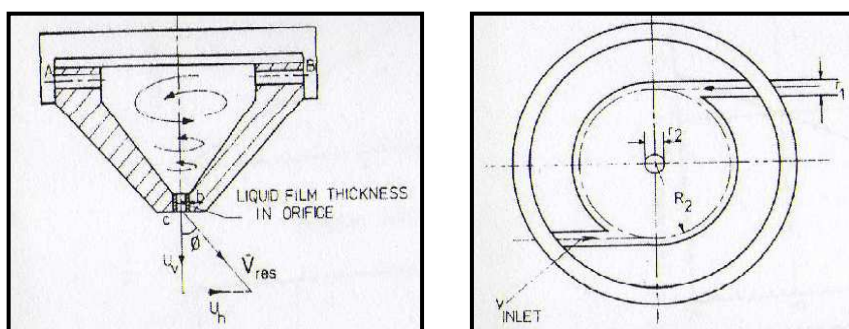
$$P_K = 0.27 \frac{\Delta P}{\rho_1} \quad (2.6.7)$$

เมื่อ ΔP คือ ความดันกวดอัดที่ต้องการที่หัวฉีด (MPa)
 ρ_1 คือ ความหนาแน่นของของไหลที่ป้อน

2.2.2 หัวฉีดพ่นของไหลที่อาศัยการหมุนเหวี่ยงด้วยความดัน (Fluid flow from Centrifugal-Pressure Nozzle)

การไหลของของไหลที่เป็นของเหลวสำหรับหัวฉีดสามารถอธิบายโดยอาศัยเวกเตอร์ความเร็ว (Velocity vectors) ในการอธิบายลักษณะต่างๆ ที่เกิดขึ้นได้ดังรูปที่ 2.54

โดยมีการกำหนดตัวแปรต่างๆ ดังนี้ ของไหลเคลื่อนที่ออก ณ จุด C โดย ณ จุด C มีองค์ประกอบของ Forward velocity (U_v) และ Tangential velocity (U_h) ดังรูปที่ 2.54 และพิจารณาอุปกรณ์หัวฉีดที่มีความสมมาตรทางรูปร่างทำให้เกิดมุมที่มีค่าเท่ากับ $\phi = \tan^{-1}(U_h/U_v)$



รูปที่ 2.54 แสดงรูปแบบของอัตราเร็วของของไหลสำหรับหัวฉีดพ่นแบบหมุนเหวี่ยง [85]

ดังนั้นเมื่ออาศัยสมการ Continuity equation พิจารณาของเหลวที่ไหลดังรูปที่ 2.54 จะได้ความสัมพันธ์ดังสมการ

$$2(\pi r_1^2 V_{inlet}) = 2\pi r_2 b U_v \quad (2.6.8)$$

เมื่อ b คือ ความหนาของของไหล ณ จุด C

โดยสมมติว่าระยะทางสำหรับการป้อนของไหลยาวเพียงพอที่จะเกิดการแพร่ที่สม่ำเสมอไปยังหัวฉีด ดังนั้นสามารถหาความเร็วการป้อนของไหลที่หัวฉีด (V_{inlet}) ดังสมการ

$$V_{inlet} = M_L / 2\pi r_1^2 \rho_1 \quad (2.6.9)$$

เมื่อ M_L คือ อัตราน้ำหนักรวมของไหลที่ป้อน

ทำการจัดรูปสมการ (2.6.9) ใหม่จะได้

$$\frac{U_v}{V_{inlet}} = \frac{r_1^2}{r_2 b} \quad (2.6.10)$$

สำหรับสเปรย์ที่มีความสมมาตร ความเร็วของแผ่นฟิล์มของเหลวที่หัวฉีด ($\bar{V}_{res}$) หาได้จากสมการ (2.6.6)

นอกจากนี้ยังสามารถหาค่า $\bar{V}_{res}$ ในเทอมของความดันกดอัด (Pressure drop) ที่หัวฉีดดังสมการ

$$\bar{V}_{res} = C_v (2gh)^n = C_v \left(2g \left(\frac{P}{\rho} \right) \right)^n \quad (2.6.11)$$

เมื่อ $n = 0.5$ กรณีของไหลเคลื่อนที่แบบ Turbulent flow

C_v คือ สัมประสิทธิ์ความเร็ว (Velocity coefficient)

h คือ Pressure head

P คือ ความดันรวมที่หัวฉีด (Total pressure drop)

2.6.3 การกระจายตัวของขนาดหยดของเหลว (Droplet Size Distribution)

คุณสมบัติที่สำคัญของเครื่องย่นดัดสันดาปภายในคือ การควบคุมขนาดหยดของเหลวที่เกิดขึ้นซึ่งขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย โดยปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของขนาดหยดของเหลว ตัวอย่างเช่น แรงตึงผิว อัตราเร็วรอบ อัตราเร็วของอากาศ และความหนาแน่น เป็นต้น โดย G.I.Taylor ได้เสนอสมการในการหาค่าเฉลี่ยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ($\bar{D}_d$) ดังนี้

$$\bar{D}_d = C \frac{2\pi\gamma}{\rho_g v_r^2} \lambda^* \quad (2.6.12)$$

เมื่อ γ คือ ค่าแรงตึงผิวของน้ำมันเชื้อเพลิง

v_r คือ ค่าความสัมพันธ์ของอัตราเร็วระหว่างของเหลว – แก๊ส

C คือ ค่าคงที่ของของเหลว

λ^* คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของความยาวคลื่นที่ขยายขนาดอย่างรวดเร็ว โดยสามารถหาค่าได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\lambda^* = (\rho_l / \rho_g) (\text{Re}_j / \text{We}_j)^2$$

เมื่อ $\text{Re}_j = \rho_l v_j d_n / \mu_l$ และ $\text{We}_j = \rho_l v_j^2 d_n / \gamma$ โดย d_n คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของหัวฉีด

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อขนาดหยดของน้ำมันเชื้อเพลิง (Droplet Size: D)

โดยสามารถหาค่าขนาดหยดน้ำมันเชื้อเพลิงได้โดยอาศัยตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการอะตอมไมเซชัน ซึ่งจะส่งผลต่อขนาดหยดน้ำมันเชื้อเพลิงที่เกิดขึ้นดังนี้

1. อิทธิพลของแรงตึงผิว

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)^S \quad \text{เมื่อ } S \text{ คือ ค่าคงที่โดยมีค่าระหว่าง } 0.1 - 0.5 \text{ โดยเป็นค่าที่ขึ้นกับ}$$

ชนิดของเหลว โดยสามารถหาค่าแรงตึงผิวได้จากหัวข้อ 2.6.4

2. อิทธิพลของความเร็รรอบ (N) โดยพิจารณาหาค่า D กรณีเปลี่ยนแปลงค่า N ในสถานะที่มีอัตราการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิงคงที่ ดังสมการ

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{N_1}{N_2} \right)^P \quad \text{เมื่อ } P \text{ คือ ค่าคงที่อัตราการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิงโดยจะขึ้นกับเส้น}$$

ผ่านศูนย์กลางวงล้อ (Wheel diameter) และสมบัติทางกายภาพของการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิง

3. อิทธิพลของอัตราการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิง (M)

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^q \quad \text{เมื่อ } q \text{ คือ ค่าคงที่ของอัตราเร็วของวงล้อ (Wheel speed) ที่ขึ้นกับ}$$

เส้นผ่านศูนย์กลางวงล้อและลักษณะเฉพาะของการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิง โดยบางครั้งจะประมาณการว่ามีค่าเท่ากับ 0.2

ดังจะได้

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{0.2}$$

4. อิทธิพลของความหนืดของน้ำมันเชื้อเพลิง (μ)

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right)^r \quad \text{เมื่อ } r \text{ คือ ค่าคงที่ของอัตราการป้อนและความเร็วของ}$$

กระบวนการซึ่งจะขึ้นกับชนิดของของไหล หรือน้ำมันเชื้อเพลิงเช่น ของไหลที่มีความหนืดลักษณะ Pseudoplastic Thixotropic Dilatants และ Rheopectic feed เป็นต้น

5. อิทธิพลของความหนาแน่น (ρ)

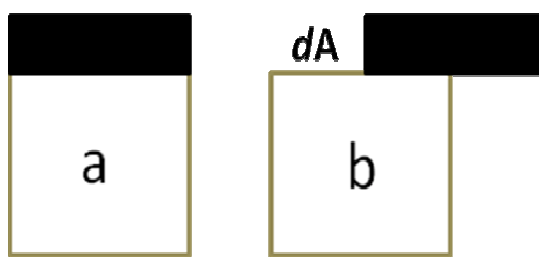
$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^{0.5}$$

2.6.4 แรงตึงผิว (Surface tension)

แรงตึงผิว หรือ *Surface tension* เป็นค่าที่แสดงถึงความเสถียรของของไหลที่จะสามารถต้านทานต่อการแตกออกหรือขาดออกกลายเป็นหยดของเหลวขนาดเล็ก (Smaller droplets) โดยจะพบว่าของไหลชนิดใดๆ ที่แรงตึงผิวมีค่ามากของไหลดังกล่าวจะมีค่าเฉลี่ยขนาดหยดของเหลวมีค่ามากกว่ากรณีของไหลที่มีพฤติกรรมในแบบ Atomization

ความหมายและทฤษฎีการคำนวณแรงตึงผิว

แรงตึงผิวเป็นพลังงานเชื่อมแน่น (Cohesive energy) ซึ่งอยู่ที่รอยต่อระหว่างของเหลวกับแก๊ส โมเลกุลของของเหลวใดๆ จะมีการดึงดูดซึ่งกันและกัน ซึ่งอันตรกิริยาของโมเลกุลในเนื้อของของเหลวจะถูกทำให้สมดุลโดยแรงดึงดูดที่ใกล้เคียงกันในทุกทิศทาง โดยโมเลกุลที่อยู่บริเวณผิวของของเหลวเท่านั้นที่แรงดึงดูดไม่สมดุล ซึ่งผลลัพธ์ของสถานการณ์นี้จะทำให้เกิดพลังงานอิสระที่ผิวของของเหลว พลังงานส่วนเกิน (Excess energy) นี้ถูกเรียกว่า พลังงานอิสระที่ผิว (Surface free energy) และสามารถหาค่าได้เช่นเดียวกับการวัดค่าพลังงานต่อพื้นที่โดยทั่วไป ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่จะอธิบายการไม่สมดุลของแรงนี้เหมือนกับกรณีแรงตึงเส้นหรือแรงตึงผิว โดยหาค่าได้จากการวัดแรงต่อความยาว โดยทั่วไปหน่วยของแรงตึงผิวคือ ไดน์ต่อเซนติเมตร (dynes/cm) หรือ มิลลินิวตันต่อเมตร (mN/m) แรงตึงผิวมีแนวโน้มที่ทำให้พื้นที่ของของเหลวมีขนาดเล็กที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ แบบจำลองโดยทั่วไปที่ใช้สาริตแรงตึงผิว คือกล่องที่ถูกปิดไว้ด้วยแผ่นบางยืดหยุ่น ดังแสดงในรูปที่ 2.55 โดยที่แรงตึงระหว่างหน้าฝาปิดและของเหลวถูกสมมติให้มีค่าเป็นศูนย์ จากนั้นเลื่อนฝาปิดจากตำแหน่ง a ไป b เพื่อให้เกิดพื้นที่ผิวใหม่เป็น dA



รูปที่ 2.55 แสดงภาพจำลองการเลื่อนฝาปิดกล่องจากตำแหน่ง a ไป b

งานเชิงกลที่จำเป็นต้องใช้เพื่อทำให้เกิดพื้นที่ผิวใหม่นี้ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่ผิวที่ไม่ถูกปิดและสามารถเขียนในรูปของสมการการเพิ่มขึ้นของพลังงานอิสระของกิบบส์ (Gibbs free energy) ในระบบได้ดังนี้

$$dG = \gamma dA \quad (2.6.13)$$

โดยที่ค่าคงที่ γ คือแรงตึงผิว และถูกนิยามในเชิงอุณหพลศาสตร์สำหรับระบบแบบหนึ่งองค์ประกอบดังนี้

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n} = \gamma \quad (2.6.14)$$

ระบบสามารถถูกมองว่ามีพลังงานอิสระรวมประกอบด้วยพจน์เชิงปริมาตรและพจน์เชิงผิว

$$G_{total} = G^0 n_0 + G^S A \quad (2.6.15)$$

โดยที่พารามิเตอร์ G_{total} , G^0 , G^S เป็นพลังงานอิสระรวม พลังงานอิสระโมลาร์ และพลังงานอิสระของพื้นผิวตามลำดับ ส่วน n_0 และ A คือ จำนวนโมลของของเหลวและพื้นที่ผิวตามลำดับ เนื่องจากการไหลของของเหลวเป็นกระบวนการแบบผันกลับได้เชิงกล ความร้อนที่เกิดขึ้นจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับเอนโทรปีของผิวดังสมการ

$$Dq_{rev} = TdS^S = TS^S dS \quad (2.6.16)$$

เมื่อ S^S คือ เอนโทรปีพื้นผิวต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่

แรงตึงผิวเป็นเทอมพลังงานอิสระพื้นผิวตามสมการ (2.6.14) และ (2.6.15) ดังนั้น แรงตึงผิวที่ขึ้นกับอุณหภูมิสามารถหาค่าเอนโทรปีพื้นผิวได้ดังสมการ

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n} = -S^S \quad (2.6.17)$$

แรงตึงผิวของของเหลวส่วนใหญ่มีค่าลดลงเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ และสมการของ Eotvos ที่อธิบายพฤติกรรมนี้ไว้ดังนี้

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3} = k(T_C - T) \quad (2.6.18)$$

เมื่อ M คือ น้ำหนักโมเลกุลของของเหลว ρ คือ ความหนาแน่นของของเหลว T_C คือ อุณหภูมิวิกฤติของของเหลวและ T คือ อุณหภูมิที่ทำการทดลอง ซึ่งเป็นสมการทำนายการลดลงอย่างเป็นเชิงเส้นของแรงตึงผิวต่อโมลเมื่ออุณหภูมิมียค่าเพิ่มขึ้น ที่สำคัญคือ สามารถทำนายว่าแรงตึงผิวของของเหลวจะหายไปที่อุณหภูมิวิกฤต สำหรับเทอม $(M/\rho)^{2/3}$ มีหน่วยเป็นพื้นที่ต่อโมล

ในระบบทวิภาคแรงตึงผิวมีค่าเปลี่ยนแปลงไปขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ J. Willard Gibbs ได้เสนอการปฏิบัติเชิงอุณหพลศาสตร์ของการเปลี่ยนแปลงบนสมมติฐานที่ว่า พื้นผิวที่พิจารณานั้นบางอนันต์ (นั่นคือ บางมากๆ จนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์) ในของผสมทวิภาคกำหนดให้มี n_1 โมลขององค์ประกอบที่ 1 และ n_2 โมลขององค์ประกอบที่ 2 ในเนื้อของเหลว จำนวนโมลที่สอดคล้องขององค์ประกอบที่ 1 และ 2 ในผิวของเหลวมีค่าเป็น n'_1 และ n'_2 ในทำนองเดียวกันศักย์เคมีของเนื้อของเหลวถูกระบุเป็น μ_1 และ μ_2 ส่วน μ'_1 และ μ'_2 นั้นจะอ้างถึงศักย์เคมีของผิวของเหลว

ที่สภาวะสมดุล สมการ Gibbs-Duhem สามารถใช้อธิบายได้ทั้งในเนื้อของเหลวและผิวของเหลว ดังนั้น

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (2.6.19)$$

และ

$$n'_1 d\mu'_1 + n'_2 d\mu'_2 + Ad\gamma = 0 \quad (2.6.20)$$

พจน์ที่ 3 ในสมการ (2.6.20) เป็นพจน์ที่เพิ่มเติมเข้ามาเนื่องจากแรงตึงผิวและเป็นพจน์ของพลังงานอิสระ (พิจารณาสมการ (2.6.14) และ (2.6.15) ประกอบ) สำหรับที่สภาวะสมดุลระหว่างเนื้อและพื้นผิวของเหลว ค่าศักย์เคมีของแต่ละองค์ประกอบต้องมีค่าเท่ากันทั้งสองเฟสดังนั้น

$$\mu_1 = \mu'_1 \quad ; \quad d\mu_1 = d\mu'_1 \quad (2.6.21)$$

$$\mu_2 = \mu'_2 \quad ; \quad d\mu_2 = d\mu'_2 \quad (2.6.22)$$

ดังนั้นสมการ (2.6.20) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$n'_1 d\mu_1 + n'_2 d\mu_2 + Ad\gamma = 0 \quad (2.6.23)$$

จัดรูปสมการ (2.6.19) ใหม่แล้วแทนค่าในสมการ (2.6.23) จะได้

$$-n'_1 \left(\frac{n_2}{n_1} \right) d\mu_1 + n'_2 d\mu_2 + Ad\gamma = 0 \quad (2.6.24)$$

และ

$$-\left(\frac{Ad\gamma}{d\mu_2} \right) = n_2 - n'_1 \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (2.6.25)$$

พจน์ $n'_1(n_2/n_1)$ เป็นจำนวนโมลขององค์ประกอบที่ 2 ที่ปนอยู่กับ n'_1 โมลขององค์ประกอบที่ 1 ในเนื้อของเหลว ดังนั้นสมการ (2.6.25) จึงแสดงถึงจำนวนโมลขององค์ประกอบที่ 2 ที่เกินไปในผิวของเหลวเมื่อเทียบกับเนื้อของเหลว ซึ่งปริมาณที่เกินไปนี้ถูกเรียกว่า Γ_2 ซึ่งเป็นค่าปริมาณขององค์ประกอบที่ 2 ที่ถูกดูดซับในผิวของเหลว

เนื่องจากศักย์เคมีสามารถเขียนอยู่ในเทอมของกัมมันตภาพ (Activity) ดังนี้

$$\mu_2 = \mu'_0 + RT \ln a_2 \quad (2.6.26)$$

โดยที่ μ'_0 คือ ค่าศักย์เคมีที่สถานะมาตรฐาน และที่อุณหภูมิคงที่จะได้ว่า

$$d\mu_2 = RT d \ln a_2 \quad (2.6.27)$$

และจากสมการ (2.6.25) จะได้ว่า

$$-\left(\frac{Ad\gamma}{RT d \ln a_2} \right) = \Gamma_2 \quad (2.6.28)$$

ถ้านิยาม Γ'_2 เป็นจำนวนโมลส่วนเกิน (Excess amount) ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวขององค์ประกอบที่ 2 ในผิวของเหลวเทียบกับในเนื้อของเหลว

$$\Gamma'_2 = \frac{\Gamma_2}{A} \quad (2.6.29)$$

เมื่อเขียน $d \ln a_2$ ในรูป da_2 / a_2 สมการ (2.6.28) จะกลายเป็น

$$\Gamma'_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \quad (2.6.30)$$

และในสารละลายเจือจาง (ประมาณว่าเป็นสภาวะอุดมคติ) ค่ากัมมันตภาพจะมีค่าโดยประมาณเท่ากับค่าความเข้มข้น $a_2 \approx C_2$ ดังนั้นจะได้ว่า

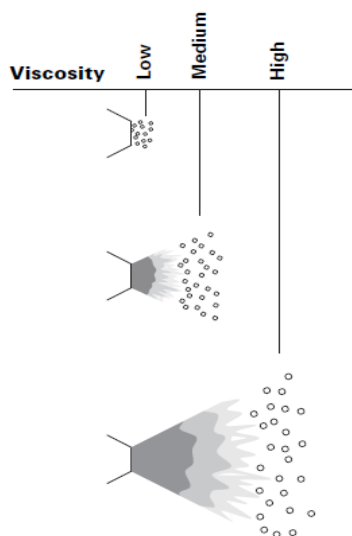
$$\Gamma'_2 = -\frac{C_2}{RT} \frac{d\gamma}{dC_2} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C_2} \quad (2.6.31)$$

ดังนั้นถ้าเราวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างแรงตึงผิวที่วัดได้กับลอการิทึมของกัมมันตภาพ (หรือความเข้มข้น) ค่าจำนวนโมลส่วนเกินขององค์ประกอบในผิวของเหลวจะสามารถคำนวณได้สำหรับแต่ละความเข้มข้น โดยที่เมื่อค่า $d\gamma / dC$ มีค่าเป็นบวก จะได้ว่าจำนวนโมลส่วนเกินจะมีค่าติดลบ ซึ่งนั่นหมายความว่าความเข้มข้นขององค์ประกอบนั้นในผิวของเหลวจะน้อยกว่าในเนื้อของเหลว เราเรียกกรณีแบบนี้ว่า surface inactive หรือ capillary inactive แต่เมื่อค่า $d\gamma / dC$ มีค่าติดลบ จะเรียกว่า surface active หรือ capillary active

ปัจจัยอื่นๆ ที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการอะตอมไมเซชัน (Atomization)

1. ความหนืด (Viscosity)

ความหนืดของของไหลมีอิทธิพลต่อขนาดของ Droplet เหมือนกับค่าแรงตึงผิว โดยความหนืดจะส่งผลทำให้ของไหลเกิดการไหลแบบปั่นป่วน ซึ่งจะเป็นอิทธิพลที่ขัดขวางการเกิดเป็น Droplet ของของไหล รูปที่ 2.56 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับขนาดของ Droplet ที่เกิดขึ้นของของไหล



รูปที่ 2.56 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับขนาดของ Droplet ที่เกิดขึ้นของของไหล [83]

2. ความหนาแน่น (Density)

ค่าความหนาแน่นของของไหลจะมีอิทธิพลต่อสมบัติ Resist acceleration ของของไหล ซึ่งจะส่งผลเช่นเดียวกันกับสมบัติค่าความตึงผิวและค่าความหนืด โดยพบว่าถ้าของไหลมีค่าความหนาแน่นสูงจะทำให้ค่าเฉลี่ยของขนาดหยดของเหลวมีค่ามากตามไปด้วย

2.7 ผลกระทบเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์

ประเทศไทยมีน้ำมันปิโตรเลียมในแหล่งต่าง ๆ ที่พิสูจน์แล้วไม่น้อยกว่า 174 ล้านบาร์เรล ได้แก่ น้ำมันจากอ่าวไทย (เช่น แหล่งเอราวัณ แหล่งสตูล) อ่าวเอราวัณ และแหล่งสิริกิติ์จังหวัดกำแพงเพชร และคาดว่าจะค้นพบอีกหลาย ๆ แห่ง เช่นบริเวณจังหวัดสุพรรณบุรี สุราษฎร์ธานี ซึ่งคาดว่าจะพบอีกไม่น้อยกว่า 100 ล้านบาร์เรล เนื่องจากสภาพทางธรณีวิทยามีความเป็นไปได้สูงที่จะเป็นแอ่งสะสมน้ำมันปิโตรเลียม ในปัจจุบันประเทศไทยยังต้องส่งเข้าน้ำมันปิโตรเลียมเป็นอัตราส่วนที่สูง เนื่องจากการผลิตในประเทศไทยยังต่ำกว่าปริมาณการใช้มาก โดยที่การขุดเจาะและผลิตน้ำมันปิโตรเลียมจะก่อให้เกิดผลกระทบด้านสิ่งแวดล้อมได้เช่นเดียวกับโครงการอื่น ผลที่เกิดขึ้นอาจจะมาจากวัสดุที่ใช้หล่อลื่นในการขุด (Drilling fluid) การระบายน้ำเค็มที่มีความเค็มสูงมากจากหลุมเจาะ และมีสารบางประเภทที่เป็นพิษปะปนออกมาด้วย เช่น โปรท แคลเมียม โครเมียม เป็นต้น นอกจากนั้นแล้วการจัดการกับบ่อภายหลังสิ้นสุดการนำน้ำมันปิโตรเลียมมาใช้ประโยชน์ก็มีความสำคัญต่อสภาพความมั่นคงของพื้นที่ที่อยู่โดยรอบบ่อน้ำมัน

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงที่ดีในรถยนต์ต้องมีลักษณะดังนี้

1. โมเลกุลได้ขนาดที่มี C5 - C10
2. โมเลกุลมี C ต่อกันแตกกิ่งก้านสาขา

ซึ่งตัวอย่างชนิดของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์ที่นิยมใช้อยู่ในปัจจุบันในภาคการขนส่งที่มีความสำคัญยิ่งได้แก่ น้ำมันเบนซิน และน้ำมันดีเซล

2.7.1 น้ำมันเบนซิน (Gasoline)

น้ำมันแก๊สโซลีนหรือน้ำมันเบนซิน เป็นส่วนผสมของไฮโดรคาร์บอนหลายประเภท ตั้งแต่คาร์บอน 4 ตัว ไปจนถึงคาร์บอน 12 ตัว ได้จากการผสมน้ำมันเบาที่มีช่วงจุดเดือดเหมาะสมหลายชนิดประมาณ 30-120 องศาเซลเซียส เป็นเชื้อเพลิงประเภทระเหยง่ายใช้กับเครื่องยนต์สันดาปภายใน ความสามารถในการระเหยของน้ำมันต้องพอเหมาะ การเผาไหม้ในกระบอกสูบต้องเป็นไปอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่อง โดยเริ่มจากหัวเทียนจุดระเบิดแล้วแผ่ตัวออกไปเท่า ๆ ในห้องเผาไหม้

ลักษณะและคุณสมบัติของน้ำมันเบนซิน

1. **ค่าออกเทน** คือ คุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงที่แสดงถึงความสามารถในการต้านทานการชิงจุระเบิดก่อนเวลาที่กำหนดในเครื่องยนต์เบนซิน อีกนัยหนึ่งคือตัวเลขแสดงความต้านทานการน็อกของน้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์เบนซิน ซึ่งในสภาพการทำงานโดยปกติของเครื่องยนต์เมื่อส่วนผสมของอากาศและน้ำมันเบนซินถูกจุดระเบิดจากประกายไฟของหัวเทียน มันก็จะติดไฟและเกิดเปลวไฟลูกกลมเผาไหม้จนหมด แต่ถ้าบางส่วนของเชื้อเพลิงผสมที่เปลวไฟยังไปไม่ถึงเกิดจุดระเบิดขึ้นด้วยตัวของมันเอง (Self Ignition) อันเนื่องมาจากความร้อนและกำลังอัด ก็จะเกิดอาการน็อกขึ้น ซึ่งสามารถได้ยินอย่างชัดเจนในตอนที่กำลังเร่งเครื่องยนต์อย่างกะทันหัน หรือเมื่อเครื่องทำงานหนักผิดปกติ การน็อกทำให้เครื่องยนต์ไม่มีกำลังและหากเกิดขึ้นบ่อยๆ จะทำให้เครื่องยนต์ร้อนจัดขึ้นและอาจทำให้ลูกสูบทะลุได้ อย่างไรก็ตามเครื่องยนต์แต่ละแบบมีค่าออกเทนไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับการออกแบบของบริษัผู้ผลิตเครื่องยนต์

2. **ปริมาณตะกั่ว** ปัจจุบัน ไม่มีการเติมตะกั่วในน้ำมันเบนซินเพื่อเพิ่มค่าออกเทนแล้ว แต่ตะกั่วอาจปนเปื้อนมาจากน้ำมันดิบหรือกระบวนการผลิตได้ เนื่องจากตะกั่วเป็นสารมลพิษในไอเสียและเป็นโทษต่อร่างกายจึงต้องมีการกำหนดปริมาณมาตรฐานควบคุมไว้

3. **ปริมาณกำมะถัน** เมื่อกำมะถันในน้ำมันถูกเผาไหม้จะสามารถกัดกร่อนเครื่องยนต์ให้สึกหรอ นอกจากนั้นยังเป็นฝุ่นทำให้เครื่องยนต์สกปรกและเป็นตัวก่อมลพิษทางอากาศ

4. **ปริมาณฟอสฟอรัส** ฟอสฟอรัสมักจะมาจากการเติมสารเพิ่มคุณภาพในน้ำมันเบนซินสามารถทำให้เครื่องกรองไอเสียชำรุดเสียหาย

5. **การกัดกร่อน** น้ำมันที่มีสิ่งปนเปื้อน เช่น กำมะถัน จะก่อให้เกิดการกัดกร่อนขึ้นส่วนที่เป็นโลหะทำให้เครื่องยนต์สึกหรอ ค่าการกัดกร่อนเป็นตัวบ่งชี้การสึกหรอของเครื่องยนต์

6. **เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน** เป็นค่าบอกความสามารถของน้ำมันที่จะเกิดการรวมตัวกับออกซิเจนแล้วได้อย่างเหนียวซึ่งมีผลกระทบต่อไอดี ห้องเผาไหม้ และการเก็บสำรองน้ำมัน

7. **ปริมาณยางเหนียว** เมื่อน้ำมันที่มีสารประกอบของไนโตรเจน ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศจะเกิดเป็นยางเหนียว เป็นสิ่งสกปรกในระบบไอดีและห้องเผาไหม้ทำให้วาล์วติดตาย คาร์บูเรเตอร์อุดตัน แหวนติดสึกหรอ นอกจากนั้นยังเป็นฝุ่นทำให้เครื่องยนต์สกปรกและเป็นตัวก่อมลพิษทางอากาศ

8. **อัตราการระเหยและความดันไอ** น้ำมันเบนซินที่ดีต้องสามารถให้การระเหยได้ดีในขณะอากาศเย็น ซึ่งทำให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดง่าย คุณสมบัติดังกล่าวสามารถตรวจสอบได้โดยการวัดอัตราการระเหยหรือช่วงการกลั่น (Distillation) ของน้ำมันเบนซิน ซึ่งจะทำให้ทราบว่าในน้ำมัน

เบนซินมีองค์ประกอบที่ระเหยง่ายอยู่น้อยเพียงใด น้ำมันเบนซินที่มีองค์ประกอบที่ระเหยง่ายอยู่มากเกินไปจะก่อให้เกิดการสูญเสียประสิทธิภาพและปัญหาไอน้ำขัดขวางการไหลของน้ำมัน (Vapor Lock) คือการที่น้ำมันกลายเป็นไอภายในระบบการไหลของน้ำมันเบนซินทำให้เกิดการไหลสะดุดและเครื่องยนต์กระตุกหรือดับ ส่วนองค์ประกอบของน้ำมันที่ระเหยปานกลางจะช่วยให้เครื่องยนต์ร้อนเร็วขึ้น องค์ประกอบของน้ำมันที่ระเหยช้าจะช่วยให้การประหยัคน้ำมันแต่ถ้ามีมากเกินไปอาจทำให้เกิดเขม่า

9. ปริมาณสารเบนซิน เบนซินเป็นสารจำพวกอะโรมาติก มีค่าออกเทนสูงแต่มีพิษต่อระบบทางเดินหายใจและสมอง การศึกษานี้เป็นระยะเวลานานๆ อาจเป็นสาเหตุของโรคมะเร็ง

10. ปริมาณสารอะโรมาติก สารอะโรมาติกมีค่าออกเทนสูง สารอะโรมาติกบางตัว เช่น เบนซิน โทลูไชคลิกอะโรมาติก ก่อให้เกิดมะเร็งในสัตว์ทดลอง นอกจากนี้การเผาไหม้น้ำมันที่มีสารอะโรมาติกสูงจะมีเขม่าปริมาณสูง หากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์จะเกิดไอเสียที่มีสารอะโรมาติกอยู่

11. สี โดยปกติเนื่อน้ำมันเบนซินเองไม่มีสี แต่ผู้ประกอบการใส่สีลงไปเพื่อให้สามารถแยกแยะชนิดของน้ำมันได้ง่ายและป้องกันการปลอมปน

- น้ำมันเบนซินออกเทน 91 มีสีแดง
- น้ำมันเบนซินออกเทน 95 มีสีเหลือง

12. ปริมาณน้ำ น้ำมีผลทำให้น้ำมันเสื่อมคุณภาพเร็วและทำให้เกิดการอุดตันที่อุณหภูมิต่ำหรือทำให้เครื่องยนต์เดินไม่เรียบ

13. สารออกซิเจน สารออกซิเจนที่เติมในน้ำมันเบนซินเพื่อช่วยเพิ่มปริมาณออกซิเจนได้แก่ MTBE (Methyl Tertiary-Butyl Ether) ช่วยให้การเผาไหม้สมบูรณ์ดีลดการเกิดมลพิษ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ ขณะเดียวกันการที่ MTBE มีค่าออกเทนสูงกว่า 100 จึงช่วยเพิ่มค่าออกเทนในน้ำมันเบนซินสำเร็จรูปด้วย แต่เนื่องจาก MTBE เป็นสารที่สามารถดูดซับน้ำได้ดี ผู้ประกอบการจึงถูกควบคุมปริมาณการใช้ในระดับที่เหมาะสม

14. สารเพิ่มคุณภาพในน้ำมันเบนซิน การเติมสารเพิ่มคุณภาพลงในน้ำมันเบนซินก็เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งาน สารเหล่านี้ได้แก่

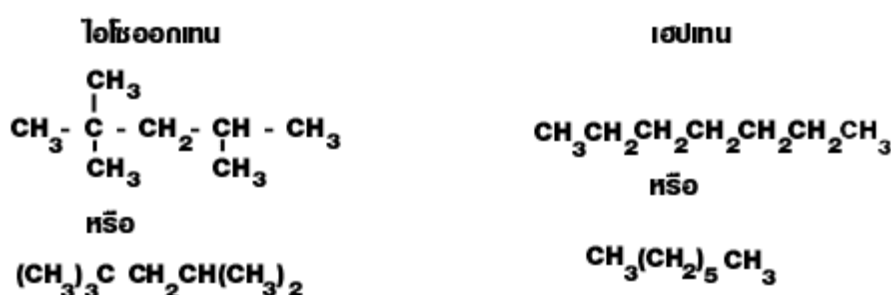
- **สารทำความสะอาด** ช่วยชะล้างสิ่งสกปรกที่ตกค้างในระบบน้ำมันเชื้อเพลิงและช่วยรักษาคาร์บูเรเตอร์ให้สะอาดอยู่เสมอ
- **สารต้านการรวมตัวกับอากาศ** ช่วยป้องกันไม่ให้น้ำมันเบนซินรวมตัวกับออกซิเจนในอากาศ เพื่อป้องกันการเกิดยางเหนียว ซึ่งเป็นอันตรายต่อระบบน้ำมันเชื้อเพลิง

- **สารป้องกันสนิมและการกัดกร่อน** ช่วยป้องกันไม่ให้สนิมอุดตันไส้กรองน้ำมันเชื้อเพลิงที่คาร์บูเรเตอร์

เลขออกเทน (Octane number) คือค่าตัวเลขที่แสดงเป็นร้อยละโดยมวลของไอโซออกเทนในของผสมระหว่างไอโซออกเทนและเฮปเทนซึ่งเกิดจากการเผาไหม้

เลขออกเทนเป็นตัวเลขที่ใช้บอกคุณภาพของน้ำมันเบนซินในรถยนต์ น้ำมันเบนซินที่มีสมบัติการเผาไหม้เช่นเดียวกับไอโซออกเทนหมดเรียกน้ำมันเบนซินนั้นว่ามีเลขออกเทนเป็น 100 น้ำมันเบนซินที่มีสมบัติการเผาไหม้เช่นเดียวกับเฮปเทนหมด เรียกน้ำมันเบนซินนั้นว่ามีเลขออก – เทนเป็น 0

น้ำมันเบนซินที่มีเลขออกเทน 91 คือ น้ำมันเบนซินที่มีสมบัติการเผาไหม้เช่นเดียวกับเชื้อเพลิงที่มีไอโซออกเทนร้อยละ 91 และเฮปเทนร้อยละ 9 โดยมวล



น้ำมันเบนซินมีเลขออกเทนต่ำในอดีตจะทำการปรับปรุงน้ำมันให้มีเลขออกเทนสูงขึ้นโดยการเติมเตตระเอทิลเลด $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ ลงในน้ำมันเบนซิน ทำให้น้ำมันมีเลขออกเทนสูงขึ้น แต่ก็มีสารตะกั่วแพร่กระจายในอากาศและเป็นสารมลพิษ ปัจจุบันการเพิ่มเลขออกเทนทำได้โดยเติมสารเมทิลเทอร์เชียลรีบิวทิลอีเทอร์ (MTBE) แทนการเติมเตตระเอทิลเลด

2.7.2 น้ำมันดีเซล (Diesel)

น้ำมันดีเซลคือผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมัน โดยมีช่วงจุดเดือดอยู่ระหว่าง 150-360 องศาเซลเซียส มีช่วงจุดเดือดและความข้นใสสูงกว่าน้ำมันเบนซิน โดยสามารถแบ่งน้ำมันดีเซลออกเป็น 2 ชนิด คือ

1. **น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว (High Speed Diesel)** ซึ่งมีชื่อเรียกต่างๆ กันเช่น น้ำมันโซล่า แก๊ส ออยล์ ADO (Automotive Diesel Oil) เป็นต้น เหมาะสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลหมุนเร็ว ซึ่งมีความเร็วรอบสูงกว่า 1,000 รอบต่อนาที เช่น รถขนส่ง รถบรรทุก รถไฟ รถบัส

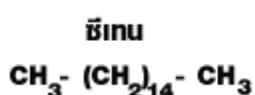
2. **น้ำมันดีเซลหมุนช้า (Low Speed Diesel)** บางครั้งเรียกน้ำมันนี้ไ้หรือ IDO (Industrial Diesel Oil) เหมาะสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลหมุนช้า เช่น เรือเดินทะเล เครื่องกำเนิดไฟฟ้าขนาดใหญ่

เครื่องยนต์ดีเซลมีพื้นฐานการทำงานที่แตกต่างจากเครื่องยนต์เบนซิน กล่าวคือการจุดระเบิดของเครื่องยนต์ดีเซลใช้ความร้อนที่เกิดจากการอัดอากาศอย่างมากภายในกระบอกสูบแล้วฉีดเชื้อเพลิงเข้าไปเพื่อทำการเผาไหม้ ไม่ใช่เป็นการจุดระเบิดจากหัวเทียนเหมือนในเครื่องยนต์เบนซิน ดังนั้นความต้องการพื้นฐานของน้ำมันดีเซลคือ ต้องจุดระเบิดได้เองโดยเร็วและเผาไหม้ได้หมดภายใต้สภาวะภายในห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ สามารถส่งถ่ายได้ด้วยอุปกรณ์การฉีดน้ำมัน

ลักษณะและคุณสมบัติของน้ำมันดีเซล

1. ค่าซีเทน (Cetane Number) หรือดัชนีซีเทน (Cetane Index) ซีเทนเป็นตัวเลขที่บอกถึงความสามารถในการจุดระเบิดและลุกติดไฟได้เร็วหรือช้าของน้ำมันดีเซลโดยทั่วไป เมื่อน้ำมันดีเซลถูกฉีดเข้าไปในห้องเผาไหม้จะยังไม่ลุกติดไฟในทันทีแต่จะใช้เวลาระยะหนึ่งอุ่นตัวเป็นไอผสมกับอากาศ แล้วจึงเกิดการลุกไหม้ขึ้นซึ่งเรียกว่า “ช่วงรอจุดระเบิด : Ignition Delay” น้ำมันที่มีค่าซีเทนสูงจะจุดระเบิดได้เร็วกว่าน้ำมันที่มีค่าซีเทนต่ำ ดังนั้นน้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนเหมาะสมกับสภาพการใช้งานของเครื่องยนต์จะช่วยให้สตาร์ทเครื่องยนต์ได้ง่าย เครื่องยนต์เดินเรียบ มีเขม่าควันน้อย ประหยัดน้ำมันเชื้อเพลิงและไม่เกิดการน็อกในเครื่องยนต์ หากใช้น้ำมันดีเซลที่มีค่าซีเทนต่ำกว่าความต้องการของเครื่องยนต์จะเกิดการน็อกเนื่องจากปริมาณของน้ำมันเชื้อเพลิงในห้องเผาไหม้มีมากเกินไป เมื่อลุกไหม้พร้อมกันจะเกิดแรงอัดกระแทกสูงลงบนหัวลูกสูบอย่างรุนแรงซึ่งทำให้ลูกสูบแตกร้าวหรือทะลุจากแรงกระแทกนี้ได้

เลขซีเทน (Cetane number) เป็นค่าตัวเลขที่แสดงเป็นร้อยละ โดยมวลของซีเทนในของผสมระหว่างซีเทน ($C_{16}H_{34}$) และแอลฟามทิลแนฟทาไลน์ ($C_{11}H_{20}$) ซึ่งเกิดการเผาไหม้หมด



เลขซีเทนเป็นตัวเลขที่ใช้บอกคุณภาพของน้ำมันดีเซล น้ำมันดีเซลที่มีเลขซีเทน 100 คือ น้ำมันดีเซลที่มีสมบัติการเผาไหม้เช่นเดียวกับซีเทน 100% โดยมวล น้ำมันดีเซลที่มีเลขซีเทน 0 คือ น้ำมันดีเซลที่มีสมบัติการเผาไหม้เช่นเดียวกับแอลฟามทิลแนฟทาไลน์ 100% โดยมวล

น้ำมันดีเซลที่มีเลขซีเทน 80 คือ น้ำมันดีเซลที่มีสมบัติการเผาไหม้เช่นเดียวกับซีเทนร้อยละ 80 โดยมวล ในการผสมระหว่างซีเทน และแอลฟามทิลแนฟทาไลน์

2. ความสะอาด เป็นสมบัติที่สำคัญของน้ำมันดีเซล น้ำมันดีเซลต้องมีความสะอาดทั้งก่อนและหลังการเผาไหม้ เช่น ต้องมีตะกอน น้ำ กากหรือเขม่าวน้อยที่สุดที่จะทำได้ เนื่องจากระบบน้ำมันดีเซลจะต้องใช้ปั๊มน้ำมันและหัวฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงช่วยในการเผาไหม้

3. คุณสมบัติการกลั่น (Distillation) คุณสมบัตินี้จะมีความสำคัญต่อการใช้งานเป็นอย่างมาก มาตรฐานกำหนดคุณสมบัติการกลั่นของน้ำมันดีเซลระบุเฉพาะอุณหภูมิที่ 90 เปอร์เซนต์โดยปริมาตรไว้ให้ไม่เกินกว่า 357 องศาเซลเซียส แต่ในการตรวจสอบก็จะดูตั้งแต่หยดแรก 10 เปอร์เซนต์ 50 เปอร์เซนต์ และ 90 เปอร์เซนต์ ทั้งนี้ถ้า 10 เปอร์เซนต์ใช้อุณหภูมิสูงเกินไปจะทำให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดยากที่ 10 - 80 เปอร์เซนต์ อุณหภูมิห่างกันมากเวลาในการอุ่นเครื่องจะนานขึ้น และหากที่ 90 เปอร์เซนต์ อุณหภูมิเกินกว่าที่กำหนดก็จะทำให้เกิดเขม่าควันดำและยังทำให้น้ำมันเครื่องสกปรกอายุการใช้งานสั้นลง

4. อัตราการระเหยตัว น้ำมันดีเซลจะมีทั้งองค์ประกอบที่ระเหยไว ปานกลางและช้ารวมอยู่ด้วยกันแต่โดยรวมอัตราการระเหยตัวของน้ำมันดีเซลมีผลต่อจุดเดือด จุดวาบไฟ และจุดติดไฟ

5. สี โดยปกติน้ำมันดีเซลมีสีชาอ่อน แต่บางครั้งสีอาจเปลี่ยนไปบ้างเนื่องจากในกระบวนการกลั่นน้ำมันอาจใช้น้ำมันดิบจากแหล่งต่างกัน แต่คุณสมบัติในการเผาไหม้ยังคงเหมือนเดิม ทั้งนี้สีไม่ได้เป็นตัวสำคัญที่กำหนดคุณภาพน้ำมันผู้ประกอบการได้กำหนดมาตรฐานสีที่มีค่าไม่เกิน 3 ซึ่งเป็นสีคล้ายสีชา สีของน้ำมันดีเซลอาจเข้มขึ้นหากเก็บไว้นานๆ แต่ในกรณีที่สีเปลี่ยนแปลงไปมาก เช่น เป็นสีดำคล้ำ ควรตั้งข้อสังเกตว่าอาจมีการปลอมปนของน้ำมันเตา หรือน้ำมันเครื่องที่ใช้แล้ว

6. ปริมาณกำมะถัน กำมะถันในน้ำมันดีเซลจะมีมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบ และกระบวนการกลั่นที่ใช้ สารประกอบกำมะถันที่มีคุณสมบัติกัดกร่อนจะอยู่ในรูปแบบต่างๆ เช่น เมอร์แคปแทน ไดซัลไฟด์หรือสารประกอบเฮเตอร์ไซคลิก เช่น ไธโอเฟน (Thiophene) การกัดกร่อนของกำมะถันในน้ำมันมีด้วยกัน 2 ลักษณะ

- **ลักษณะแรก** เกิดจากการกัดกร่อนภายหลังการเผาไหม้ สารประกอบของกำมะถันเมื่อถูกเผาไหม้เกิดก๊าซซัลเฟอร์ออกไซด์ ซึ่งเมื่อรวมกันน้ำจะเป็นสารละลายที่มีฤทธิ์เป็นกรด และกัดกร่อนชิ้นส่วนของเครื่องยนต์ได้

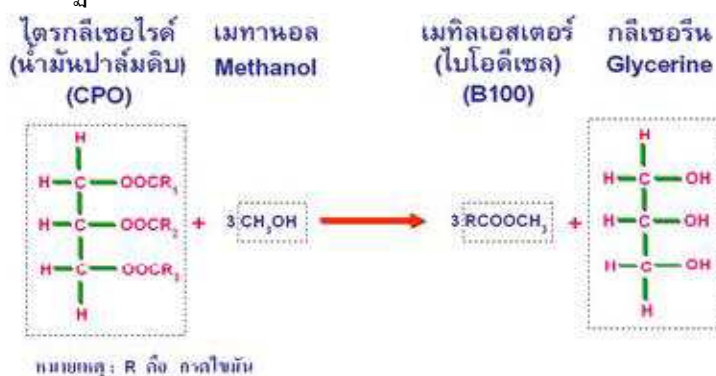
- **ลักษณะที่สอง** เกิดจากกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรง กือน้ำมันจะกัดกร่อนชิ้นส่วนของระบบหัวฉีดเครื่องยนต์ดีเซล

7. ความหนาแน่นและความชื้น ความชื้นมีอิทธิพลต่อรูปร่างของละอองน้ำมันที่ฉีดออกจากหัวฉีด ถ้าน้ำมันมีความชื้นสูง การฉีดเป็นฝอยละอองจะไม่ดีเพราะละอองน้ำมันมีขนาดใหญ่และพุ่งเป็นสายไปไกลแทนที่จะกระจายเป็นฝอยเล็กๆ ทำให้น้ำมันรวมตัวกับอากาศได้ดี การเผาไหม้จึงไม่สมบูรณ์และประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ลดลง แต่ถ้าน้ำมันดีเซลมีความชื้นต่ำเกินไปจะทำให้การฉีดฝอยน้ำมันละเอียดแต่ไม่พุ่งไปไกลเท่าที่ควร การเผาไหม้ก็ไม่ดีและอาจทำให้

มีการร่วกลับในตัวปั๊มหัวฉีด ด้วยเหตุนี้ น้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยทั่วไปจะกำหนดค่าความข้นใสอยู่ระหว่าง 1.8-4.1 เซนติสโตก ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

2.7.3 น้ำมันไบโอดีเซล (Biodiesel)

ไบโอดีเซล คือ น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ที่ผ่านการใช้งานแล้ว นำมาทำปฏิกิริยาทางเคมี Transesterification ที่เปลี่ยนไขมันหรือ Triglycerides ให้เป็นโมโนอัลคิลเอสเทอร์ (Mono Alkyl Ester) ได้แก่ เมทิลเอสเทอร์ (Methyl Ester) เป็นต้น และกลีเซอรอล (Glycerol) เอสเทอร์ชนิดนี้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล เรียกว่า ไบโอดีเซล (B100) แต่มีจุดวาบไฟและค่าซีเทนที่สูงกว่า จึงสามารถนำมาใช้งานในเครื่องยนต์ดีเซลหรือผสมกับน้ำมันดีเซลได้ โดยไม่ต้องทำการปรับแต่งเครื่องยนต์มากนัก ซึ่งปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นสามารถแสดงได้ดังนี้



รูปที่ 2.57 สมการแสดงปฏิกิริยาทางเคมีของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล [11]

วัตถุดิบที่นำมาผลิตขึ้นอยู่กับน้ำมันจากพืชที่มีในท้องถิ่น เช่น สหภาพยุโรปใช้เมล็ดเรพ (rape seed) ฝรั่งเศสและสเปนใช้ดอกทานตะวัน ออสเตรีย เยอรมันและสหรัฐอเมริกาใช้ถั่วเหลือง วัตถุดิบที่มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทยได้แก่ น้ำมันพืชใช้แล้ว และน้ำมันพืชสกัดใหม่อีก 8 ชนิด คือ น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าว น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันละหุ่ง น้ำมันงา น้ำมันเมล็ดทานตะวัน น้ำมันสบู่ดำ โดยวัตถุดิบหลักของไบโอดีเซลได้แก่ ปาล์มน้ำมัน เนื่องจากปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีศักยภาพในการแข่งขันสูงกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่น ทั้งด้านการผลิตและการตลาด คือ มีต้นทุนการผลิตและราคาต่ำกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น นอกจากนี้ปาล์มยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลายทั้งในสินค้าอุปโภคและบริโภค

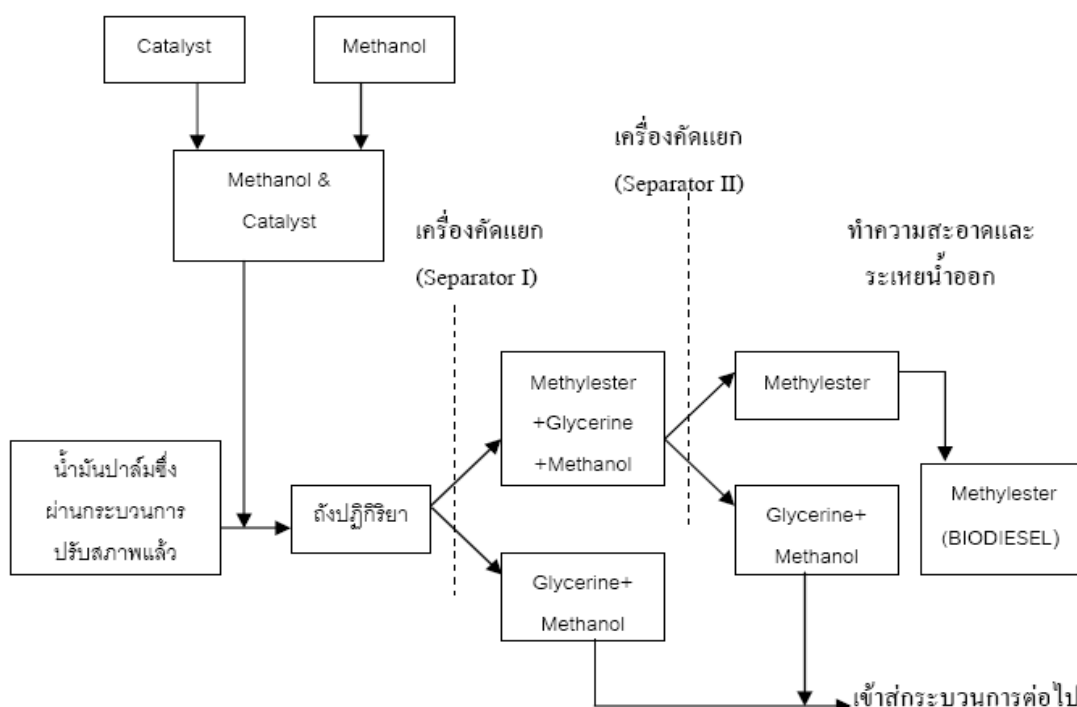
น้ำมันดีเซลผสมไบโอดีเซล (Bx) คือการนำน้ำมันไบโอดีเซลมาผสมลงในน้ำมันดีเซลในสัดส่วนต่างๆ เช่น B2, B5, B10

น้ำมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการปรับสภาพแล้วจะถูกปั๊มผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนเพื่อปรับอุณหภูมิให้เหมาะสมกับการเกิดปฏิกิริยากับเมทานอลและสารเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะถูกนำมาผสมกันในสัดส่วนที่เหมาะสมตามการออกแบบ หลังจากการเกิดปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้วน้ำมันปาล์ม

จะถูกทำให้โมเลกุลเล็กลงซึ่งผสมอยู่กับเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยา ผลผลิตที่ได้จะถูกนำไปเข้าสู่กระบวนการคัดแยกสารต่างๆ ออกจากสารเมทิลเอสเทอร์โดยการผ่านเครื่องคัดแยก (Separator)

เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จะถูกนำไปผ่านขั้นตอนของการทำความสะอาดและกำจัดปริมาณน้ำออก และจะกลายเป็มน้ำมันไบโอดีเซลซึ่งมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากและสามารถที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนได้จากกระบวนการดังกล่าวจะมีสารผสมระหว่างเมทานอลกับสารละลายกลีเซอรินออกจากขั้นตอนการผลิตซึ่งจะถูกนำไปเข้าสู่กระบวนการคัดแยกต่อไป

แผนภูมิแสดงกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

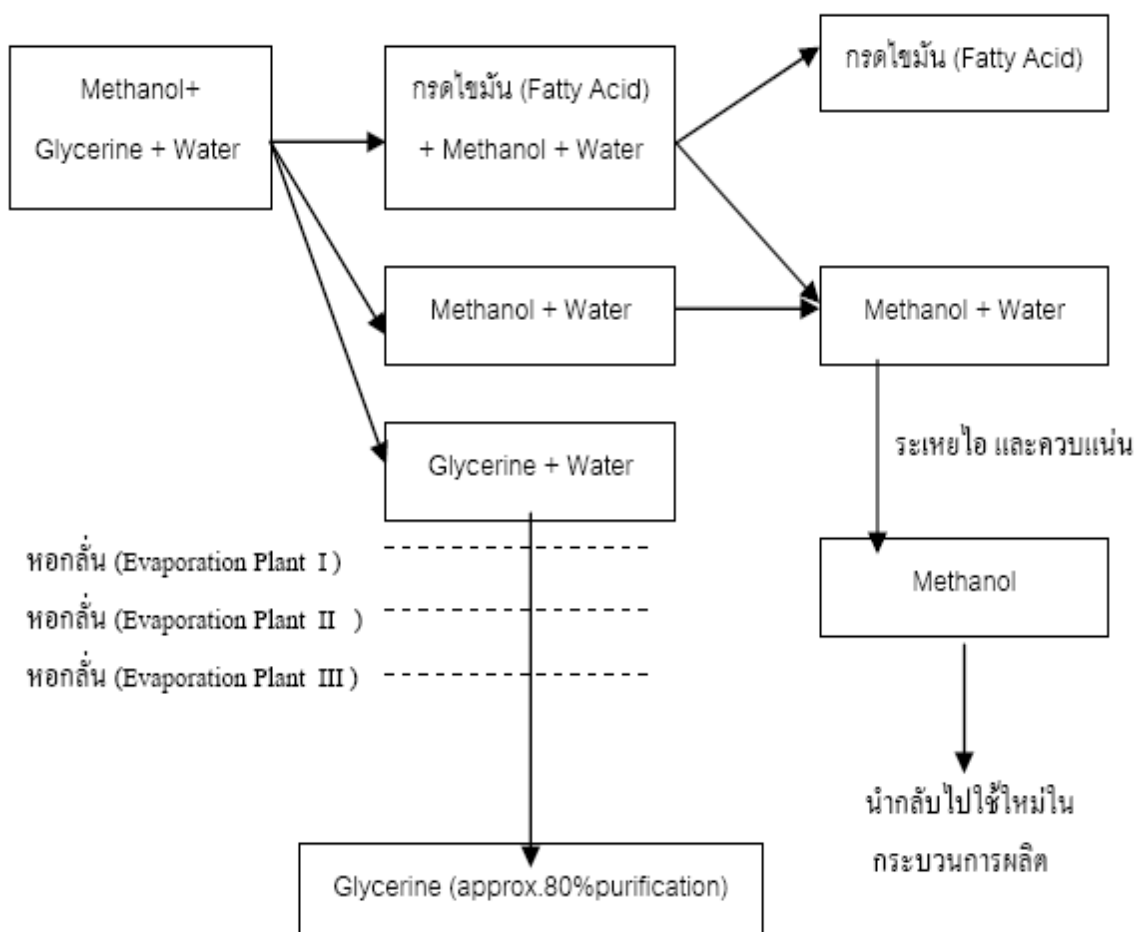


1. กระบวนการนำกลับเมทานอลและการปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอริน (Methanol Recovery and Glycerine Water Pre-Treatment Process)

สารผสมระหว่างเมทานอลและกลีเซอรินที่ถูกคัดแยกจากขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลนั้น จะมีส่วนผสมระหว่างเมทานอล กลีเซอริน น้ำ และกรดไขมัน โดยสารผสมดังกล่าว จะถูกนำไปกลั่นแยกสารต่างๆออกจากกัน ซึ่ง(เมทานอล+น้ำ+กรดไขมัน) จะถูกแยกออกจากกัน (กลีเซอริน+น้ำ) ในขั้นตอนแรก จากนั้น (เมทานอล+น้ำ+กรดไขมัน) จะถูกนำมาคัดแยกกรดไขมันออกไปก่อน โดยการใช้ความร้อน จากนั้น (เมทานอล+น้ำ) จะถูกนำเข้าสู่หอกลั่นเพื่อแยกเอาเมทานอลบริสุทธิ์และน้ำออกจากกันเพื่อนำเมทานอลไปใช้หมุนเวียนในกระบวนการผลิตซ้ำอีก

สารผสมระหว่างกลีเซอรินกับน้ำจะถูกนำไปผ่านกระบวนการการระเหยไ (Evaporation System) ซึ่งจะทำให้ได้กลีเซอรินซึ่งมีความบริสุทธิ์ประมาณ 80-88%

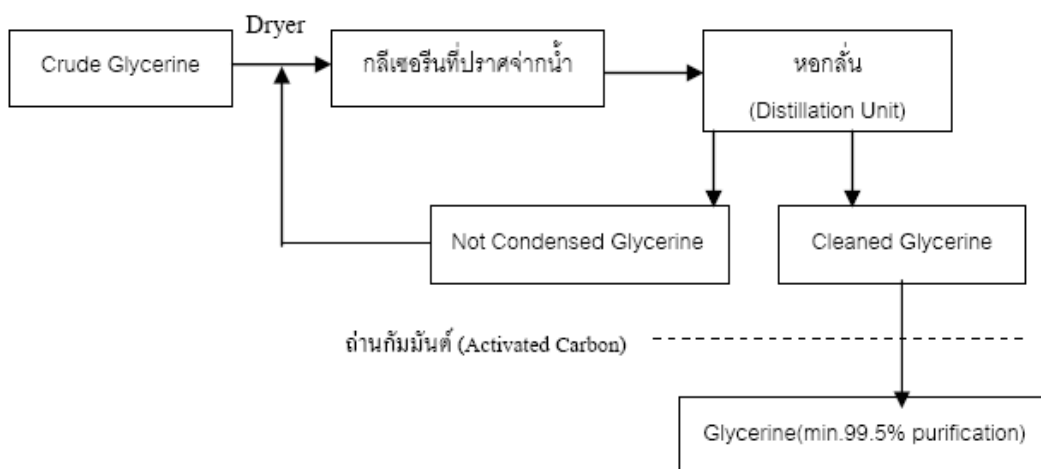
แผนภูมิแสดงกระบวนการนำกลับของเมทานอลและการปรับสภาพเบื้องต้นของกลีเซอริน



2. กระบวนการกลั่นกลีเซอริน (Glycerine Distillation)

“กลีเซอริน” ผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลยังมีมูลค่าและสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมต่อเนื่องต่างๆต่อไปได้ เช่น อุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอาง หากต้องการเพิ่มมูลค่าผลพลอยได้ของกลีเซอริน จะต้องนำมาทำให้บริสุทธิ์ยิ่งขึ้นโดยผ่านกระบวนการกลั่นเพื่อให้ได้ Pharmaceutical Grade Glycerine ซึ่งจะมีความบริสุทธิ์ของกลีเซอรินที่ 99.5% ขึ้นไป กลีเซอรินที่ได้ในขั้นตอนก่อนหน้านี้จะถูกนำมากำจัดน้ำที่ปนอยู่ออกจนหมดภายใต้อุณหภูมิที่ควบคุมเพื่อเป็นการรักษาคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ จากนั้นกลีเซอรินที่ปราศจากน้ำแล้วจะถูกนำเข้าสู่ระบบหอกลิ้นกลีเซอริน ซึ่งจะทำให้การกลั่นจนได้กลีเซอรินที่บริสุทธิ์ตามที่ต้องการ จากนั้นจะนำไปผ่านการกำจัดสีออกไปโดยผ่านถ่านกัมมันต์

แผนภูมิแสดงกระบวนการกลั่นกลีเซอริน



3. คุณสมบัติของไบโอดีเซล

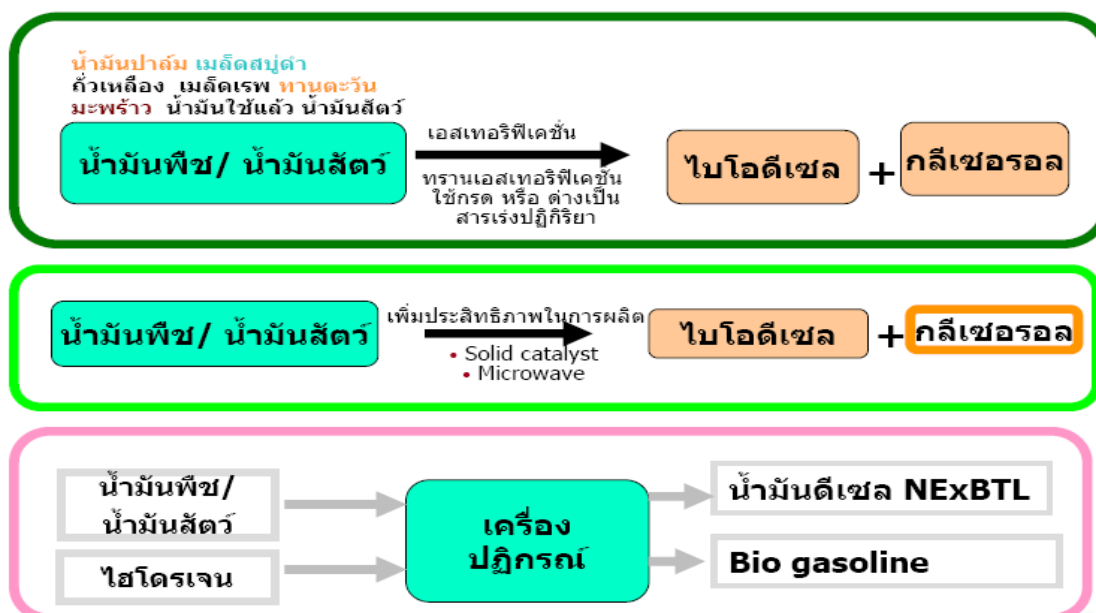
ไบโอดีเซลมีคุณสมบัติทางกายภาพคล้ายกับน้ำมันดีเซลปกติ แต่ให้การเผาไหม้ที่สะอาดกว่าน้ำมันดีเซล ไอเสียมีคุณภาพดีกว่า ทั้งนี้เพราะมีออกซิเจนอยู่ในไบโอดีเซลให้การสันดาปที่สมบูรณ์กว่าน้ำมันดีเซลปกติ จึงมีคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า และเนื่องจากไม่มีกำมะถันในไบโอดีเซล จึงไม่มีปัญหาเรื่อง สารซัลเฟต นอกจากนี้ยังมีเขม่าคาร์บอนน้อย จึงทำให้เกิดการอุดตันของระบบไอเสีย และคุณสมบัติที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือ เป็นสารหล่อลื่นช่วยยืดอายุการใช้งานของเครื่องยนต์

เมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของไบโอดีเซลกับน้ำมันดีเซลแล้ว โมเลกุลของไบโอดีเซลจะมีออกซิเจนอยู่ประมาณ 11% จึงช่วยให้การเผาไหม้สมบูรณ์ยิ่งขึ้นทำให้ลดมลพิษต่าง ๆ ลงได้ เช่น ลด Carbonmonoxide 15% Hydrocarbons 40% Particles 60% แต่ NO_x เพิ่มขึ้นเล็กน้อย นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังมีค่า Cetane Index สูง ทำให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดง่ายและเดินเรียบ มีปริมาณกำมะถันน้อยมาก ไม่มีสารอะโรมาติก และในระยะเวลา 3-4 สัปดาห์ ไบโอดีเซลสลายในดินได้ 99% ส่วนน้ำมันดีเซลได้ 70%

มาตรฐานของไบโอดีเซลที่ได้จากการผลิตจะขึ้นอยู่กับเทคโนโลยีการผลิตของผู้ผลิต เครื่องจักรแต่ละรายคุณสมบัติของไบโอดีเซลที่คาดว่าจะผลิตได้ จะเป็นไปตามมาตรฐานของประเทศสหรัฐอเมริกา สหภาพยุโรป และเยอรมัน ได้แก่ ASTM D 6751 EN 14214 และ DIN E 51606 ตามลำดับโดยจะไม่ส่งผลกระทบต่อการใช้งานจริงเมื่อผสมกับน้ำมันดีเซลปกติในสัดส่วนร้อยละ 10 ขึ้นไป อนึ่งกรมธุรกิจพลังงานกระทรวงพลังงานได้ประกาศ “กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน” บังคับใช้เป็นมาตรฐานไบโอดีเซล แล้ว เมื่อวันที่ 24 สิงหาคม 2548

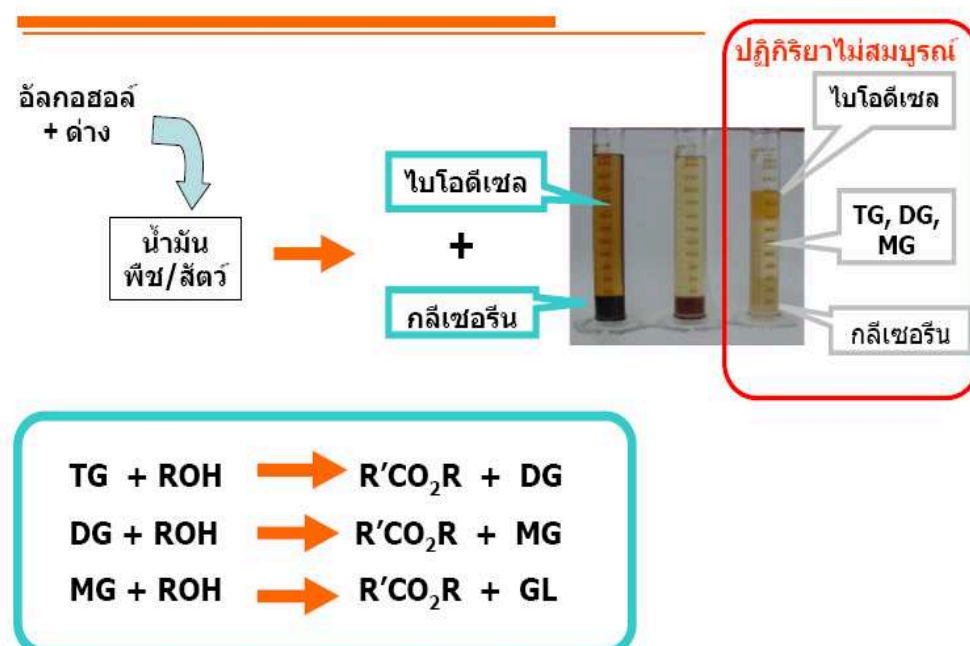
จากข้อมูลและหลักการต่าง ๆ ในการผลิตไบโอดีเซลสามารถสรุปได้ดังภาพที่จะแสดงต่อไปนี

เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซล



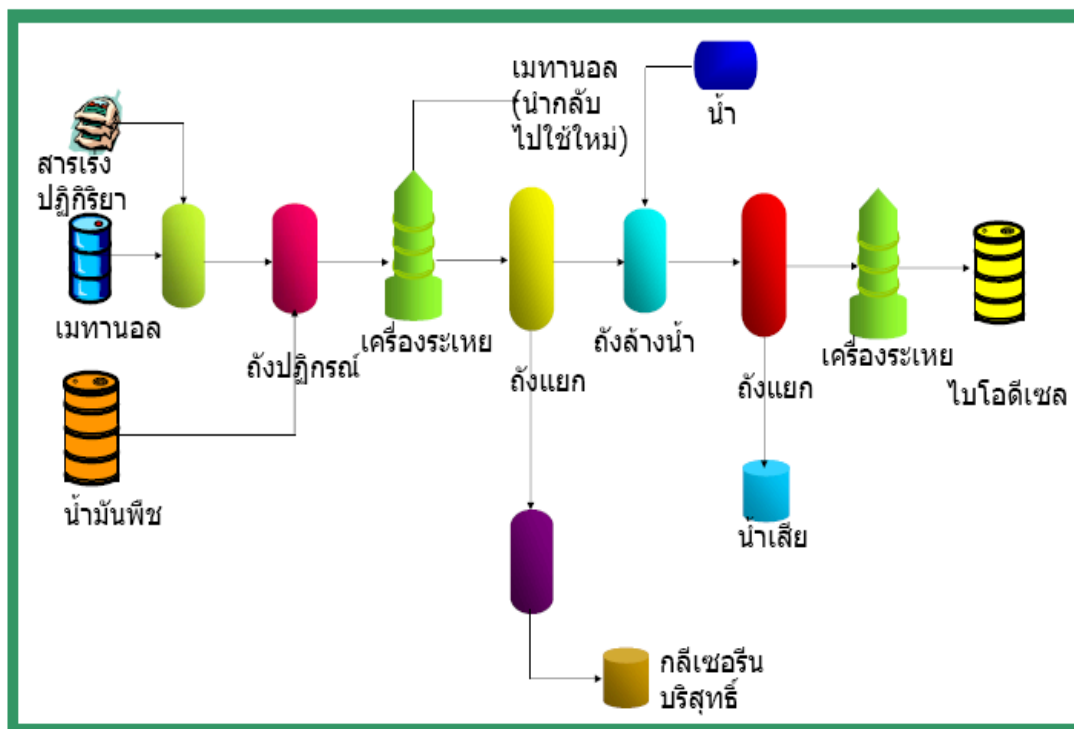
รูปที่ 2.58 แสดงเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซล [11]

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน



รูปที่ 2.59 แสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน [11]

แผนผังการผลิตไบโอดีเซล



รูปที่ 2.60 แสดงแผนผังกระบวนการผลิตไบโอดีเซล [11]

7. เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม

ประเทศที่พัฒนาแล้วให้ความสนใจในการผลิตและใช้ไบโอดีเซลกันมานานแล้ว ประเทศที่ผลิต “ไบโอดีเซล” ในแบบอุตสาหกรรมและใช้กันมากที่สุดได้แก่ เยอรมัน ออสเตรีย ฝรั่งเศส อิตาลี สวีเดน และสหรัฐอเมริกาวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตคือน้ำมันเมล็ดเรพ (Rapeseed oil) นอกจากนี้ยังมีการใช้น้ำมันเมล็ดทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันปาล์ม น้ำมันลินสีด ไขมันสัตว์ และน้ำมันใช้แล้ว (Used fried oil) เป็นวัตถุดิบได้อีกด้วย กระทรวงพลังงานได้กำหนดยุทธศาสตร์ที่จะผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในปี 2549 เป็นพลังงานทดแทนเช่นเดียวกับเอทานอลโดยผสมในน้ำมันดีเซล 5 % ปัจจุบันมีโรงงานผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชในประเทศแล้วประมาณ 9 โรงงาน นอกจากนี้ยังมีการผลิตด้วยภูมิปัญญาชาวบ้าน โดยการนำน้ำมันพืชผสมน้ำมันดีเซล หรือน้ำมันก๊าดในอัตราส่วนต่างๆกันซึ่งอาจจะมีคุณสมบัติ และคุณภาพที่แตกต่างกันเพื่อใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลรอบต่ำในบทความนี้จะพูดถึง “เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม” ในระดับโรงงานมีกระบวนการผลิต 4 ขั้นตอนที่ครบถ้วนสมบูรณ์ และความเห็นเกี่ยวกับข้อมูลด้านสิ่งแวดล้อมและความปลอดภัยโรงงาน

ตารางที่ 2.8 เปรียบเทียบข้อดี-ข้อเสียของน้ำมันไบโอดีเซล

ข้อดี	ข้อเสีย
1. ประหยัดพลังงานทำให้มีพลังงานใช้ใน ประเทศอย่างพอเพียง 2. แก้ปัญหาการขาดผลผลิตทางการเกษตรตกต่ำ และราคาน้ำมันดีเซลแพง ลดการแทรกแซง ราคาสินค้าเกษตร 3. ลดการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศเป็น การประหยัดเงินตราต่างประเทศ 4. พัฒนาอุตสาหกรรมให้มีประสิทธิภาพ 5. ทดแทนน้ำมันดีเซลและเชื้อเพลิงอื่นๆที่ไม่ สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ 6. ไม่มีกำมะถัน (SO_2) จึงไม่ก่อให้เกิดฝนกรด 7. มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่เป็น กลางเมื่อถูกเผาไหม้จึงไม่ก่อให้เกิด ปรากฏการณ์เรือนกระจก 8. ไม่เป็นอันตรายและเป็นพิษต่อมนุษย์ สัตว์ ดิน และน้ำ 9. ไม่ติดไฟ ไม่ระเบิดและไม่ก่อให้เกิดก๊าซพิษ 10. เก็บรักษา ขนส่ง และดูแลได้สะดวก 11. เพิ่มการตั้งถิ่นฐานในชนบทประชาชนมี รายได้เพิ่มขึ้น 12. สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับเครื่องยนต์ ดีเซลที่ใช้งานอยู่กับที่ เช่น เครื่องสูบน้ำ เครื่องยนต์ที่ใช้ในนาถุ้ง ฯลฯ และ เครื่องยนต์เคลื่อนที่ เช่น รถไถ รถยนต์ส่วนบุคคล เรือประมง ฯลฯ	1. มีส่วนประกอบของไขมันผสมอยู่ ก่อให้เกิดปัญหาการอุดตันของไส้กรอง น้ำมันเชื้อเพลิง ต้องพยายามตรวจเช็คไส้ กรองบ่อยๆ 2. ถ้าเชื้อเพลิงที่ใช้เติมเครื่องยนต์ดีเซลมี ความเข้มข้น หรือใสเกินไป(น้ำมันปาล์ม และน้ำมันมะพร้าวที่ยังไม่ได้ผ่านการ กลั่น) อาจทำให้หัวฉีดไม่สามารถฉีดฝอย ละอองน้ำมันออกมาได้สม่ำเสมอซึ่งส่งผล ต่อการเผาไหม้ กำลังเครื่องตก และเกิด ควันดำ ไอเสีย 3. หากค่าซีเทนต่ำจะทำให้การจุดระเบิดได้ ช้าซึ่งถ้ามีการเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล ชนิดที่มีค่าซีเทนสูง ทำให้จุดระเบิดได้เร็ว เครื่องยนต์ดีดง่าย ลดควันดำ และยืดอายุ เครื่องยนต์ 4. ยังมีข้อจำกัดบางประการเรื่องต้นทุนการ ผลิตและประสิทธิภาพการใช้งาน เช่น การ ใช้น้ำมันพืชกลั่นบริสุทธิ์มีประสิทธิภาพ การใช้งานสูง แต่ต้นทุนยังสูงกว่าน้ำมัน ดีเซล ส่วนการใช้น้ำมันพืชสกัดที่ไม่ผ่าน การกลั่นในขณะนี้ต้นทุนต่ำกว่าน้ำมัน ดีเซลแต่ประสิทธิภาพการใช้งานยัง จำเป็นต้องใช้เวลาในการศึกษาอีกมาก โดยเฉพาะกระบวนการทางด้านเคมีที่อาจ ส่งผลเสียต่อเครื่องยนต์ (รถยนต์)

ตารางที่ 2.9 เปรียบเทียบข้อดี-ข้อเสียของน้ำมันไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซล

หมายเหตุ : ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มหรือน้ำมันมะพร้าว

ข้อดี	ข้อเสีย
-สามารถลดมลพิษ ทั้ง carbon dioxide, sulfur dioxide, carbon monoxide, ราคาน้ำมันไบโอดีเซลมีราคาถูกกว่าน้ำมันดีเซล(ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบที่นำมาผลิตน้ำมันไบโอดีเซล) - flashpoint ของน้ำมันไบโอดีเซล (200 °C) จะสูงกว่าน้ำมันดีเซล (70 °C) ทำให้น้ำมันดีเซลสามารถติดไฟได้ง่าย - มีความหนาแน่นต่ำกว่าน้ำมันดีเซล	- ปริมาณการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลยังมีปริมาณที่ไม่สูงมากนัก - ต้องปรับหรือเปลี่ยนหัวเผาเพื่อให้เหมาะสมกับน้ำมันไบโอดีเซล - อัตราการเผาผลาญอาจจะสูงกว่าดีเซลปกติเนื่องจากในเมทิลเอสเตอร์มีปริมาณ oxygen สูงกว่าส่งผลให้เผาไหม้ได้สมบูรณ์กว่า - อาจมีไขที่จะไปเกาะที่เครื่องยนต์และค้างที่จะไปทำให้เกิดความสึกหรอ และอาจจะมีมากขึ้นปะปนอยู่ด้วย - สำหรับแนวโน้มในอนาคตมีความต้องการน้ำมันไบโอดีเซลมากยิ่งขึ้น เพราะมีราคาถูกเมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล

การใช้ไบโอดีเซลในประเทศไทยขณะนี้ใช้ผสมในอัตราส่วน 5 % น้ำมันดีเซลหรือ B5 ซึ่งบริษัทผู้ผลิตรถยนต์ต่าง ๆ ยอมรับให้สามารถใช้กับรถยนต์ได้โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ โดยที่รัฐบาลมีนโยบายให้การสนับสนุน โดยการกำหนดลักษณะและคุณภาพของ B5 นั้นใช้มาตรฐานเดียวกับน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว ส่วนน้ำมัน B100 กรมธุรกิจพลังงานได้กำหนดลักษณะและคุณภาพดังนี้

ตารางที่ 2.10 รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน [9]

เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2548

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	วิธีทดสอบ ^{1/}
1	เมทิลเอสเตอร์ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Methyl Ester %wt)	ไม่ต่ำกว่า 96.5	EN 14103
2	ความหนาแน่น ณ 15 °ซ (Density at 15 °C kg/m3)	ไม่ต่ำกว่า 860 และ ไม่สูงกว่า 900	ASTM D 1298

3	ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 °ซ เซนติสโตกส์ (Viscosity at 40 °C cSt)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	3.5 5.0	ASTM D 445
4	จุดวาบไฟ องศาเซลเซียส (Flash Point °C)	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
5	กำมะถัน ร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulphur %wt)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 2622
6	กากถ่าน ร้อยละโดยน้ำหนัก (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) (Carbon Residue, on 10% distillation residue)	ไม่สูงกว่า	0.30	ASTM D 4530
7	จำนวนซีเทน (Cetane Number)	ไม่ต่ำกว่า	51	ASTM D 613
8	เถ้าซิลเฟต ร้อยละโดยน้ำหนัก (Silfated Ash, %wt)	ไม่สูงกว่า	0.20	ASTM D 874
9	น้ำ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Water, %wt)	ไม่สูงกว่า	0.050	ASTM D 2709
10	สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด ร้อยละโดยน้ำหนัก (Total Contaminate %wt)	ไม่สูงกว่า	0.0024	ASTM D 5452
11	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)	ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1	ASTM D 130
12	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 110 องศาเซลเซียส ชั่วโมง (Oxidation Stability at 110 °C hours)	ไม่ต่ำกว่า	6	EN 14112
13	ค่าความเป็นกรด มิลลิกรัม KOH/กรัม (Acid Value, mg KOH / g)	ไม่สูงกว่า	0.50	ASTM D664
14	ค่าไอโอดีน กรัมไอโอดีน / 100 กรัม (Iodine Value, g Iodine / 100 g)	ไม่สูงกว่า	120	EN 14111
15	กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Linolenic Acid Methyl Ester %wt)	ไม่สูงกว่า	12.0	EN 14103
16	เมทานอล ร้อยละโดยน้ำหนัก (Methanol %wt)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14110
17	โมนอกลิเซอไรด์ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Monoglyceride %wt)	ไม่สูงกว่า	0.80	EN 14105
18	ไดกลีเซอไรด์ ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105

	(Diglyceride %wt)				
19	ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride %wt)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
20	กลีเซอรินอิสระ (Free glycerin %wt)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
21	กลีเซอรินทั้งหมด (Total glycerin %wt)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.25	EN 14105
22	โลหะกลุ่ม 1 (Group I metals / Na + K mg / kg)	มิลลิกรัม / กิโลกรัม	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14108 และ EN 14109
	โลหะกลุ่ม 2 (GroupII metals (Ca + Mg) mg / kg)	มิลลิกรัม / กิโลกรัม		5.0	prEN 14538
23	ฟอสฟอรัส (Phosphorus %wt)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 4951
24	สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (Additive)		ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน		
หมายเหตุ 1/ วิธีทดสอบอาจใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าก็ได้ แต่ในกรณีที่มีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีกำหนดในรายละเอียดแนบท้ายนี้					

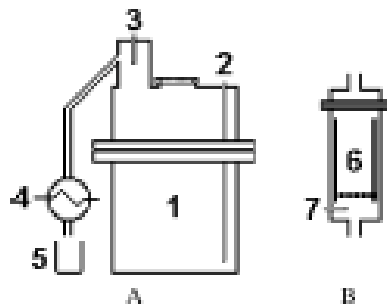
2.8 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Xuejun Liu และคณะ ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง โดยอาศัยแคลเซียมออกไซด์ (CaO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาเพื่อนำเสนอกลไกของการเกิดปฏิกิริยาและผลกระทบที่มีต่อผลได้ของไบโอดีเซล จากผลการทดลองพบว่า เมื่อทำการทดลองที่สภาวะที่ดีที่สุดจะส่งผลทำให้ผลได้ของไบโอดีเซลมีค่าเท่ากับ 95% ที่เวลาที่ใช้ทำการทดลองเท่ากับ 3 ชั่วโมง โดยได้กลีเซอรอลจำนวนหนึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม[71] อีกงานวิจัยหนึ่งที่มีความน่าสนใจในเรื่องของกระบวนการการผลิตไบโอดีเซลได้แก่ งานวิจัยของ **Funda Yagiz และคณะ** งานวิจัยนี้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างออกไปจากงานวิจัยแรกที่ได้กล่าวถึง แต่ยังคงอาศัยขั้นตอนในการทำการทดลองที่คล้ายคลึงกัน เขาศึกษาโดยใช้ Hydrotalcite และ Zeolites ที่มีความแตกต่างกันถึง 4 ชนิด โดยนำมาใช้เป็นวัสดุติดในการตรึงเอนไซม์ (Immobilization material) ไลเปส จากผลการศึกษาพบว่า Hydrotalcite จะมีประสิทธิภาพในการดูดซับเอนไซม์มากกว่า Zeolite นอกจากนี้ยังพบว่าเอนไซม์ที่ถูกตรึงบน Hydrotalcite มีสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่ผ่านการประกอบอาหารแล้วกับเมทานอลเพื่อให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลได้ดีอีกด้วย [6]

ปัจจุบันมีงานวิจัยใหม่ที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนใหม่ขึ้นมาใช้ทดแทนพลังงานจากฟอสซิลจำนวนมากกระบวนการผลิต ไบโอดีเซลจากงานวิจัยที่กล่าวมาไม่ว่าจากน้ำมันพืชที่ใช้แล้วหรือจากน้ำมันพืชดิบก็ตามล้วนแล้วแต่เป็นทางเลือกใหม่ที่น่าสนใจในการพัฒนาพลังงานทดแทน จากงานวิจัยที่กล่าวไปแล้วนั้นจะพบว่าในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากกระบวนการ *trans-esterification* นั้นจะมีผลผลิตร่วมที่เป็นกลีเซอรอลเกิดขึ้นจำนวนหนึ่งเสมอ กลีเซอรอลที่ได้มีความบริสุทธิ์ไม่สูงเพียงพอที่จะนำไปใช้ประโยชน์เป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตเครื่องสำอางได้ แต่ถึงอย่างไรกลีเซอรอลที่ได้ก็ยังมีโครงสร้างที่เป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ ดังนั้นผู้วิจัยจึงเล็งเห็นความสำคัญตรงจุดนี้ว่า จะทำอย่างไรให้ผลิตภัณฑ์กลีเซอรอลที่เกิดขึ้นจากกระบวนการการผลิตไบโอดีเซลมีประโยชน์มากที่สุดตามจุดมุ่งหมายเดิมคือ ความต้องการผลิตน้ำมันเบาสำหรับยานยนต์ งานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันเบาสำหรับยานยนต์จากกลีเซอรอลโดยอาศัยเทคนิคไพโรไลซิสร่วมกับการเติมอนุภาคตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน ได้แก่ อนุภาคแคลเซียมออกไซด์หรือผงคาร์บอน ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องศึกษาค้นคว้าเทคนิคการผลิตน้ำมันเบาสำหรับยานยนต์โดยอาศัยการไพโรไลซิส จากการศึกษาพบว่ากระบวนการ *Pyrolysis* จัดเป็นกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงต่างๆ เช่น ดีเซล หรือ ก๊าซโซลีน โดยวัตถุดิบที่นำมาใช้อาจเป็นพวกพลาสติก น้ำมันทิ้งจากโรงงาน น้ำมันพืชหรือ *Wood pyrolysis oils* หรือแม้แต่ไขมันดิบเองก่อนการกลั่นก็ต้องแตกโมเลกุลด้วยการไพโรไลซิสในหน่วยย่อยต่าง ๆ ก่อน[9] โดยพื้นฐานกระบวนการไพโรไลซิส (*Pyrolysis*) หมายถึง กระบวนการสลายตัวเนื่องจากความร้อน ในสภาวะปราศจากสาร *Oxidizing agent* หรืออาจมีการใช้ก๊าซอย่างจำกัด ซึ่งผลจากการไพโรไลซิส จะได้ผลิตภัณฑ์ออกมา 3 ลักษณะ คือ ก๊าซ ของเหลว และ เขม่าดำ โดยสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับวิธีการไพโรไลซิส และสภาวะของกระบวนการ *Product yield* ที่ได้จะมีค่าความร้อนสะสมพอสมควร สามารถเผาไหม้ในเครื่องยนต์ *Gas turbine* ได้ ส่วน *Solid char* สามารถนำมาใช้ทำ *Activated carbon* หรืออาจใช้ทำเชื้อเพลิงได้ ส่วน *Gas* จะมีค่า *Calorific value* ที่สูงพอเหมาะสำหรับใช้เป็นแหล่งพลังงานในครัวเรือนหรือโรงงาน

ตัวอย่างขั้นตอนการไพโรไลซิสเบื้องต้นของน้ำมันพืชหาได้จากงานวิจัยของ **Daniela G. Lima** และคณะ ได้ทำการไพโรไลซิสน้ำมันพืชในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 350-400 องศาเซลเซียส โดยใช้เตาปฏิกรณ์ขนาด 5 ลิตร ทำมาจากสแตนเลส โดยใส่น้ำมันพืชลงใน *Pyrolysis reactor* (1 ในรูป 2.61A) ให้ความร้อนโดยใช้ไฟฟ้า และใช้ *Thermocouples* (2 และ 3 ในรูป 2.61A) ในการวัดอุณหภูมิ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิภายในเตาปฏิกรณ์ถึงประมาณ 350 องศาเซลเซียส น้ำมันพืชจะถูกไพโรไลซ์กลายเป็นไอ ไอที่ได้จะออกจากเตาปฏิกรณ์ขึ้นไป ณ อุณหภูมิ 200 – 250 องศาเซลเซียส ไอบางส่วนถูกควบแน่นด้วยเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน *Heat exchanger* (4 ในรูป 2.61A) ผลที่ได้

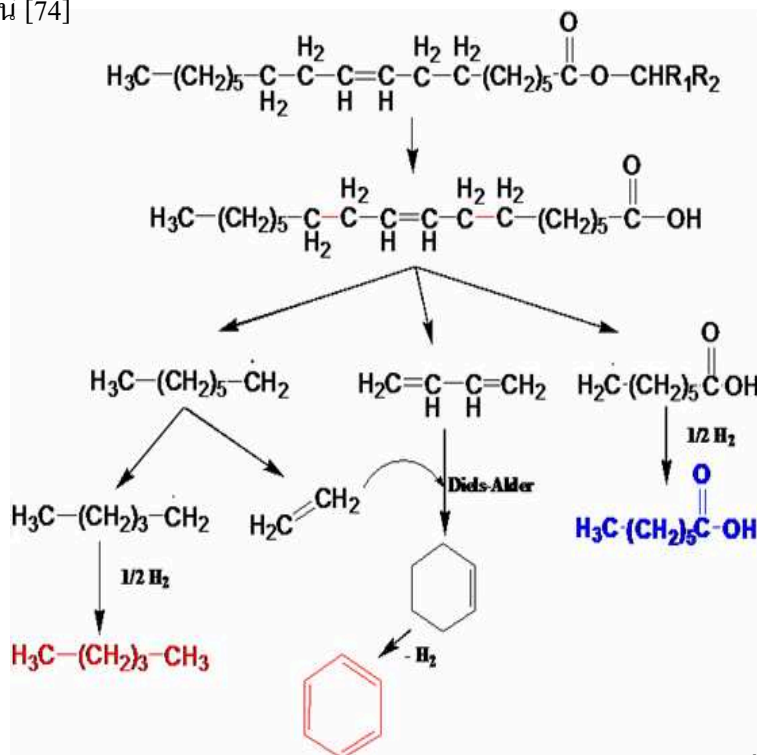
พบว่าจะเป็นของเหลว 2 ชนิดผสมปนกันได้แก่ Aqueous fraction และ Organic fraction ซึ่งทั้ง 2 Fraction จะถูกนำมากลั่นแยกออกจากกันต่อไป [72]



รูปที่ 2.61 (A) Bench home-made 5 L stainless still batch unit used for vegetal oils pyrolysis experiments; (B) catalytic pyrolysis product deoxygenating reactor. (1) Pyrolysis reactor; (2), (3), and (7) thermocouple probe; (4) heat exchanger; (5) liquid collector; (6) fritted bottom glass tube.

ยังมีเทคนิคการไพโรไลซิสอีกเทคนิคหนึ่งที่น่าสนใจได้แก่ การไพโรไลซิสแบบแฟลช (Flash pyrolysis) ตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้เทคนิคนี้ได้แก่ งานวิจัยของ **S. Yorgun, S. Sensöz** และคณะ ซึ่งได้ทำการไพโรไลซิสน้ำมันดอกทานตะวัน (Sunflower oil) แบบแฟลชภายใต้ความดันบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ซึ่งผลของ yield ที่ได้จะขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิ ขนาดอนุภาค และอัตราการไหลของก๊าซ โดยในงานวิจัยนี้จะใช้อุณหภูมิอยู่ในช่วงระหว่าง 450-700 องศาเซลเซียส และใช้ความเร็วของก๊าซที่ไหลอยู่ในช่วงระหว่าง $25 - 600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ พบว่าเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ใช้อัตราการไหลของก๊าซผสมผลิตเท่ากับ $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ และขนาดอนุภาคที่ใช้ 0.425 - 0.850 mm โดยจะได้ yield มีค่าเท่ากับ 45% น้ำมันที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ค่าความร้อน และวิเคราะห์ส่วนประกอบพื้นฐานโดยใช้เทคนิค Chromatography และ Spectroscopy (NMR, IR, Column chromatography และ GC) จากการวิเคราะห์พบว่าน้ำมันที่ได้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ และใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการทางเคมีได้ [73] จากทั้ง 2 วิธีการทดลองที่ได้นำเสนอไปนั้น จะพบว่ามีแตกต่างที่สำคัญคือ เทคนิคแรกไม่มีการป้อนก๊าซเฉื่อยเข้าสู่ระบบเพื่อสร้างสภาวะมาตรฐานแต่อย่างใด แต่คาดการณ์ว่าน่าจะอาศัยการสร้างสภาวะมาตรฐานโดยการดูดอากาศออกจากเตาปฏิกรณ์ซึ่งเป็นอีกกรรมวิธีหนึ่งที่สามารถนำมาใช้เพื่อสร้างสภาวะมาตรฐานในการทำการทดลองผ่านเทคนิคไพโรไลซิสเนื่องจากการไพโรไลซิสสารจะอาศัยการดูดอากาศออกหรือทำภายใต้บรรยากาศก๊าซเฉื่อยก็ได้ขอเพียงไม่ให้มีออกซิเจนเข้าร่วมทำปฏิกิริยาเท่านั้น ดังนั้นผู้วิจัยจึงจะอาศัยขั้นตอนในการทำการทดลองตามเทคนิคการสร้างสภาวะมาตรฐานโดยการอาศัยการดูดอากาศตามตัวอย่างการทำการทดลองที่ได้ยกตัวอย่างไว้เป็นขั้นตอนแรก

Anjana Srivastava และ Ram Prasad ได้แสดงให้เห็นโดยทำการไพโรไลซิสน้ำมันจากพืช (Triglycerides) ไปเป็นน้ำมันดีเซลว่า การไพโรไลซิสไม่ได้ทำให้โมเลกุลแตกออกเล็กน้อยแต่เพียงอย่างเดียวหากแต่ยังเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องต่าง ๆ อีกหลายปฏิกิริยาจนในที่สุดได้องค์ประกอบของน้ำมันหลายชนิดทั้ง อัลเคน อัลคีน และอะโรมาติก อาทิเช่น ปฏิกิริยาดีล – อัลเดอร์ เป็นต้น ดังนั้นขั้นตอนการแตกตัวและเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ จนได้องค์ประกอบต่าง ๆ ของน้ำมันจากการไพโรไลซิส ดังรูปต่อไปนี้ [74]



รูปที่ 2.62 แสดงกลไกการแตกพันธะเคมีของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ที่อาศัย

เทคนิคไพโรไลซิสที่สภาวะที่เหมาะสม [74]

จากแผนภาพที่แสดง สรุปได้ว่าการไพโรไลซิสไขมันพืช และน้ำมันสัตว์นั้นได้องค์ประกอบสำคัญที่นำไปสู่การเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อไปคือ C_2H_4 , C_6H_6 , $CH_3(CH_2)_3CH_3$, $H_2C=CHCH=CH_2$ และอื่น ๆ

Yolanda s. stein และคณะ ได้ลองทำการไพโรไลซิสกลีเซอรอลในสถานะก๊าซโดยการป้อนกลีเซอรอลในสถานะของไหลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่มีการควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วงระหว่าง 650 – 700 องศาเซลเซียสโดยมิได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์เริ่มต้นที่ได้จากการศึกษาการแตกสลายตัวของกลีเซอรอลที่อยู่ในสถานะก๊าซมีองค์ประกอบก๊าซต่าง ๆ ได้แก่ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ สารอะเซตัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) และสารอะโครลีน (Acrolein) โดยที่ในส่วน of สารอะเซตัลดีไฮด์และสารอะโครลีนนั้น ยังสามารถเกิดการแตกสลายตัวต่อไป

เป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซเอทิลีน ก๊าซมีเทน และก๊าซไฮโดรเจน และเมื่อทำการทดลองที่ Residence times เท่ากับ 0.1 วินาที จะพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลที่สำคัญคือ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ สารอะเซตดีไฮด์ สารอะโครลีน ก๊าซเอทิลีน ก๊าซมีเทน ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซอีเทน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซโพรไพลีน และ 1,3 – บิวตะได-อิน โดยที่การเกิดปฏิกิริยารวมของระบบจะขึ้นอยู่กับอัตราการหายไปของกลีเซอรอลในแบบของการเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ($\frac{\partial C_{g/y}}{\partial t} = kC_{g/y}^1$) และมีค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับสมการต่อไปนี้ [7]

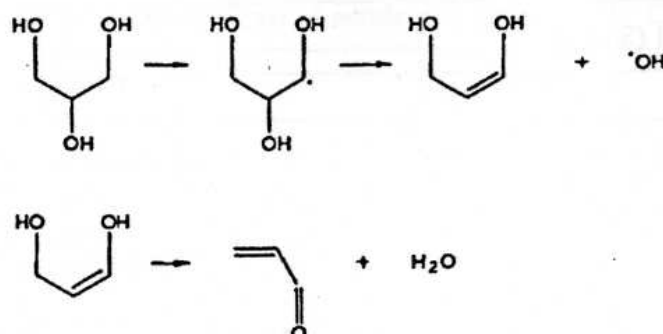
$$K = (1.52 \pm 0.15) \times 10^{13} \exp - [(55.6 \pm 5.5) \times 10^3 / RT] s^{-1}$$

Yolanda s. stein และคณะ ได้นำเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของกระบวนการไพโรไลซิส และปฏิกิริยาต่อเนื่องของกลีเซอรอลในสถานะก๊าซไว้ดังนี้ [7]

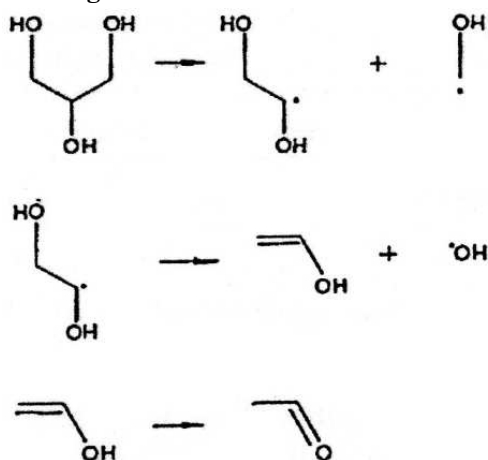
พิจารณาที่สภาวะ อุณหภูมิ > 600 °C

ขั้น Initiation

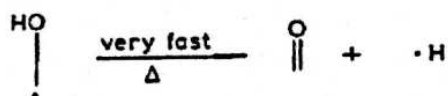
กรณี The radical initiated reaction



กรณีพิจารณา Cleavage of the carbon – carbon bond



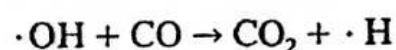
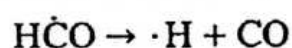
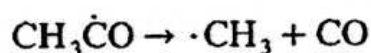
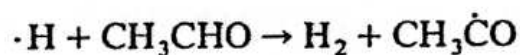
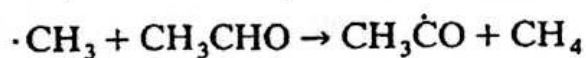
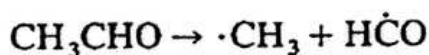
และมีสมการต่อเนื่องกรณีทำการทดลองที่อุณหภูมิสูง ($>600\text{ }^{\circ}\text{C}$)



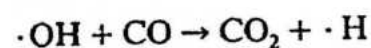
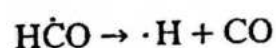
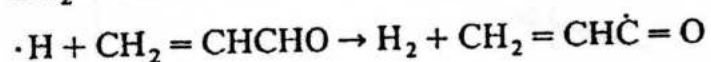
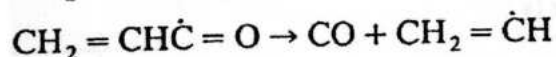
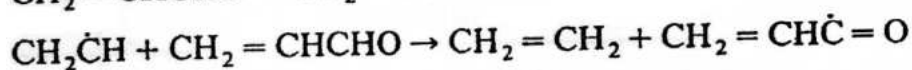
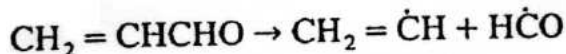
ซึ่งการเกิด H และ OH ขึ้นในระบบยังสามารถทำหน้าที่เป็นตัว **Initiators** ของระบบได้อีกด้วย

ขั้น Propagation

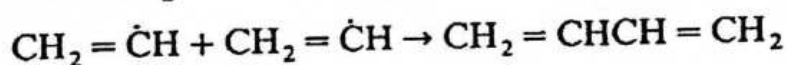
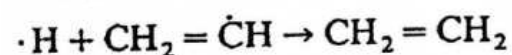
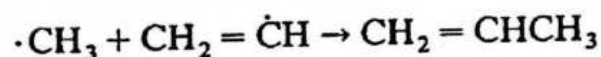
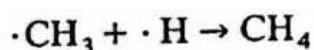
กรณี Acetaldehyde



กรณี Acrolein



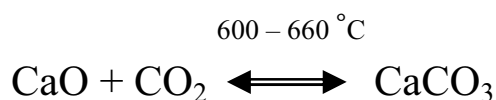
ขั้น Chain termination steps



โดยความคาดหวังสำหรับงานวิจัยนี้คือ ผู้วิจัยสามารถผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์ โดยอาศัยเทคนิคไพโรไลซิสและมีกลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นของผลิตภัณฑ์ โดยเริ่มต้นการทดลองด้วยสารตั้งต้นที่เป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์

มีกลุ่มวิจัยหนึ่งนำกลีเซอรอลที่เหลือจากกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงเบาได้แก่ **วิชากร จารุศิริ และคณะ** กลุ่มนี้ทำการสังเคราะห์ก๊าซโซลีนบนเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องโดยอาศัยการแตกโมเลกุลกลีเซอรอลที่เหลือจากกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยความร้อน แต่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยในการแตกสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ไปเป็นโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันเบนซิน งานวิจัยดังกล่าวนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษากระบวนการแตกโมเลกุลกลีเซอรอลที่เป็นผลผลิตร่วมจากกระบวนการผลิตเอสเทอร์ด้วยความร้อน เพื่อให้ได้เป็นเชื้อเพลิงเหลวในการทดลองเขาใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.925 เซนติเมตร ความยาว 12 เมตร ภายใต้สภาวะของอุณหภูมิระหว่าง 400 - 600 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนของสารตั้งต้น 1.23 - 9.45 กรัมต่อนาที พบว่าสภาวะที่เหมาะสมต่อการเปลี่ยนไปเป็นของเหลวได้สูงสุดถึงร้อยละ 95.85 ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนของสารตั้งต้น 3.30 กรัมต่อนาที เมื่อนำผลิตภัณฑ์ของเหลวไปวิเคราะห์องค์ประกอบตามค่าจุดเดือดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีพร้อมซอฟต์แวร์จำลองการกลั่น พบว่าในห้องค์ประกอบเป็นก๊าซโซลีนสูงที่สุด 35.85% เคโรซีน 10.68% ก๊าซออยล์ 9.29 % และกากน้ำมัน 24.28% [4]

นอกจากแคลเซียมออกไซด์จะถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการไพโรไลซิสน้ำมันแล้วยังมีรายงานจาก **Shunkichi Ueno และคณะ** ว่าพวกเขาใช้อนุภาคแคลเซียมออกไซด์ในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในเตาปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิสูงได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีน่าจะเป็นไปตามสมการ [75]



จากการทดลองพบว่า อนุภาคแคลเซียมออกไซด์สามารถใช้เป็นสารดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้เกิดเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต และเมื่อนำแคลเซียมคาร์บอเนตทำปฏิกิริยากับ NaHCO_3 เป็น Sodium - calcium complex carbonate ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส ซึ่ง Sodium - calcium complex carbonate ที่เกิดขึ้นจะหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 813 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาผันกลับของการดูดซับ และการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นในวัฏภาคของเหลวที่ประมาณ 1000 องศาเซลเซียส

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 การออกแบบและการเลือกใช้ชิ้นส่วนอุปกรณ์สำหรับการไฟโรไลซิส

การออกแบบและการเลือกใช้อุปกรณ์ในการไฟโรไลซิสจะต้องคำนึงถึงความเหมาะสมในการใช้งาน ขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ ความยาวของท่อและข้อต่อต่างๆ เป็นต้น เพื่อให้เกิดความเหมาะสมในการทำวิจัยทั้งในด้านต้นทุนที่ใช้และพื้นที่ที่ใช้ในการจัดวางอุปกรณ์การทดลอง

ชิ้นส่วนและอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการประกอบเครื่องทดสอบมีดังนี้

1. เครื่องปฏิกรณ์
2. หน้าแปลน
3. ปะเก็น
4. นี๊ต
5. ท่อลำเลียง
6. ข้อต่อต่าง ๆ
7. วาล์ว
8. ฐานวางเครื่องปฏิกรณ์และฐานวางชุดหล่อเย็น
9. ชุดหล่อเย็น
10. เทอร์โมคัปเปิล
11. ชุดควบคุมอุณหภูมิ
12. มาตรวัดความดัน
13. ท่อนำก๊าซ
14. ป้อนดูดอากาศ
15. เตาไฟโรไลซิส
16. ถังก๊าซไนโตรเจน
17. รีดเดอร์ วาล์ว
18. Check valve
19. Flow meter

3.1.1 อุปกรณ์การสังเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์

1. อุปกรณ์ประเภทเครื่องแก้ว



รูปที่ 3.1 หลอดหยด



รูปที่ 3.2 หลอดฉีดยา



รูปที่ 3.3 ขวดแก้ว



รูปที่ 3.4 ขวดรูปชมพู่



รูปที่ 3.5 Volumetric Flask



รูปที่ 3.6 ปีกเกอร์

2. อุปกรณ์ประเภทพลาสติก เส้นใย และผ้า



รูปที่ 3.7 ท่อน้ำพลาสติก



รูปที่ 3.8 อุปกรณ์ป้องกันก๊าซ



รูปที่ 3.9 ท่อพีวีซี



รูปที่ 3.10 ถุงมือ



รูปที่ 3.11 สายไฟ



รูปที่ 3.12 ปั๊มน้ำ

3. อุปกรณ์ประเภทเหล็ก และอะลูมิเนียม



รูปที่ 3.13 เลื่อยมือ



รูปที่ 3.14 คีมตัด



รูปที่ 3.15 ท่อและข้อต่อ



รูปที่ 3.16 ไขควง และอื่นๆ

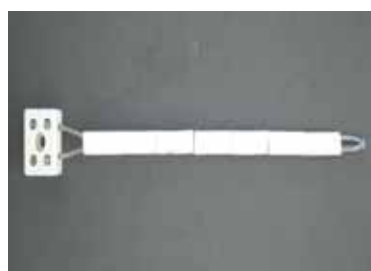


รูปที่ 3.17 อ่างอะลูมิเนียม



รูปที่ 3.18 เกจวัดความดัน

4. อุปกรณ์ประเภทเซรามิก เตาเผา และอุปกรณ์วัดอุณหภูมิ



รูปที่ 3.19 เทอร์โมคัปเปิ้ล



รูปที่ 3.20 ลวดความร้อน



รูปที่ 3.21 เทอร์โมมิเตอร์



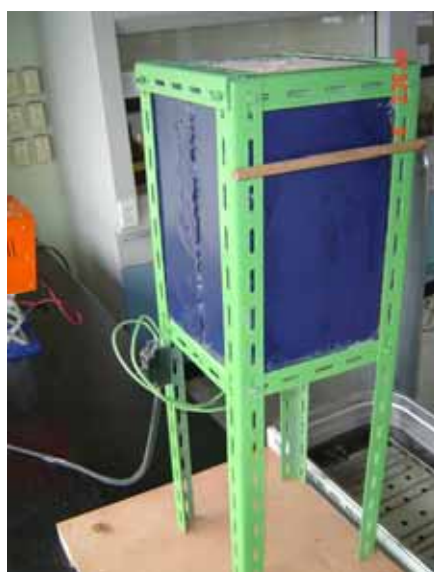
รูปที่ 3.22 อุปกรณ์บัดกรี



รูปที่ 3.23 ปลอกเทอร์โมคัปเปิ้ล



รูปที่ 3.24 Flow meter



รูปที่ 3.25 เตาเผาอุณหภูมิสูง

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 3.26 แคลเซียมออกไซด์



รูปที่ 3.27 กลีเซอรอล



รูปที่ 3.28 ผงคาร์บอนดำ



รูปที่ 3.29 ก๊าซไนโตรเจน

3.1.3 อุปกรณ์อื่นที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 3.30 กล่องโฟม



รูปที่ 3.31 ริดเดอร์วาล์ว

สวิตช์เปิด-ปิดเตา

เป็นอุปกรณ์สำหรับช่วยในการเปิดปิดการทำงานของเตาซึ่งทำจากพลาสติกโดยติดเข้ากับหลอดนำความร้อนภายในเตาโดยสวิตช์เปิด – ปิดติดตั้งอยู่บริเวณขาเตา

หลอดนำความร้อน

ทำหน้าที่ให้ความร้อนภายในเตาโดยใช้การเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน ซึ่งจะร้อนอยู่ภายในเตาโดยต่อเข้ากับสายไฟฟ้า

เทอร์โมคัปเปิ้ล

เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับวัดอุณหภูมิภายในเตา โดยจะเสียบเข้ากับด้านล่างของเตาแล้วต่อเข้ากับจอ Digital ซึ่งทำหน้าที่ในการแปลงสัญญาณไฟฟ้าเป็นสัญญาณดิจิทัลเพื่ออ่านค่า

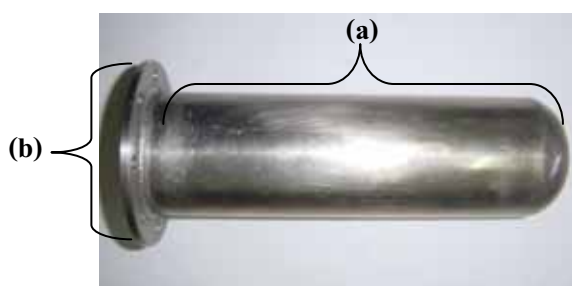


รูปที่ 3.32 เครื่องดูดอากาศ

3.2 อุปกรณ์และส่วนประกอบหลักสำหรับการทดลอง

3.2.1 เครื่องปฏิกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์ทำหน้าที่เป็นภาชนะที่ใช้ในการบรรจุลิเซอรอลเพื่อทำการไพโรไลซิส โดยจะเป็นส่วนที่รับพลังงานความร้อนโดยตรงจากเตาไพโรไลซิส และมีการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์นี้ โดยวัสดุที่นำมาใช้ทำเครื่องปฏิกรณ์จะเป็นโลหะสเตนเลส เนื่องจากโลหะสเตนเลสเป็นวัสดุที่สามารถกักเก็บความร้อนและมีการกระจายตัวของความร้อนได้ดีเป็นวัสดุที่มีความทนทาน แข็งแรง ไม่เกิดสนิม สามารถทนอุณหภูมิสูงได้ และเป็นโลหะที่มีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี



รูปที่ 3.33 เครื่องปฏิกรณ์พร้อมหน้าแปลน

a) เครื่องปฏิกรณ์ b) หน้าแปลน

3.2.2 หน้าแปลน

หน้าแปลนเป็นส่วนที่ทำหน้าที่ในการเชื่อมต่อระหว่างเครื่องปฏิกรณ์กับระบบท่อต่อต่าง ๆ และยังเปรียบเสมือนเป็นฝาเปิด – ปิดของเครื่องปฏิกรณ์เพื่อใช้ในการบรรจุสารตั้งต้นลงไป ในเครื่องปฏิกรณ์ เนื่องจากหน้าแปลนเป็นส่วนที่เชื่อมต่อมาจากเครื่องปฏิกรณ์ จะต้องใช้เป็นวัสดุที่สามารถทนความร้อนได้สูงและสามารถเชื่อมต่อกับเครื่องปฏิกรณ์ได้ดี ดังนั้นโลหะสเตนเลสจึงเป็นวัสดุที่นำมาใช้ทำหน้าแปลนในงานวิจัยนี้

3.2.3 ปะเก็น

ปะเก็นเป็นส่วนที่เชื่อมต่อระหว่างหน้าแปลนทั้งสองด้าน ทำหน้าที่ในการป้องกันการรั่วซึมของก๊าซและของเหลวออกจากเครื่องปฏิกรณ์อีกทั้งช่วยป้องกันมิให้ก๊าซออกซิเจนเข้ามาในเครื่องปฏิกรณ์ขณะเกิดกระบวนการไพโรไลซิส และยังเป็นส่วนที่ช่วยป้องกันการสึกหรอของหน้าแปลนอีกด้วย ดังนั้นวัสดุที่นำมาใช้ทำเป็นปะเก็นจะต้องเป็นวัสดุที่สามารถทนความร้อนได้สูงไม่เกิดการสลายตัวหรือหดตัวเมื่อได้รับความร้อน และสามารถแนบติดกับหน้าแปลนที่ใช้ได้เป็นอย่างดี ผู้วิจัยจึงเลือกใช้ปะเก็นแบบตะกั่วดำเพราะปะเก็นตะกั่วดำสามารถทนความร้อนได้สูงถึงประมาณ 400 – 500 °C และมีความทนทานต่อการกัดกร่อนของน้ำมันได้สูง

3.2.4 น็อต

น็อตที่ใช้ในการยึดติดปะเก็นกับหน้าแปลนเป็นน็อตที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 เซนติเมตรจำนวน 8 ตัว มีลักษณะของเกลียวที่ค่อนข้างลึก เพื่อให้เกิดการยึดติดได้อย่างดีและควรเป็นน็อตที่ทำจากสแตนเลสเพราะเป็นวัสดุที่สามารถทนความร้อนได้สูง ซึ่งสามารถแสดงลักษณะของปะเก็นและน็อตได้ดังรูปที่ 3.34



รูปที่ 3.34 แสดงปะเก็นและน็อตที่ใช้ในเครื่องไฟโรไลซิส

3.2.5 ท่อลำเลียงก๊าซ

ท่อลำเลียงทำหน้าที่ในการลำเลียงก๊าซที่เกิดขึ้นจากการไฟโรไลซิสไปยังระบบชุดหล่อเย็น เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนความร้อนและลำเลียงของเหลวที่เกิดขึ้นจากการควบแน่นของก๊าซออกจากชุดหล่อเย็น วัสดุที่นำมาใช้ทำท่อลำเลียงจะต้องมีคุณสมบัติทนความร้อนได้สูง เป็นวัสดุที่มีความทนทาน แข็งแรง ไม่เกิดสนิม และเป็นโลหะที่มีความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี นอกจากนี้ยังต้องมีความสามารถในการกลึงให้เป็นเกลียวได้ง่าย เพื่อความสะดวกในการเชื่อมต่อในระบบต่าง ๆ ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกใช้ท่อสแตนเลสขนาด $\frac{1}{2}$ นิ้ว มาใช้เป็นท่อลำเลียงในเครื่องไฟโรไลซิส



รูปที่ 3.35 แสดงท่อสแตนเลสลำเลียงสาร

3.2.6 ข้อต่อที่ใช้ในการประกอบเครื่องไฟโรไลซิส สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด ดังนี้

1. ข้อต่อที่ทำจากโลหะสแตนเลสซึ่งประกอบไปด้วยข้อต่อรูปตัว T ข้องอ 90 °C และข้อต่อตรง ทำหน้าที่เชื่อมต่อระหว่างท่อลำเลียงต่าง ๆ โดยในการเชื่อมต่อจะมีการใช้น้ำยา Loctite เป็นตัวช่วยประสานให้ข้อต่อเชื่อมต่อกันได้อย่างสนิทไม่เกิดการรั่วซึมของก๊าซ โดยน้ำยา Loctite ที่ใช้นั้นสามารถทนอุณหภูมิได้สูงถึง 350 °C และไม่เกิดปฏิกิริยากับก๊าซที่อยู่ภายใน

2. ข้อต่อที่ทำจากทองแดง โดยข้อต่อที่ใช้มีลักษณะเป็นข้อต่อตรงมีปลายด้านหนึ่งเป็นเกลียวและปลายอีกด้านหนึ่งเป็นปลายตรง ทำหน้าที่ในการเชื่อมต่อระหว่างท่อโลหะสแตนเลสกับท่อทองแดงที่อยู่ภายในชุดหล่อเย็น โดยปลายด้านที่เป็นเกลียวจะมีขนาด ½ นิ้วเพื่อให้สามารถเชื่อมต่อกับท่อโลหะสแตนเลสได้อย่างพอดี โดยอาศัยน้ำยา loctile เป็นตัวประสาน ส่วนปลายอีกด้านหนึ่งจะมีขนาด 0.625 นิ้ว (ขนาดของท่อทองแดง) ซึ่งจะเชื่อมต่อกับท่อแลกเปลี่ยนความร้อนที่อยู่ภายในชุดหล่อเย็น โดยการใช้การเชื่อมด้วยก๊าซเป็นตัวยึดติด สาเหตุที่เลือกใช้ข้อต่อทองแดงเนื่องจากเป็นโลหะชนิดเดียวกับท่อแลกเปลี่ยนความร้อน สามารถเชื่อมติดกันได้ง่ายและแนบสนิทป้องกันการรั่วซึมของก๊าซได้



รูปที่ 3.36 แสดงข้อต่อสแตนเลสและทองแดงแบบ 90 °C และข้อต่อรูปตัว T

3.2.7 วาล์วเปิด-ปิด

วาล์วเปิด-ปิดทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมเปิด-ปิดก๊าซและของเหลวที่ไหลผ่านภายในท่อลำเลียง โดยวาล์วที่ใช้จะเป็นโกล์ฟวาล์วที่ทำจากโลหะทองเหลือง ขนาด ½ นิ้ว ทำจากโลหะทองเหลืองจำนวน 3 ตัว ดังแสดงในรูปที่ 3.37

ส่วนวัสดุที่ใช้ทำนั้นก็เป็วัสดุที่มีความคงทนต่อความร้อนได้สูง มีความแข็งแรง ไม่เป็นสนิม และเป็นโลหะที่มีความเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย นอกจากนี้แล้วโลหะทองเหลืองยังเป็นโลหะที่มีราคาถูกซึ่งเป็นการช่วยลดงบประมาณในการทำงานวิจัย



รูปที่ 3.37 แสดงวาล์วเปิด – ปิด

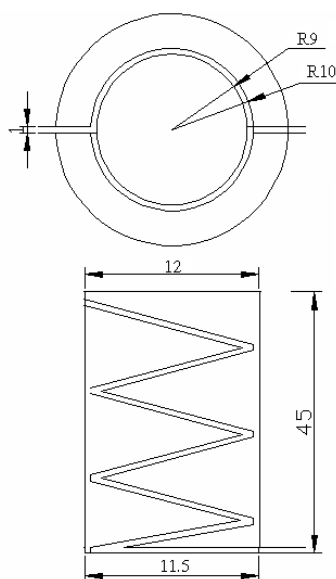
3.2.8 ชุดหล่อเย็น

ชุดหล่อเย็นทำหน้าที่บรรจุน้ำเย็นและท่อแลกเปลี่ยนความร้อนโดยจะเกิดการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างก๊าซที่อยู่ภายในท่อกับน้ำเย็นที่อยู่ภายในชุดหล่อเย็น โดยวัสดุที่นำมาใช้ทำชุดหล่อเย็นจะต้องมีคุณสมบัติในการรักษาความเย็นได้ดี โดยผู้วิจัยได้มีการนำท่อพีวีซีมาทำเป็นชุดหล่อเย็น เพราะเนื่องจากท่อพีวีซีสามารถรักษาความเย็นได้ดีและมีราคาต้นทุนในการทำที่ต่ำ ซึ่งเป็นการประหยัดและช่วยลดงบประมาณในการทำงานวิจัยด้วย โดยท่อพีวีซีที่ใช้จะมีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอก ความสูงเท่ากับ 45 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 40 เซนติเมตร สามารถบรรจุน้ำของเหลวที่มีอุณหภูมิต่ำเพื่อให้แลกเปลี่ยนความร้อนได้ในปริมาณที่มากและสามารถแลกเปลี่ยนความร้อนได้เพียงพอ

3.2.9 ท่อแลกเปลี่ยนความร้อน

ท่อแลกเปลี่ยนความร้อนทำหน้าที่ในการลำเลียงก๊าซที่เกิดขึ้นจากการไพโรไลซิส และเป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนความร้อนระหว่างก๊าซที่อยู่ภายในท่อกับน้ำเย็นที่อยู่ภายในชุดหล่อเย็น โดยวัสดุที่นำมาใช้ทำท่อแลกเปลี่ยนความร้อน จะต้องมีความคงทน ไม่เป็นสนิม เป็นโลหะที่มีความเฉื่อยไม่เกิดปฏิกิริยากับก๊าซที่อยู่ภายในท่อและ

จะต้องเป็นโลหะที่มีความอ่อนตัวสูงสามารถดัดให้มีความโค้งตามต้องการได้ ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกใช้ท่อทองแดงมาเป็นท่อแลกเปลี่ยนความร้อน เนื่องจากท่อทองแดงสามารถถ่ายเทความร้อนได้ดี โดยท่อภายในออกแบบให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 1 เซนติเมตร ความยาวท่อเท่ากับ 6 เมตรเพื่อให้ก๊าซ และของเหลวที่เกิดขึ้นไหลได้อย่างสะดวก นอกจากนี้พื้นที่ผิวที่มากและความยาวของท่อภายในที่ยาวเพียงพอจะช่วยให้เกิดผลึกเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ทั้งหมด และบริเวณที่ต่อกับท่อที่มาจากเครื่องปฏิกรณ์จะทำการเชื่อมเป็นตัวประสานเพื่อมิให้เกิดการรั่วไหลของก๊าซได้



รูปที่ 3.38 แสดงแบบโครงสร้างของชุดหล่อเย็น



รูปที่ 3.39 แสดงชุดหล่อเย็น

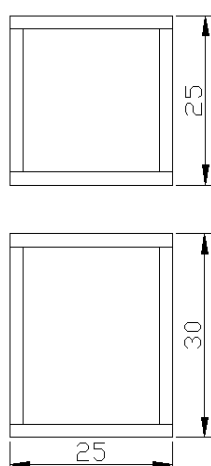


รูปที่ 3.40 แสดงท่อทองแดงที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนความร้อน

3.2.10 ฐานรองชุดหล่อเย็น

ฐานรองชุดหล่อเย็นทำหน้าที่เป็นส่วนที่รองรับน้ำหนักของชุดหล่อเย็น และป้องกันไม่ให้เกิดการกระแทกของชุดหล่อเย็น เพราะถ้าเกิดกระแทกขึ้นอาจทำให้ชุดหล่อเย็นเกิดการชำรุดและเสียหายได้ โดยจะมีการติดตั้งฐานรองที่บริเวณส่วนล่างของชุดหล่อเย็น โดยวัสดุที่ใช้ทำฐานรองนั้นจะเป็นเหล็กฉากที่สามารถป้องกันการเกิดสนิม

ฐานรองชุดหล่อเย็นประกอบด้วยเหล็กฉากความยาวเท่ากับ 30 เซนติเมตร จำนวน 4 ชิ้น ใช้เป็นเสาและใช้เหล็กฉากความยาวเท่ากับ 25 เซนติเมตร อีก 8 ชิ้นมาประกอบกันดังแสดงในรูปที่ 3.41



รูปที่ 3.41 แสดงแบบของฐานรองชุดหล่อเย็น

3.2.11 เทอร์โมคัปเปิล

เทอร์โมคัปเปิลทำหน้าที่ในการวัดอุณหภูมิโดยจะต้องมีการติดตั้งเทอร์โมคัปเปิลทั้งหมด 4 ตัวในระบบ โดยติดตั้งภายในเครื่องปฏิกรณ์ 2 ตัว และติดตั้งภายในเตาให้ความร้อนอีก 2 ตัว โดยเทอร์โมคัปเปิลที่ใช้จะเป็นเทอร์โมคัปเปิลที่มีจำหน่ายอยู่ทั่วไปมีความสามารถในการวัดอุณหภูมิได้แม่นยำที่อุณหภูมิสูง และควรทำการเทียบมาตรฐานเทอร์โมคัปเปิลก่อนที่จะนำมาใช้งานเพื่อป้องกันความผิดพลาดของอุณหภูมิที่วัดได้



รูปที่ 3.42 แสดงเทอร์โมคัปเปิลที่อยู่ภายในเตาไฟโรไลซิส

3.2.12 ชุดควบคุมอุณหภูมิ

ชุดควบคุมอุณหภูมิจะถูกต่อเข้ากับเทอร์โมคัปเปิลที่อยู่ภายนอกเตาไฟโรไลซิส โดยชุดควบคุมอุณหภูมินี้จะทำหน้าที่ในการควบคุมอุณหภูมิหรือกระแสไฟที่จ่ายไปยังเตาไฟโรไลซิสให้เป็นไปตามค่าที่ได้มีการกำหนดไว้ดังแสดงในรูป ที่ 3.43



รูปที่ 3.43 แสดงชุดควบคุมอุณหภูมิ

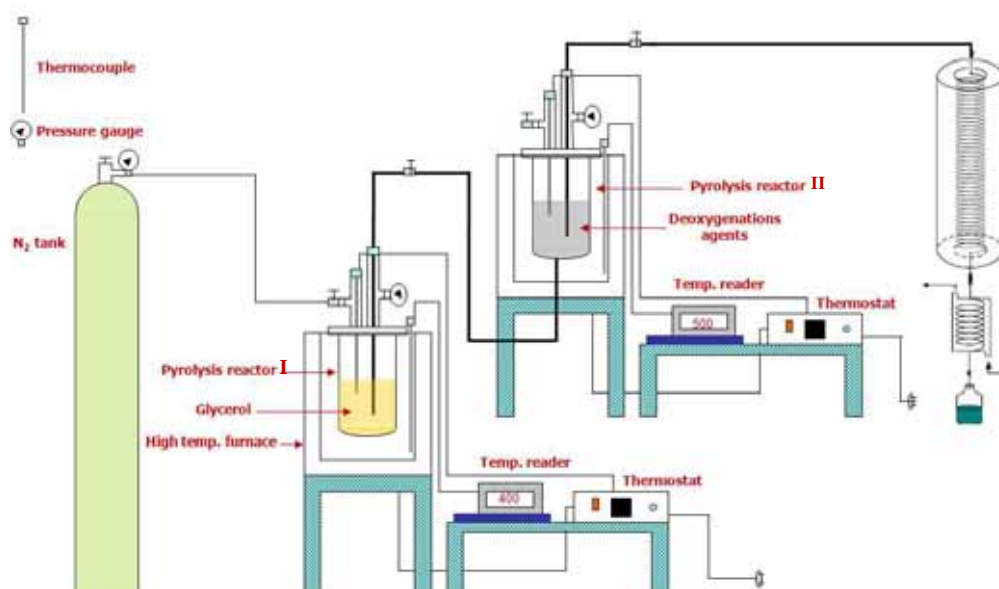
3.2.13 มาตรวัดความดัน

มาตรวัดความดันทำหน้าที่ในการวัดความดันภายในเครื่องไฟโรไลซิส โดยจะเลือกใช้มาตรวัดความดันที่มีสเกลที่สามารถอ่านค่าได้ทั้งในกรณีที่มีการลดความดันของระบบจนต่ำกว่าความดันสูญญากาศและในกรณีที่มีการเพิ่มความดันให้กับระบบ เพราะในการไฟโรไลซิสนี้จะทำการทดลองไฟโรไลซิสทั้งในสภาวะสูญญากาศและในสภาวะที่มีการเพิ่มความดันให้กับระบบโดยสเกลนั้นจะมีความละเอียดของสเกลที่เหมาะสมกับปริมาณของความดันภายในเครื่องไฟโรไลซิสเพื่อให้เกิดความสะดวกและความแม่นยำในการอ่านค่า มาตรวัดความดันนี้จะต่ออยู่กับท่อลำเลียง ดังนั้นจึงต้องเลือกใช้มาตรวัดความดันที่มีฐานทำจากโลหะทองเหลืองเพราะมีความคงทนต่อความร้อนได้สูง และมีเกลียวที่สามารถเชื่อมต่อกับท่อลำเลียงได้ง่ายและแนบสนิทเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการรั่วซึมของก๊าซเกิดขึ้น



รูปที่ 3.44 แสดงมาตรวัดความดัน

จากส่วนประกอบที่ได้กล่าวทั้งหมดนี้จะได้เครื่องที่ใช้ในการทำไพโรไลซิส ดังแสดงในรูปที่ 3.41 โดยจะมีการใส่สารตั้งต้นบริเวณหน้าแปลนของส่วนเครื่องปฏิกรณ์ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะประกอบไปด้วยของแข็งอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวและก๊าซจะถูกปล่อยออกบริเวณด้านล่างของเครื่องไพโรไลซิส ตามลำดับ



รูปที่ 3.45 แสดงแบบจำลองอุปกรณ์โดยรวมของเครื่องไพโรไลซิส



รูปที่ 3.46 แสดงการติดตั้งอุปกรณ์โดยรวมของเครื่องไพโรไลซิส

3.3 ขั้นตอนดำเนินงานทดลอง

3.2.1 ขั้นตอนในการทดลองไพโรไลซิสกลีเซอรอล

ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการไพโรไลซิสกลีเซอรอลร่วมกับการเติมผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน เพื่อทำน้ำมันคุณภาพสูงสำหรับยานยนต์แสดงในรูปที่ 3.45 และ 3.46 เริ่มทดลองโดยดูดอากาศออกจากระบบแล้วปล่อยก๊าซ N_2 เข้าไปแทนที่ จากนั้นต้มกลีเซอรอลในถังปฏิกรณ์ที่ I ให้เดือดกลายเป็นไอที่ประมาณ $400^{\circ}C$ ลอยขึ้นผ่าน packed bed ของผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ซึ่งอยู่ในถังปฏิกรณ์ที่ II ซึ่งคาดว่าปฏิกิริยาการดูดซับอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลกลีเซอรอลจะเกิดที่ถังนี้ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาจะควบแน่นที่ตัวควบแน่นได้ผลิตภัณฑ์เหลวเก็บในภาชนะเก็บ ผลิตภัณฑ์ก๊าซบางตัวไม่ควบแน่นก็ปล่อยให้ออกนอกระบบ โดยก่อนการทดลองนำกลีเซอรอลผสมให้เข้ากันกับผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์และกวนด้วย Magnetic stirrer เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำของผสมดังกล่าวเทลงในถังปฏิกรณ์ที่ I ผู้วิจัยทำการทดลองภายใต้การปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆ ได้แก่ 1. อุณหภูมิ 2. ปริมาณผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ และ 3. เวลาทำการทดลอง

การทดลองตอนที่ 1 ในแต่ละการทดลองย่อยทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในถังปฏิกรณ์ที่ II เป็น 400 450 500 550 และ 600 องศาเซลเซียสตามลำดับ ในแต่ละการทดลองย่อยใช้เวลาคงที่เท่ากับ 60 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่เท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และใช้ปริมาณผงคาร์บอนดำคงที่ค่าหนึ่งคือ 10 wt%

การทดลองตอนที่ 2 ปรับเปลี่ยนปริมาณผงคาร์บอนดำที่ใช้ในแต่ละการทดลองย่อยให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 0 5 10 15 20 และ 25 %โดยมวลตามลำดับ โดยในแต่ละการทดลองย่อยทำการใส่สถานะเวลาคงที่เท่ากับ 60 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่เท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และใช้อุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเกิดผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการทดลองตอนที่ 1

การทดลองตอนที่ 3 เป็นการปรับเปลี่ยนเวลาทำการทดลอง โดยทำการทดลองย่อยภายใต้สถานะอัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่เท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และเลือกใช้อุณหภูมิกับปริมาณตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนที่ดีที่สุดในการเกิดผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการทดลองตอนที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาทำการกรองผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ และทำการชั่งน้ำหนักผลิตภัณฑ์เหลวที่กรองได้พร้อมทั้งบันทึกผล เพื่อทำการวิเคราะห์ร้อยละผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยชั่งน้ำหนักของกลีเซอรอลก่อนทำการไพโรไลซิสที่สถานะต่าง ๆ และทำการชั่งน้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิส จากนั้นทำการคำนวณตามสูตรต่อไป

3.4 ขั้นตอนการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้

3.4.1 ขั้นตอนการวิเคราะห์ร้อยละที่ได้ของปริมาณผลิตภัณฑ์เหลว

- การวิเคราะห์ร้อยละของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิส ทำโดยชั่งน้ำหนักของกลีเซอรอลก่อนทำการไพโรไลซิสที่สภาวะต่างๆ และทำการชั่งน้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิส แล้วนำมาคำนวณตามสูตรดังต่อไปนี้

$$\text{ร้อยละของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้} = \frac{\text{น้ำหนักผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิส} \times 100}{\text{น้ำหนักของกลีเซอรอลก่อนทำการไพโรไลซิส}}$$

- เพื่อหาร้อยละของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ในสภาวะต่าง ๆ
- เมื่อได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ทั้งหมดแล้ว นำค่าทั้งหมดหาความสัมพันธ์ภายใต้อิทธิพลต่างๆ คือ อุณหภูมิ ปริมาณตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน และเวลาทำการทดลอง

3.4.2 ขั้นตอนการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของของเหลวที่ได้

นำผลิตภัณฑ์เหลวมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) โหมด ATR ใช้เซลล์ของเหลว โดยใช้ความยาวคลื่นในการวิเคราะห์ $400\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$

3.4.3 ขั้นตอนการวิเคราะห์สัดส่วนองค์ประกอบผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้

นำผลิตภัณฑ์เหลวมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Chromatography - Mass spectroscopy (GC-MS) โดยให้สภาวะในการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้ สารดีเมทานอล (D - methanol) อุณหภูมิภายในเตาเริ่มต้น $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ อุณหภูมิภายในเตาสูงสุด $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ เวลาที่สารอยู่ในเตาให้ความร้อน 34 นาที ก๊าซพาหะ N_2 รุ่นของคอลัมน์ Agilent 19091S-433 อุณหภูมิสูงสุดในคอลัมน์ $350\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.4.4 ขั้นตอนการวิเคราะห์สัดส่วนองค์ประกอบของก๊าซที่ได้

วิเคราะห์ก๊าซด้วยเครื่อง Gas Analyzer (GA) HM 5000 ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์เครื่องมือการวิเคราะห์จากกระทรวงทรัพยากรและสิ่งแวดล้อม โดยเครื่องมือดังกล่าวสามารถวิเคราะห์ก๊าซได้ทั้งหมด 5 ชนิด CO_2 CO O_2 NO_x และ HC

3.4.5 ขั้นตอนการวิเคราะห์คุณสมบัติเบื้องต้นของน้ำมันเชื้อเพลิง

นำผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้มาวิเคราะห์คุณสมบัติเบื้องต้นของน้ำมันเชื้อเพลิง ดังต่อไปนี้

- ความหนืด (Viscosity)
- ความถ่วงจำเพาะ (Density)
- จุดวาบไฟ (Flash point)
- ค่าความร้อน (Heating Value)

โดยได้รับการสนับสนุนการวิเคราะห์ความเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์เหลวจาก บริษัท ปตท.

3.3.6 ขั้นตอนการวิเคราะห์หาสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้

นำผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Transmission electron microscopy (TEM)

ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM - 1230

3.4.7 ขั้นตอนการวิเคราะห์อัตราส่วนระหว่างอะตอมคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้

นำข้อมูลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้มาทำการวิเคราะห์อัตราส่วนระหว่างอะตอมคาร์บอน อะตอมไฮโดรเจน และอะตอมออกซิเจนด้วยเครื่อง Elemental analyzer รุ่น VTE – 900

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ข้อกำหนดสัญลักษณ์ในการรายงานผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลองบางตัวแปร ดังนี้

CB คือ พงคาร์บอนดำ

DA คือ ตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน (Deoxygenating agents)

I คือ ถึงปฏิกิริยาที่ 1 (หม้อต้มให้กลีเซอรอลระเหย)

II คือ ถึงปฏิกิริยาที่ 2 (ต้องการให้เกิดปฏิกิริยา Heterogeneous ระหว่าง DA กับ กลีเซอรอล)

Yolanda s. stein และคณะ[7] ได้ทำการไพโรไลซิสกลีเซอรอลโดยมิได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใดๆ และมีการควบคุมอุณหภูมิการไพโรไลซิสให้อยู่ช่วงระหว่าง 650°C – 700°C พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีองค์ประกอบหลัก ๆ ได้แก่ สารอะเซตัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) และสารอะโครลีน (Acrolein) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยที่ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวนี้ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปอีกกลายเป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซที่มีโมเลกุลเล็กลง ได้แก่ ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซเอทิลีน ก๊าซมีเทน ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซอีเทน ก๊าซโพรพิลีน และ 1,3-บิวตะไดอินได้อีก เมื่อพ่นสารกลีเซอรอลเป็นละอองเข้าไปในถังปฏิกิริยาซึ่งมีการแสดงผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ไว้ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.1 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่างๆของการไพโรไลซิสกลีเซอรอลบริสุทธิ์ [7]

ผลิตภัณฑ์	เปอร์เซ็นต์ผลได้ (%)	
	675°C	700°C
สารอะโครลีน	39.0	34.0
สารอะเซตัลดีไฮด์	38.0	42.0
ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์	23.0	24.0
เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์รวม	100.0	100.0

ตารางที่ 4.2 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่อเนื่องของสารอะโครลีนและสารอะเซตดีไฮด์ ที่อุณหภูมิต่างๆ ของการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลบริสุทธิ์ [7]

ผลิตภัณฑ์	เปอร์เซ็นต์ผลได้ (%)	
	675 °C	700 °C
ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์	12.0	34.0
ก๊าซไฮโดรเจน	29.0	44.0
ก๊าซเอทิลีน	10.0	17.0
ก๊าซมีเทน	5.0	11.0
ก๊าซอีเทน	1.0	2.0
ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	0.3	1.0
ก๊าซโพรพิลีน	0.3	0.4
สาร 1,3 – บิวตะไดอิน	-	-
เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์รวม	57.6	109.4

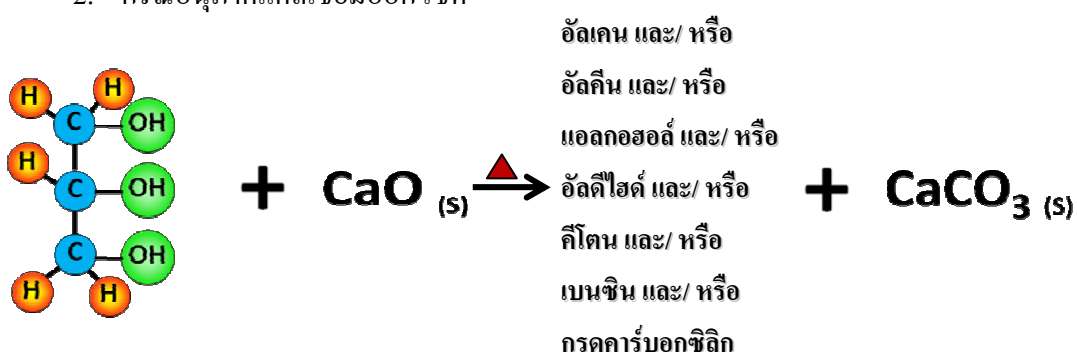
ตารางที่ 4.1 และ 4.2 แสดงให้เห็นว่าการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลบริสุทธิ์ให้องค์ประกอบที่มีความเป็นเชื้อเพลิงที่ดี โดยพบว่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวรวมระหว่างสารอะโครลีนและสารอะเซตดีไฮด์มีค่าถึงประมาณร้อยละ 77 รวมถึงมีการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่แล้วตามปกติ อย่างไรก็ตามการไพโรไลซิสนี้ใช้พลังงานสูงมากคือใช้อุณหภูมิในการทำไพโรไลซิสสูงถึง 700 °C ซึ่งไม่เหมาะสมสำหรับนำไปใช้ในการผลิตเชิงพาณิชย์ ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวความคิดที่จะลดอุณหภูมิในการไพโรไลซิสให้ต่ำลงมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ โดยที่ยังคงเปอร์เซ็นต์ผลได้ และสมบัติความเป็นเชื้อเพลิงที่ดีไว้ จึงได้พยายามหาสารเพื่อมาเกิดปฏิกิริยาอูดอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลด้วยในขณะที่ทำการไพโรไลซิสสกลีเซอรอล ได้แก่ ผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์

ผู้วิจัยสมมติฐานว่าการทำการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลร่วมกับการเติมตัวเกิดปฏิกิริยาอูดอะตอมออกซิเจนในสถานะที่เหมาะสม น่าจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีอะตอมออกซิเจนลดลงทำให้ความเป็นอัลเคนหรืออัลคีนสูงขึ้น ส่งผลให้ความเป็นเชื้อเพลิงเพิ่มสูงขึ้น โดยถ้าสามารถอูดอะตอมออกซิเจนออกหมดทั้ง 3 อะตอมจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นอัลเคนหรืออัลคีน ถ้าสามารถอูดได้ 2 อะตอมน่าจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ คีโตน แต่ถ้าสามารถอูดได้เพียง 1 อะตอมอาจได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งสามารถแสดงด้วยสมการสมมติดังต่อไปนี้

1. กรณีผงคาร์บอนดำ



2. กรณีอนุภาคแคลเซียมออกไซด์



หากพิจารณาให้ดีจะเห็นว่าปฏิกิริยาการดูดอะตอมออกซิเจนคงไม่ใช่ปฏิกิริยาที่ใช้พลังงานกระตุ้นเล็กน้อยดังเช่นปฏิกิริยาธรรมดา อาจต้องใช้พลังงานสูงมากเพื่อให้โมเลกุลสั้นจนเกิดปฏิกิริยาแบบสุมซึ่งเป็นหลักการของการไพโรไลซิส อย่างไรก็ตามการใส่ตัวดูดอะตอมออกซิเจนจะเป็นประโยชน์ถ้าปฏิกิริยานี้สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600°C

ผู้วิจัยได้สมมติฐานว่า ถ้าสามารถเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับผงคาร์บอนดำในระบบไพโรไลซิสในเฟสของเหลวได้ก็จะดีเพราะใช้อุณหภูมิต่ำ จึงได้ทำการทดลองไพโรไลซิสกลีเซอรอลเบื้องต้นที่อุณหภูมิต่างๆ จนถึงอุณหภูมิ 450°C โดยใส่ผงคาร์บอนดำลงในถังปฏิกรณ์เดียวในสัดส่วนต่างๆ แล้วทำการต้มให้ไปควบแน่นผ่านตัวควบแน่น จากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งในส่วนที่เหลืค้างอยู่ในถังปฏิกรณ์และผลิตภัณฑ์ก๊าซที่ควบแน่นยังเป็นกลีเซอรอลผสมอยู่กับผงคาร์บอนดำซึ่งยังไม่เกิดปฏิกิริยาใดๆ เนื่องจากเมื่อนำสารเหลืค้างกันหม้อดังกล่าวไปทำการกรองและวัดความหนืดพบว่า มีความหนืดลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นถึงแม้ว่าจะปล่อยให้ทิ้งไว้เป็นเวลานานและสีมีลักษณะเปลี่ยนจากใสไปเป็นเหลืองขุ่นแล้วก็ตาม ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการไพโรไลซิสกลีเซอรอลร่วมกับผงคาร์บอนดำในเฟสของเหลว ไม่ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับตัวดูดอะตอมออกซิเจนจนทำให้โมเลกุลกลีเซอรอลแตกตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆ ได้ โดยสามารถสรุปค่าความหนืดที่เปลี่ยนแปลงตาม

อุณหภูมิและปริมาณผงคาร์บอนดำไว้ในตารางที่ 4.3 เปรียบเทียบกับความหนืดของกลีเซอรอลซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.0 และกำหนดค่าความหนืดของตัวทำละลาย (น้ำ) มีค่าคงที่เท่ากับ 1.00

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความหนืดที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและปริมาณผงคาร์บอนดำเทียบกับของกลีเซอรอล

อุณหภูมิ (°C)	ปริมาณ CB (wt%)	ค่าความหนืด (η_r)
350	5	2.9
	10	2.7
	15	2.7
	20	2.5
	25	2.6
400	5	2.3
	10	2.2
	15	2.3
	20	2.1
	25	2.1
450	5	2.0
	10	2.1
	15	2.0
	20	1.9
	25	1.9

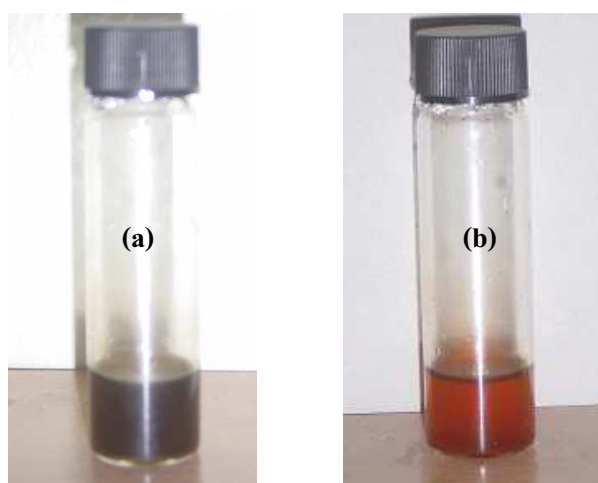
เนื่องจากผลผลิตดังกล่าวยังมีความหนืดสูงมากพ่นเป็นละอองเชื้อเพลิงไม่ได้ ผู้วิจัยจึงล้มเลิกความคิดให้ปฏิกิริยาเกิดในเฟสของเหลวโดยไม่พิสูจน์เอกลักษณ์อย่างอื่นต่อแต่เปลี่ยนแนวคิดใหม่ให้เกิดเป็นปฏิกิริยา Heterogeneous แทนจึงได้เพิ่มถึงปฏิกิริยาขึ้นอีก 1 ถึง โดยบรรจุผงอนุภาคตัวดูดอะตอมออกซิเจนไว้ปริมาณคงที่ในถังปฏิกรณ์ที่ 2 แล้วต้มกลีเซอรอลในถังปฏิกรณ์ที่ 1 ที่อุณหภูมิประมาณ 400 องศาเซลเซียสให้ระเหยขึ้นไปเกิดปฏิกิริยากับผงอนุภาคตัวดูดอะตอมออกซิเจนในถังปฏิกรณ์ที่ 2 โดยควบคุมอุณหภูมิเบดของถังปฏิกรณ์ที่ 2 ให้คงที่ตลอดการทดลองย่อย และแต่ละการทดลองย่อยก็จะมีการแปรผันอุณหภูมิดังกล่าวไปเรื่อย ๆ โดยขอทบทวนข้อมูลเบื้องต้นในการไพโรไลซิสกลีเซอรอลดังนี้

น้ำหนักกลีเซอรอล	: 100 mg
ช่วงอุณหภูมิการไพโรไลซิส (II)	: 400 – 600 °C
อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ	: 20 °C/min
สภาวะการไพโรไลซิส	: N ₂

เริ่มต้นการทดลองด้วยการเติมตัวดูดอะตอมออกซิเจนปริมาณมากเกินไป และมีปริมาณเท่าเดิมทุก ๆ การทดลองบรรจุในถังปฏิกรณ์ที่ 2 ซึ่งมุ่งหมายให้เกิดปฏิกิริยากับกลีเซอรอลที่ระเหยเป็นก๊าซขึ้นมา ส่วนถังปฏิกรณ์ที่ 1 มีทั้งที่ไม่ใส่และยังคงใส่ตัวดูดอะตอมออกซิเจนเป็นเชื้อเพลิงเล็กน้อย เพื่อหวังให้เป็นตัวช่วยกระจายความร้อนจนทำให้กลีเซอรอลเดือดกลายเป็นไออย่างสม่ำเสมอเพื่อให้ไอดังกล่าวเคลื่อนที่ไปเกิดปฏิกิริยากับตัวดูดอะตอมออกซิเจนในเฟสก๊าซที่ถังปฏิกรณ์ที่ 2 และมุ่งทำการวิเคราะห์ผลการทดลองเพื่อพิสูจน์สมมติฐานหลักทั้ง 2 ปฏิริยาของงานวิจัยนี้ต่อไป

4.1 ลักษณะทางกายภาพของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล

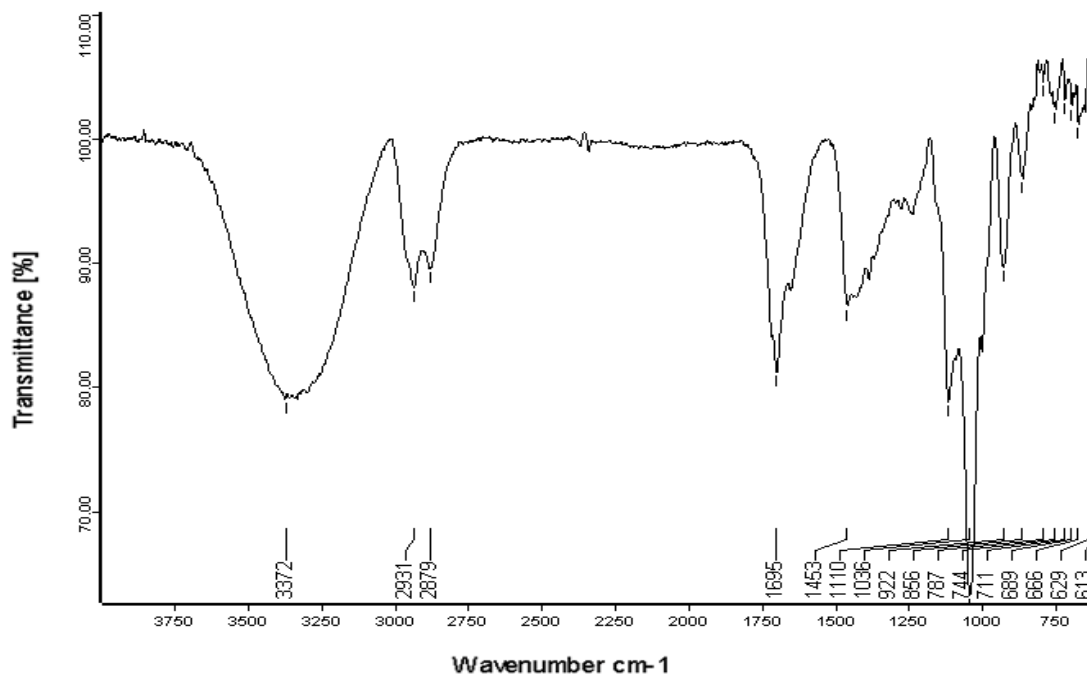
ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้มีลักษณะทางกายภาพเป็นของเหลวสีน้ำตาลแดง เป็นสารเนื้อเดียวสามารถละลายได้ในน้ำบริสุทธิ์ มีสารแขวนลอยที่สามารถกรองแยกได้เจือปนอยู่เล็กน้อย ลักษณะดังกล่าวของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้แสดงในรูปที่ 4.1 ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจะเปลี่ยนสีเล็กน้อยเมื่อตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะกายภาพของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล (a) ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการทดลอง (b) ผลิตภัณฑ์เหลว (a) ที่เกิดการเปลี่ยนสีขณะตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง

4.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ภายใต้ความผันแปรของอุณหภูมิ

การพิสูจน์เอกลักษณ์หาหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเครื่อง FTIR พบว่า ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลในทุก ๆ สภาวะอุณหภูมิจะมีหมู่ฟังก์ชันเหมือนกันดังแสดงในรูปที่ 4.2



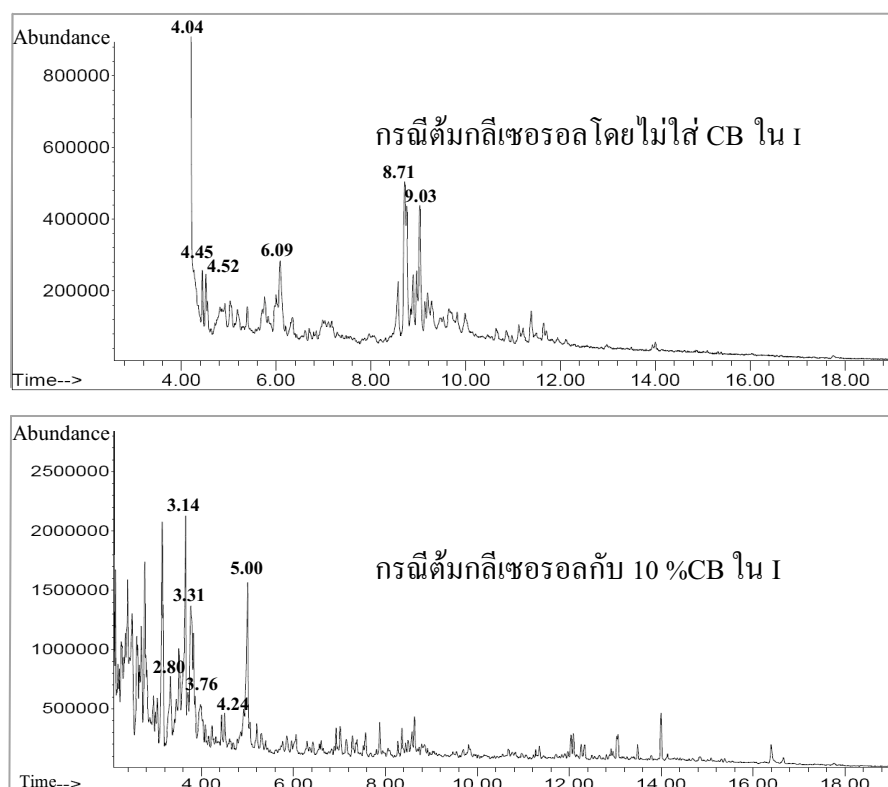
รูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัม FTIR ของผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล

จากรูปดังกล่าวปรากฏว่าเกิดพีกกว้างในช่วง wave number ระหว่าง 3200 ถึง 3650 cm^{-1} คาดว่าเป็นพีกของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H พีกที่เกิดขึ้นที่ wave number 1695 cm^{-1} ซึ่งอยู่ระหว่าง 1650 ถึง 1850 cm^{-1} เป็นพีกของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C=O และพีกในช่วง wave number ระหว่าง 1100 ถึง 1310 cm^{-1} เป็นพีกของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O พีกเหล่านี้แสดงเป็นนัยว่าผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้น่าจะเป็นสารผสมที่มีอะตอมออกซิเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ในโครงสร้าง (Oxygen containing compounds) โดยมีความเป็นไปได้ว่าอาจจะเป็นสารจำพวก แอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ คีโตน เอสเทอร์ และกรดอินทรีย์อย่างใดอย่างหนึ่งหรือทุกอย่างอยู่ด้วยกัน ส่วนพีกที่เกิดขึ้นในช่วง wave number ระหว่าง 2800 ถึง 3000 cm^{-1} เป็นพีกของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-H ในหมู่แอลคิล สำหรับพีกที่เกิดขึ้นในช่วง wave number ระหว่าง 1350 ถึง 1475 cm^{-1} เป็นพีกของการสั่นแบบงอของพันธะ C-H ในหมู่ฟังก์ชันของ CH_2 และ CH_3 นอกจากนี้ยังปรากฏพีกเกิดขึ้นในช่วง wave number ระหว่าง 1600 ถึง 1680 cm^{-1} เป็นพีกของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C=C และพีกที่ปรากฏขึ้นตรง wave number ระหว่าง 690 ถึง 900 cm^{-1} คือ การสั่นแบบออกนอกระนาบของพันธะ C-H พีกเหล่านี้แสดงเป็นนัยว่าสารแอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ คีโตน และ เอสเทอร์เหล่านั้นน่าจะเป็นสารที่มีวงอะโรมาติก หมู่แอลคิล หมู่เอريلประกอบอยู่ในโมเลกุลหรือไม่ ก็อาจเป็นสารจำพวกอะโรมาติก สารอัลเคน และสารอัลคีนเป็นองค์ประกอบก็ได้ ซึ่งสามารถสรุปผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR ไว้ในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 สรุปผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบต่าง ๆ ในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลด้วยเทคนิค FTIR

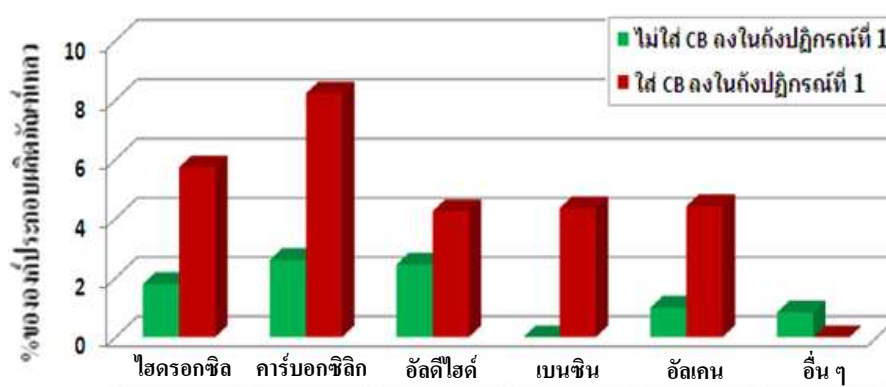
พิกที่ปรากฏ (cm^{-1})	เป็นของหมู่ฟังก์ชัน	สารที่น่าจะเป็น
3372 cm^{-1}	O-H stretching	แอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ คีโตน เอสเทอร์ และกรดอินทรีย์
1695 cm^{-1}	C=O stretching	
1110 cm^{-1}	C-O stretching	
2931 , 2879 cm^{-1}	C-H stretching	อะโรมาติก อัลเคน อัลคีน
1457 cm^{-1}	C-H deformation	
1680 cm^{-1}	C=C stretching	
690 - 900 cm^{-1}	Out-of-plane C-H	

ตารางที่ 4.4 แสดงความเป็นไปได้ว่าผลิตภัณฑ์เหลวทั้งหมดที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันที่บ่งชี้ว่าผลิตภัณฑ์ดังกล่าวน่าจะมีองค์ประกอบต่าง ๆ เป็นแอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ คีโตน เอสเทอร์ กรดอินทรีย์ อะโรมาติก อัลเคน และอัลคีน



รูปที่ 4.3 แสดงข้อมูลดิบของสเปกตรัมการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเทคนิค GC MS (ณ สภาวะการทดลองที่ 500 °C ร่วมกับการเติม DA เท่ากับ 10 wt %)

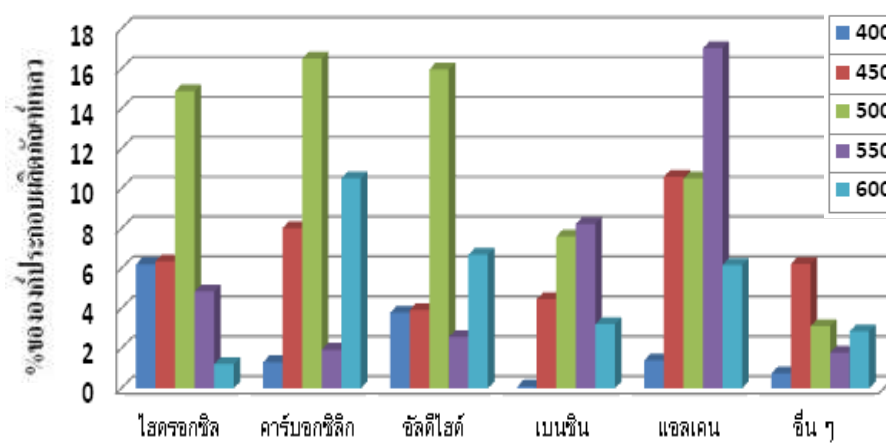
รูปที่ 4.3 แสดงตัวอย่างข้อมูลดิบของสเปกตรัม GC MS ที่ได้จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวพบว่ามีการปรากฏขึ้นของพีคที่เวลาต่างๆ ซึ่งเป็นเอกลักษณ์แสดงถึงองค์ประกอบต่างๆ ที่พบในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้เมื่อนำมาวิเคราะห์จะปรากฏพีคที่เวลาต่าง ๆ กัน โดยเมื่อวิเคราะห์ข้อมูลดิบของสเปกตรัม GC MS ที่ได้ตามฐานข้อมูลการวิเคราะห์สารองค์ประกอบของเครื่อง GC MS พบว่ากรณีต้มกลีเซอรอลโดยไม่ใส่ CB ในถังปฏิกรณ์ที่ 1 พบผลิตภัณฑ์ที่ปรากฏพีคและออกที่เวลา 4.04 นาทีเป็นกลีเซอรอล ผลิตภัณฑ์ที่ปรากฏพีคและออกที่เวลา 4.45 นาทีเป็นผลิตภัณฑ์กรดโพรพาโนอิก ผลิตภัณฑ์ที่ปรากฏพีคและออกที่เวลา 4.52 นาทีเป็นผลิตภัณฑ์อัลดีไฮด์ ผลิตภัณฑ์ที่ปรากฏพีคและออกที่เวลา 6.09 นาทีเป็นผลิตภัณฑ์เอทานอล ผลิตภัณฑ์ที่ปรากฏพีคและออกที่เวลา 8.71 นาทีเป็นผลิตภัณฑ์อัลเคน และผลิตภัณฑ์ที่ปรากฏพีคและออกที่เวลา 9.03 นาทีเป็นผลิตภัณฑ์อัลดีไฮด์ ตามลำดับ ส่วนกรณีต้มกลีเซอรอลกับ 10 %CB ในถังปฏิกรณ์ที่ 1 พบผลิตภัณฑ์ที่ปรากฏพีคและออกที่เวลา 2.80 นาทีเป็นผลิตภัณฑ์ฟีนอล ผลิตภัณฑ์ที่ปรากฏพีคและออกที่เวลา 3.14 นาทีเป็นผลิตภัณฑ์โพรเพน ผลิตภัณฑ์ที่ปรากฏพีคและออกที่เวลา 3.31 นาทีเป็นผลิตภัณฑ์กรดโพรพาโนอิก ผลิตภัณฑ์ที่ปรากฏพีคและออกที่เวลา 3.76 นาทีเป็นผลิตภัณฑ์เบนซีน ผลิตภัณฑ์ที่ปรากฏพีคและออกที่เวลา 4.24 นาทีเป็นผลิตภัณฑ์อัลดีไฮด์ และผลิตภัณฑ์ที่ปรากฏพีคและออกที่เวลา 5.00 นาทีเป็นกลีเซอรอลตามลำดับ เป็นต้น ดังนั้นสเปกตรัม GC MS ของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้แสดงให้เห็นว่าในสารผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้มีองค์ประกอบหลากหลายชนิด โดยผู้วิจัยได้รวบรวมองค์ประกอบต่างๆ จากผล GC MS ประเภทเดียวกันเข้าไว้เป็นกลุ่มเดียวกันโดยวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์สัดส่วนขององค์ประกอบกลุ่มนั้นในผลิตภัณฑ์ทั้งหมดไว้ด้วยได้แก่ กลุ่มไฮดรอกซิล กลุ่มคาร์บอกซิลิก กลุ่มอัลดีไฮด์ กลุ่มเบนซีน กลุ่มอัลเคนและอัลคีน ทั้งหมดแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 แสดงสัดส่วนขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลที่มีการใส่และไม่ใส่ DA ลงในถังปฏิกรณ์ที่ 1

นอกจากนี้ผู้วิจัยยังสังเกตพบจากผล GC MS ตามรูปที่ 4.3 ว่ากรณีทำการทดลองโดยเดิมและไม่เติมผงคาร์บอนดำลงในถังปฏิกรณ์ที่ 1 จะก่อผลต่างกัน ผงคาร์บอนดำที่ใส่ลงในถังปฏิกรณ์ที่ 1

ส่งผลต่อผลการทดลองทั้งในส่วนของเปอร์เซ็นต์ผลได้และเปอร์เซ็นต์องค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์เหลวต่างๆ ที่ไม่ได้แปรผันปริมาณผงคาร์บอนดำในถังปฏิกรณ์ที่ 2 ที่ผู้วิจัยมุ่งหมายให้เกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิส ผู้วิจัยคาดว่าเหตุผลจากการที่ผงคาร์บอนดำที่ใส่ลงในถังปฏิกรณ์ที่ 1 ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยกระจายความร้อนให้แก่ระบบและเป็นสิ่งเจือปนของกลีเซอรอลทำให้จุดเดือดของกลีเซอรอลสูงขึ้นตามสมบัติคอลลิเกทีฟจึงได้เอกลีเซอรอลเข้าทำปฏิกิริยากับตัวดูดอะตอมออกซิเจนในถังปฏิกรณ์ที่ 2 ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งผู้วิจัยได้สังเกตเห็นความสำคัญของผงคาร์บอนดำในถังปฏิกรณ์ที่ 1 จึงได้ทดลองโดยจะศึกษาการแปรผันผงคาร์บอนดำในถังปฏิกรณ์ที่ 1 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อไป



รูปที่ 4.5 แผนภูมิแสดงองค์ประกอบผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลที่มีการแปรผันอุณหภูมิระหว่าง 400 °C – 600 °C ร่วมกับการเติมผงคาร์บอนดำ 10 wt%

รูปที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วย GC MS หาองค์ประกอบต่างๆในผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลที่ได้จากการควบคุมอุณหภูมิของเบดในถังปฏิกรณ์ที่ 2 ให้คงที่ไว้ระหว่าง 400 – 600 °C พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการไพโรไลซิสโดยเติมผงคาร์บอนดำในปริมาณคงที่จะทำให้ได้สัดส่วนองค์ประกอบผลิตภัณฑ์เหลวที่เป็นไฮดรอกซิล คาร์บอนซีก อัลดีไฮด์ เพิ่มขึ้น โดยอุณหภูมิที่ 550 °C น่าจะเป็นสภาวะที่ดีที่สุดเนื่องจากได้แอลเคนและเบนซีนสูงที่สุดได้กรดต่ำสุดอย่างที่ผู้วิจัยต้องการได้น้ำมันเชื้อเพลิง แต่ที่อุณหภูมิ 500 °C ก็พบว่าได้ผลิตภัณฑ์แอลเคนและเบนซีนที่ดีพอสมควรแต่ยังค่อนข้างจะมีปริมาณกรดสูงอยู่ ซึ่งผู้วิจัยคิดว่าคงไม่น่ามีปัญหาเพราะผู้วิจัยสามารถปรับเปลี่ยนกรดให้เป็นเอสเทอร์ได้ดังปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลในภายหลัง ดังนั้นผู้วิจัยสามารถสรุปได้ว่า เมื่อใส่ตัวดูดอะตอมออกซิเจนในระบบไพโรไลซิสจะทำให้กลีเซอรอลแตกออกเป็นโมเลกุลเล็กลงด้วยอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 600 – 700 °C ซึ่งไม่ใส่ตัวดูดอะตอมออกซิเจนที่ผ่านมา

พิจารณาโดยอาศัยการอธิบายการแตกตัวของหมู่ฟังก์ชัน จะพบว่าโมเลกุลจะเกิดการแตกตัวได้ต้องอาศัยพลังงานความร้อนไปกระตุ้นให้อะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันเกิดการแตกตัว ซึ่งการไพโรไลซิสโมเลกุลกลีเซอรอลจะเกิดได้จากการรับพลังงานความร้อนที่อยู่ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดได้แก่ ขดลวดความร้อนนอกถังปฏิกรณ์ทำให้อะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้นซึ่งจะเป็นอนุภาคที่มีความว่องไวสามารถเกิดปฏิกิริยากับอนุภาคอื่น ๆ ที่อยู่ภายในระบบกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้ ซึ่งความหลากหลายของช่วงคลื่นตั้งแต่ช่วงคลื่นอินฟราเรดไปจนถึงคลื่นแสง จะทำให้โมเลกุลกลีเซอรอลแตกออก หรือเกิดปฏิกิริยากับผงคาร์บอนดำทำให้โมเลกุลกลีเซอรอลถูกดูดอะตอมออกซิเจนไปเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในรูปแบบที่แตกต่างกันออกไปได้แก่ ผลิตภัณฑ์แอลกอฮอล์ ผลิตภัณฑ์อัลดีไฮด์ ผลิตภัณฑ์ทีโตน ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ ผลิตภัณฑ์กรดอินทรีย์ ผลิตภัณฑ์อะโรมาติก ผลิตภัณฑ์อัลเคนและอัลคีน เป็นต้น ดังนั้นการเลือกใช้อุณหภูมิที่ 500 °C เป็นสถานะสำหรับการทดลองต่อไปน่าจะเหมาะสมเพราะสามารถทำให้โมเลกุลกลีเซอรอลแตกเป็นองค์ประกอบที่ต้องการได้ แม้ว่าจะไม่ดีเท่ากับอุณหภูมิ 550 °C แต่ประหยัดพลังงานได้มากกว่า

4.3 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสด้วยชนิดและปริมาณตัวดูดอะตอมออกซิเจนที่ต่างกัน

พิจารณารูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณผงคาร์บอนดำหรือแคลเซียมออกไซด์ในหม้อต้มที่ 1 ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์เหลวเพิ่มมากขึ้นจากที่ไม่เติมเลยจะได้เปอร์เซ็นต์การแตกตัวของกลีเซอรอลเท่ากับ 10%โดยประมาณเป็น 98.5% เมื่อใส่ผงคาร์บอนดำ 25wt% เหตุผลอธิบายได้ใน 2 ประเด็น 1. เนื่องจากผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยกระจายความร้อนให้แก่ระบบ ดังนั้นการเพิ่มปริมาณตัวดูดอะตอมออกซิเจนจะทำให้การกระจายของความร้อนจากแหล่งกำเนิดทั่วถึงมากขึ้น ส่งผลทำให้กลีเซอรอลกลายเป็นไอได้ดีมากขึ้น 2. ผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัว Impurity ของระบบช่วยเพิ่มอุณหภูมิจุดเดือดของกลีเซอรอล ดังนั้นการเพิ่มปริมาณตัวดูดอะตอมออกซิเจนส่งผลทำให้จุดเดือดของกลีเซอรอลมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามหลักการสมมติคอลลิเกทีฟของสารละลายซึ่งอธิบายได้ดังสมการ

$$\Delta T_b = K_b \times \frac{m_1 \times 100}{m_2 \times MW_1} \quad \text{โดยที่}$$

ΔT_b คือ จุดเดือดของสารละลาย – จุดเดือดของตัวทำละลาย (°C)

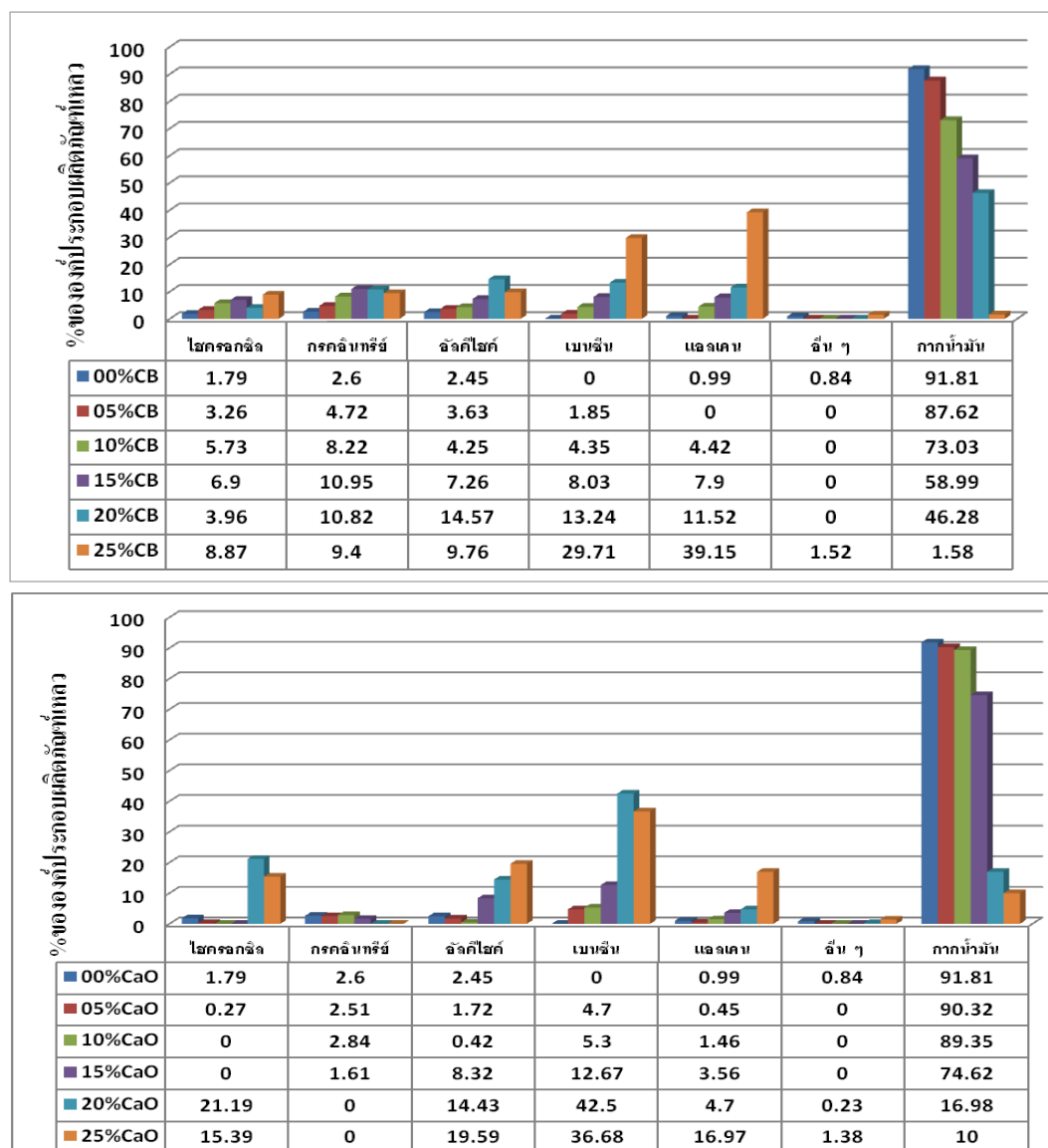
K_b คือ ค่าคงที่ของการเพิ่มขึ้นของจุดเดือดของสารละลาย (°C/mol/kg)

m_1 คือ มวลของตัวถูกละลายได้แก่ ตัวดูดอะตอมออกซิเจน (g)

m_2 คือ มวลของตัวทำละลายได้แก่ กลีเซอรอล (g)

MW_1 คือ มวลโมเลกุลของตัวถูกละลายได้แก่ ผงคาร์บอนดำ หรือแคลเซียมออกไซด์ (kg/mol)

การที่จุดเดือดของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นทำให้ได้โกลีเซอรอลที่เกิดภายในระบบมีพลังงานสูงขึ้น ส่งผลทำให้โกลีเซอรอลมีค่าพลังงานสูงถึงค่าพลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ในเฟสก๊าซกับผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ได้ง่ายขึ้นและมีปริมาณ

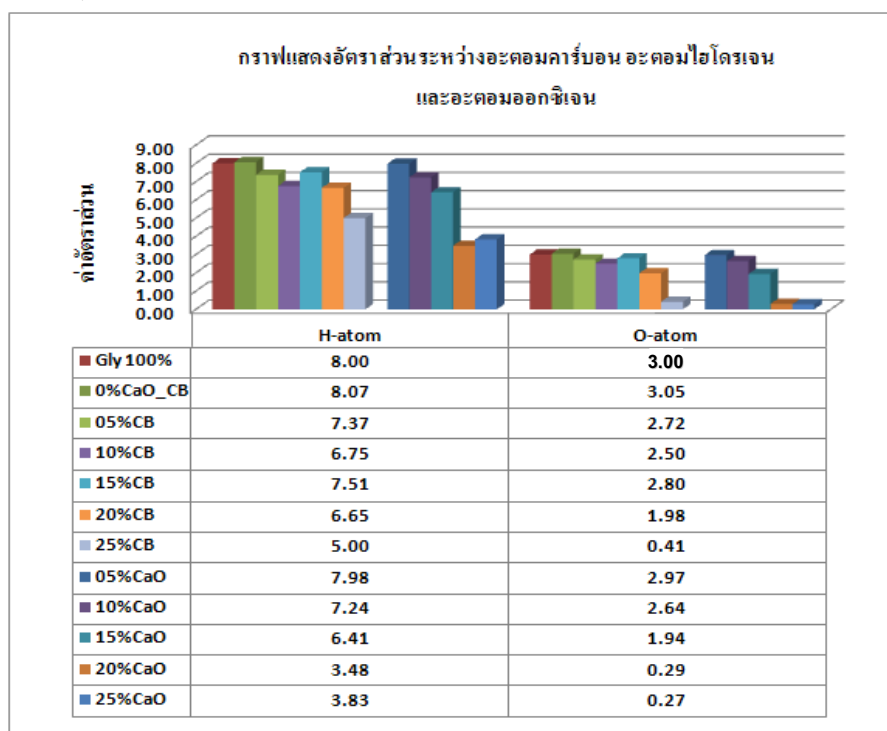


รูปที่ 4.6 แผนภูมิแสดงองค์ประกอบต่างๆของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลที่ 500°C โดยมีการปรับชนิดและปริมาณของตัว DA ทั้งสองเป็นเปอร์เซ็นต์ตั้งแต่ 0 – 25wt%

นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของจุดเดือดกลีเซอรอลตามการเพิ่มปริมาณผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ ยังส่งผลทำให้อนุภาคหรือหมู่ฟังก์ชันที่เกิดการแตกตัวมีพลังงานมากเพียงพอที่จะวิ่งและเกิดการชนซึ่งกันและกัน ส่งผลทำให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ได้ดีมากยิ่งขึ้น โดยเมื่อกลายเป็นไออนุภาคกลีเซอรอลก็จะสามารถเกิดปฏิกิริยากับผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ได้ง่ายมากขึ้นในเฟสก๊าซ ดังแสดงได้ตามแผนภูมिरูปที่ 4.6 จะเห็นว่าการเติมและไม่เติมผง

คาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ขณะไพโรไลซิสจะทำให้ได้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันแตกต่างกัน รวมไปถึงการแตกตัวของกลีเซอรอลที่แตกต่างกันด้วย การไม่เติมผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ทำให้กลีเซอรอลแตกตัวเพียงไม่ถึง 10 % ขณะที่การเติมผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ทำให้กลีเซอรอลแตกตัวได้ถึง 90 – 98 % ของสารตั้งต้น สำหรับการเติมผงคาร์บอนดำนั้นจะพบว่า กรดอินทรีย์มีปริมาณที่ค่อย ๆ ลดลงตามลำดับเมื่อปริมาณผงคาร์บอนดำมีค่ามากขึ้น ส่วนการเติมอนุภาคแคลเซียมออกไซด์พบว่า กรดอินทรีย์มีปริมาณที่ค่อย ๆ ลดลงจนกระทั่งมีค่าเท่ากับศูนย์กรณีปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่เติมเข้าสู่ระบบมีค่าตั้งแต่ 20 wt% ขึ้นไป

4.3.1 ผลการวิเคราะห์อัตราส่วนระหว่างอะตอมคาร์บอน อะตอมไฮโดรเจน และอะตอมออกซิเจน (C: H: O) ในผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสโดยรวม



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงข้อมูลการวิเคราะห์อัตราส่วนระหว่างอะตอมคาร์บอน อะตอมไฮโดรเจน และอะตอมออกซิเจน

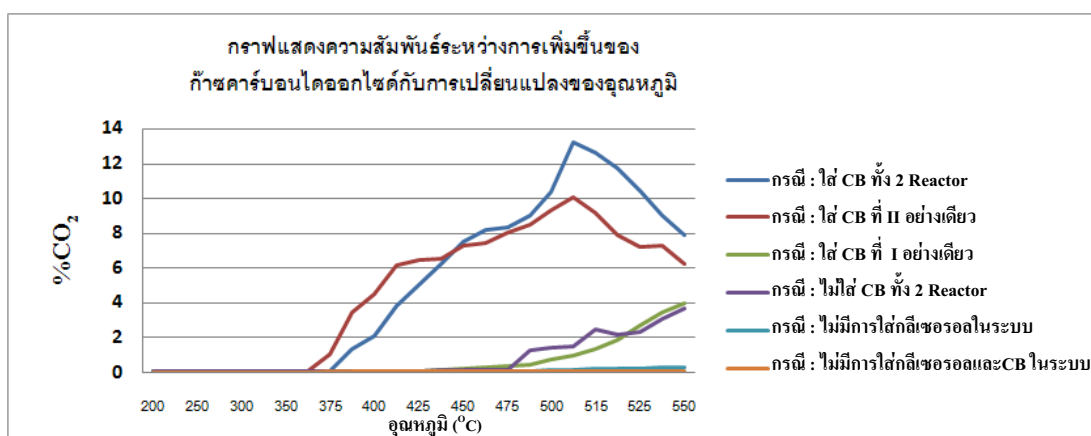
หมายเหตุ : 1. กำหนด C-atom คงที่เท่ากับ 3.00 และพิจารณาภายใต้การทดลองที่ 500°C
2. สำหรับอัตราส่วนของ Gly 100 % ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EA

รูปที่ 4.7 แสดงข้อมูลอัตราส่วนระหว่างอะตอมคาร์บอน อะตอมไฮโดรเจน และอะตอมออกซิเจนในสารผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสเปลี่ยนแปลงตาม %ของ DA ที่ใส่ลงในถังปฏิกรณ์ที่ 1 เมื่อเทียบให้จำนวนอะตอมคาร์บอนมีค่าคงที่เท่ากับ 3 โดยอัตราส่วนจำนวนอะตอมของ C : H : O

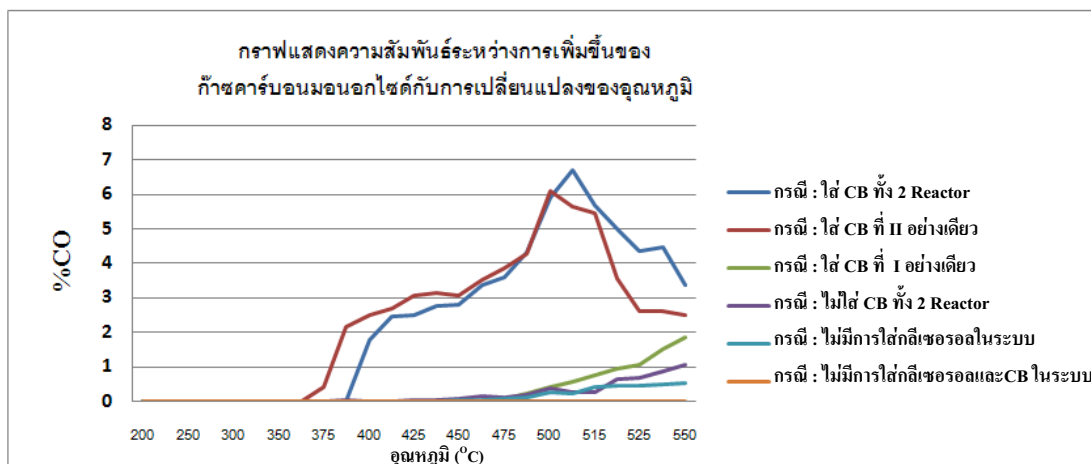
ของสารผลิตภัณฑ์คำนวณจากอะตอม O และ H ในโมเลกุลองค์ประกอบย่อยต่างๆคุณเฉลี่ยด้วย สัดส่วนโมลขององค์ประกอบของมันที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์เหลวโดยรวม สาเหตุที่ไม่วิเคราะห์อัตราส่วนของ C : H : O จากเครื่อง Elemental Analyzer (EA) โดยตรงเพราะสารผลิตภัณฑ์จากการไพโรไลซิสระเหยเร็วมากในเครื่อง EA ทำให้ไม่มั่นใจอัตราส่วน C : H : O ที่ได้ สำหรับ C : H : O ของกลีเซอรอลดิบนั้นยังได้จากเครื่อง EA ผลการวิเคราะห์พบว่า อัตราส่วนของอะตอมออกซิเจนมีค่าลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณตัวดูดอะตอมออกซิเจน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ผงคาร์บอนดูดอะตอมออกซิเจนได้ 2.5 อะตอมที่ %CB เท่ากับ 25wt% โดยเหลืออะตอมออกซิเจนอยู่ในโมเลกุลสารผลิตภัณฑ์ 0.41 อะตอมเท่านั้น ส่วนอนุภาคแคลเซียมออกไซด์สามารถดูดอะตอมออกซิเจนได้ 2.75 อะตอมจาก 3 อะตอม เมื่อใส่ %CaO ลงในถังปฏิกรณ์ที่ 1 เพียง 20wt% เท่านั้น แสดงให้เห็นโดยสรุปว่าตัวดูดอะตอมออกซิเจนต่างๆ สามารถช่วยกระตุ้นให้อะตอมออกซิเจนหลุดจากโมเลกุลกลีเซอรอลที่กำลังโดนความร้อนได้

4.3.2 ผลการตรวจหาก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสกลีเซอรอล

เพื่อยืนยันปฏิกิริยาสมมติฐานที่เสนอไว้ให้แน่นอนขึ้นว่าอะตอมออกซิเจนที่หลุดจากโมเลกุลกลีเซอรอลไปนั้นไม่ได้หลุดไป เพราะโดนความร้อนอย่างเดียวแต่เป็นเพราะตัว DA ดูดไว้ไปเกิดปฏิกิริยามากกว่า โดยผู้วิจัยได้ใช้เครื่องมือวิเคราะห์ก๊าซไอเสียแบบพกพา รุ่น HM 5000 ทำการวัดก๊าซ CO_2 และ CO ในก๊าซที่กำลังไหลออกจากถังปฏิกรณ์ที่ 2 หลังจากที่ได้กลีเซอรอลเกิดปฏิกิริยาในเบด DA แล้ว พบว่าก๊าซผลผลิตที่ไหลออกจากเบด DA (คือหลังเกิดปฏิกิริยาและยังไม่ผ่าน condenser) มีสัดส่วนเป็นก๊าซ CO_2 และ CO เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 และ 4.9 ต่อไปนี้



รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในสภาวะการทดลองที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในสภาวะการทดลองที่แตกต่างกัน

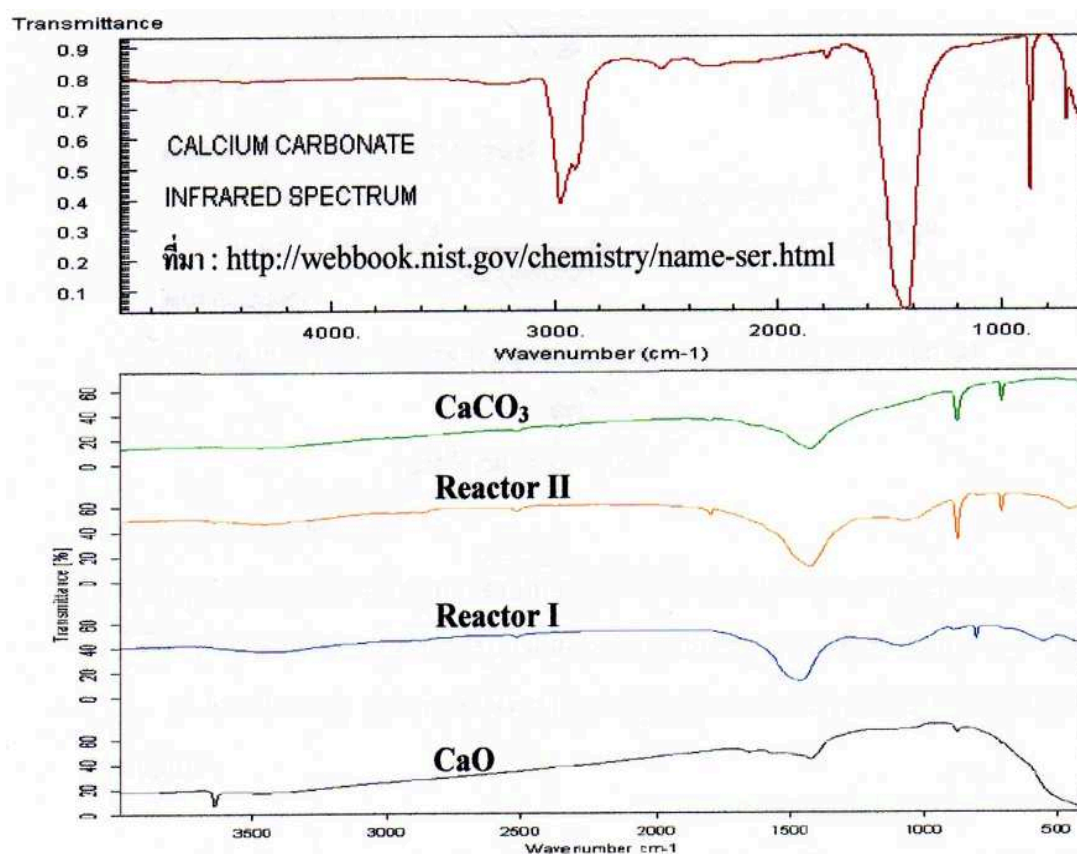
หมายเหตุ : เมื่อปล่อยก๊าซ N_2 บริสุทธิ์จากถังผ่านระบบไพโรไลซิสนี้เครื่องมือดังกล่าวแสดงผลว่า ณ อุณหภูมิต่าง ๆ วัด CO_2 และ CO มีค่าเฉลี่ยเป็นศูนย์

จากรูปที่ 4.8 และรูปที่ 4.9 แสดงอัตราการเกิดของก๊าซ CO_2 และก๊าซ CO ที่สภาวะการทดลองที่แตกต่างกัน ซึ่งเป็นการยืนยันว่าผงคาร์บอนดำมีความสามารถในการดูดอะตอมของออกซิเจนไปเกิดปฏิกิริยาได้ พิจารณากราฟกรณีไม่มีการเติมกลีเซอรอลและผงคาร์บอนดำในระบบ พบว่ามีปริมาณ CO_2 และ CO เกิดขึ้นน้อยมาก แสดงว่าระบบการทดลองที่ถูกสร้างขึ้นเพื่อทำการไพโรไลซิสกลีเซอรอลไม่มีการรั่วเข้าระบบของ CO_2 และ CO จากแหล่งใดเลย ดังนั้นการเกิดของ CO_2 และ CO จะต้องเกิดจากปฏิกิริยาเคมีภายในเท่านั้น โดยมีความชัดเจนมากขึ้นจากการพิจารณากราฟกรณีที่ให้ความร้อนแก่ระบบโดยไม่มีการเติมกลีเซอรอลในถังปฏิกรณ์ที่ 1 แต่มีการบรรจุเบดผงคาร์บอนดำลงในถังปฏิกรณ์ที่ 2 พบว่าเกิด CO_2 และ CO ต่ำมากแทบไม่มีเลยภายในระบบ แสดงว่าในระบบไม่มีออกซิเจนตกค้างอยู่ ซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับผงคาร์บอนดำเกิดเป็น CO_2 และ CO ได้

ส่วนการพิจารณากราฟที่ได้จากการทดลองโดยมีการเติมผงคาร์บอนดำลงในถังปฏิกรณ์ที่ 1 ผสมกับกลีเซอรอลอย่างเดียวนั้น พบว่าให้ผลการทดลองไม่ต่างกันมากนักสาเหตุเนื่องจากหลังการให้ความร้อนกับกลีเซอรอลอาจเกิดการแตกโมเลกุลเป็น CO_2 และ CO ได้บ้างแต่น้อยมาก ซึ่งหากพิจารณาที่อุณหภูมิสูงกว่า $500^\circ C$ ขึ้นไปก็ยังไม่พบว่ามีเกิด CO_2 และ CO ขึ้นเลยภายในระบบ ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีไม่มีเบดผงคาร์บอนดำในถังปฏิกรณ์ที่ 2 พบว่าผลการทดลองแตกต่างกันมาก โดยการไม่มีเบดผงคาร์บอนดำในถังปฏิกรณ์ที่ 2 จะเริ่มเกิด CO_2 และ CO ที่

อุณหภูมิสูงกว่า 500°C ขึ้นไป แต่การมีเบดผงคาร์บอนดำในถังปฏิกรณ์ที่ 2 จะเกิด CO_2 และ CO ตั้งแต่อุณหภูมิ 360°C แสดงว่าผงคาร์บอนดำไปกระตุ้นและดูดซับอะตอมออกซิเจนจากกลีเซอรอล เพื่อมาเกิดปฏิกิริยาได้ CO_2 และ CO เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม จึงเป็นการสนับสนุนปฏิกิริยาสมมติฐานว่า เกิดจริงเพราะได้ผลผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ตามที่ได้รายงานไว้แล้ว ขณะเดียวกันก็เกิด CO_2 และ CO ขึ้นด้วยตามสมการสมมติฐานที่ได้นำเสนอไว้แล้วนั้น

และเพื่อให้เกิดความชัดเจนสำหรับกรณีการเติมตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนที่เป็นอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ ผู้วิจัยได้นำอนุภาคของแข็งที่เหลือในถังปฏิกรณ์ทั้ง 2 ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR พร้อมแสดงผลได้เปรียบเทียบกับฟิคของ CaO และ CaCO_3 บริสุทธิ์ไว้ในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 แสดงสเปกตรัม FTIR ของอนุภาคของแข็งที่เหลือในถังปฏิกรณ์ที่ 2 ภายหลังไพโรไลซิส กลีเซอรอลผ่านเบดแคลเซียมออกไซด์เปรียบเทียบกับของ CaO และ CaCO_3 บริสุทธิ์

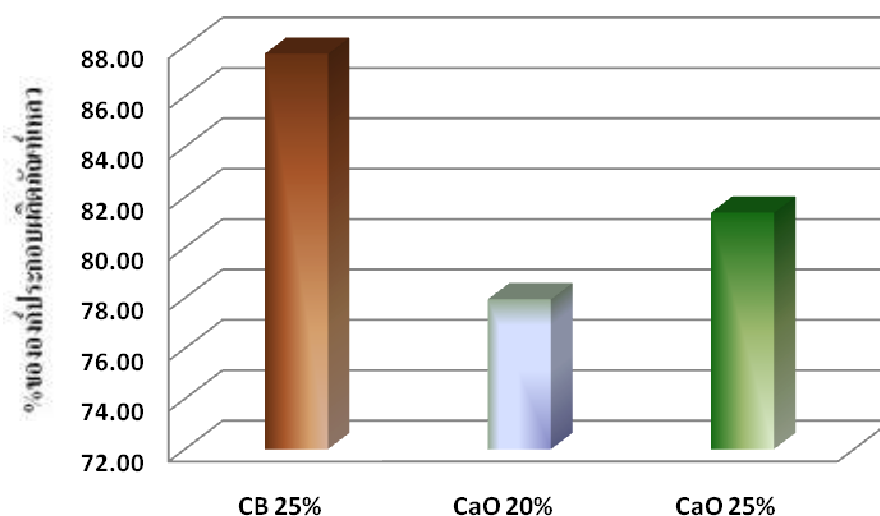
รูปที่ 4.10 แสดงสเปกตรัม FTIR ของ CaCO_3 บริสุทธิ์ 2 เส้น เส้นแรกเป็นเส้นที่ได้จาก website แสดงสารเคมีชื่อ nist.gov กับเส้นที่ 2 เป็นสเปกตรัม FTIR ที่ได้จากการนำสาร CaCO_3 บริสุทธิ์ไปทำการวิเคราะห์ FTIR จะเห็นว่าทั้งสองเส้นให้ฟิคสำคัญตรงกัน 3 ฟิคได้แก่ $1422 - 1427\text{ cm}^{-1}$, 876 cm^{-1} และ 712 cm^{-1} ไม่ปรากฏเพียงฟิคเดียวคือที่ 3000 cm^{-1} ซึ่งอาจเป็น impurity อย่างไม่

อย่างหนึ่งที่ปรากฏใน CaCO_3 ของเว็บไซต์ nist.gov ส่วนสเปกตรัม FTIR ของ CaO บริสุทธิ์ได้จากการนำสารเคมี CaO ของบริษัท Ajax Finechem ไปทำการวิเคราะห์ FTIR จะเห็นว่าพบพีคสำคัญ 2 พีคที่ 1418 cm^{-1} กับ 875 cm^{-1} ส่วนผลของการนำผงของแข็งในหม้อต้มและในเบคของถึงปฏิกรณ์ที่ 2 ที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสแล้วไปทำการวิเคราะห์ FTIR ปรากฏว่าพีคที่ปรากฏของของแข็งในเบคของถึงปฏิกรณ์ที่ 2 มีลักษณะคล้ายไปทางพีคของ CaCO_3 มากกว่า CaO มาก คือเกิดพีคที่ประมาณ 1420 cm^{-1} , 880 cm^{-1} และที่ประมาณ 710 cm^{-1} ส่วนของของแข็ง CaO ที่ใส่ในถึงปฏิกรณ์ที่ 1 พีคมีลักษณะเป็น CaO มากกว่า CaCO_3 คือเกิดพีคที่ประมาณ 1420 cm^{-1} กับที่ 880 cm^{-1} เท่านั้น แต่อย่างไรก็ตามพีคของแข็ง CaO ในทั้ง 2 ถึงปฏิกรณ์ก็ยังมีลักษณะของทั้ง CaCO_3 และ CaO ปนกัน สรุปได้ว่าของแข็งเริ่มต้นที่ใส่ลงในถึงปฏิกรณ์ทั้งสองเป็น CaO แต่ CaO ในถึงปฏิกรณ์ที่ 1 เกิดปฏิกิริยาคูดหมุ่คาร์บอนซัลไฟด์คือ $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ จากกลีเซอรอลมาเกิดปฏิกิริยาเป็น CaCO_3 ได้น้อยมาก จึงยังมีลักษณะพีคเป็น CaO อยู่ค่อนข้างสมบูรณ์ ส่วน CaO ที่อยู่บนเบคของถึงปฏิกรณ์ที่ 2 สามารถเกิดปฏิกิริยาคูดหมุ่คาร์บอนซัลไฟด์จากกลีเซอรอลได้ค่อนข้างมากจึงแปรสภาพเป็น CaCO_3 ได้ค่อนข้างเกือบสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามที่ยังมีลักษณะพีคคล้าย CaO อยู่บ้างเพราะในใจกลางอนุภาค CaO หมุ่คาร์บอนซัลไฟด์แพร่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาไม่ได้ในอนุภาคหนึ่งๆ จึงมีทั้ง CaCO_3 และ CaO เดิม

ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ผลิตภัณฑ์ร่วมที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสกลีเซอรอลร่วมกับการเติมตัวดูดอะตอมออกซิเจนได้แก่ ผงคาร์บอนดำ และแคลเซียมออกไซด์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ก๊าซที่เกิดขึ้นกรณีใช้ผงคาร์บอนดำ และเทคนิคการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของแข็งหลังการไพโรไลซิสด้วยเครื่อง FTIR กรณีใช้แคลเซียมออกไซด์ พบว่าผลการทดลองที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับปฏิกิริยาสมมติฐานที่เสนอไว้ตอนเริ่มต้นการไพโรไลซิส เมื่อพิจารณาข้อมูลทั้งหมดอีกครั้งไม่ว่าจะเป็นอุณหภูมิ ปริมาณและชนิดตัวดูดอะตอมออกซิเจนในการทำการทดลอง การวิเคราะห์สัดส่วนขององค์ประกอบต่างๆในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ในสภาวะต่างๆด้วยเทคนิค GCMS รวมไปถึงการยืนยันผลิตภัณฑ์ร่วมที่เกิดขึ้นในกรณีการใช้ผงคาร์บอนดำและอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ สามารถสรุปสภาวะที่เหมาะสมเบื้องต้นได้ดังนี้ อุณหภูมิคือประมาณ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ปริมาณตัวดูดจับอะตอมออกซิเจนคือ 20 – 25 wt% ส่วนชนิดของตัวดูดจับอะตอมออกซิเจนยังคงต้องอาศัยข้อมูลในการทดลองบางส่วนต่อไป

4.4 ผลการวิเคราะห์ร้อยละเฉลี่ยผลิตภัณฑ์เหลว (%yield) จากการไพโรไลซิสเพื่อใช้เวลาอย่างเพียงพอในการแตกตัวของโมเลกุลกลีเซอรอล

เมื่อทำการไพโรไลซิสกลีเซอรอลโดยการเพิ่มเวลาอย่างเพียงพอ สามารถแสดงเปอร์เซ็นต์ของปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวเฉลี่ยจากการทำการทดลองหลายๆ ครั้งได้ดังรูปที่ 4.11

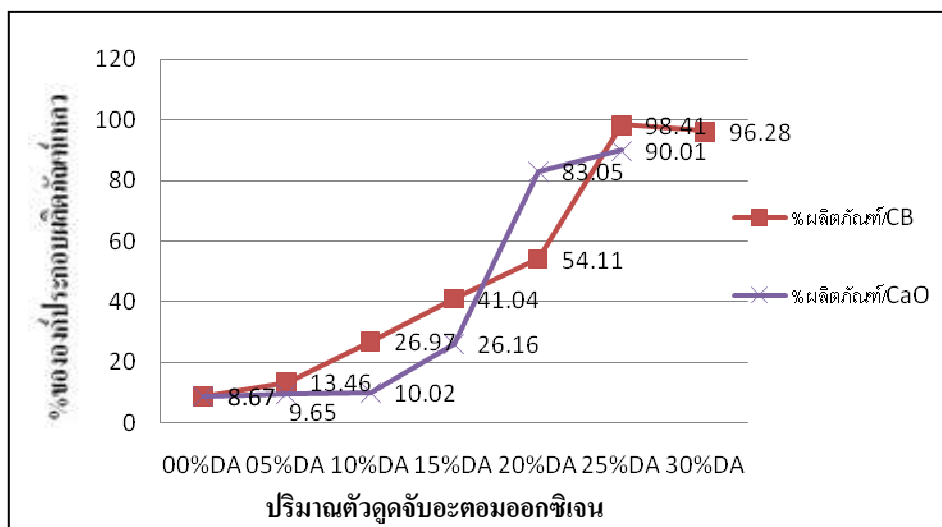


รูปที่ 4.11 แสดงค่าเฉลี่ยร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวรวมที่ได้จากการไพโรไลซิส ณ สภาวะอุณหภูมิ 500 °C และใช้เวลาย่างเพียงพอ

จากผลการทดลองพบว่า กรณีทำการทดลองการไพโรไลซิสกลีเซอรอลร่วมกับการเติมผงคาร์บอนดำที่ปริมาณเท่ากับ 25 wt% ให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวรวมเฉลี่ยมีค่าสูงที่สุดถึงร้อยละ 87.70 ซึ่งเมื่อพิจารณาจากผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเทคนิค GC MS แสดงให้เห็นว่าผงคาร์บอนดำนอกจากจะแสดงพฤติกรรมเป็นตัวดูดอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลกลีเซอรอลได้แล้วยังสามารถแสดงพฤติกรรมเป็นตัวช่วยกระจายตัวทางความร้อนให้มีความทั่วถึงภายในระบบ กลีเซอรอลจึงระเหยไปเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

ส่วนกรณีทำการทดลองการไพโรไลซิสกลีเซอรอลร่วมกับการเติมอนุภาคแคลเซียมออกไซด์พบว่าปริมาณเท่ากับ 25 wt% ให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวรวมเฉลี่ยมีค่าสูงเช่นกันคือร้อยละ 81.39 นั้นแสดงว่าอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ก็สามารถเป็นตัวช่วยกระจายความร้อนแก่ระบบเช่นเดียวกันแต่ด้อยประสิทธิภาพกว่ากรณีการใช้ผงคาร์บอนดำหากต้องพิจารณาผลการทดลองเพียงด้านเชิงปริมาณ

นอกจากนี้เมื่อทำการทดลองเปรียบเทียบผลการเติมตัวดูดอะตอมออกซิเจน 2 ชนิดได้แก่ ผงคาร์บอนดำ และแคลเซียมออกไซด์ พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์รวมที่ได้จากการไพโรไลซิส โดยใช้ผงคาร์บอนดำเป็นตัวดูดอะตอมออกซิเจนจะให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวที่มากกว่าแคลเซียมออกไซด์ที่ปริมาณเท่ากัน แต่อย่างไรก็ตามแคลเซียมออกไซด์ก็มีข้อดีกว่าผงคาร์บอนดำตรงที่ว่าให้องค์ประกอบที่เป็นกรดคาร์บอกซิลิกต่ำจนเป็นศูนย์เปอร์เซ็นต์ รูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 แสดงแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของ %ผลิตภัณฑ์เหลวรวมจากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลโดยการเติมผงคาร์บอนดำเป็นตัวดูดอะตอมออกซิเจนเทียบกับการเติมแคลเซียมออกไซด์

จากเดิมสามารถสรุปสภาวะที่เหมาะสมเบื้องต้นได้คือ อุณหภูมิการทดลองที่ใช้เท่ากับ 500°C ปริมาณตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนคือ 20 – 25 wt% ดังนั้นเมื่อรวมผลการวิเคราะห์ในหัวข้อ 4.4 เข้าไปด้วยจะสามารถสรุปสภาวะที่เหมาะสมเบื้องต้นเพิ่มเติมในส่วนของชนิดตัวดูดอะตอมออกซิเจนที่เหมาะสมได้คือ จะต้องเลือกใช้ผงคาร์บอนดำที่ 25 wt% เมื่อต้องการปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวและสัดส่วนองค์ประกอบที่เป็นอัลเคน อัลคีนในปริมาณมากแต่จะมีกรดอินทรีย์ผสมบ้างเล็กน้อย ส่วนถ้าต้องการผลิตภัณฑ์เหลวที่ไม่มีสัดส่วนของกรดอินทรีย์ผสมอยู่จะต้องเลือกใช้ตัวดูดอะตอมออกซิเจนที่เป็นอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ที่ 20 – 25 wt% ทั้งหมดนี้สามารถสรุปผลการทดลองไว้ดังตารางที่ 4.5 โดยมีข้อกำหนดการพิจารณาข้อมูลการทดลองดังนี้

1. พิจารณาที่ปริมาณการเติมตัวดูดอะตอมออกซิเจนที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด (ตามรูปที่ 4.6)
2. ร้อยละที่ได้รายงานเป็นข้อมูลเฉพาะส่วนที่เป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC MS ไม่ได้หมายถึงร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์เหลวรวม

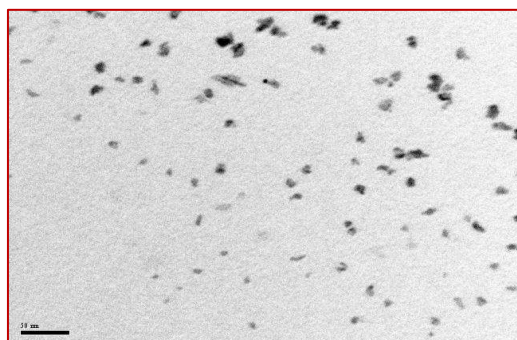
ตารางที่ 4.5 สรุปจุดเด่น จุดด้อยของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลที่มีการปรับเปลี่ยนปริมาณการเติม CB และ CaO

ผงคาร์บอนดำ	อนุภาคแคลเซียมออกไซด์
- ให้ปริมาณอัลเคน อัลคีน และอะโรมาติกในปริมาณ 10 – 40 %ของผลิตภัณฑ์รวม - ที่ 25 wt% พบว่าให้ปริมาณอัลเคนและอัลคีนประกอบอยู่สูงถึง 39.15 %ของผลิตภัณฑ์รวม - ที่ 25 wt% ให้%yield ของผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยไฮดรอกซิล กรดอินทรีย์ อัลดีไฮด์ คีโตน อัลเคน อัลคีน และอะโรมาติกสูงที่สุดถึงร้อยละ 87.70 - พบว่าทุกอัตราส่วนในการเข้าทำปฏิกิริยาของผงคาร์บอนดำจะยังมีปริมาณของกรดอินทรีย์เกิดเป็นผลิตภัณฑ์รวมด้วยเสมอ	- ที่ 20 และ 25 wt% พบว่าสามารถกำจัดกรดอินทรีย์ออกจากผลิตภัณฑ์เหลวได้ทั้งหมด - ที่ 20 และ 25 wt% พบว่าให้ปริมาณเบนซินประกอบอยู่สูงถึง 36.00 – 43.00 %ของผลิตภัณฑ์รวม - ที่ 25 wt% ให้%yield ของผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยไฮดรอกซิล กรดอินทรีย์ อัลดีไฮด์ คีโตน อัลเคน อัลคีน และอะโรมาติกสูงที่สุดถึงร้อยละ 81.39 - พบว่าระบบที่มีการใช้แคลเซียมออกไซด์จะทำให้สารตั้งต้นเกิดการแตกตัวได้น้อยกว่าการใช้ผงคาร์บอนดำเป็นตัวร่วมทำปฏิกิริยา

4.5 ผลการวิเคราะห์หาสิ่งเจือปนในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอล

4.5.1 ผลการวิเคราะห์หาสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์ดีเซล

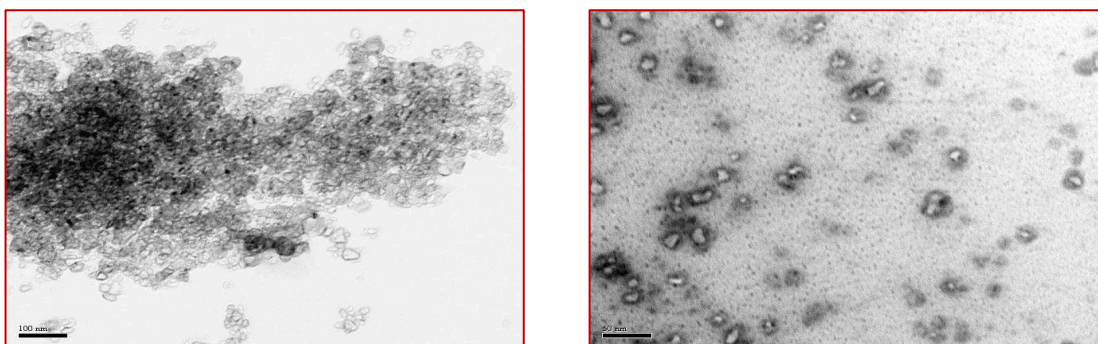
รูปที่ 4.13 แสดงผลการตรวจหาอนุภาคสิ่งเจือปนในผลิตภัณฑ์ดีเซลตามท้องตลาดด้วยเครื่อง TEM พบว่าแท้จริงแล้วผลิตภัณฑ์ดีเซลที่เห็นว่าใสนั้นมีอนุภาคแขวนลอยอยู่จำนวนมากในลักษณะเป็นรูปร่างทรงเหลี่ยมมีขนาดประมาณ 2.5 – 40 nm กระจายอย่างสม่ำเสมอในผลิตภัณฑ์ดีเซล ซึ่งลักษณะดังกล่าวคาดว่าจะเป็นอนุภาคของสารเติมแต่งที่บริษัทผู้ผลิตน้ำมันผสมในผลิตภัณฑ์ดีเซล เพื่อจุดมุ่งหมายในการปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ดีเซลให้มีความเป็นเชื้อเพลิงดีขึ้น



รูปที่ 4.13 แสดงภาพการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ดีเซลด้วยเครื่อง TEM a) แสดงภาพถ่ายที่กำลังขยาย 100,000 เท่า b) แสดงภาพถ่ายที่กำลังขยาย 200,000 เท่า

4.5.2 ผลการวิเคราะห์หาสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์เบนซิน 95

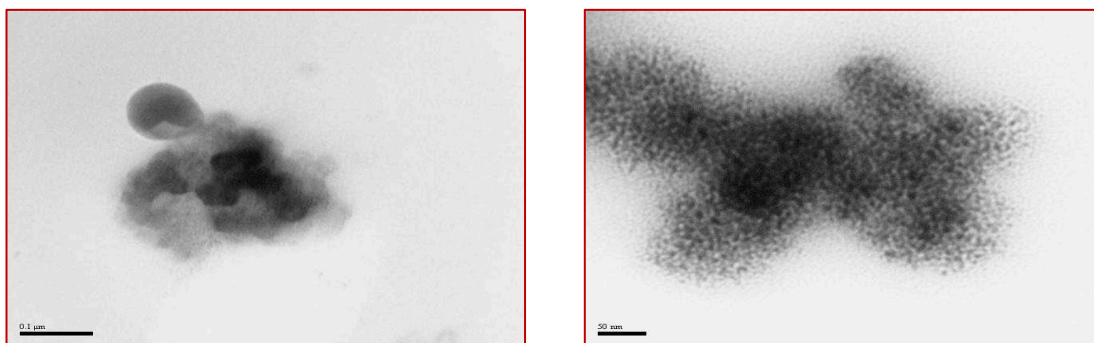
รูปที่ 4.14 แสดงผลการตรวจหาอนุภาคลิ่งเจือปนในผลิตภัณฑ์เบนซิน 95 ตามท้องตลาด ด้วยเครื่อง TEM พบว่าผลิตภัณฑ์เบนซิน 95 มีอนุภาคแขวนลอยอยู่จำนวนมากในลักษณะของรูปร่างทรงเหลี่ยมเช่นกัน มีขนาดประมาณ 5 – 50 nm เกาะกลุ่มและซ้อนทับกันจนสามารถสังเกตเห็นเป็นลักษณะสีดำชัดเจน ลักษณะของอนุภาคดังกล่าวคาดว่าจะเป็อนุภาคของสารเติมแต่งที่บริษัทผู้ผลิตน้ำมันผสมในผลิตภัณฑ์เบนซิน 95 เพื่อจุดมุ่งหมายในการปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์เบนซินให้มีสมบัติความเป็นเชื้อเพลิงดีขึ้นซึ่งคล้าย ๆ กับน้ำมันดีเซล



รูปที่ 4.14 แสดงภาพการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เบนซินด้วยเครื่อง TEM a) แสดงภาพถ่ายที่กำลังขยาย 100,000 เท่า b) แสดงภาพถ่ายที่กำลังขยาย 200,000 เท่า

4.5.3 ผลการวิเคราะห์หาอนุภาคของแข็งในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล

รูปที่ 4.15 แสดงผลการนำผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 500 °C ณ สภาวะการเติมผงคาร์บอนดำ 25wt% ในถังปฏิกรณ์ที่ 1 ไปวิเคราะห์หาอนุภาคของแข็งด้วยเครื่อง TEM พบว่าผลิตภัณฑ์เหลวดังกล่าวมีอนุภาคของแข็งรูปร่างทรงกลมขนาดประมาณ 2.5 – 10 nm แขนงลอยกระจายอยู่ในลักษณะเกาะกลุ่มและซ้อนทับกันทำให้สังเกตเห็นเป็นลักษณะสีดำชัดเจน อนุภาคดังกล่าวคาดว่าจะเป็ nanoparticle ของคาร์บอนที่เจือปนอยู่ในผลิตภัณฑ์เหลว ทั้งนี้เนื่องจากว่าในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสอาจมีพันธะ C-H จำนวนมากขาดออกจากโมเลกุลกลีเซอรอลแทนที่จะขาดตรงพันธะ C-C หรือ C-O เลยทำให้เหลือแต่โมเลกุลเชิงซ้อนของคาร์บอนแขวนลอยอยู่ในผลิตภัณฑ์เหลวที่ควบแน่นออกมา โดยปกติอนุภาคเขม่าเหล่านี้จะมีขนาดเล็กในระดับนาโน แม้จะมีอนุภาคขนาดใหญ่ปนมาบ้างแต่ก็จะถูกกรองออกไปด้วยขนาดรูพรุนของหัวกรอง (Syringe filter) ไนลอนของ Whatman ซึ่งอยู่ในระดับ 0.2 μm จึงทำให้มีการเจือปนของ nanoparticle ของคาร์บอนในผลิตภัณฑ์เหลวลดลงเล็กน้อย



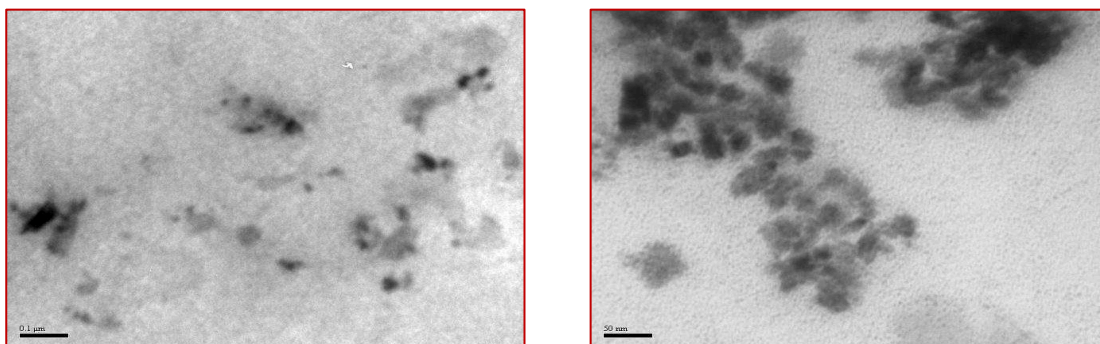
รูปที่ 4.15 แสดงภาพการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอล ณ สภาวะการเติมผงคาร์บอนดำ 25 wt% ที่อุณหภูมิ 500 °C ด้วยเครื่อง TEM

a) แสดงภาพถ่ายผลิตภัณฑ์เหลวที่กำลังขยาย 100,000 เท่า

b) แสดงภาพถ่ายผลิตภัณฑ์เหลวที่กำลังขยาย 200,000 เท่า

4.5.4 ผลการวิเคราะห์หาอนุภาคของแข็งในผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอล

รูปที่ 4.16 แสดงผลการนำตัวอย่างผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 500 °C ณ สภาวะการเติมแคลเซียมออกไซด์ 25wt% ในถังปฏิกรณ์ที่ 1 ไปวิเคราะห์หาอนุภาคของแข็งด้วยเครื่อง TEM พบว่าผลิตภัณฑ์เหลวดังกล่าวมีอนุภาคของแข็งรูปร่างทรงกลมมีขนาดประมาณ 2.5 – 10 nm จำนวนเล็กน้อยแขวนลอยกระจายอยู่ในลักษณะของการเกาะกลุ่มและซ้อนทับกันเพียงบางส่วน อนุภาคลักษณะดังกล่าวคาดว่าจะจะเป็น nanoparticle ของคาร์บอนเช่นเดียวกับกรณีของการใส่ผงคาร์บอนดำ เนื่องจากในระหว่างกระบวนการไพโรไลซิสอาจมีพันธะ C-H จำนวนมากขาดออกจากโมเลกุลสกลีเซอรอลแทนที่จะขาดตรงพันธะ C-C หรือ C-O เลยทำให้เหลือแต่โมเลกุลเชิงซ้อนของคาร์บอนขนาดนาโน อนุภาคเหล่านี้เกิดในเบด CaO ของถังปฏิกรณ์ที่ 2 ด้วยความที่มีขนาดนาโนจึงลอดผ่านรูพรุนของเบดออกไปพร้อมโมเลกุลผลิตภัณฑ์เหลวได้ คาร์บอนอนุภาคใหญ่กว่านาโนอาจเกิดขึ้นบ้างแต่ไม่มากและถูกกรองออกไปด้วยขนาดรูพรุนของหัวกรอง (Syringe filter) ไนลอนของ Whatman ซึ่งมีขนาดในระดับ 0.2 μm จึงทำให้มีการเจือปนของ nanoparticle ของคาร์บอนติดค้างในผลิตภัณฑ์เหลวบ้างเล็กน้อย ซึ่งพบว่าปริมาณการเจือปนน้อยกว่ากรณีการใส่อนุภาคผงคาร์บอนดำ ในทั้งสองตัว DA อนุภาคผงคาร์บอนดำขนาดระดับนาโนเหล่านี้เกิดขึ้นตรงถังปฏิกรณ์ที่ 2 และมีขนาดอนุภาคที่เล็กเกินกว่าที่เบดของคาร์บอนหรือของแคลเซียมออกไซด์จะกรองดักไว้ได้จึงเคลื่อนที่ไปเรื่อยๆ จนผ่าน condenser และไปสะสมรวมกับผลิตภัณฑ์เหลวในภาชนะเก็บ



รูปที่ 4.16 แสดงภาพการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลือจากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล ณ สภาวะการเติมอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ 25 wt% ที่อุณหภูมิ 500 °C ด้วยเครื่อง TEM

a) แสดงภาพถ่ายผลิตภัณฑ์เหลือที่กำลังขยาย 100,000 เท่า

b) แสดงภาพถ่ายผลิตภัณฑ์เหลือที่กำลังขยาย 200,000 เท่า

รูปที่ 4.17 แสดงตัวอย่างอุปกรณ์การกรองด้วยหัวกรอง (Syringe filter) ในลอนของ Whatman ที่มีขนาดรูพรุน 0.2 μm เพื่อนำสารที่กรองได้ไปทดสอบด้วยเครื่อง TEM หาอนุภาคแขวนลอย ซึ่งจากผลการวิเคราะห์หาสิ่งเจือปนในผลิตภัณฑ์เหลือที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล พบว่ามีอนุภาคของแข็งระดับนาโนแขวนลอยอยู่ในปริมาณเล็กน้อยทั้ง 2 ชนิดตัวดูดอะตอมออกซิเจน ซึ่งเป็น nanoparticle ของคาร์บอนที่มาจากโมเลกุลกลีเซอรอลที่พันธะ C-H ส่วนใหญ่ขาดออกมากกว่าพันธะ C-C และ C-O จึงได้อะตอมคาร์บอนเกาะกันหลายอะตอมกลายเป็นอนุภาคระดับนาโน และเคลื่อนที่ทะลุผ่านกรณิใช้เบดเป็นผงคาร์บอนดำและเบดเป็นแคลเซียมออกไซด์ไปสะสมในภาชนะเก็บของผลิตภัณฑ์เหลือ ผงคาร์บอนดำดังกล่าวไม่ใช่ผงคาร์บอนดำที่ถูกบรรจุในถังปฏิกรณ์ที่ 2 แต่อย่างใด มีความเป็นไปได้ว่าหากมีกรรมวิธีที่ดีเพียงพอในการแยกเอาอนุภาคของแข็งแขวนลอยเหล่านี้ออกจากสารผลิตภัณฑ์เหลือที่สังเคราะห์ได้ จะทำให้สารผลิตภัณฑ์เหลือที่ได้มีอนุภาคของแข็งแขวนลอยอยู่ในปริมาณที่น้อยลงจนเป็นศูนย์ ตัวอย่างเช่นกรรมวิธีการกลั่นลำดับส่วน เป็นต้น จะทำให้ได้เชื้อเพลิงที่สะอาดมากขึ้น



รูปที่ 4.17 แสดงหัวกรอง (Syringe filter) ในลอนของ Whatman ที่มีขนาดรูพรุน 0.2 μm

4.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงเบื้องต้นของผลิตภัณฑ์เหลวจากไพโรไลซิสกลีเซอรอล

สามารถวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงเบื้องต้นของผลิตภัณฑ์เหลวเปรียบเทียบกับน้ำมันไบโอดีเซล น้ำมันดีเซล น้ำมันเบนซิน และกลีเซอรอลได้ดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบสมบัติทางเชื้อเพลิงเบื้องต้นของน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลกับน้ำมันไบโอดีเซล น้ำมันดีเซล น้ำมันเบนซินและ ตัวกลีเซอรอลเอง

การวิเคราะห์	อัตราสูง ต่ำ	น้ำมันที่ได้จากการ ไพโรไลซิสกลีเซอรอล		น้ำมัน ดีเซล	ไบโอดีเซล	น้ำมัน เบนซิน	กลีเซอรอล
		+25%CB	+25%CaO				
ความถ่วงจำเพาะ ณ อุณหภูมิ 15.6 องศาเซลเซียส (Specific Gravity at 15.6 °C)	ไม่ต่ำกว่า	0.94	0.90	0.81	—	—	1.25
	ไม่สูงกว่า	0.95	0.95	0.87	—	—	1.27
ความหนืดที่ 40 °C เซนติสโตก (Viscosity cSt)	ไม่ต่ำกว่า	3.2	3.2	1.8	3.5	—	724
	ไม่สูงกว่า	3.3	3.3	4.1	5.0	—	750
จุดวาบไฟ องศาเซลเซียส (Flash Point °C)	ไม่ต่ำกว่า	—	—	52	52	—	—
	ไม่สูงกว่า	38	38	—	—	40	160
ค่าความร้อน เมกะจูลต่อกิโลกรัม (Combustion MJ/kg)	ไม่ต่ำกว่า	14.43	14.65	43.39	32.60	45.39	16.20
	ไม่สูงกว่า	25.01	25.06	45.90	36.21	45.90	16.40

จากตารางที่ 4.6 พบว่าค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ต่ำกว่าน้ำมันไบโอดีเซล น้ำมันดีเซล และน้ำมันเบนซิน เหตุผลเนื่องจากผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้มีองค์ประกอบหลายชนิดที่สลับซับซ้อนตั้งแต่โมเลกุลเล็กที่สุดจนถึงโมเลกุลใหญ่ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่ม ๆ ได้คือ กลุ่มไฮดรอกซิล กลุ่มกรดอินทรีย์ กลุ่มอัลดีไฮด์ กลุ่มคีโตน กลุ่มอัลเคน กลุ่มอัลคีน และกลุ่มอะโรมาติก ซึ่งองค์ประกอบเหล่านั้นมีค่าความร้อนที่แตกต่างกันออกไป ส่งผลให้ค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เหลวโดยเฉลี่ยต่ำกว่าของอัลเคนหรืออัลคีน แต่อย่างไรก็ตามพบว่าน้ำมันที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลก็ยังมีค่าความร้อนที่ดีกว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์ ดังนั้นจึงมีข้อเสนอแนะว่าเพื่อให้เหมาะกับการใช้งานและมีความเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์มากขึ้น ควรนำผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ผ่านกระบวนการการกลั่นแยกและกระบวนการอื่น ๆ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกันและแปรสภาพให้เหมาะกับการใช้งานต่อไป ซึ่งจะพบว่าผลิตภัณฑ์บางชนิดสามารถนำไปใช้ประโยชน์อื่นนอกเหนือจากการนำไปใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงเพียงอย่างเดียว ส่วนผลิตภัณฑ์ที่มีความ

เหมาะสมในการใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง เช่น องค์ประกอบที่เป็นพาราฟิน แนฟทีน อะโรมาติก เมื่อนำมาวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงเบื้องต้นคาดว่าจะมีค่าต่าง ๆ ใกล้เคียงน้ำมันไบโอดีเซล น้ำมันดีเซล และน้ำมันเบนซินมากขึ้น

สาเหตุที่วัดค่าความร้อนของผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสได้ค่าต่ำ เหตุผลหนึ่งน่าจะเป็นเพราะว่าองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวชนิดที่เป็นของเหลวเกิดการเผาไหม้ในเครื่อง bomb calorimeter คายความร้อนออกมาได้ ในขณะที่อุณหภูมิของคาร์บอนไม่สามารถเผาไหม้ได้ทันในระยะเวลาดังกล่าวไม่ได้คายความร้อนออกมาให้วัดค่าความร้อน จึงทำให้ผลรวมของค่าความร้อนที่วัดด้วยเครื่อง bomb calorimeter ต่ำลงกว่าความเป็นจริง คาดว่าถ้านับความร้อนที่ปล่อยจากการเผาไหม้ของอุณหภูมิของคาร์บอนด้วยค่าความร้อนที่ได้จะสูงมากขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

➤ ทำการสังเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์จากกลีเซอรอลโดยอาศัยเทคนิคการไพโรไลซิสร่วมกับการเติม DA ได้แก่ CB และ CaO โดยทำการเติม DA ปริมาณมากเกินไปและมีปริมาณเท่าเดิมทุกการทดลองย่อยบรรจุใน II ซึ่งพบว่ากลีเซอรอลที่ระเหยเป็นก๊าซจะเกิดปฏิกิริยากับ DA กลายเป็นผลิตภัณฑ์หลากหลายชนิด โดย I ยังคงใส่ DA เป็นเชื้อไว้เล็กน้อย

➤ DA ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยกระจายความร้อนทำให้กลีเซอรอลเดือดกลายเป็นไออย่างสม่ำเสมอเพื่อให้ไอดังกล่าวเคลื่อนที่ไปเกิดปฏิกิริยากับ DA ในเฟสก๊าซที่ II และทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับออกซิเจนออกจากโมเลกุลกลีเซอรอล พบว่าผลการทดลองสอดคล้องกับสมมติฐานหลักทั้ง 2 ปฏิกิริยาของงานวิจัยนี้

➤ การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิส การเพิ่มปริมาณตัวดูดซับออกซิเจน และการเพิ่มเวลาในการทำการทดลองในการไพโรไลซิสมีผลต่อปริมาณร้อยละของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล

➤ ปริมาณผงคาร์บอนดำ และอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดคือ 25 %wt ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวรวมอยู่ระหว่าง 80 – 90 เปอร์เซ็นต์ของสารตั้งต้น

➤ ผลวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสที่สภาวะที่ดีที่สุด พบว่าองค์ประกอบต่างๆ แบ่งเป็นกลุ่มใหญ่ๆ และมีเปอร์เซ็นต์ผลได้ ตัวอย่างเช่น กรณีใช้ CB จะมีสารประกอบจำพวกอะโรมาติกคิดเป็น 29.71 % ไฮโดรคาร์บอน และสารอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกันออกไปซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านั้นได้แก่ ไฮดรอกซิลคิดเป็น 8.87 % กรดอินทรีย์คิดเป็น 9.40 % อัลดีไฮด์คิดเป็น 9.76 % อัลเคน และอัลคีนคิดเป็น 39.15 % เป็นต้น

➤ มีอนุภาคคาร์บอนระดับนาโนเมตรเกิดขึ้น และปนอยู่ในผลิตภัณฑ์น้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลปริมาณเล็กน้อย

➤ เมื่อเทียบผลการทดลองกับการใช้ความร้อนในการไพโรไลซิสกลีเซอรอลแต่เพียงอย่างเดียวพบว่าการใช้ตัวดูดซับออกซิเจนเข้าร่วมสามารถช่วยกระตุ้นให้เกิดการแตกออกด้วยอุณหภูมิต่ำลงจาก 700 °C มาที่ 500 °C และดูดซับออกซิเจนออกไปเกิดปฏิกิริยาทำให้ได้โมเลกุลที่ไวไฟมากขึ้น โดยพิจารณาจากการวิเคราะห์ค่า Flash point ของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

5.2.1 Electrical furnace ที่ใช้ในการให้ความร้อนควรมีขนาดใหญ่กว่าเดิม เพื่อที่จะสามารถบรรจุ Reactor ที่มีขนาดใหญ่ได้ ทำให้สามารถที่จะใส่สารตั้งต้นที่จะทำปฏิกิริยาได้เป็นปริมาณมาก

5.2.2 ชนิดของกลีเซอรอลที่ใช้สำหรับการทดลองควรที่จะนำกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่ได้จากการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลเพื่อเป็นการลดต้นทุนและเพิ่มเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของการเปลี่ยนน้ำมันพืชเป็นน้ำมันไบโอดีเซลสูงขึ้น

5.2.3 ปริมาณสารตั้งต้นควรที่จะมีปริมาณที่มากขึ้น เพื่อที่จะสามารถทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ขึ้นจำนวนมากต่อเวลาที่เร็วขึ้น

5.2.4 ในการทดลองทางผู้วิจัยได้พยายามที่จะควบคุมแน่นสารผลิตภัณฑ์ที่ได้แต่มีข้อจำกัดที่ไม่สามารถที่จะควบคุมอุณหภูมิสารหล่อเย็นให้ต่ำกว่าศูนย์องศาเซลเซียสมากๆ ได้จึงทำให้ผลิตภัณฑ์บางตัวมีจุดเดือดค่อนข้างต่ำไม่ควบคุม

บรรณานุกรม

- [1] ปาล์มน้ำมันจากน้ำมันพืชถึงไบโอดีเซล [online], accessed 13 Sep 2007. Available from <http://www.kasetcity.com/Thaibioenergy/Plam.htm>
- [2] The Last Oil Shock วิฤตการณ์น้ำมันครั้งสุดท้าย [online], accessed 25 May 2007. Available from <http://www.google.com>
- [3] ส่งเสริมการใช้พลังงานจากชีวมวลของประเทศ [online], accessed 13 Sep 2007. Available from <http://www.nepo.go.th>
- [4] Thermal Cracking of Waste Glycerol from Transesterification of Used Vegetable oil to Gasoline over Continuous Reactor [online], accessed 2 Feb 2007. Available from <http://www.google.com>
- [5] Atkins, P. 1986. Physical chemistry. English language, Oxford University press, 3, 1124 – 1127.
- [6] Funda, Yagiz. Biodiesel production from waste oils by using lipase immobilized on hydrotalcite and zeolites. Chemical Engineering Journal, Volume 134, 2007, p 262 – 267.
- [7] Yolanda s. stein, A study of the gas – phase pyrolysis of glycerol", Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 4, 1983, p 283 – 296.
- [8] อุศาสกรกรมการผลิตไบโอดีเซลอย่างยั่งยืน [online], accessed 9 Oct 2007. Available from <http://www.tistr.or.th>
- [9] นรวาดิ จันทรสุข, ความรู้เกี่ยวกับปิโตรเลียม, กรุงเทพฯ, นำอักษรการพิมพ์, 2551, 1 – 81.
- [10] กระบวนการผลิตไบโอดีเซล [online], accessed 9 Oct 2007. Available from <http://www.tistr.or.th>
- [11] การผลิตและการตรวจสอบมาตรฐานไบโอดีเซลเบื้องต้น [online], accessed 9 Oct 2007. Available from <http://www.tistr.or.th>
- [12] เทคโนโลยีพลังงานในพระราชดำริ [online], accessed 9 Oct 2007. Available from <http://www.tistr.or.th>
- [13] Pornchai Katigumjorn, Development of natural rubber pyrolysed process for production of automotive oils, The Degree Master of engineering Department of Materials Science and Engineering Graduate School Silpakorn university, 2007.

- [14] นายสมพร ภาวการภักดี และนายสมชาย อุดมประเสริฐกุล, การไฟฟโวลซิสพลาสติคเหลือใช้, วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2526
- [15] Krzyazotof Pieliowski and James Njuguma, Thermal Degradation of polymeric of materials, Rapra Technology Ltd., Shrewsbury, 2003, p 1-13.
- [16] Norman S.Allen and Michele Edge, Fundamentals of polymer degradation and stabilization, Elsevier applied science, London and New York, 1992, p 1-15.
- [17] M.A. Brebu, Y.Sakata and M.A. Uddin, Handbook of Polymer Blends and Composites Volume 3B, Rapra Technology Ltd., Shrewsbury, 2003, 561&627.
- [18] Conley R.T, Thermal stability of polymer, Marcel Dekker, New York, 1970.
- [19] Grassie N., Degradation of polymers, In Encyclopedia of polymer science and technology, Interscience, New York, 1966, p647.
- [20] William F. Smith, Foundations of Materials Science and Engineering (Hardcover), McGraw-Hill Higher Education, 2004
- [21] Grassie N., Degradation, Polymer science-A Materials science handbook, Vol. 2,ed. A.D. Jenkins. North Holland, Amsterdam, 1972, p. 22.
- [22] Jellinek H. H. G., Degradation of vinyl polymers. Academic Press, New York, 1956.
- [23] Kelen T., Polymer degradation, Van nostrand reinhold, New York, 1983.
- [24] Schnabel W., Polymer degradation: Principles and applications, Hanser, New York, 1981
- [25] Grassie N., In thermal degradation of polymer, ed. E. M. Fettes. Interscience, New York, p565
- [26] Grassie N. and Scott G., Polymer degradation and stailization, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [27] Madorsky, S.L., Thermal degradation of organic polymers. Interscience, New York, 1964.
- [28] McNeil I.C., In Comprehensive polymer science, eds Sir G. Allen and J. C. Bevington, Pergamon Press, Oxford, Vol. 6, Ch.15,1989, p.451.
- [29] Stivala S. S., Kimura J. and Gabby S. M., In degradation and stabilization of polyolefins, ed. N. S. Allen. Elsevier science publishers Ltd, London, Ch. 3, 1983, p. 63.
- [30] Molecular [online], accessed 25 March 2007.Available from http://physuna.phs.uc.edu/suranyi/Modern_physics/Lecture_Notes/modern_physics10.html

- [31] Juan F. Gonzalez , Jose' M. Encinar, Jose' L. Canito and Juan J. Rodriguez, Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58–59 (2001): 667–683
- [32] L.E. Manring, *Macromolecules*, 1989, 22, 6, 2673.
- [33] L.E. Manring, *Macromolecules*, 1991, 24, 11, 3304.
- [34] M.L. Poutsma, *Macromolecules*, 2003, 36, 24, 8931.
- [35] Paul T. Williams and Serpil Besler, Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components, *Fuel* Vol. 14 No. 9, 1995, pp. 1277-1283.
- [36] Robert A. Meyers, *Handbook of Chemicals Production Processes*, Editor in Chief, 1998, p.27-61
- [37] Ferrero G.L., Maniatis K., Buekens A., and Bridgwater A.V., *Pyrolysis and gasification*, Elsevier applied science, London and New York, 1989.
- [38] Ozlem Onay, O. Mete Kockar, Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed, *Renewable Energy* 28 (2003): p. 2417–2433.
- [39] Bridgwater A., Aston University-workshop on Leben-projects, 1989
- [40] Meehan E.J., Elving P.J., and Kolthoff I.M., *Treatise on analytic chemistry*, Wiley New York, 1981, Vol.7, Chapter 1-3,
- [41] Spectrum [online], accessed 10 March 2007. Available from [http:// www.groups.csail.mit.edu /.../ Lecture02/Slide22.html](http://www.groups.csail.mit.edu/.../Lecture02/Slide22.html)
- [42] Jaffe H. and Orchin M., *Theory and application of ultraviolet spectroscopy*, Wiley New York, 1962.
- [43] Spectrum [online], accessed 10 March 2007. Available from http://www.ibchem.com/IB/ ibnotes /full/bon_ htm/4.2.htm
- [44] Atkins P.W., *Physical chemistry*, English language/Oxford University press, 3rd ed., 1986
- [45] Stephen T. and Joe S., *Orbitals and molecular representation*, The fund for the improvement of postsecondary education (FIPSE), United States department of education,
- [46] Obittals [online], accessed 10 March 2007. Available from <http://www. tcdsbstaff.ednet.ns.ca /devillg/ib/bonding.htm>
- [47] Silverstein R.M., Bassler G.C. and Morrill T.G., *Spectrometric identification of organic compounds*, Wiley: New York, 4th ed., 1981.

- [48] Orgel L.E., An introduction to transition metal chemistry, Ligand-Filed theory, Wiley: New York, 1960.
- [49] Pauling L., The nature of chemical bond, Cornell University press, 1960.
- [50] Richard R. Jones, Robert G. Bergman , p-Benzynes. Generation as an intermediate in a thermal isomerization reaction and trapping evidence for the 1,4-benzenediyl structure, J. Am Chem. Soc. 1972; 94(2); 660-661.
- [51] Luca Banfi, Andrea Basso, Giuseppe Guanti, and Renata Riva Arkivoc, Design and synthesis of heterocycle fused enediyne prodrugs activable at will, 2006 HL-1786GR 261-275.
- [52] Charles L. Perrin, Betsy L. Rodgers, and Joseph M. O'Connor, Nucleophilic Addition to a p-Benzynes Derived from an Enediyne: A New Mechanism for Halide Incorporation into Biomolecules, J. Am. Chem. Soc., 2007.
- [53] New Route For Halide Addition Stu, Borman Chemical & Engineering News April 2 2007.
- [54] Thermal cracking [online], accessed 12 March 2007. Available from [http:// canadaconnects.ca/chemistry/10105/](http://canadaconnects.ca/chemistry/10105/)
- [55] Thermal cracking [online], accessed 12 March 2007. Available from <http://www.chemguide.co.uk/organicprops/alkanes/cracking.html>
- [56] Advanced Organic Chemistry, Jerry March, 1162-1173.
- [57] Diels-Alder [online], accessed 12 March 2007. Available from [http:// en.wikipedia.org/wiki/Diels-Alder_reaction](http://en.wikipedia.org/wiki/Diels-Alder_reaction)
- [58] Hershberg, E. B.; Ruhoff, J. R. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 2, p.102 (1943); Vol. 17, p.25 (1937).
- [59] Kozmin, S. A.; He, S.; Rawal, V. H. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 10, p.442 (2004); Vol. 78, p.160 (2002).
- [60] Diels, O., Alder, K., "Synthesen in der hydroaromatischen Reihe". *Liebigs Annalen der Chemie* 460 (1) (1928): 98 - 122.
- [61] Synthesis of the hydro aromatic sequence, Ann. 1929, 470, 62.
- [62] Diels, O., Alder, K., Synthesis in the hydroaromatic series, IV. Announcement: The rearrangement of malein acid anhydride on arylated diene, triene and fulvene, 1929

- [63] B.W. Hoffer, R.L.C. Bonne, A.D. van Langeveld, C. Griffiths, C.M. Lok, J.A. Moulijn.
Enhancing the start-up of pyrolysis gasoline hydrogenation reactors by applying tailored ex situ presulfided Ni/Al₂O₃ catalysts. *Fuel* 2004; 83 : 1-8
- [64] M. Felisa Laresgoiti, Isabel de Marco *, Amelia Torres, Blanca Caballero, Miguel A. Cabrero, M. Jesus Chomon, Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 55 (2000); 43–54
- [65] J. D'Alessio, M. Lazzaro, P. Massoli and V. Moccia, Thermo-optical investigation of burning biomass pyrolysis oil droplets, Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1998, p.1915–1922.
- [66] Sevgi Sensoz and Ilke Kaynar, Bio-oil production from soybean (*Glycine max* L.); fuel properties of Bio-oil, *Industrial Crops and Products* 23 (2006); 99–105.
- [67] Ozlem Onay and O. Mete Kockar, Pyrolysis of rapeseed in a free fall reactor for production of bio-oil, *Fuel* 85 (2006); 1921–1928.
- [68] Sevgi Sensoz and Dilek Angin, Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: part 1. The effects of pyrolysis parameters on the product yields, *Bioresource Technology*, 2007.
- [69] Fengzhen Chen, Jialin Qian. Studies of the thermal degradation of waste rubber. *Fuel* 2002; 81: 2071-2077.
- [70] Flash point [online], accessed 22 January 2007. Available from <http://www.navy.mi.th/science/Webpage/newdocument/docoil.htm>
- [71] Xuejun, L. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, Volume 87, 2008, p 216 – 221.
- [72] Daniela, G., Valerio, C. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 71, 2004, p 987 – 996.
- [73] Yorgun, S. Flash pyrolysis of sunflower oil cake for production of liquid fuels. *Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 60, 2001, p 1–12.
- [74] Anjana, S., Ram, P. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 4, 2000, p 111 – 133.
- [75] Shunkichi, U. Carbon dioxide absorption mechanisms of sodium added to calcium oxide at high temperatures. *Ceramics International*, Volume 30, 2004, p 1031 – 1034.

- [76] Fuel [online], accessed 22 January 2007. Available from [http:// www.ptit.org/oilbusiness/news/m_issue.php](http://www.ptit.org/oilbusiness/news/m_issue.php)
- [77] Mohammad, N. Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and its characterization. *Renewable Energy*, Volume 17, 1999, p 73 – 84.
- [78] อภิชาติ สุขสำราญ, “การประยุกต์สเปคโตรสโคปีในเคมีอินทรีย์”, กรุงเทพฯ, นวัตกรรมการพิมพ์, 2526, 55 – 119.
- [79] Silvio, C., Almeida, D., Carlos R. B., Marcos, N., Leonardo, S.R., Guilherme, F. Performance of a diesel generator fuelled with palm oil. *Fuel*, Volume 81, 2002, p 2097 – 2102.
- [80] เกริกชัย สุกาญจนนา, “อุณหพลศาสตร์ สำหรับอุตสาหกรรมซีพีโอ”, กรุงเทพฯ, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538, 41 – 72.
- [81] อุดสาห์ จิรากร, “เครื่องยนต์สันดาปภายใน”, กรุงเทพฯ, ซีเอ็ดดูเคชั่น, 2551, 164 – 199.
- [82] เครื่องยนต์สันดาปภายใน (Internal combustion engine) [online], accessed 24 Jan 2007. Available from <http://www.rmutphysics.com>
- [83] Atomization [online], accessed 3 April 2009. Available from <http://www.oraco.com>
- [84] John B. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill, Singapore, p 517-539.
- [85] K. Masters, *Spray Drying Handbook*, Longman Scientific and Technical, Singapore, p 193-270.
- [86] Duncan J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, London, p 55-70.

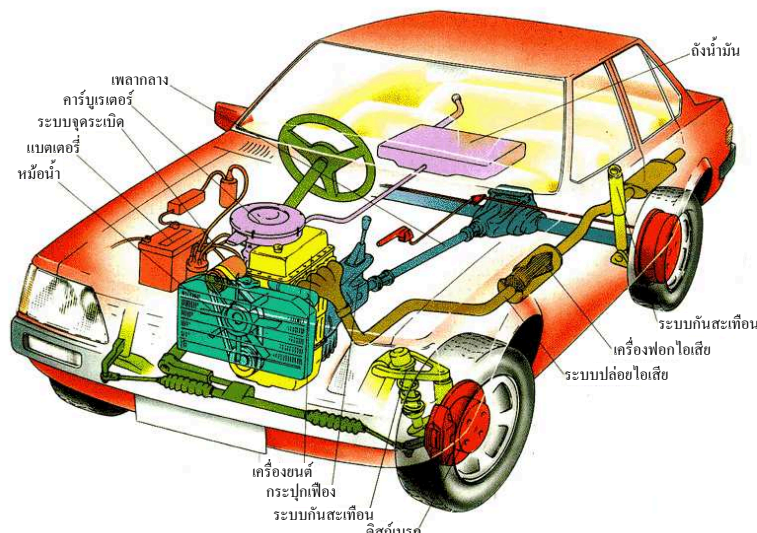
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

หลักการทำงานของเครื่องยนต์เผาไหม้ภายใน

หลักการทำงานของเครื่องยนต์เผาไหม้ภายใน [81]

1. เครื่องยนต์สันดาปภายใน



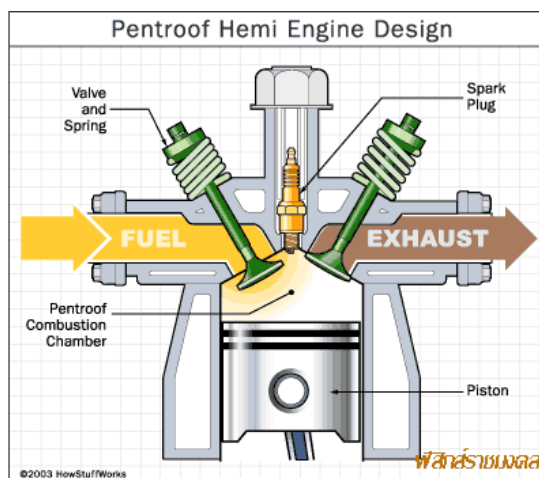
รูปที่ ก.1 แสดงองค์ประกอบของเครื่องยนต์สันดาปภายใน [81]

ถึงแม้จะมีรถยนต์บางคันที่ใช้พลังงานจากมอเตอร์ไฟฟ้า รถสมัยใหม่ส่วนมากก็ยังคงทำงานในวิธีเดียวกับรถรุ่นแรกๆ ที่สร้างขึ้นเมื่อกว่าครึ่งศตวรรษมาแล้ว เชื้อเพลิงที่เผาไหม้ทำให้อากาศในเครื่องยนต์เคลื่อนที่ไปมา เพื่องและชิ้นส่วนอื่นๆ จะช่วยให้ลูกสูบสามารถขับเคลื่อนต่อไปได้ โดยมีหลักการทำงานพื้นฐานของเครื่องยนต์ดังนี้

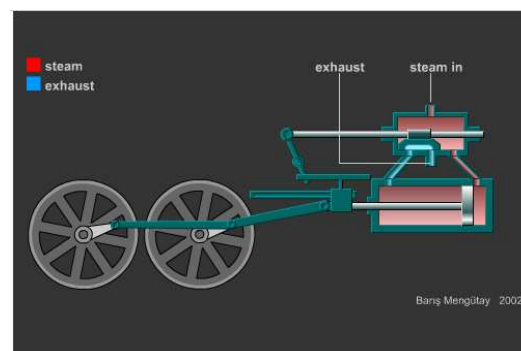
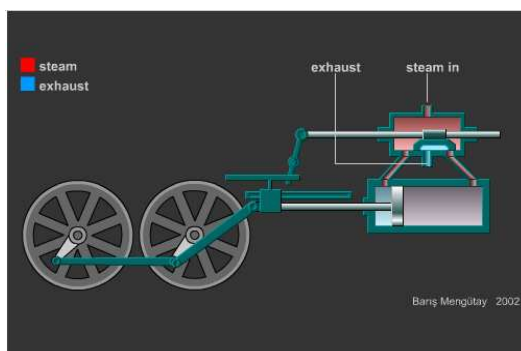
เราสามารถแบ่งประเภทของเครื่องยนต์จากการเผาไหม้ ออกได้เป็น 2 ประเภทดังนี้

- **เครื่องยนต์สันดาปภายใน** (Internal combustion engine) การเผาไหม้เกิดขึ้นในเครื่องยนต์มีอยู่หลายแบบ เช่น เครื่องยนต์เบนซิน เครื่องยนต์โรตารี และเครื่องยนต์แก๊สเทอร์ไบน์ แต่ละแบบมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป

- **เครื่องยนต์สันดาปภายนอก** (external combustion engine) การเผาไหม้เกิดขึ้นนอกเครื่องยนต์ เช่น เครื่องจักรไอน้ำ มีให้เห็นอยู่ในรถไฟรุ่นเก่า และเรือกลไฟ เชื้อเพลิงได้จากถ่านหิน ไม้ น้ำมัน หรืออะไรก็ตามที่เผาและได้พลังงาน ไปเปลี่ยนน้ำจากของเหลวไปเป็นไอน้ำ ความดันสูงผลักดันชิ้นส่วนของเครื่องจักรให้เคลื่อนไหว การสันดาปภายนอกทำให้สูญเสียพลังงานความร้อนออกสู่ภายนอกโดยไม่ได้ใช้ประโยชน์มาก ดังนั้นประสิทธิภาพจึงต่ำกว่าเครื่องยนต์สันดาปภายใน และเครื่องจักรไอน้ำมีขนาดใหญ่เป็นเหตุผลหนึ่งที่ว่า เครื่องยนต์ในปัจจุบันจึงไม่ได้ใช้เครื่องจักรไอน้ำอีกเลย

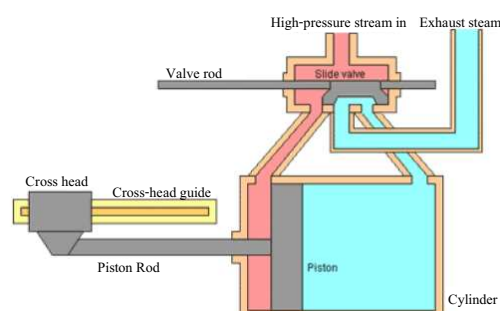


รูปที่ ก.2 แสดงภาพภายในกระบอกสูบของเครื่องยนต์ทั่วไป [82]

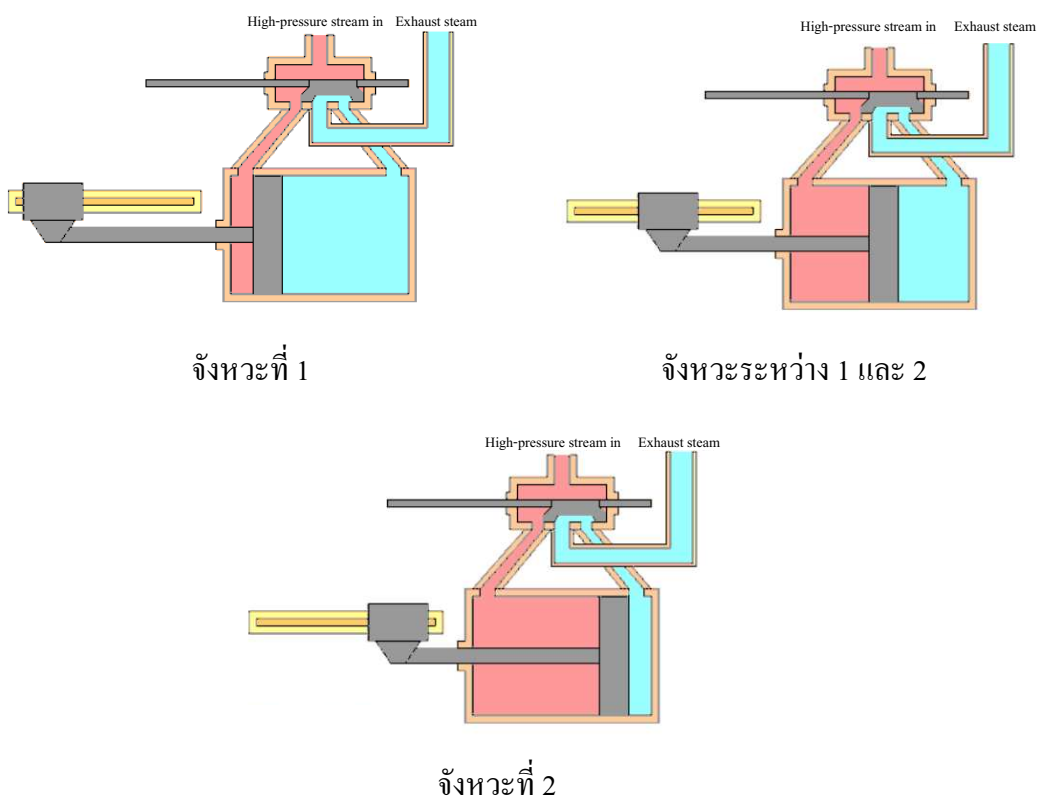


รูปที่ ก.3 แสดงกลไกการทำงานของเครื่องจักรไอน้ำที่ใช้กับรถไฟเครื่องจักรไอน้ำสำหรับรถไฟไอน้ำส่วนที่เป็น คออสเสด ต่อเข้ากับก้านขับ (Drive rod) เพื่อไปหมุนขับเคลื่อนส่วนอีกด้านหนึ่งต่อเข้ากับก้านวาล์ว [82]

2. หลักการทำงานของเครื่องจักรไอน้ำ



รูปที่ ก.4 แสดงชิ้นส่วนสำคัญของเครื่องจักรไอน้ำ [82]

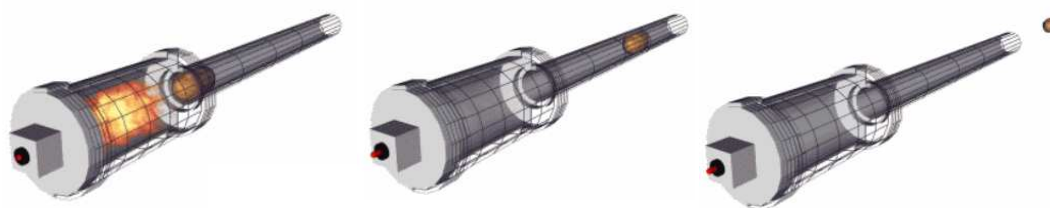


รูปที่ ก.5 แสดงแผนภาพการทำงานของเครื่องจักรไอน้ำที่ทำงาน 2 จังหวะ [82]

แผนภาพแสดงเครื่องจักรไอน้ำที่ทำงาน 2 จังหวะ มีสไลด์วาล์ว (Valve rod) ควบคุมทิศทางการไหลของไอน้ำความดันสูง ซึ่งแสดงการทำงานของเครื่องจักรไอน้ำอย่างชัดเจนจะเห็นการเลื่อนของวาล์ว ซึ่งจะทำความดันไอน้ำไหลผ่านเข้าออกแต่ละด้านของลูกสูบ เพื่อจะให้วาล์วเลื่อนได้ตามจังหวะของเครื่องจักร

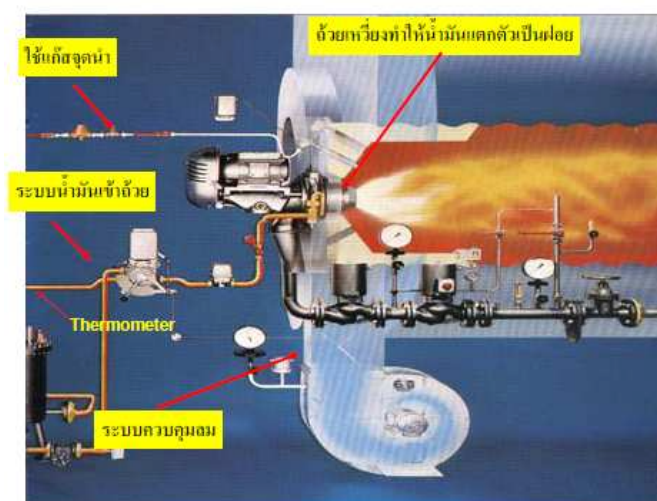
3. การเผาไหม้หรือกระบวนการสันดาป

พิจารณาหลักการทำงานของเครื่องยนต์ลูกสูบว่าเกิดจากการสันดาปภายในได้อย่างไร เปรียบเทียบการยิงปืนใหญ่สมัยโบราณก่อนที่ทหารจะยิงปืนใหญ่ จะต้องบรรจุดินปืนพร้อมกับกระสุนด้วยด้ามไม้เพื่อให้ดินปืนอัดตัวกันแน่น แล้วจึงใส่กระสุนปืนใหญ่เข้าไป เมื่อเข้าสู่วิ่งเข้ามาอยู่ในวิถีกระสุน ทหารจะใช้คบเพลิงจุดสายจนวนไฟจากสายจนวนวิ่งไปจุดดินระเบิดภายในกระบอก พอระเบิดลูกกระสุนจะถูกยิงออกไปและนี่คือต้นแบบของเครื่องยนต์สันดาปภายใน โดยมีการเผาไหม้เกิดขึ้นอยู่ภายในกระบอกปืน



รูปที่ 3.6 ลูกกระสุนปืนใหญ่ได้รับแรงระเบิดจากภายในกระแทกและพุ่งออกทางปากกระบอก [82]

3.1 หัวเผา น้ำมันเชื้อเพลิง



รูปที่ 3.7 แสดงส่วนประกอบหัวเผาน้ำมันเชื้อเพลิง [82]

หัวเผาน้ำมันเชื้อเพลิงสามารถจำแนกออกได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

1. ชนิดของไหลคู่ (Twin-Fluid Atomizer) เป็นหัวเผาที่ใช้ลมหรือไอน้ำเพื่อฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงให้เป็นฝอย หลักการทำงานของหัวเผาคือน้ำมันจะไหลผ่านในท่อขนาดเล็กซึ่งวางเรียงตัวกันอยู่ด้านในของท่อใหญ่ โดยมีอากาศหรือไอน้ำภายใต้ความดันสูงไหลผ่านในท่อด้านนอก ที่ปลายท่อทั้งสองน้ำมันและอากาศหรือไอน้ำจะถูกเป่าให้กระทบกันจึงทำให้น้ำมันแตกตัวเป็นฝอยเล็กๆ หัวเผาลักษณะนี้แบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทตามความดันของลมหรือไอน้ำที่ใช้ในการเป่ากระทบให้น้ำมันเป็นฝอย

1.1 หัวเผาแบบความดันต่ำ (Low Pressure Burner) ใช้อากาศความดันประมาณ 1.08 บาร์ ปริมาณของอากาศที่เป่ากระทบเท่ากับ 25-40% ของอากาศที่ต้องการใช้เพื่อทำให้การเผาไหม้ที่สมบูรณ์ เหมาะสำหรับหม้อไอน้ำในโรงงานอุตสาหกรรมขนาดเล็กและขนาดกลาง

1.2 หัวเผาแบบความดันปานกลาง (Medium Pressure Burner) ใช้อากาศความดันระหว่าง 1.25-2.0 บาร์ ในการเป่ากระแทกปริมาณอากาศที่ใช้เป่ากระแทกเท่ากับ 3-5% ของอากาศทั้งหมดที่ต้องการใช้ในการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ หัวเผาประเภทนี้ส่วนใหญ่จะนำมาใช้กับเตาถลุงโลหะ

1.3 หัวเผาแบบความดันสูง (High Pressure Burner) ใช้อากาศที่มีความดันประมาณ 2.00-4.45 บาร์ โดยมีปริมาณของอากาศที่ใช้ใกล้เคียงกับหัวเผาแบบความดันปานกลาง

2. ชนิดทำให้เป็นฝอยเชิงกล (Pressure Atomizer) หรือแบบใช้ความดันของน้ำมันเพื่อฉีดให้เป็นฝอย (Oil Pressure Burner) หัวเผาลักษณะนี้เหมาะสำหรับหม้อไอน้ำขนาดใหญ่ เช่น ในเรือเดินสมุทรและในโรงจักรไฟฟ้า หัวเผาชนิดนี้ทำงานโดยการปั้มน้ำมันเชื้อเพลิงภายใต้ความดันสูง (70-300 PSI) และมีความหนืดต่ำประมาณ 50-120 sec Redwood No.1 (ส่วนใหญ่จะต้องมีการอุ่นน้ำมันให้ร้อนเพื่อลดความหนืดก่อนที่จะป้อนเข้าหัวเผา) ผ่านไปยังรูเล็กๆเพื่อให้ได้ผลของการเผาไหม้ที่น้ำมันจะถูกอัดผ่านช่องทางเล็กๆ ใน Swirl Chamber ทำให้ฝอยน้ำมันที่ออกมามีความเร็วทั้งที่พุ่งไปข้างหน้าและความเร็วหมุนรอบตัว (Rotational velocity) การผสมกันระหว่างน้ำมันกับอากาศก็จะยิ่งดีขึ้น หัวเผาแบบนี้ใช้งานได้สะดวกเพราะสามารถปรับความดันและอัตราการไหลของน้ำมันได้ง่าย แต่มีข้อเสียคือรูของหัวเผามักจะมีฝุ่นผงหรือสิ่งสกปรกอื่นๆ ไปอุดตันบ่อย จึงต้องทำความสะอาดให้บ่อยและทำความสะอาดไส้กรองน้ำมันด้วย

3. ชนิดโรตารี (Rotary Cup Burner) หรือชนิดถ้วยหมุนที่ใช้แรงเหวี่ยงหนีศูนย์กลางเพื่อกระจายน้ำมันให้เป็นฝอย การทำงานของหัวเผาชนิดนี้คือ น้ำมันจะถูกป้อนทางด้านในของกรวยที่กำลังหมุนรอบแกน แรงหนีศูนย์กลางจะทำให้ น้ำมันถูกเหวี่ยงไปอยู่ด้านขอบของกรวย และกระจายออกจากปลายกรวยในขณะที่อากาศถูกเป่ามาปะทะ ทำให้ละอองน้ำมันที่กระจายออกมาเป็นฝอยเล็กๆ หัวเผาแบบนี้เหมาะที่จะใช้กับน้ำมันที่มีความหนืดสูง

หัวเผาน้ำมันทุกประเภทจะมีหลักการการทำงานที่เหมือนกันซึ่งประกอบด้วย 2 ขั้นตอนที่สำคัญ คือ

- 1. Filming** คือขั้นตอนทำให้น้ำมันก่อตัวเป็นแผ่นบางมาก ๆ
- 2. Disintegration** คือขั้นตอนทำให้แผ่นน้ำมันบาง (Oil film) แตกกระจายเป็นอนุภาคเล็กๆ โดยอาศัย ความไม่เสถียรที่มีอยู่ในตัวของแผ่นน้ำมันบางหรือโดยใช้ของไหลอื่นมาทำให้แตกตัว

3.2 หัวฉีดเชื้อเพลิง (Fuel injector) (พิพัฒน์พงศ์ วัฒนวันยู, 2547)

สำหรับการฉีดเชื้อเพลิงเหลวซึ่งมีใช้มากในห้องเผาไหม้ได้แก่น้ำมันก๊าด (Kerosene) และน้ำมันดีเซล หัวฉีดที่เหมาะสมและที่ใช้กันอยู่จะเป็นชนิดความดันไหลวน (Pressure-swirl) หรือชนิดอากาศช่วยเป่า (Air-blast) เพื่อให้การแตกตัวของละอองเชื้อเพลิงและการผสมกับอากาศ

เร็วขึ้น มีผลดีต่อการเผาไหม้ที่สมบูรณ์โดยขนาดหยดละอองเชื้อเพลิงที่เหมาะสมโดยเฉลี่ยประมาณ 30-60 ไมครอน ซึ่งขึ้นกับความหนืดของเชื้อเพลิงและความดันในการฉีดเชื้อเพลิง หน้าที่และหลักการทำงานของหัวฉีดที่สำคัญมีดังนี้

2.1 ฉีดน้ำมันให้เป็นละอองหรืออนุเล็ๆ (Fine atomization)

2.2 ต้องฉีดให้ได้รูปทรงของลำละออง (Spray pattern) ที่สอดคล้องกับการใช้งาน

2.3 ระยะเคลื่อนที่ของละออง (Penetration) ต้องพอเหมาะ เพราะถ้าไกลเกินไปจะกระทบกับผนังของห้องสันดาปจะกลายเป็นหยดน้ำมันทำให้เครื่องติดยาก หรือการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์

2.4 ต้องเริ่มฉีดและหยุดฉีดได้อย่างฉับพลัน โดยไม่มีการหยด (No dripping)

4. การวิเคราะห์การไหลภายในท่อ

ลักษณะการไหลภายในท่อสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 แบบ คือ การไหลแบบราบเรียบ (Laminar) การไหลแบบ Transition และการไหลแบบปั่นป่วน (Turbulent) โดยจะสามารถจำแนกลักษณะการไหลทั้ง 3 แบบนี้จากตัวเลข Reynolds (Reynolds Number; Re) ซึ่งมีค่าเป็นไปตามสมการ

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (4.1)$$

โดยการไหลของของไหลภายในท่อที่มีค่าตัวเลข Reynolds น้อยกว่า 2100 จะเป็นการไหลแบบราบเรียบ (Laminar) ส่วนการไหลของของไหลภายในท่อที่มีค่าตัวเลข Reynolds อยู่ระหว่าง 2100 ถึง 4000 จะเป็นการไหลแบบ Transition และการไหลของของไหลภายในท่อที่มีค่าตัวเลข Reynolds มากกว่า 4000 จะเป็นการไหลแบบปั่นป่วน (Turbulent)

4.1 ความดันและความดันสูญเสีย

จากสมการพลังงานของการไหล พบว่าจะมีพลังงานสูญเสียไปขณะไหลภายในท่อ ซึ่งการไหลภายในท่อนั้นจะมีสมการพลังงานดังนี้

$$\frac{P_1}{\gamma} + \frac{v_1^2}{2g} + Z_1 = \frac{P_2}{\gamma} + \frac{v_2^2}{2g} + Z_2 + h_L \quad (4.2)$$

เมื่อ P คือ ความดันของไหล

γ คือ น้ำหนักจำเพาะ

v คือ ความเร็วการไหล

g คือ ค่าความเร่งจากแรงโน้มถ่วง

Z คือ ความสูงจากระดับอ้างอิง

h_L คือ ความดันสูญเสีย

สำหรับค่า h_L นั้นสามารถแบ่งออกได้เป็นดังนี้

- **การสูญเสียหลัก (Major loss)** คือ การสูญเสียพลังงานที่เกิดจากความยาวท่ออันเนื่องมาจากการไหลของของไหลภายในท่อที่มีความหนืดของของไหล และความขรุขระของผิวท่อ โดยสามารถคำนวณหาได้จาก

$$h_L(\text{Major loss}) = \frac{f l v^2}{2Dg} \quad (4.3)$$

เมื่อ l คือ ความยาวท่อ

D คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ

f คือ ค่า friction factor หาได้จาก

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2.0 \log \left[\left(\frac{\varepsilon}{3.7D} \right) + \left(\frac{2.57}{\text{Re}} \times \frac{1}{\sqrt{f}} \right) \right] \quad (4.4)$$

เมื่อ ε คือ ค่า Equivalent Roughness

- **การสูญเสียรอง (Minor loss)** คือ การสูญเสียพลังงานที่เกิดจากข้อต่อ ข้องอ และวาล์วต่างๆ มีผลทำให้ความเร็วของของไหลเปลี่ยน โดยสามารถคำนวณหาได้จาก

$$h_L(\text{Minor loss}) = \frac{K_L v^2}{2g} \quad (4.5)$$

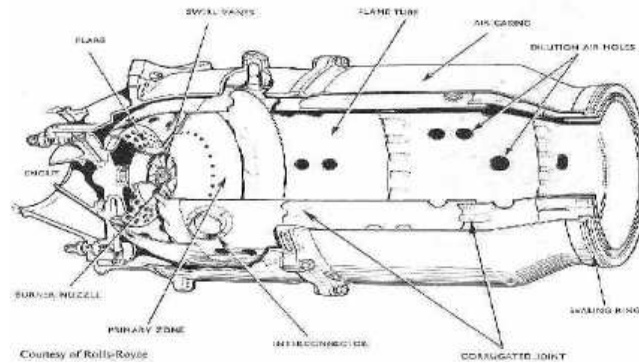
เมื่อ K_L คือ ค่าคงที่สำหรับอุปกรณ์

5. พื้นฐานการออกแบบห้องเผาไหม้

พื้นฐานการออกแบบห้องเผาไหม้แบบต่อเนื่องนั้นควรจะง่ายต่อการสร้าง ในขั้นเริ่มต้นห้องเผาไหม้ควรมีลักษณะเป็นรูปท่อทรงกระบอก (Straight – wall duct) แต่เมื่อมีการเผาไหม้เกิดขึ้นจะเกิดความดันสูญเสียเป็นอย่างมากที่บริเวณการเผาไหม้ จึงทำการขยายขนาดของท่อบริเวณห้องเผาไหม้ให้โตกว่าทางเข้าอากาศ เพื่อลดความเร็วอากาศ (Lefeburve, 1983)

5.1 การออกแบบระบบท่อทรงกระบอก (Straight - wall duct)

การออกแบบระบบท่อทรงกระบอกนั้นจำเป็นต้องเลือกขนาดท่อต่างๆที่เหมาะสม ข้อมูลนี้สามารถคำนวณได้จากข้อมูลอัตราการไหลของมวล (mass flow rate) สูงสุด ที่สามารถอัดได้ ความดันและอุณหภูมิที่ได้หลังจากการอัดอากาศ ดังนั้นค่าความหนาแน่นของอากาศอัดคำนวณได้จากสมการก๊าซอุดมคติดังนี้



รูปที่ ก.8 แสดงโครงสร้างภายในของห้องเผาไหม้แบบต่อเนื่อง [81]

$$P = \rho RT \quad (5.1)$$

จากนั้นทำการกำหนดค่าความเร็วของอากาศ โดยให้อากาศอัดมีความเร็ว (v) เท่ากับ 0.2 เท่าของความเร็วเสียง (c) โดยที่ค่าความเร็วเสียงในก๊าซอุดมคติได้แก่ $C = \sqrt{kRT}$ ดังนี้

$$V = 0.2c \quad (5.2)$$

ขนาดของเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อสามารถคำนวณได้จาก

$$D_{out} = \sqrt{\frac{4\dot{m}}{\pi\rho v}} \quad (5.3)$$

สำหรับค่าความเสียดสูญเสีย (Head loss) ที่เกิดขึ้นทั้งหมดในท่อ สามารถคำนวณได้จาก

$$\text{Total head loss (h)} = h_{L1} + 2h_{L2} \quad (5.4)$$

สำหรับ h_{L1} สามารถคำนวณได้จาก

$$h_{L1} = \frac{fLv^2}{2gD} \quad (5.5)$$

โดยค่า f จะขึ้นอยู่กับชนิดของท่อ ค่าตัวเลขเรโนลด์และค่าความขรุขระของผิวท่อ สำหรับค่า h_{L2} นั้นสามารถคำนวณได้จาก

$$h_{L2} = \frac{k_L v^2}{2g} \quad (5.6)$$

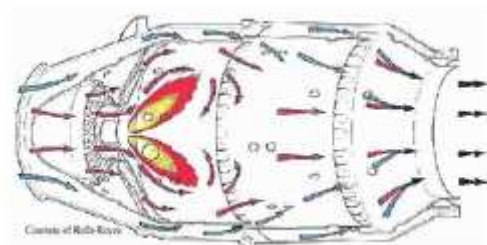
ค่าความเสียดสูญเสียมีหน่วยเป็น m ถ้าต้องเปลี่ยนให้ค่าเป็นหน่วย Pa ก็ทำได้โดยการคูณด้วย g

5.2 ความยาวเปลวไฟแบบปั่นป่วน (Turbulent flame)

ในการจะหาความยาวเปลวไฟแบบปั่นป่วนจากการทดลองซึ่งจะได้ผลค่าจริง โดยจะอาศัยสมมติฐานว่า

1. เป็นเปลวไฟใน 2 มิติ โดยสมมาตรตามแนวแกน
2. เป็นการไหลแบบสม่ำเสมอ
3. อัตราไหลคงที่และไม่มีผลจากแรงลอยตัว

4. สภาพอากาศภายนอกไม่มีผลต่อลำโพงไฟ

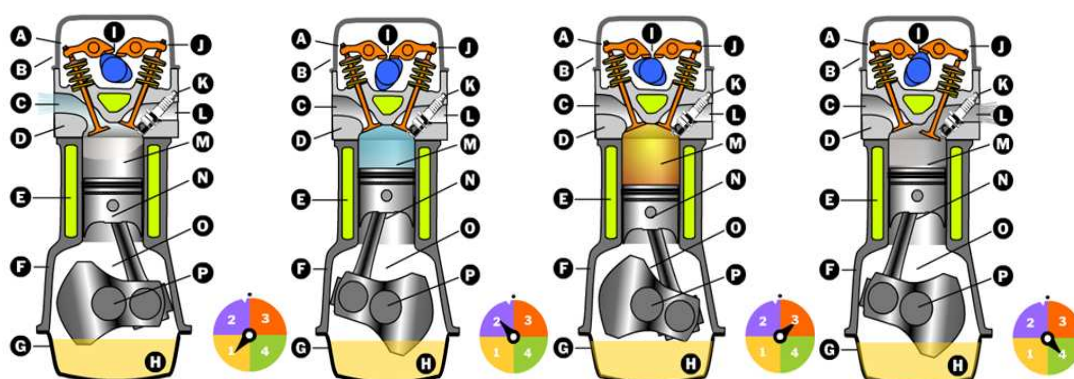


รูปที่ ก.9 แสดงยาวเปลวไฟแบบปั่นป่วนในห้องเผาไหม้ [81]

6. เครื่องยนต์แบบลูกสูบ

หลักการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ลูกสูบ เริ่มต้นด้วยการจุดระเบิดของเครื่องยนต์ลูกสูบ พลังงานความที่ได้จากการจุดระเบิดจะถูกส่งผ่านไปยังแก๊สและทำให้แก๊สขยายตัวอย่างรวดเร็ว ผลักดันลูกสูบให้เกิดการเคลื่อนที่ พลังงานจากการระเบิดถูกเปลี่ยนเป็นการเคลื่อนที่ของลูกสูบของเครื่องยนต์ โดยที่การระเบิดของเชื้อเพลิงภายในกระบอกสูบจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ในลักษณะการวิ่งของลูกสูบภายในกระบอกสูบ โดยมีขั้นตอนการเกิดดังนี้

1. ดูด
2. อัด
3. ระเบิด
4. คาย



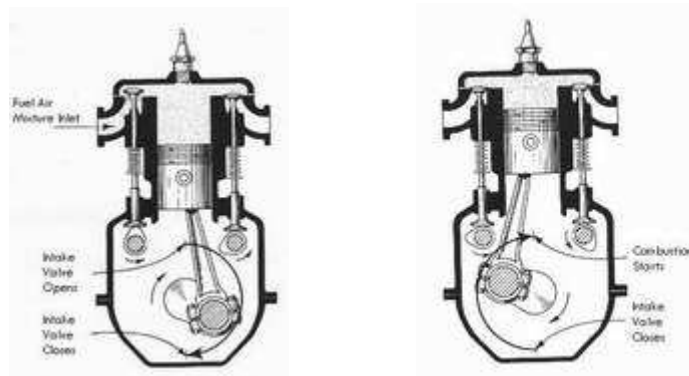


รูปที่ ก.10 เครื่องยนต์ 4 จังหวะ [82]

จากภาพจะเห็นว่าลูกสูบเปรียบเทียบกับลูกปืนใหญ่ โดยต่อลูกสูบเข้ากับก้านลูกสูบ (Connecting rod) และเพลาคือเหวี่ยง (Crankshaft) ขณะที่เพลาคือเหวี่ยงหมุนไปจะเกิดการส่งแรง หมุนล้อขับเคลื่อนให้รถไปข้างหน้า

6.1 เครื่องยนต์ 4 จังหวะมีหลักการทำงานดังนี้

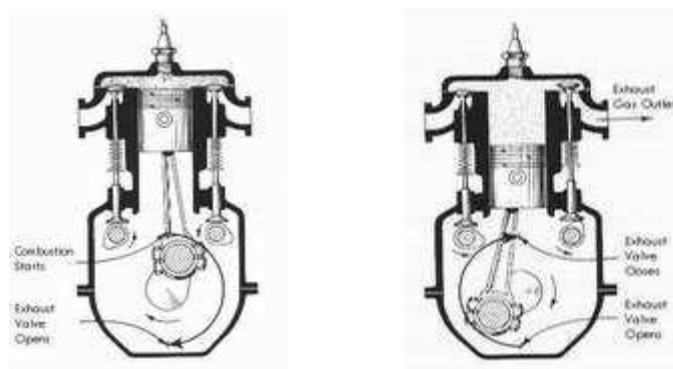
เครื่องยนต์ที่ใช้ในรถยนต์ปัจจุบันนี้เป็นเครื่องยนต์แบบ 4 จังหวะ คือ ดูด อัด ระเบิด คาย จะทำงานภายใต้การหมุนของเครื่องยนต์ 2 รอบ หรือ 1 Cycle



รูปที่ ก.11 แสดงขั้นตอนการทำงานของเครื่องยนต์ 4 จังหวะ [82]

1.ดูด (Intake) จังหวะดูดเริ่มต้นจากลูกสูบอยู่ด้านบนเคลื่อนที่ลงมาสู่ด้านล่างเพื่อ ดูด ส่วนผสมไอดี (น้ำมันและอากาศ) เข้ามาในกระบอกสูบโดยดูดผ่านทางวาล์วไอดี ซึ่งวาล์วไอดีจะ ปิดเมื่อสิ้นสุดจังหวะดูด โดยที่การเคลื่อนที่ของลูกสูบจะขึ้นอยู่กับเพลาคือเหวี่ยง (Crank shaft) ดัง รูปทางซ้ายมือ

2. อัด (Compression) เมื่อวาล์วไอดีปิดเรียบร้อยแล้ว ลูกสูบจะเคลื่อนที่จากล่างขึ้นบน เพื่ออัดส่วนผสมไอดีที่ถูกดูดเข้ามาทั้งหมด ลูกอัดตัวทำให้แรงดันในกระบอกสูบสูงขึ้น สมมติอัตราส่วนกำลังอัด 10 ต่อ 1 ก็หมายความว่า ลูกสูบลูกหนึ่งสามารถดูดอากาศเข้าไปได้ 10 ลิตร ลูกสูบก็จะต้องอัดอากาศ 10 ลิตรให้เหลือเพียง 1 ลิตร ดูจากรูปทางขวา



รูปที่ ก.12 แสดงขั้นตอนการทำงานของเครื่องยนต์ 4 จังหวะ (ต่อ) [82]

3. ระเบิด (Expansion) รูปด้านซ้ายจะเห็นว่า ในจังหวะนี้จะต่อเนื่องกับจังหวะที่ผ่านมา คือในตำแหน่งที่ลูกสูบขึ้นไปสูงสุดนั้นจะมีการเผาไหม้เกิดขึ้น ตามรูปทางซ้ายมือ ซึ่งหัวเทียนเป็นตัวทำให้เกิดประกายไฟเพื่อไปจุดส่วนผสมระหว่างน้ำมันกับอากาศให้เกิดการเผาไหม้ และในจังหวะระเบิดนี้เองที่ส่งกำลังออกมาให้ใช้งาน และลูกสูบก็จะเคลื่อนที่ลงมาสู่ด้านล่าง และวาล์วไอดีก็จะเริ่มเปิด

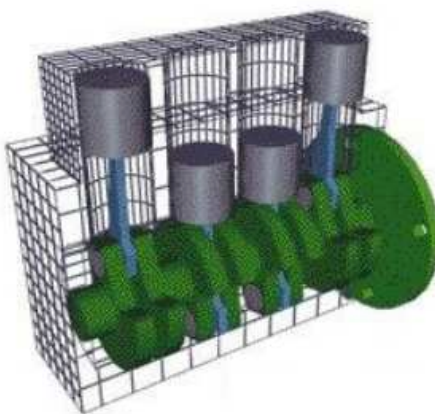
4. คาย (Exhaust) เป็นการทำงานต่อจากจังหวะระเบิด เมื่อลูกสูบได้รับแรงกระแทกมาจากการเผาไหม้ ทำให้ลูกสูบเคลื่อนที่ลงมาสู่ด้านล่างพร้อมกับเปิดวาล์วไอดีเสีย จากนั้นลูกสูบก็จะเคลื่อนที่ขึ้นสู่ด้านบนพร้อมกับจัดการปล่อยเอาไอดีเสียออกไป และเมื่อลูกสูบขึ้นไปจนสุด วาล์วไอดีก็จะปิด วาล์วไอดีจะเริ่มเปิดเพื่อเข้าสู่การดูดอีกครั้ง และจะวนอยู่แบบนี้ไปเรื่อยๆ

เมื่อสิ้นสุดจังหวะคาย ซึ่งเป็นจังหวะที่ 4 ก็หมุนวนซ้ำเข้าสู่จังหวะดูดอีกครั้ง ความแตกต่างระหว่างการเคลื่อนที่ของลูกสูบกับลูกปืนใหญ่ คือ ลูกสูบเคลื่อนที่กลับมา ส่วนลูกปืนใหญ่เคลื่อนที่แบบเส้นตรง เพราะในเครื่องยนต์มีก้านลูกสูบและเพลาคือเหวี่ยงเปลี่ยนการเคลื่อนที่ในแนวเส้นตรงของลูกสูบไปเป็นการเคลื่อนที่แบบการหมุนไปหมุนลื้อให้รูดเคลื่อนที่

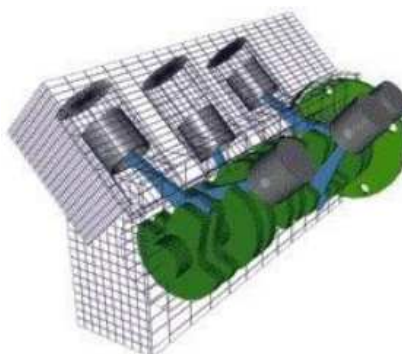
6.2 การจัดเรียงกระบอกสูบ

ส่วนสำคัญสุดของเครื่องยนต์คือกระบอกสูบ เช่น กระบอกสูบเดียวมีใช้ในเครื่องยนต์ขนาดเล็ก เช่น เครื่องตัดหญ้า เลื่อยวงเดือน เป็นต้น ส่วนรถเก๋งที่มีเครื่องยนต์ขนาดใหญ่กว่าจะมี

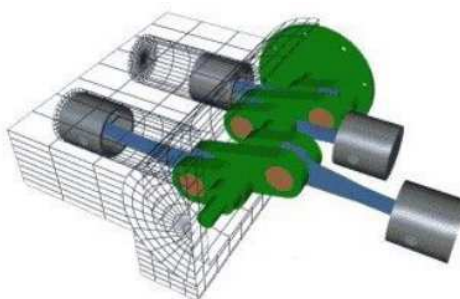
ลูกสูบมากกว่า 1 อัน (สี่ หก และแปดสูบ เป็นต้น) สำหรับเครื่องยนต์ที่มีหลายลูกสูบ การจัดเรียงกระบอกสูบกระทำกันอยู่ 3 แบบ คือ แบบเรียงตรง (Inline) ตัววี และ แบบนอน ดังรูป



รูปที่ ก.13 แสดงการเรียงกระบอกสูบในแนวเดียวกันในรูปแบบเป็นเครื่องยนต์ขนาด 4 สูบ [82]



รูปที่ ก.14 แสดงการเรียงกระบอกสูบเป็นรูปตัววี ลูกสูบจัดเรียงกันเป็นสองแถวทำมุมซึ่งกันและกัน [82]



รูปที่ ก.15 แสดงการเรียงกระบอกสูบแนวนอน ลูกสูบจัดเรียงกันเป็นสองแถวตรงกันข้ามกัน [82]

6.3 ความจุของกระบอกสูบ

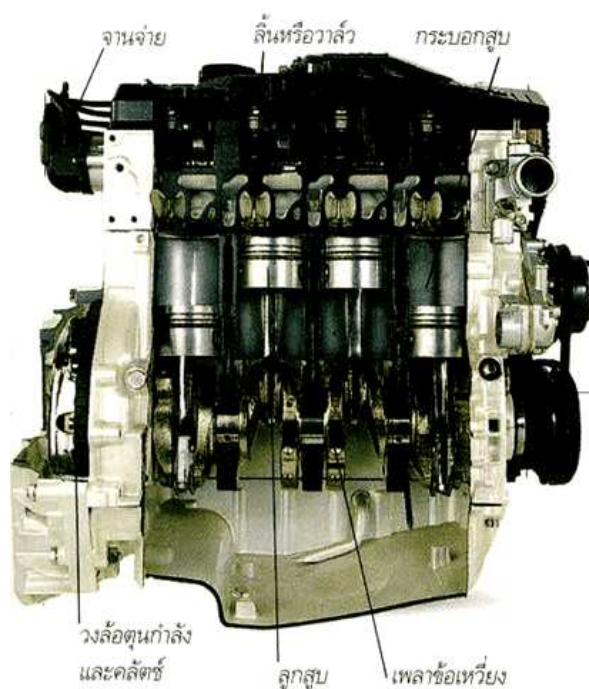
ห้องเผาไหม้ภายในกระบอกสูบเป็นบริเวณที่ถูกแรงกดและอัดอยู่ตลอดเวลา ขนาดบรรจุของแก๊สภายในกระบอกเปลี่ยนแปลงตามตำแหน่งขึ้นและลงของกระบอกสูบ ความแตกต่าง

ระหว่างปริมาตรน้อยสุดและมากที่สุด เรียกว่า ความจุของกระบอกสูบ (Displacement) มีหน่วยเป็น ลิตร (liter) หรือ ซีซี (cc) [ซีซี ย่อมาจากลูกบาศก์เซนติเมตร โดยที่ 1000 ซีซี มีค่าเท่ากับ 1 ลิตร]

ยกตัวอย่างเช่น

- เลื่อยวงเดือนใช้เครื่องยนต์ความจุ 40 CC
- มอเตอร์ไซด์ใช้เครื่องยนต์ขนาดความจุ 500 CC หรือ 750 CC
- รถสปอร์ต ใช้เครื่องยนต์ขนาดความจุ 5 ลิตร (5,000 CC)
- รถยนต์เก๋งทั่วไปมีความจุอยู่ระหว่าง 1.5 ลิตร (1,500 ซีซี) ถึง 4 ลิตร (4,000 CC)

กรณีการใช้เครื่องยนต์ 4 สูบ แต่ละสูบมีความจุครึ่งลิตร แสดงว่าเครื่องยนต์มีความจุทั้งหมด 2 ลิตร (2,000 ซีซี) หรือถ้าเป็นรถยนต์แบบวี 6 ก็จะมี 6 กระบอกสูบเรียงกันเป็นแบบตัววี แต่ละกระบอกมีความจุครึ่งลิตร แสดงว่าเครื่องยนต์นี้มีความจุ 3 ลิตรแบบ วี 6



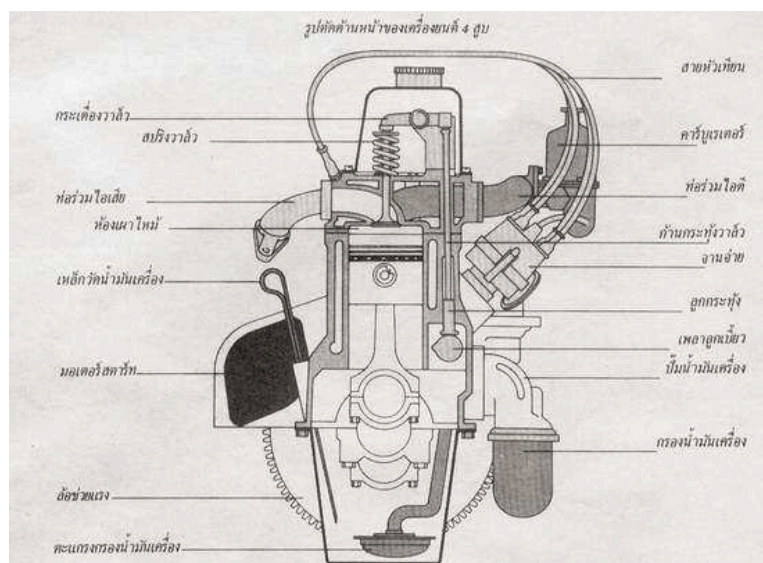
รูปที่ ก.16 เครื่องยนต์ 4 สูบ [82]

โดยปกติความจุของกระบอกสูบมีความสัมพันธ์กับกำลังของเครื่องยนต์ ลูกสูบที่มีความจุครึ่งลิตรมีปริมาตรเป็นสองเท่าของลูกสูบที่มีความจุ 1/4 ลิตร ซึ่งสามารถประมาณได้ว่ามีกำลังมากกว่า 2 เท่าด้วย ดังนั้นเครื่องยนต์ขนาด 2 ลิตรมีกำลังเพียงครึ่งหนึ่งเมื่อเทียบกับเครื่องยนต์ขนาด 4 ลิตร

กำลังของเครื่องยนต์ขึ้นอยู่กับจำนวน และขนาดของลูกสูบ ยังมีขนาดใหญ่แรงและกำลังก็ยิ่งมากขึ้น

7. องค์ประกอบของเครื่องยนต์สันดาปภายใน

- **หัวเทียน (Sparkplug) (K)** ใช้สำหรับจุดเชื้อเพลิงผสมให้เกิดการเผาไหม้
- **วาล์ว (Vavle)** วาล์วไอดี (A) และวาล์วไอเสีย (J) เปิดและปิดในจังหวะที่เหมาะสม เพื่อให้อากาศและเชื้อเพลิงถูกดูดเข้า และผลักออก ถ้าลูกสูบอยู่ในช่วงจังหวะระเบิด วาล์วทั้งสองจะต้องปิดสนิท ห้ามมีการรั่ว จึงต้องมีการซีลด์ที่จุดสัมผัสให้ดี
- **ลูกสูบ (Piston) (M)** เป็นอุปกรณ์รูปทรงกระบอกเคลื่อนที่ขึ้นและลง ลูกสูบต้องสร้างจากวัสดุที่มีความแข็งแรงสามารถรับแรงกดดันจากความร้อนในห้องเผาไหม้ได้ เพื่อจะส่งกำลังผ่านก้านลูกสูบไปที่ข้อเหวี่ยง โดยปกติลูกสูบทำจากโลหะผสมอลูมิเนียม ทำให้มีน้ำหนักเบา ถัดไปเป็นชิ้นสำคัญของเครื่องยนต์

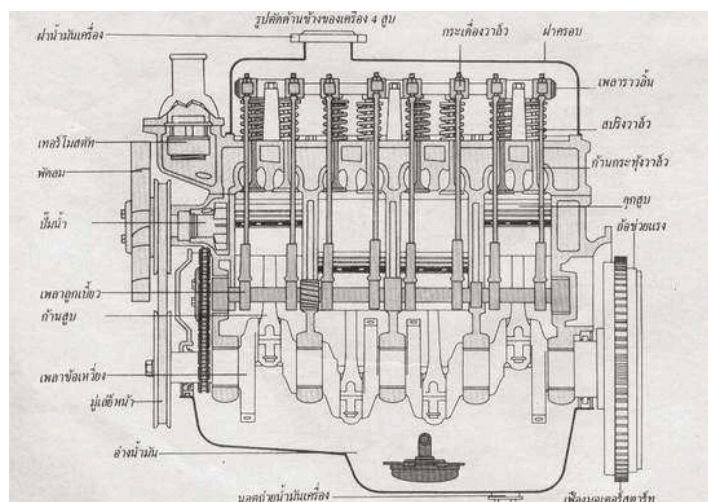


รูปที่ ก.17 แสดงชิ้นส่วนสำคัญของเครื่องยนต์ [81]

1. ฝาสูบ (CYLINDER) เป็นชิ้นส่วนที่ติดตั้งอยู่บนเสื้อสูบ ทำหน้าที่เป็นส่วนประกอบของห้องเผาไหม้ และมีอุปกรณ์ลิ้นปิด-เปิดบนฝาสูบ และยังมีช่องหัวเทียน ดังนั้นฝาสูบจึงต้องมีความแข็งแรง และทนต่ออุณหภูมิจากการทำงานของเครื่องยนต์ได้ ด้วยเหตุนี้ฝาสูบจึงทำมาจากเหล็กหล่อหรือโลหะผสมอลูมิเนียม แต่ระยะหลังได้หันมาใช้อลูมิเนียมมากขึ้นเนื่องจากมีน้ำหนักเบาและยังระบายความร้อนได้ดี

2. เสื้อสูบ (CYLINDER BLOCK) เสื้อสูบเป็นชิ้นส่วนที่ใหญ่และมีน้ำหนักมากที่สุด เป็นที่ติดตั้งชิ้นส่วนต่างๆ ชิ้นส่วนที่ติดกับเสื้อสูบได้แก่กระบอกสูบหลาย ๆ ชุด ซึ่งมีลูกสูบเคลื่อนที่

ขึ้นและลงอยู่ภายใน เพลาข้อเหวี่ยง เพลาลูกเบี้ยว วาล์ว จานจ่าย เป็นต้น ลักษณะของเสื้อสูบที่เรา มักพบเห็นจะมีทั้ง แบบตัววี หรือแบบแถวเรียง



รูปที่ ก.18 แสดงชิ้นส่วนสำคัญของเครื่องยนต์ [81]

3. ลูกสูบ (PISTON) เป็นชิ้นส่วนที่มีการเคลื่อนไหวขึ้น-ลงอยู่ในกระบอกสูบ ลูกสูบนั้น จะต้องมีความแข็งแรงพอที่จะรับแรงกดดันและความร้อนที่เกิดขึ้นในห้องเผาไหม้ได้ หน้าที่ของ ลูกสูบคือรับแรงกดดันจากการเผาไหม้และส่งกำลังนี้ไปสู่เพลาข้อเหวี่ยงโดยผ่านก้านสูบ โดยปกติ แล้วลูกสูบนั้นจะทำจากโลหะผสมอลูมิเนียม

4. แหวนลูกสูบ (PISTON RING) แหวนลูกสูบเป็นตัวป้องกันไม่ให้กำลังอัดรั่ว ซึ่ง สามารถแบ่งออกได้ 2 ชนิด คือ

- แหวนอัด (COMPRESSION) ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้กำลังอัดรั่วผ่านช่องว่างรอบ ๆ ลูกสูบ

- แหวนน้ำมัน (OIL RING) ทำหน้าที่ควบคุมปริมาณน้ำมันที่หล่อเลี้ยงลูกสูบกับกระบอก สูบให้อยู่ในปริมาณที่พอดี

5. ก้านสูบ (CONNECTING ROD) ก้านสูบจะทำด้วยเหล็กผสมหรือเหล็กหล่อเหนียว หรืออลูมิเนียมผสม เพื่อให้แข็งแรงไม่ยืดหดตัว น้ำหนักเบา ก้านสูบจะทำหน้าที่ต่อลูกสูบกับเพลา ข้อเหวี่ยง โดยที่ปลายด้านเล็กนั้นจะยึดติดกับสลักลูกสูบ และปลายด้านใหญ่ยึดติดกับเพลาข้อเหวี่ยง และจะถ่ายทอดกำลังไปสู่เพลาข้อเหวี่ยง

6. เพลาข้อเหวี่ยง (CRANKSHAFT) เพลาข้อเหวี่ยงเป็นชิ้นส่วนที่เคลื่อนไหว โดยรับ พลังงานจากห้องเผาไหม้ ซึ่งเปลี่ยนจากการขึ้น-ลง ของลูกสูบมาเป็นการหมุน

7. ฟลายวีล (FLY WHEEL) หรือล้อช่วยแรง เป็นตัวสะสมพลังงานการหมุนที่ถูกส่งมาจากเพลาค้อเหวี่ยง และช่วยให้เครื่องยนต์ติดต่อกำลังต่อไป

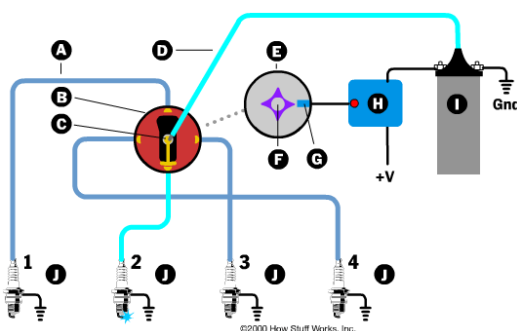
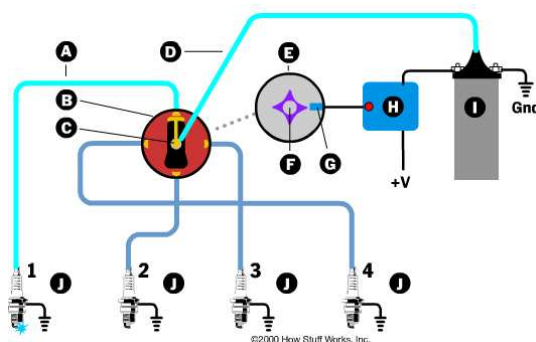
8. เพลาลูกเบี้ยว (CAM SHAFT) ส่วนปลายสุดของแคมชาฟท์จะมีเฟืองเพลาลูกเบี้ยว ซึ่งจะถูกขับให้หมุนโดยเพลาค้อเหวี่ยง เฟืองของเพลาลูกเบี้ยวจะใหญ่กว่าเฟืองค้อเหวี่ยงสองเท่า จึงทำให้เพลาลูกเบี้ยวนั้นมีการหมุน 1 รอบ แต่เพลาค้อเหวี่ยงหมุน 2 รอบ หน้าที่ของแคมชาฟท์คือบังคับการปิด-เปิดของลิ้นให้เป็นไปตามจังหวะของเครื่องยนต์

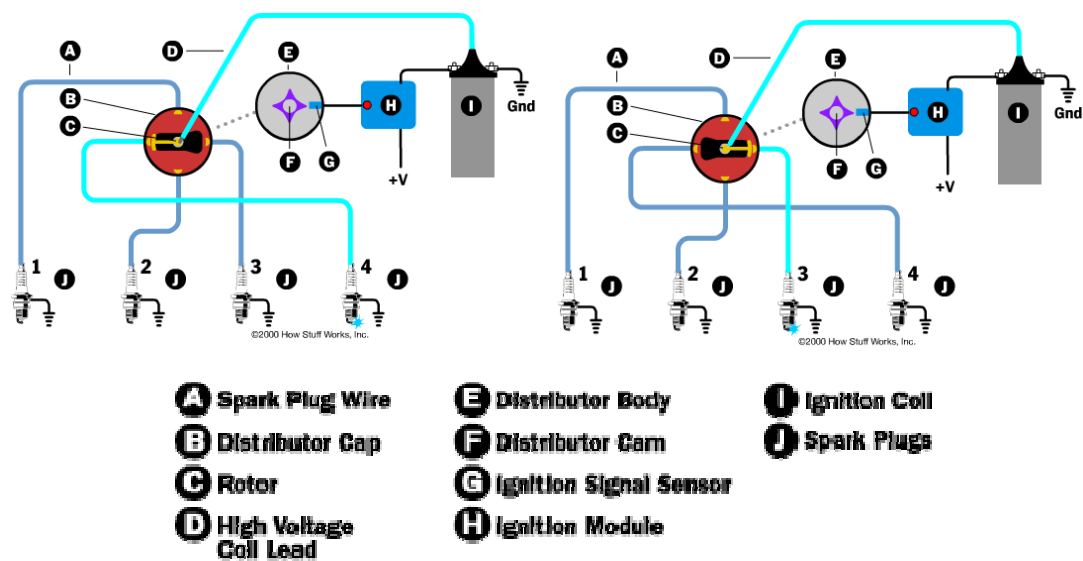
9. อ่างน้ำมันเครื่อง (OIL PAN) เป็นชิ้นส่วนที่ใช้เก็บน้ำมันเครื่อง

10. ประเก็น (GASKET) เป็นตัวคั่นกลางระหว่างหน้าสัมผัสของโลหะเพื่อป้องกันการรั่ว ตัวอย่างเช่น ประเก็นฝาสูบ ประเก็นอ่างน้ำมันเครื่อง เป็นต้น

8. ระบบจุดระเบิด (Ignition system)

แบตเตอรี่ของรถยนต์ให้กระแสไฟฟ้าที่ความตํ่าสำหรับระบบจุดระเบิด ดังนั้นจึงต้องให้กระแสไหลเข้าสู่ขดลวดหรือคอยล์ (Coil) ซึ่งทำหน้าที่เหมือนหม้อแปลง โดยจะเพิ่มความตํ่าศักย์ขึ้นเป็นหลายพันโวลต์ จากนั้นจานจ่าย (Distributor) จะส่งกระแสที่มีความตํ่าศักย์สูงไปยังกระบอกสูบแต่ละอัน กระแสนี้ทำให้เกิดประกายไฟขึ้นที่หัวเทียน (Spark Plug) ซึ่งจะจุดระเบิดน้ำมันในกระบอกสูบ





รูปที่ ก.19 แสดงระบบการจุดระเบิด [82]

9. ระบบป้อนเชื้อเพลิง (Fuel System)

การจ่ายเชื้อเพลิงเข้าไปในกระบอกสูบปัจจุบันมีอยู่ 2 ระบบคือ

1. **คาร์บูเรเตอร์** มีหน้าที่ผสมน้ำมันกับอากาศให้ได้อัตราส่วนที่ถูกต้องในเครื่องยนต์ และจึงผ่านเข้าไปในกระบอกสูบ ซึ่งการผสมนี้จะต้องให้เหมาะสมกับทุกสภาพของการใช้งานของเครื่อง เช่น บรรทุกน้ำหนักมากหรือบรรทุกน้ำหนักน้อย และนอกจากนี้ต้องให้เหมาะสมกับความเร็วของเครื่องยนต์ เช่น เดินเบาหรือเร่งเครื่อง เป็นต้น

อัตราส่วนผสมของอากาศต่อเชื้อเพลิงนั้น จำนวนน้ำหนักของอากาศที่เข้าผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิง 1 หน่วยน้ำหนัก เรียกว่า อัตราส่วนอากาศต่อเชื้อเพลิง โดยทางทฤษฎีแล้วอัตราส่วนอากาศต่อเชื้อเพลิงเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดส่วนประกอบของเชื้อเพลิงนั้น ๆ ซึ่งเชื้อเพลิงกับอากาศเข้าไปผสมรวมกันในอัตราส่วนที่ถูกต้องพอเหมาะ อัตราส่วนนี้จะหาได้จากส่วนประกอบของเชื้อเพลิงทางด้านเคมี

2. **หัวฉีด** ฉีดเชื้อเพลิงที่ได้รับการผสมแล้วเข้าไปในกระบอกสูบโดยตรง

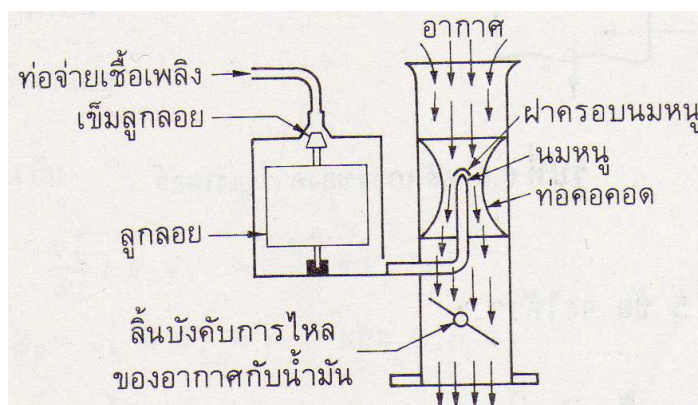


รูปที่ ก.20 คาร์บูเรเตอร์ [82]

ชนิดของคาร์บูเรเตอร์ สำหรับรูปร่างลักษณะชนิดของคาร์บูเรเตอร์มีดังนี้

- (1) คาร์บูเรเตอร์แบบดูดขึ้น (updraught carburetor)
- (2) คาร์บูเรเตอร์แบบดูดลง (downdraught carburetor)
- (3) คาร์บูเรเตอร์แบบดูดด้านข้าง (sidedraught carburetor)

หลักการคาร์บูเรเตอร์เบื้องต้นคือ น้ำมันจากถังผ่านมายังห้องลูกลอย เมื่อน้ำมันเต็มห้อง ลูกลอยก็จะปิดไม่ให้น้ำมันเข้า น้ำมันในห้องลูกลอยก็จะไหลไปเอ่ออยู่ที่ปลายนมหนู เมื่ออากาศ ถูกดูดเข้าเครื่องยนต์ด้วยความเร็วก็จะดูดเอาน้ำมันเข้าไปด้วย ทำให้เกิดการผสมระหว่างอากาศกับ น้ำมัน

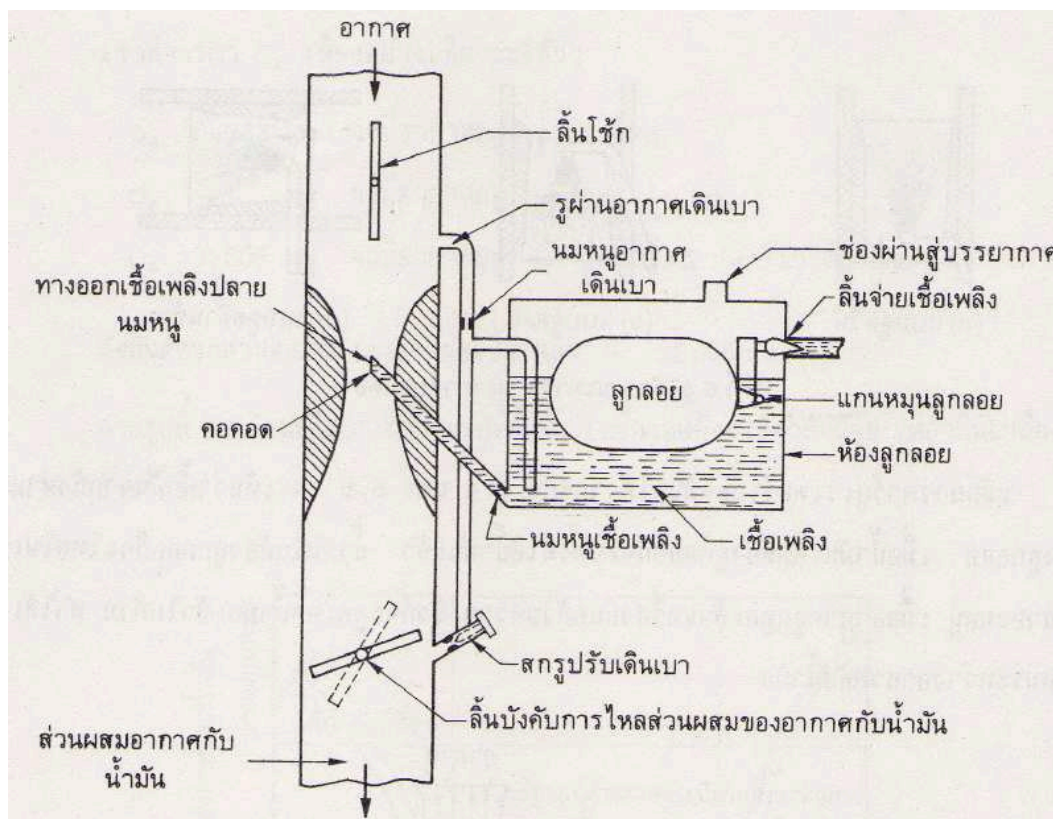


รูปที่ ก.21 คาร์บูเรเตอร์แบบดูดลง [81]

การคำนวณเกี่ยวกับอัตราส่วนของน้ำมันกับอากาศ ก่อนอื่นข้อสมมติในการคำนวณเกี่ยวกับเรื่องนี้จะต้องเป็นไปตามข้อกำหนดดังนี้

1. อากาศจะถูกอัดไม่ได้ (สำหรับอากาศที่ถูกอัดตัวได้)

2. อากาศที่ไหลผ่านช่องคอคอด (venturi) จะไม่มีความฝืด
3. อากาศที่พิจารณาจะไม่มีการถ่ายเทความร้อน ($Q = 0$)
4. ความสูงของจุด 1, 2 และ 3 ของรูปที่ 6.6 ถือว่าเท่ากัน และแม้ว่าจะเป็นคาร์บูเรเตอร์แบบดูดลงก็จะถือว่าจุด 1, 2 และ 3 อยู่ในระดับเดียวกัน
5. ไม่มีการไถ่งานหรือเสียนงานในการดูดอากาศเข้าเครื่องยนต์



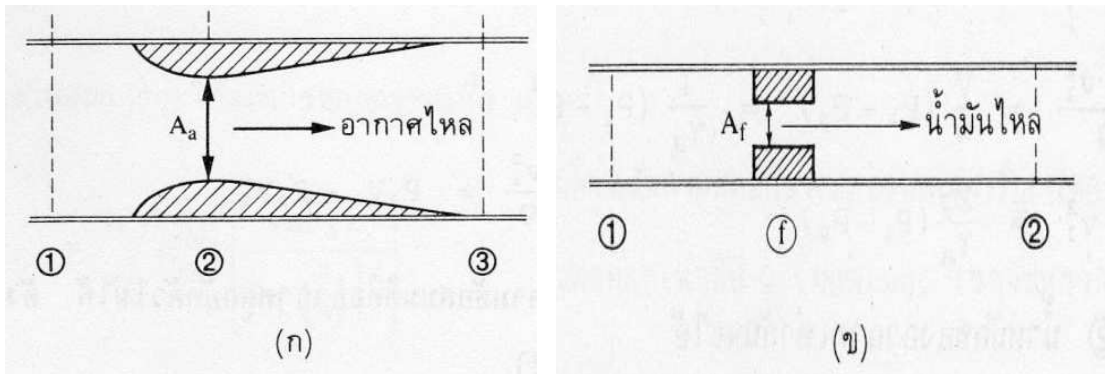
รูปที่ ก.22 หลักการของคาร์บูเรเตอร์ [81]

จากข้อตกลงทั้ง 5 ข้อ จะได้ว่า

$$W = 0$$

$$Z_2 - Z_1 = 0 \quad (\text{เพราะว่าความสูงระดับเดียวกัน})$$

$$E_2 = E_1 \quad (\text{พลังงานภายในที่จุด 1 และ 2, 3 เท่ากัน})$$



รูปที่ ก.23 ลักษณะของช่องอากาศและรูน้ำมัน [81]

จากสมการพลังงาน(Energy equation) ระหว่างจุด 1 และจุด 2

$$Z_1 + \frac{v_1^2}{2g} + P_1V_1 + E_1 + Q = Z_2 + \frac{v_2^2}{2g} + P_2V_2 + E_2 + W$$

เมื่อ	Z	คือ	พลังงานศักย์ (potential energy)
	$\frac{v^2}{2g}$	คือ	พลังงานจลน์ (Kinetic energy) โดยที่ v = ความเร็ว (velocity)
	PV	คือ	พลังงานการไหล (flow energy)
	Q	คือ	ความร้อน
	W	คือ	พลังงานกล

สูตรจะกลายเป็น

$$\frac{v_1^2}{2g} + P_1V_1 = \frac{v_2^2}{2g} + P_2V_2$$

(เพราะ $E_1 = E_2$, $Z_2 - Z_1 = 0$, $W = 0$ และ $Q = 0$)

$$\frac{v_2^2}{2g} - \frac{v_1^2}{2g} = P_1V_1 - P_2V_2$$

เพราะว่า $\gamma = \frac{w}{V}$

โดยที่ w คือ น้ำหนัก

v คือ ปริมาตร

γ คือ ความหนาแน่น

จะได้

$$\frac{wv_2^2}{2g} - \frac{wv_1^2}{2g} = P_1V_1 - P_2V_2$$

เพราะ $V_1 = V_2$ ตามข้อสมมติคืออากาศถูกอัดตัวไม่ได้ ดังนั้นจะได้

$$\begin{aligned} w \left(\frac{v_2^2 - v_1^2}{2g} \right) &= V(P_1 - P_2) \\ \left(\frac{v_2^2 - v_1^2}{2g} \right) &= \frac{V}{w}(P_1 - P_2) = \frac{1}{\gamma_a}(P_1 - P_2) \\ v_2^2 - v_1^2 &= \frac{2g}{\gamma_a}(P_1 - P_2) \end{aligned} \quad (9.1)$$

ที่จุด 1 และ 2 น้ำหนักของอากาศเท่ากันจะได้

$$\begin{aligned} A_1 \gamma_a v_1 &= A_2 \gamma_a v_2 \\ v_1 &= \left(\frac{A_2}{A_1} \right) v_2 \end{aligned} \quad (9.2)$$

โดยที่ A คือ พื้นที่หน้าตัดของช่อคอคอน และ γ_a จะมีค่าคงที่เพราะ w/V คงที่ (V ไม่เปลี่ยนแปลงหรืออัดตัวไม่ได้)

แทนค่าสมการที่ (9.2) ลงในสมการที่ (9.1) จะได้

$$v_2 = \sqrt{\left(\frac{2g}{\gamma_a} \right) \left(\frac{P_1 - P_2}{1 - \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^2} \right)}$$

ถ้าให้ความแตกต่างของแรงดันอากาศระหว่างจุดที่ 1 กับจุดที่ 2 ในรูปที่ ก.23 มีค่าเท่ากับ ΔP_a ซึ่งจะได้สมการดังนี้

$$\Delta P_a = (P_1 - P_2)$$

นำค่า ΔP_a ไปแทนลงในสมการจะได้สมการของความเร็ว V_2 ดังนี้

$$v_2 = \sqrt{\left(\frac{2g}{\gamma_a} \right) \left(\frac{P_1 - P_2}{1 - \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^2} \right)} \quad (9.3)$$

จากสมการจะเห็นว่า $\left(\frac{A_2}{A_1} \right)^2$ มีค่าน้อยมาก ซึ่งเราสามารถที่จะตัดค่านี้ทิ้งไปได้ ดังนั้นสมการข้างต้นก็จะเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$v_2 = \sqrt{\left(\frac{2g}{\gamma_a} \right) (\Delta P_a)} \quad (9.4)$$

ซึ่งเป็นสมการที่ใช้ทั่ว ๆ ไปในการหาความเร็วของอากาศที่ไหลผ่านคอขวดของคาร์บูเรเตอร์

จากความเร็วของอากาศที่ไหลผ่านคอขวด เราสามารถหาน้ำหนักของอากาศที่ไหลผ่านได้ดังสมการต่อไปนี้

$$Q = Av \quad (9.5)$$

เมื่อ Q คือ ปริมาณของอากาศที่ไหลผ่าน

A คือ พื้นที่หน้าตัดที่อากาศไหลผ่าน

v คือ ความเร็วของอากาศที่ไหล

การคำนวณหาน้ำหนักของอากาศก็หาได้จากปริมาณของอากาศคูณด้วยความหนาแน่นของอากาศ

$$w = Q\gamma_a \quad (9.6)$$

เมื่อ w คือ น้ำหนักของอากาศ

แต่ $Q = Av$

$$W = Av\gamma_a$$

และความเร็วของอากาศ (v) หาได้จากสมการ

$$v_2 = \sqrt{\left(\frac{(2g)(\Delta P_a)}{\gamma_a}\right)} \quad (9.7)$$

แทนค่าสมการที่ (9.7) ในสมการที่ (9.6) จะได้

$$\begin{aligned} w &= A\gamma_a \sqrt{\left(\frac{(2g)(\Delta P_a)}{\gamma_a}\right)} \\ &= A \sqrt{\left(\frac{(\gamma_a^2)(2g)(\Delta P_a)}{\gamma_a}\right)} = A\sqrt{(\gamma_a)(2g)(\Delta P_a)} \end{aligned}$$

ถ้า Q เป็นอัตราการไหลต่อเวลา เช่น 3 ลูกบาศก์เมตร/วินาที น้ำหนักที่หาได้ก็จะเป็นน้ำหนักต่อวินาที เช่น

$$w/\text{sec} = A\sqrt{(\gamma_a)(2g)(\Delta P_a)}$$

แต่ในการไหลจริงๆ ของอากาศที่ผ่านคอขวด อาจจะได้จำนวนเท่าทางทฤษฎี นั่นคือปริมาณที่เข้าไป อาจจะมีค่าน้อยกว่า 100 เปอร์เซ็นต์ เพราะฉะนั้นค่าที่แท้จริงเราต้องคูณด้วย

สัมประสิทธิ์ของการไหลผ่านคอคอดนั้น ซึ่งค่านี้เรียกว่า ค่าสัมประสิทธิ์การประจุ (coefficient of discharge) สำหรับอากาศให้เป็น C_a ซึ่งค่า C_a สามารถหาได้ดังนี้

$$C_a = \text{ปริมาณของอากาศที่ไหลได้จริง} / \text{ปริมาณของอากาศตามทฤษฎี}$$

เพราะฉะนั้น น้ำหนักของอากาศที่ไหลผ่านคาร์บูเรเตอร์จริงจะต้องคูณด้วยค่าสัมประสิทธิ์การประจุ ดังนั้นสมการจึงกลายเป็น

$$w_a = A_a C_a \sqrt{(\gamma_a)(2g)(\Delta P_a)}$$

เมื่อ A คือ พื้นที่หน้าตัดของคอคอด และ a ที่ห้อยท้าย หมายถึง อากาศ

สำหรับการหาน้ำหนักของเชื้อเพลิงที่เข้าไปเผาไหม้เมื่อไหลผ่านนมหนูของคาร์บูเรเตอร์ ก็จะได้ในลักษณะเดียวกัน และสมการก็จะกลายเป็น

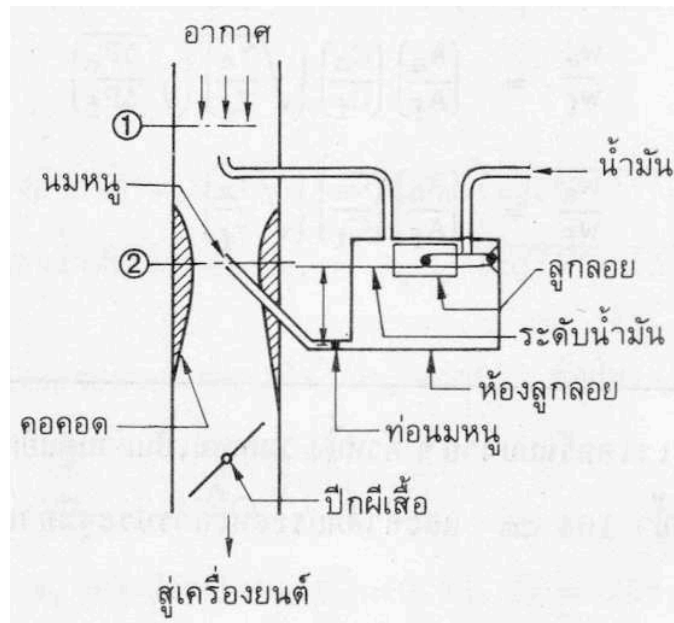
$$w_f = A_f C_f \sqrt{(\gamma_f)(2g)(\Delta P_f)} \quad (9.8)$$

เมื่อ A_f คือ พื้นที่หน้าตัดของรูปนมหนูที่น้ำมันไหลผ่าน ซึ่ง f ที่ห้อยท้าย หมายถึง เชื้อเพลิง

ΔP_f คือ ความดันที่แตกต่างระหว่างจุด 1 และจุด 2 ของนมหนูตามรูปที่ ก.23 (ข)

จากสมการทั้งสองของ w_a และ w_f สามารถเขียนเป็นอัตราส่วนผสมของอากาศกับเชื้อเพลิงได้ดังต่อไปนี้

$$\frac{w_a}{w_f} = \frac{A_a C_a \sqrt{(2g)(\gamma_a)(\Delta P_a)}}{A_f C_f \sqrt{(2g)(\gamma_f)(\Delta P_f)}} = \left(\frac{A_a}{A_f} \right) \left(\frac{C_a}{C_f} \right) \left(\sqrt{\frac{\gamma_a}{\gamma_f}} \right) \sqrt{\frac{\Delta P_a}{\Delta P_f}}$$



รูปที่ ก.24 แสดงองค์ประกอบคาร์บูเรเตอร์ [81]

รูปที่ ก.24 จะได้ความดันของอากาศที่จุด 1 มีค่าเท่ากับความดันอากาศบนผิวน้ำมันในห้องลูกลอย และความดันของอากาศที่จุด 2 จะเท่ากับความดันของอากาศที่ปลายนมหนู ซึ่งเป็นทางออกของน้ำมันในห้องลูกลอย

ถ้าเราพิจารณาที่ตรงรูนมหนูจากรูปที่ ก.24 ที่จุด 1 f ซึ่งเป็นทางผ่านเข้าของน้ำมันที่จะไปยังคาร์บูเรเตอร์ ความดันที่จุดนี้จะมีค่า

$$P_1 = P_{1a} + h\gamma_f$$

เมื่อ h คือ ระดับความสูงของน้ำมันเชื้อเพลิงในห้องลูกลอยจากกึ่งกลางทางผ่านช่องนมหนูถึงระดับน้ำมันที่ปลายนมหนู (พิจารณารูปภาพประกอบ)

และที่จุด 2 f ซึ่งเป็นจุดคอคออดของนมหนูก็จะมี ความดันดังนี้

$$\Delta P_f = \Delta P_a$$

จากสมการของอัตราส่วนอากาศและเชื้อเพลิง

$$\frac{w_a}{w_f} = \left(\frac{A_a}{A_f} \right) \left(\frac{C_a}{C_f} \right) \left(\sqrt{\frac{\gamma_a}{\gamma_f}} \right) \sqrt{\frac{\Delta P_a}{\Delta P_f}}$$

จัดรูปสมการใหม่จะได้

$$\frac{w_a}{w_f} = \left(\frac{A_a}{A_f} \right) \left(\frac{C_a}{C_f} \right) \left(\sqrt{\frac{\gamma_a}{\gamma_f}} \right) \quad (9.10)$$

10. กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมัน

รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล พ.ศ. 2549

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูง ต่ำ	น้ำมันดีเซล			วิธี ทดสอบ ^{1/}
			หมุนเร็ว		หมุน ช้า	
			ธรรมดา	ปี 5		
1	ความถ่วงจำเพาะ ณ อุณหภูมิ 15.6/15.6 องศาเซลเซียส	ไม่ต่ำกว่า ไม่สูงกว่า	0.81 0.87	0.81 0.87	 0.920	ASTM D 1298
2	จำนวนซีเทน (Cetane Number)	ไม่ต่ำกว่า ไม่สูงกว่า	47 50	47 50	45 45	ASTM D 613, 976
3	ความหนืด เซนติสโตก (Viscosity cSt) 3.1 ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส 3.2 ณ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า ไม่สูงกว่า	1.8 4.1 -	1.8 4.1 -	 8.0 6.0	ASTM D 445
4	จุดไหลเท องศาเซลเซียส (Pour Point °C)	ไม่สูงกว่า	10	10	16	ASTM D 97
5	กำมะถัน ร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulphur %wt)	ไม่สูงกว่า ไม่สูงกว่า	0.035 0.005	0.035 0.005	1.5 1.5	ASTM D 4294
6	การกัดกร่อนของแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)	ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1	หมายเลข 1		ASTM D 130
7	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน กรัม/ลบ.เมตร (Oxidation Stability g/m ³)	ไม่สูงกว่า	-	25		ASTM D 2274
8	กากถ่าน ร้อยละโดยน้ำหนัก (Carbon Residue %wt)	ไม่สูงกว่า	0.05	0.05	-	ASTM D 189
9	น้ำและตะกอน ร้อยละโดยปริมาตร (Water and Sadiment %vol)	ไม่สูงกว่า	0.05	0.05	0.3	ASTM D 2709
10	เถ้า ร้อยละโดยน้ำหนัก (Ash %wt)	ไม่สูงกว่า	0.01	0.01°	0.02	ASTM D 482
11	จุดวาบไฟ องศาเซลเซียส (Flash Point °C)	ไม่ต่ำกว่า	52	52	52	ASTM D 93

รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน
เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล พ.ศ. 2549

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูง ต่ำ	น้ำมันดีเซล			วิธี ทดสอบ ^{1/}
			หมุนเร็ว		หมุน ช้า	
			ธรรมดา	ปี 5		
12	การกลั่น (Distillation องศาเซลเซียส °C)	ไม่สูงกว่า	357	357	-	ASTM D 86
13	โพลีไซคลิก อะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	11	11	-	ASTM D 2425
14	สี (Colour) 14.1 หนืดของสี (Hue) 14.2 เนื้อสี มิลลิกรัม/ ลิตร (Dye mg/l) 14.3 ความเข้มของสี (Intensity)	ไม่ต่ำกว่า ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	- - - 4.0	น้ำเงิน 7.0 - -	- - 4.5 7.5	(1) เปรียบ เทียบสีและ ปริมาณเนื้อ สีกับน้ำมัน มาตรฐานที่ เตรียมขึ้น ใหม่โดยใช้ สีละลายใน น้ำมันก่อน การย้อมสี ASTM D 1500 (2)ASTM D 2392 ASTM D 1500
15	ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรด ไขมัน	ไม่ต่ำกว่า ไม่สูงกว่า	ไม่มี ไม่มี	4 5	- -	EN 14078
16	การหล่อลื่น ไมโครเมตร (Lubricity μ m)	ไม่สูงกว่า	460	460	-	CEC F- 05-A-96
17	สารเติมแต่ง(ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน				

รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน
เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันเบนซินพื้นฐาน พ.ศ. 2551

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูง ต่ำ	น้ำมันเบนซินพื้นฐาน		วิธี ทดสอบ ^{1/}
			ชนิดที่ 1	ชนิดที่ 2	
1	ค่าออกเทน 1.1 โดยวิธีวิจัย (Research Octane Number ; RON) - ผู้ผลิตจำหน่าย ณ จุดส่งมอบ 1.2 โดยวิธีมอเตอร์ (Motor Octane Number ; MON) - ผู้ผลิตจำหน่าย ณ จุดส่งมอบ 1.3 ข้อกำหนดเพิ่มเติมเกี่ยวกับค่าออกเทน นอกจากอัตราค่าออกเทนของน้ำมันเบนซินพื้นฐานจะเป็นปัจจัยที่มีผลต่อคุณภาพในส่วนที่เกี่ยวกับค่าออกเทนของน้ำมันแก๊สโซฮอล์แล้วขบวนการและขั้นตอนการผลิตน้ำมันเบนซินพื้นฐานยังเป็นปัจจัยที่มีผลต่อคุณภาพในส่วนที่เกี่ยวกับค่าออกเทนของน้ำมันแก๊สโซฮอล์ด้วย จึงกำหนดให้เป็นหน้าที่ของผู้ค้าน้ำมันที่เป็นผู้ผลิตน้ำมันเบนซินพื้นฐานที่จะนำไปใช้ผลิตน้ำมันแก๊สโซฮอล์ต้องทำการทดสอบว่า ค่าออกเทนของน้ำมันเบนซินพื้นฐานที่ผลิตนั้น จะต้องมียค่าออกเทนเท่าใด (ที่ไม่ต่ำกว่าเกณฑ์ขั้นต่ำ) เมื่อนำไปผสมกับเอทานอลตามมาตรฐานที่กำหนด จะมิผลทำให้ น้ำมันแก๊สโซฮอล์ที่ผลิตได้มีค่าออกเทนตามที่กำหนด โดยให้สำนักงานทกผลการทดสอบกำกับน้ำมันเบนซินพื้นฐานที่จำหน่ายด้วย	ไม่ต่ำกว่า	87.0	89.0	ASTM D 2699 ASTM D 2700
2	ตะกั่ว <i>กรัม/ลิตร</i> (Lead, <i>g/L</i>)	ไม่สูงกว่า	0.013	0.013	ASTM D 5059
3	กำมะถัน <i>ร้อยละ โดยน้ำหนัก</i> (Sulphur, <i>%wt.</i>)	ไม่สูงกว่า	0.05	0.05	ASTM D 4294
4	ฟอสฟอรัส <i>กรัม/ลิตร</i> (Phosphorus, <i>g/L</i>)	ไม่สูงกว่า	0.0013	0.0013	ASTM D 2622
5	การกัดกร่อนแผ่นเงิน (Silver Strip Corrosion)	ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1	หมายเลข 1	ASTM D 3231 ²

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูง ต่ำ	น้ำมันเบนซิน		วิธีทดสอบ ^{1/}
			ชนิดที่ 1	ชนิดที่ 2	
6	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน นาที (Oxidation Stability, minutes)	ไม่ต่ำกว่า	360	360	ASTM D 525
7	ยางเหนียว มิลลิลิตร/100 มิลลิลิตร	ไม่สูงกว่า	4	4	ASTM D 381
8	(Solvent Washed Gum, mg/100 mL) การกลั่น องศาเซลเซียส (Distillation, °C)	ไม่สูงกว่า	70	70	ASTM D 86
8.1	อุณหภูมิ	และ	90	90	
	(1) การระเหยในอัตราร้อยละ 10 โดยปริมาตร (10% Evaporated)	ไม่สูงกว่า	110	110	
	(2) การระเหยในอัตราร้อยละ 50 โดยปริมาตร (50% Evaporated)	ไม่สูงกว่า	170	170	
	(3) การระเหยในอัตราร้อยละ 90 โดยปริมาตร (90% Evaporated)	ไม่สูงกว่า	200	200	
	(4) จุดเดือดสุดท้าย (End Point)	ไม่สูงกว่า	2.0	2.0	
	8.2 กากน้ำมัน ร้อยละ โดยปริมาตร	ไม่สูงกว่า	54.5	54.5	
9	(Residue, % vol.) ความดันไอ ณ อุณหภูมิ 37.8 °C. กิโลปาสกาล	ไม่สูงกว่า	3.8	3.8	ASTM D 4953
10	(Vapour Pressure @ 37.8 °C, kPa)	ไม่สูงกว่า	1.1	1.1	
	เบนซิน ร้อยละ โดยปริมาตร	ไม่สูงกว่า	38	38	ASTM D 5580
11	(Benzene, % vol.) อะโรมาติก ร้อยละ โดยปริมาตร	ไม่สูงกว่า	-	-	
12	(Aromatics, % vol.) โอเลฟิน ร้อยละ โดยปริมาตร	ไม่สูงกว่า	20	20	ASTM E 203
13	(Olefins, % vol.) น้ำ ร้อยละ โดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.7	0.7	
	(Water, % wt.)				

รายการ	ข้อกำหนด	น้ำมันเบนซิน		วิธีทดสอบ ^{1/}
		ชนิดที่ 1	ชนิดที่ 2	
14	ลักษณะทั่วไปที่ปรากฏ (Appearance)	เป็นของเหลวใสไม่ขุ่น ไม่แยกชั้น และไม่มีสารแขวนลอย	เป็นของเหลวใสไม่ขุ่น ไม่แยกชั้น และไม่มีสารแขวนลอย	ตรวจพินิจด้วยสายตา
15	สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดีกรมพลังงาน		

หมายเหตุ 1/ วิธีทดสอบอาจใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าก็ได้ แต่ในกรณีที่มีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดในรายละเอียดแนบท้ายนี้

2/ ทดสอบเฉพาะกรณีที่เติมสารเติมแต่ง (Additive) ที่มีธาตุฟอสฟอรัสเป็นองค์ประกอบ

ภาคผนวก ข
การนำเสนอผลงานวิจัย



ที่ ศธ 0514.10/ว 0290

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น
อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

4 กุมภาพันธ์ 2552

เรื่อง ตอบรับการนำเสนอผลงานวิจัย ในการประชุมเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติครั้งที่ 12
เรียน นาย รัชชัย สุ่มมัตย์ มหาวิทยาลัยศิลปากร

ตามที่ท่านได้สมัครเข้าร่วมนำเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษา ในการประชุมเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 12 ระหว่างวันที่ 12 - 13 กุมภาพันธ์ 2552 ณ อาคารเพียรวิจิตร คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่นนั้น คณะกรรมการจัดการประชุมฯ ได้ดำเนินการพิจารณาผลงานของท่านแล้วขอแจ้งผลดังนี้

รหัสผลงาน BMP15

ชื่อเรื่อง ศึกษาการไฟโรไลซิสกลีเซอรอลโดยใช้ผงคาร์บอนดำเป็นสารดูดซับอะตอมออกซิเจน

นำเสนอประเภท โปสเตอร์

ทั้งนี้ ให้จัดทำโปสเตอร์ขนาด 80 X 120 ซม. กำหนดให้ติดโปสเตอร์ในวันพุธที่ 11 กุมภาพันธ์ 2552 เวลา 15.30 น. เป็นต้นไป และวันพฤหัสบดีที่ 12 กุมภาพันธ์ 2552 ก่อนเวลา 8.30 น. และต้องยื่นประจำที่โปสเตอร์ในเวลาที่กำหนดให้ ซึ่งได้แจ้งรายละเอียดอื่นๆ แล้วที่ <http://gs.kku.ac.th/grc12>

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบและพิจารณาดำเนินการต่อไป

ขอแสดงความนับถือ

(รองศาสตราจารย์วนิดา แก่นอากาศ)

รองคณบดีฝ่ายแผนและสารสนเทศ

ปฏิบัติราชการแทนคณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

โทรศัพท์ 0-4320-2420

โทรสาร 0-4320-2421



ที่ประชุมคณะผู้บริหารบัณฑิตศึกษา มหาวิทยาลัยของรัฐ
และมหาวิทยาลัยในกำกับของรัฐ



และ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น

มอบเกียรติบัตรนี้ไว้เพื่อแสดงว่า

นายธวัชชัย สุ่มมัตย์

ได้นำเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษา แบบโปสเตอร์

ระดับปริญญาโท กลุ่มวิทยาศาสตร์ชีวภาพ

ในการประชุมเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 12

ณ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

วันที่ 12 - 13 กุมภาพันธ์ พ.ศ.2552

(รองศาสตราจารย์ ดร.สุรศักดิ์ วัฒนเสนก์)
ประธานที่ประชุมคณะผู้บริหาร
บัณฑิตศึกษา มหาวิทยาลัยของรัฐและ
มหาวิทยาลัยในกำกับของรัฐ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ลำปาง แม่นมัตย์)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยขอนแก่น





A Study on Pyrolysis of Glycerol Using Carbon Black as Deoxygenating Agent

Thawatchai Summart^{1*} Aran Wasantakorn¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakornpathom 73000. E-mail: Thawatchai9007@hotmail.com



Abstract

This research is aimed at synthesizing high quality automotive fuel by pyrolysis of glycerol in conjunction with adding carbon black (CB) as deoxygenating agent (DA). It is performed under various variables; temperature, time and amount of CB of the pyrolysis process. The results show that at pyrolysis temperature of 500 °C, and adding CB of 25 wt% liquid yields up to 87.70 wt% can be achieved if glycerol molecules are cracked under enough time, and the obtained liquid products get a lower flash point than commercial gasoline. All of the pyrolyzed liquid products were qualitatively and quantitatively characterized by GC MS and FTIR techniques.

Introduction

Energy is very necessary for life as it serves the fundamental needs of human, and it is also the main factor for processing in business and industry. Thus the government plans to produce enough energy for consumption in the country. In the future, they are looking for energy developed methods that can save the natural resource and use those energy efficiently. As a result, several alternative energies have been produced from vegetables & vegetable oils that originate in the country. There are several advantages of using the vegetable oils, i.e. containing no sulphur, iron and sludge, and cheaper process cost than others with having the same heating value. Nowadays, the most popular alternative energy is biodiesel, which is synthesized by transesterification of vegetable oils with any alcohols. It is well known that this reaction gives massive by-product as glycerol that is not pure enough to produce cosmetics. This research wish to increase yield of conversion of vegetable oil to biodiesel by pyrolysis of this glycerol by-product as higher quality automobile fuel.

Objective

Although glycerol can be fired, its viscosity is too high to flow through and spray in a combustion chamber of an IC engine. This research then aims at reducing viscosity of glycerol by pyrolysis technique. Adding CB into the pyrolysis system is for reducing oxygen atoms out of glycerol molecules. Three parameters, i.e. temperature, amount of CB, and the reaction time, will be varied for the experiments.

Methodology

This research wants to investigate 3 parameters :

1. temperature, this is varied as 400, 450, 500, 550 and 600 °C for each small experiment.
2. amount of CB being mixed in the 1st pyrolyser, this is varied as 0, 5, 10, 15, 20 and 25 wt% for each small experiment.
3. % yield of the liquid pyrolyzed products, each small experiment will be waited until the last drop of the liquid product has been come out the pyrolyser.

The ways for getting the fuel oil for automotive was prepared by mix glycerol with CB and stir for 30 minutes. During the experiments the reactor was kept under an inert atmosphere with a nitrogen. A scheme of the experimental device is show in Fig 1.

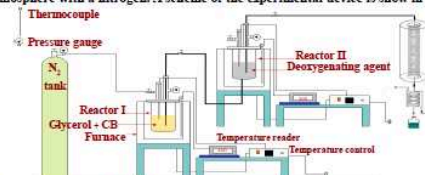


Fig 1 shows the completed experimental rig for pyrolysis glycerol in order to obtain high quality automotive fuel.

The obtained liquid products from each small experiment are characterized by FTIR and GC MS techniques.

Expected benefits

High quality automobile fuel with viscosity low enough to spray, with low flash point and with high heating value is obtained.

Conclusions

The increase in pyrolysis temperature, amount of CB and the time of pyrolysis process will increase the amount of fuel oil product.

The quantity of CB at 25 wt% is the most effective amount which give liquid product of 90.98 wt% in whole total liquid product.

The analysis of liquid product from pyrolysis is found that various components such as aromatic and aliphatic which have different group of function. Such as hydroxyl, organic acid, aldehyde, ketone, alkane and alkene have total amount of 87.70 wt% in whole total reactant.

References: [1] Anjana, S., Ram P. 2004. Triglyceride-based diesel fuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4, 111 – 133.

[2] Yolanda, S. 1983. A study of the gas – phase pyrolysis of glycerol. Analytical and Applied Pyrolysis, 4, 283 – 296.

[3] Shunishi, U. 2004. Carbon dioxide absorption mechanism of sodium added to calcium oxide at high temperatures. Ceramics International, 30, 1031 – 1034.

Results and discussion

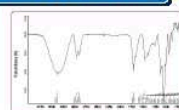


Fig 2 shows FTIR spectrum of the liquid products pyrolyzed from glycerol.

A broad absorption peak at 3600-4000 cm⁻¹ on the spectrum is identified as stretching of O-H bond. The others are of C=O at 1650-1850 cm⁻¹, C-O at 1100-1310 cm⁻¹, and etc. Figure 3 summarizes all of the main absorption peaks appearing on the FTIR spectrum, and their related functional groups.

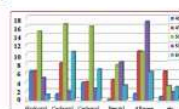


Fig 4 shows wt% of various components in the liquid product varying as the pyrolyzed temp of 400-600 °C with adding CB of 10 wt%.

The results show that interesting condition is in between 500-550 °C but 550 °C is the best because it gives the lowest % carboxylic acid and highest % alkane. According to colligative property mixing CB into glycerol may increase boiling point.

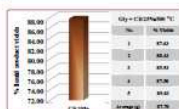


Fig 6 shows averages percent yield of total liquid product to get pyrolysis at five experimental situation.

The results show that the liquid product have total amount of 87.70 wt% in whole total reactant.

Conclusions at the beginning

At 25 wt% CB are the most effective amount which give aromatic and aliphatic of 18.40 wt% in whole total liquid product.

At 25 wt% CB are the most effective amount which give hydroxyl, organic acid, aldehyde, ketone, alkane and alkene have total amount of 87.70 wt% in whole total reactant.

Class of compound	Group	Frequency range (cm ⁻¹)
Hydroxyl	O-H stretching	3700-3600
Carboxylic acid, aldehyde and ketone	C=O stretching	1650-1850
Alkane	C-H stretching	2850-2950
Alkene	C=C stretching	1640-1680
	C-H bending	1450-1470
	C-H bending	900-1000

Fig 3 concludes the glycerol pyrolyzed results characterized by FTIR.

Availability of these functional groups makes the liquid pyrolyzed products seem to contain various probable composition as follows: alcohol (might be phenol), aldehyde, carboxylic acid, ketone, alkane and alkene. However, these will be confirmed once again by the GC-MS results later on.



Fig 5 shows %yield of the liquid products at 500 °C and variation of each component as % CB.

The results show that the increase in amount of CB will increase %yield of the pyrolyzed liquid products. 25 wt% of CB is the most effective amount for use because it gives the liquid yield of up to 98 wt%, leaving the residue only less than 2 %.

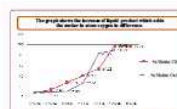


Fig 7 the graph shows the increase in total liquid product which adding two different DA.

The results show that the DA was important feature of the synthesis liquid produced from the pyrolysis of glycerol. Two different DA were used to study the % yield of total liquid product and compare property of deoxygenating agent.

ศึกษาการไพโรไลซิสกลีเซอรอลโดยใช้ผงคาร์บอนดำเป็นสารดูดซับอะตอมออกซิเจน

A study on pyrolysis of glycerol using carbon black as deoxygenating agent

ธวัชชัย สุ่มมาตย์ (Thawatchai Summart) * อรัญ วสันตกรณ์ (Aran Wasantakorn) **

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับยานยนต์จากกลีเซอรอลโดยอาศัยเทคนิคการไพโรไลซิส ร่วมกับการเติมอนุภาคผงคาร์บอนดำ โดยทำการทดลองภายใต้อิทธิพลของอุณหภูมิ ปริมาณผงคาร์บอนดำ และเวลา การไพโรไลซิส จากการศึกษาพบว่าที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ให้ผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวสูงถึง 87.70 เปอร์เซ็นต์ โดยมวล โดยที่มีการเติมผงคาร์บอนดำในปริมาณเท่ากับ 25 เปอร์เซ็นต์โดยมวล และทำการทดลองภายใต้เวลาที่เพียงพอสำหรับการแตกตัวของกลีเซอรอลทั้งหมด โดยผลการทดลองทั้งหมดวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิค GCMS และ FTIR

ABSTRACT

This research is a study of synthesis of fuel oil for automotive from glycerol by pyrolysis technique together with adding carbon black in the system. This research made under difference factors which were pyrolysis temperature process, quantity of carbon black and time of pyrolysis process. The result showed that the liquid yields of 87.70 wt% were obtained at 500 °C of pyrolysis temperature and with added 25 wt% of carbon black This was operated under sufficient time in order to crack whole glycerol molecules completely. All samples were analyzed by GCMS and FTIR instrument.

คำสำคัญ : ไพโรไลซิส กลีเซอรอล ผงคาร์บอนดำ

Key Words : Pyrolysis, Glycerol, Carbon black

* มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ภาควิชาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก2 คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร

บทนำ

พลังงานเป็นปัจจัยสำคัญในการตอบสนองต่อความต้องการขั้นพื้นฐาน และเป็นปัจจัยหลักของกระบวนการผลิตในภาคธุรกิจและอุตสาหกรรม รัฐบาลจึงต้องมีการจัดหาพลังงานให้มีปริมาณที่เพียงพอ มีราคาที่เหมาะสม และมีคุณภาพที่ดีสอดคล้องกับความต้องการของผู้บริโภค (สำนักงานคณะกรรมการนโยบายพลังงานแห่งชาติ, 2006) ด้วยประเทศไทยเป็นประเทศที่มีแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นของตนเองน้อยมาก ดังนั้นจึงต้องพึ่งพาประเทศผู้ผลิตน้ำมันปิโตรเลียมเพียงไม่กี่ประเทศ อย่างไรก็ตามบริษัทเชลล์ได้แสดงว่า ปริมาณน้ำมันสำรองของโลกจะมีพอใช้ได้อีกเพียงไม่เกิน 30 ปีเท่านั้นก็จะหมดลง ในขณะที่ปริมาณสำรองก๊าซธรรมชาติเหลือเพียงไม่เกิน 50 ปี (ประชาชาติธุรกิจ, 2007) เพื่อให้มั่นใจว่าในอนาคตจะมีพลังงานใช้กันอย่างเพียงพอ แนวทางในการพัฒนาพลังงานของประเทศจึงต้องคำนึงถึงการใช้ทรัพยากรพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัด เลือกใช้เชื้อเพลิงที่มีราคาถูก มีการกระจายแหล่งเชื้อเพลิงหลายชนิด เพื่อกระจายความเสี่ยงและต้องเป็นเชื้อเพลิงที่มีผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อมน้อย (พรพนชัย วิชชาชู, 2007) จึงได้มีการคิดค้นพลังงานทดแทนที่ผลิตจากน้ำมันของพืชผลทางการเกษตร (Vegetable oils) ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่มีอยู่จำนวนมากภายในประเทศขึ้นมาเพื่อตอบสนองต่อความต้องการใช้พลังงานของผู้บริโภคและเพื่อทดแทนการนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดลงในอนาคตอันใกล้ ข้อดีของการใช้น้ำมันจากพืชผลทางการเกษตรเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงคือ น้ำมันจากพืชผลทางการเกษตรไม่มีกำมะถัน (Sulphur) และโลหะหรือกากน้ำมันราคาถูกกว่าพลังงานเชิงพาณิชย์อื่นต่อหน่วยความร้อนที่เท่ากัน มีแหล่งผลิตอยู่ในประเทศ พลังงานที่ได้ไม่ทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศ การไม่มีสารกำมะถันทำให้เกิดฝนกรดลดน้อยลง (สำนักงานคณะกรรมการนโยบายพลังงาน

แห่งชาติ, 2006., ประชาชาติธุรกิจ, 2007) ปัจจุบันมีความสนใจที่จะพัฒนาพลังงานใหม่ขึ้นมาทดแทนพลังงานจากฟอสซิล และกระบวนการการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชเป็นทางเลือกหนึ่งที่นำมาใช้ในการพัฒนาพลังงานทดแทนแต่พบว่าในปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยา Transesterification จะให้กลีเซอรอลจำนวนหนึ่งเสมอ ซึ่งเป็นกลีเซอรอลที่มีความไม่บริสุทธิ์สูงไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเครื่องสำอางได้ ในขณะที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ก็เป็นไปได้ยากเนื่องจากมีโครงสร้างเป็นพอลิเมอร์ที่มีความหนืดสูงเกินกว่าจะฉีดให้เป็นละอองขนาดเล็กได้ ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะนำเทคนิคไพโรไลซิสมาใช้โดยการไพโรไลซิสจะเกิดขึ้นกับหลายปัจจัย ซึ่งปัจจัยที่มีความสำคัญคือชนิดของสารที่นำมาทำการไพโรไลซิสโดยมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิที่ใช้ จากการศึกษาค้นคว้าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการไพโรไลซิสจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปพร้อมๆ กับการเปลี่ยนแปลงความถี่หรือความยาวคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า โดยสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวได้จากสีของหลอดความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ (Atkins, 1986) ซึ่งจะเป็นปัจจัยที่ผู้วิจัยให้ความสำคัญในการศึกษาค้นคว้าครั้งนี้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันเบาสำหรับยานยนต์จากกลีเซอรอลโดยอาศัยเทคนิคการไพโรไลซิสร่วมกับการเติมอนุภาคผงคาร์บอนดำเพื่อดูดซับอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลกลีเซอรอลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหนืดลดลง ผลจากงานวิจัยครั้งนี้จะถูกนำไปเป็นข้อมูลในการทำวิจัยต่อเนื่องที่จะนำกลีเซอรอลที่เป็นผลผลิตร่วมจากกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันนำมาใช้เพื่อผลิตน้ำมันเบาสำหรับยานยนต์ต่อไป ซึ่งจะช่วยให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของการเปลี่ยนน้ำมันพืชเช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันสบู่ดำ เป็นต้นเป็นน้ำมันเบาสำหรับยานยนต์เพิ่มมากขึ้น

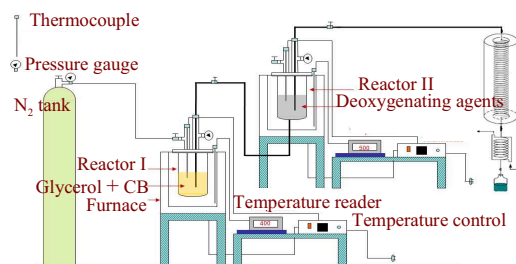
วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบต่าง ๆ ของน้ำมันเบาที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลร่วมกับการเติมผงคาร์บอนดำ
2. เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ อุณหภูมิ ปริมาณผงคาร์บอนดำ และเวลาที่มีต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวจากกระบวนการไพโรไลซิส
3. เพื่อตรวจสอบคุณสมบัติความเป็นเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิส

วิธีการวิจัย

อุปกรณ์สำหรับการไพโรไลซิสกลีเซอรอลร่วมกับการเติมผงคาร์บอนดำเป็นตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน เพื่อทำน้ำมันคุณภาพสูงสำหรับยานยนต์แสดงในภาพที่ 1 เริ่มทดลองโดยดูดอากาศออกจากระบบแล้วปล่อยก๊าซ N_2 เข้าไปแทนที่ จากนั้นต้มกลีเซอรอลในถังปฏิกรณ์ที่ I ให้เดือดกลายเป็นไอลอยขึ้นผ่าน packed bed ของผงคาร์บอนดำซึ่งอยู่ในถังปฏิกรณ์ที่ II ซึ่งคาดว่าปฏิกิริยาการดูดซับอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลกลีเซอรอลจะเกิดที่ถังนี้ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาจะควบแน่นที่ตัวควบแน่นได้ ผลิตภัณฑ์เหลวเก็บในภาชนะเก็บ ผลิตภัณฑ์ก๊าซบางตัวไม่ควบแน่นก็ปล่อยให้ออกนอกระบบ โดยถังปฏิกรณ์ที่ I เตรียมโดยนำกลีเซอรอลผสมให้เข้ากันกับผงคาร์บอนดำปริมาณเท่ากับถังปฏิกรณ์ที่ II แล้วกวนด้วย Magnetic stirrer เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำของผสมดังกล่าวเทลงในถังปฏิกรณ์ที่ I ทำการทดลองภายใต้การปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆ ได้แก่ 1. อุณหภูมิ 2. ปริมาณผงคาร์บอนดำ และ 3. เวลาทำการทดลอง

การทดลองตอนที่ 1 ในแต่ละการทดลองย่อยทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในถังปฏิกรณ์ที่ II เป็น 400 450 500 550 และ 600 องศาเซลเซียสตามลำดับ ในแต่ละการทดลองย่อยใช้เวลาที่เท่ากับ 60 นาที



ภาพที่ 1 แสดงอุปกรณ์การทดลองเพื่อการไพโรไลซิสกลีเซอรอลร่วมกับการเติมผงคาร์บอนดำ

อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่เท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อ นาที และใช้ปริมาณผงคาร์บอนดำคงที่ 10 wt%

การทดลองตอนที่ 2 ปรับเปลี่ยนปริมาณผงคาร์บอนดำที่ใช้ในแต่ละการทดลองย่อยให้มีความเข้มข้นเท่ากับ 0 5 10 15 20 และ 25 % โดยมวลตามลำดับ โดยในแต่ละการทดลองย่อยทำภายใต้สภาวะเวลาคงที่เท่ากับ 60 นาที อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่เท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อ นาที และใช้อุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเกิดผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการทดลองตอนที่ 1

การทดลองตอนที่ 3 เป็นการปรับเปลี่ยนเวลาทำการทดลอง โดยทำการทดลองย่อยภายใต้สภาวะอัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่เท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อ นาที และเลือกใช้อุณหภูมิกับปริมาณตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนที่ดีที่สุดในการเกิดผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการทดลองตอนที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาทำการกรองผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ และทำการชั่งน้ำหนักผลิตภัณฑ์เหลวที่กรองได้พร้อมทั้งบันทึกผล เพื่อทำการวิเคราะห์ร้อยละผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยชั่งน้ำหนักของกลีเซอรอลก่อนทำการไพโรไลซิสที่สภาวะต่าง ๆ และทำการชั่งน้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิส จากนั้นทำการคำนวณตามสูตรดังต่อไปนี้

$$\text{ร้อยละของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้} = \frac{m_o}{m_i} \times 100$$

m_o : น้ำหนักผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิส

m_i : น้ำหนักของกลีเซอรอลก่อนทำการไพโรไลซิส

จากนั้นนำผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ และหาสัดส่วนขององค์ประกอบต่าง ๆ ในผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง FTIR และ GCMS ตามลำดับ

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

ข้อมูลเบื้องต้นในการไพโรไลซิสกลีเซอรอล

น้ำหนักกลีเซอรอล : 100 mg

ช่วงอุณหภูมิการไพโรไลซิส : 400 – 600 °C

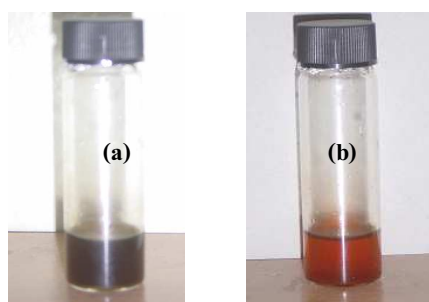
(อุณหภูมิภายในเตาปฏิกรณ์ที่ II)

อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ : 20 °C/min

สภาวะการไพโรไลซิส : N₂

4.1. ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล

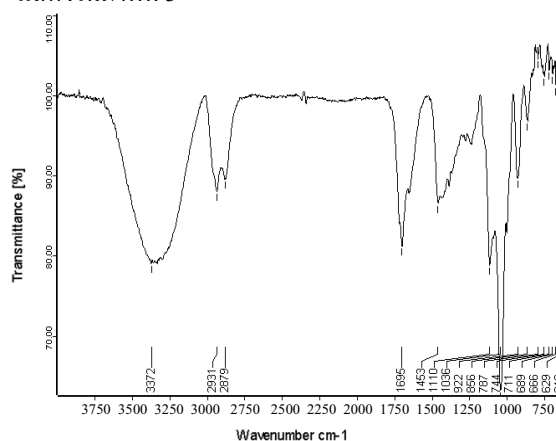
ลักษณะกายภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลวใสสีน้ำตาลแดง เป็นสารเนื้อเดียวสามารถละลายในน้ำบริสุทธิ์ได้ มีสารแขวนลอยเจือปนเล็กน้อย ภาพที่ 2 แสดงลักษณะผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้



ภาพที่ 2 แสดงลักษณะกายภาพของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล (a) ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการทดลอง (b) ผลิตภัณฑ์เหลว (a) ที่เกิดการเปลี่ยนสีขณะตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง

4.2. ศึกษาสัดส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสภายใต้อิทธิพลของอุณหภูมิการไพโรไลซิสที่แตกต่างกัน

การพิสูจน์เอกลักษณ์หาหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์เหลวพบว่า ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลในทุก ๆ สภาวะจะมีหมู่ฟังก์ชันเหมือนกันดังแสดงในภาพที่ 3



ภาพที่ 3 แสดงรูปสเปกตรัม FTIR ของผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล

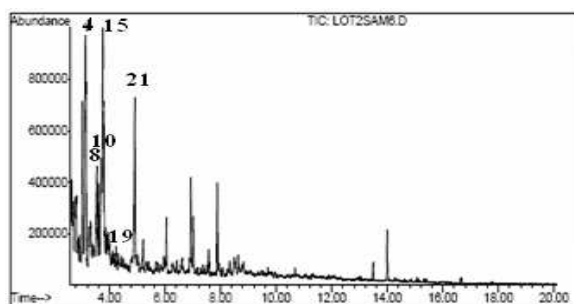
ภาพที่ 3 แสดงสเปกตรัม FTIR ของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้พบว่า ปรากฏพีกกว้างเกิดขึ้นที่ wave number ระหว่าง 3200 ถึง 3650 cm⁻¹ เป็นพีกของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H ปรากฏพีกเกิดขึ้นที่ wave number ระหว่าง 1650 ถึง 1850 cm⁻¹ เป็นพีกของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C=O และพีกที่ wave number ระหว่าง 1100 ถึง 1310 cm⁻¹ เป็นพีกของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้เป็นสารที่มีองค์ประกอบของอะตอมออกซิเจนในโครงสร้าง (Oxygen containing compounds) โดยมีความเป็นไปได้ว่าจะเป็นสารจำพวกแอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ คีโตน เอสเทอร์ และกรดอินทรีย์ ส่วนพีกเกิดขึ้นที่ wave number ระหว่าง 2800 ถึง 3000 cm⁻¹ เป็นพีกของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-H ปรากฏพีกเกิดขึ้นที่ wave

number ระหว่าง 1350 ถึง 1475 cm^{-1} เป็นพีคของพันธะ C-H deformation vibrations นอกจากนี้ยังปรากฏพีคเกิดขึ้นที่ wave number ระหว่าง 1600 ถึง 1680 cm^{-1} เป็นพีคของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C=C และพีคที่ปรากฏขึ้นตรง wave number ระหว่าง 690 ถึง 900 cm^{-1} คือ Out-of-plane C-H แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้มีสารที่มีองค์ประกอบของกลุ่มไฮโดรคาร์บอนโดยมีความเป็นไปได้ว่าจะเป็นสารจำพวกอะโรมาติก แอลเคน และแอลคีน เป็นต้น หมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่ได้นี้สามารถสรุปได้ตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สรุปผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบต่าง ๆ ในผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอล

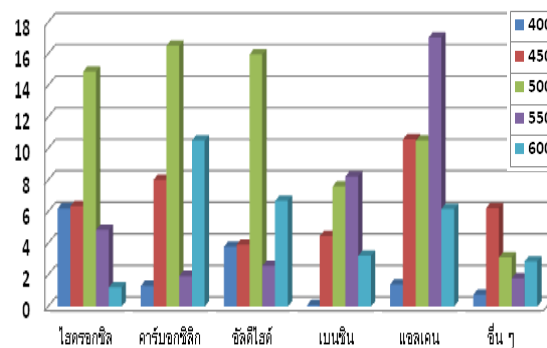
Class of Compound	Group	Frequency range (Cm^{-1})
แอลกอฮอล์ แอลดีไฮด์	O-H stretching	3372 Cm^{-1}
คีโตน เอสเทอร์	C=O stretching	1695 Cm^{-1}
เอเธอร์	C-O stretching	1110 Cm^{-1}
อะโรมาติก	C-H stretching	2931, 2879 Cm^{-1}
	C-H deformation	1457 Cm^{-1}
	C=C stretching	1680 Cm^{-1}
	Out-of-plane C-H	900 — 690 Cm^{-1}

จากตารางที่ 1 มีความเป็นไปได้ว่าผลิตภัณฑ์เหลวทั้งหมดที่ได้จากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันที่บ่งชี้ว่าผลิตภัณฑ์ดังกล่าวน่าจะมีองค์ประกอบเป็นแอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ คีโตน เอสเทอร์ กรดอินทรีย์ อะโรมาติก แอลเคน และแอลคีน



ภาพที่ 4 แสดงกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเทคนิคGCMS (ณ สภาวะการทดลองที่ 500 $^{\circ}\text{C}$ ร่วมกับการเติมผงคาร์บอนดำ 25 wt %)

ภาพที่ 4 แสดงสเปกตรัม GCMS ที่ได้จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวพบว่า การปรากฏขึ้นของพีคที่เวลาต่าง ๆ แสดงถึงเอกลักษณ์ของสารองค์ประกอบแต่ละชนิดซึ่งพบว่า ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้เมื่อนำมาวิเคราะห์จะปรากฏพีคที่เวลาต่าง ๆ กัน เช่นตามหมายเลข 4, 8, 10, 15 และ 19 คือ ผลิตภัณฑ์ฟีนอลจะปรากฏพีคที่เวลา 2.80 นาที ผลิตภัณฑ์โพรเพนจะปรากฏพีคที่เวลา 3.14 นาที ผลิตภัณฑ์กรดโพรพานิกจะปรากฏพีคที่เวลา 3.31 นาที ผลิตภัณฑ์เบนซีนจะปรากฏพีคที่เวลา 3.76 นาที และผลิตภัณฑ์อัลดีไฮด์จะปรากฏพีคที่เวลา 4.24 นาที ตามลำดับ ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าในสารผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้มีผลิตภัณฑ์หลากหลายชนิด โดยสามารถแบ่งเป็นกลุ่มใหญ่ ๆ ได้โดยอาศัยการวิเคราะห์หาสัดส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวตามหมู่ฟังก์ชันของสารองค์ประกอบ ดังนี้ กลุ่มไฮดรอกซิล กลุ่มคาร์บอกซิลิก กลุ่มอัลดีไฮด์ กลุ่มเบนซีน กลุ่มแอลเคนและแอลคีน



ภาพที่ 5 แผนภูมิแสดงองค์ประกอบผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 400 – 600 $^{\circ}\text{C}$ ร่วมกับการเติมผงคาร์บอนดำ 10 wt %

เมื่อพิจารณาภาพที่ 5 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการไพโรไลซิสโดยเติมผงคาร์บอนดำในปริมาณคงที่ จะทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์เหลวเพิ่มมากขึ้น โดยที่สัดส่วนองค์ประกอบผลิตภัณฑ์เหลวที่เป็นไฮดรอกซิล คาร์บอกซิลิก อัลดีไฮด์จะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 500

องศาเซลเซียส ส่วนเบนซิน แอลเคนและแอลคีนจะเกิดได้คือที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส

พิจารณาโดยอาศัยการอธิบายการแตกตัวของหมู่ฟังก์ชัน จะพบว่าโมเลกุลจะเกิดการแตกตัวได้ต้องอาศัยพลังงานความร้อนไปกระตุ้นให้อะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันเกิดการแตกตัว ซึ่งการไพโรไลซิสโมเลกุลกลีเซอรอลจะเกิดได้จากการรับพลังงานความร้อนที่อยู่ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดได้แก่ เตาปฏิกรณ์ทำให้อะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะจากสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้นซึ่งจะเป็นอนุภาคที่มีความว่องไวสามารถเกิดปฏิกิริยากับอนุภาคอื่น ๆ ที่อยู่ภายในระบบกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้ ซึ่งความหลากหลายของช่วงคลื่นตั้งแต่ช่วงคลื่นอินฟราเรดไปจนถึงคลื่นแสง จะทำให้โมเลกุลกลีเซอรอลแตกออก หรือเกิดปฏิกิริยากับผงคาร์บอนดำทำให้โมเลกุลกลีเซอรอลสูญเสียอะตอมออกซิเจนไปเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในรูปแบบที่แตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ เช่น ผลิตภัณฑ์แอลกอฮอล์ ผลิตภัณฑ์อัลดีไฮด์ ผลิตภัณฑ์คีโตน ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ ผลิตภัณฑ์กรดอินทรีย์ ผลิตภัณฑ์อะโรมาติก ผลิตภัณฑ์แอลเคน และผลิตภัณฑ์แอลคีน เป็นต้น ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิที่ 500 °C เหมาะสมสำหรับการทดลองเมื่อพิจารณาถึงความคุ้มค่าในทุกด้าน

4.3 ศึกษาสัดส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสภายใต้อิทธิพลของปริมาณผงคาร์บอนดำที่แตกต่างกัน

เมื่อพิจารณาภาพที่ 6 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณผงคาร์บอนดำในการไพโรไลซิสกลีเซอรอล จะทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์เหลวเพิ่มมากขึ้น เหตุผลอธิบายได้ใน 2 ประเด็น 1. เนื่องจากผงคาร์บอนดำทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเพิ่มปริมาณผงคาร์บอนดำจะทำให้การกระจายของความร้อนจากแหล่งกำเนิดทั่วถึงมากขึ้น

ส่งผลทำให้กลีเซอรอลกลายเป็นไอได้ดีมากขึ้น 2. พงคาร์บอนดำทำหน้าที่เป็นตัว Impurity ของระบบช่วยเพิ่มอุณหภูมิจุดเดือดของกลีเซอรอล ดังนั้นการเพิ่มปริมาณผงคาร์บอนดำส่งผลทำให้จุดเดือดของกลีเซอรอลมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามหลักการสมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายซึ่งอธิบายได้ดังสมการ

$$\Delta T_b = K_b \cdot \frac{m_1 \cdot 100}{m_2 \cdot MW_1}$$

โดยที่

ΔT_b คือ จุดเดือดของสารละลาย – จุดเดือดของตัวทำละลาย (°C)

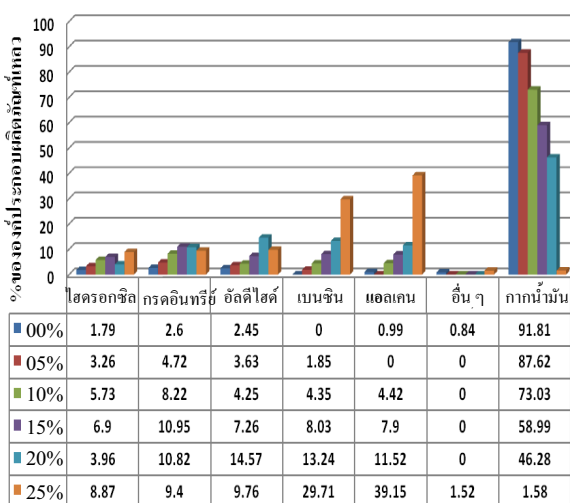
K_b คือ ค่าคงที่ของการเพิ่มขึ้นของจุดเดือดของสารละลาย (°C * kg / mol)

m_1 คือ มวลของตัวถูกละลายได้แก่ ผงคาร์บอนดำ (g)

m_2 คือ มวลของตัวทำละลายได้แก่ กลีเซอรอล (g)

MW_1 คือ มวลโมเลกุลของตัวถูกละลายได้แก่ ผงคาร์บอนดำ (kg/mol)

การที่จุดเดือดของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นทำให้ไอที่เกิดขึ้นของกลีเซอรอลภายในระบบมีพลังงานสูงขึ้น ส่งผลทำให้ไอกลีเซอรอลมีค่าพลังงานสูงถึงค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ในเฟสแก๊สกับผงคาร์บอนดำได้ง่ายขึ้นและมากขึ้น



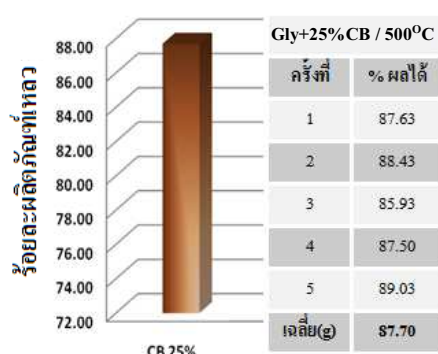
ภาพที่ 6 แผนภูมิแสดงองค์ประกอบสารผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลที่ 500 °C

นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของจุดเดือดกลีเซอรอลตามการเพิ่มปริมาณผงคาร์บอนดำ ยังส่งผลทำให้อนุภาคหรือ

หมุ่ฟังก์ชันที่เกิดการแตกตัวมีพลังงานมากเพียงพอที่จะวิ่งและเกิดการชนซึ่งกันและกัน ส่งผลทำให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ได้ดียิ่งขึ้น โดยเมื่อกลายเป็นไออนุภาคกลีเซอรอลก็จะสามารถเกิดปฏิกิริยากับผงคาร์บอนดำได้ง่ายมากขึ้นในเฟสแก๊ส ดังแสดงได้ตามแผนภูมิรูปที่ 6 จะเห็นว่าการเติมและไม่เติมผงคาร์บอนดำขณะไพโรไลซิสจะทำให้ได้อัตราประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันแตกต่างกัน รวมไปถึงการแตกตัวของกลีเซอรอลที่ต่างกันด้วยการไม่เติมผงคาร์บอนดำทำให้กลีเซอรอลแตกตัวได้ถึง 10 % ขณะที่การเติมผงคาร์บอนดำทำให้กลีเซอรอลแตกตัวได้ถึง 90 – 98 % ของสารตั้งต้น สำหรับกรณีการเติมผงคาร์บอนดำนั้นจะพบว่า กรดอินทรีย์มีปริมาณที่ค่อย ๆ ลดลงตามลำดับเมื่อปริมาณผงคาร์บอนดำมีค่ามากขึ้น

4.4 การวิเคราะห์ร้อยละผลิตภัณฑ์เหลวรวมที่ได้จากการไพโรไลซิสภายใต้อิทธิพลของการเพิ่มเวลาที่เพียงพอต่อการแตกตัวของโมเลกุลกลีเซอรอล

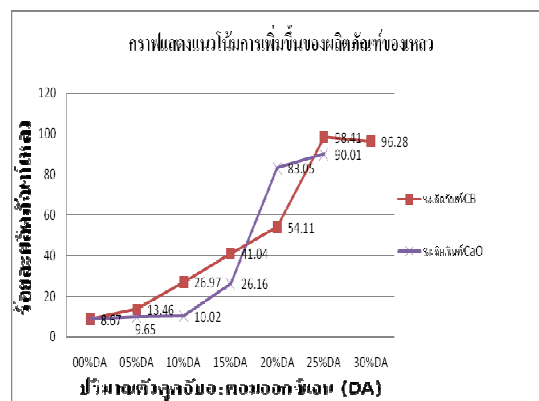
ศึกษาการไพโรไลซิสกลีเซอรอลภายใต้การเพิ่มขึ้นของเวลาอย่างเพียงพอ ณ สภาวะอุณหภูมิ 500 °C ปริมาณผงคาร์บอนดำ 25 wt% โดยทำการทดลองซ้ำจำนวน 5 ครั้งเพื่อหาค่าเฉลี่ยเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เหลวรวมสามารถแสดงได้ดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 แสดงค่าเฉลี่ยร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวรวมที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล ณ สภาวะอุณหภูมิ 500 °C ปริมาณผงคาร์บอนดำ 25 wt%

จากผลการทดลองพบว่า กรณีทำการทดลองการไพโรไลซิสกลีเซอรอลร่วมกับการเติมผงคาร์บอนดำที่ปริมาณเท่ากับ 25 wt% จะให้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวรวมเฉลี่ยมีค่าสูงที่สุดถึงร้อยละ 87.70 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเมื่อพิจารณาจากผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเทคนิค GCMS แสดงให้เห็นว่าผงคาร์บอนดำนอกจากจะแสดงพฤติกรรมเป็นตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนออกจากโมเลกุลกลีเซอรอลได้แล้วยังสามารถแสดงพฤติกรรมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของระบบไปพร้อมกัน

นอกจากนี้ยังทำการทดลองเปรียบเทียบผลการเติมตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนชนิดอื่นเทียบกับผงคาร์บอนดำ ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์รวมที่ได้จากการไพโรไลซิสแสดงในภาพที่ 8 พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวในกรณีใช้ผงคาร์บอนดำเป็นตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนจะให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวที่มากกว่าแคลเซียมออกไซด์ที่ปริมาณเท่ากัน แต่อย่างไรก็ตามแคลเซียมออกไซด์ก็มีข้อดีกว่าผงคาร์บอนดำตรงที่ให้อัตราประกอบที่เป็นกรดคาร์บอกซิลิกต่ำจนแทบเป็น 0 %



ภาพที่ 8 กราฟแสดงแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของผลิตภัณฑ์เหลวรวมทั้งระบบที่มีการเติมผงคาร์บอนดำเป็นตัวดูดซับอะตอมออกซิเจนเปรียบเทียบกับกรณีเติมแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน

ดังนั้นจากผลการทดลองทั้งหมดพิจารณาที่ปริมาณการเติมผงคาร์บอนดำที่ 20 และ 25 wt% (ตามภาพที่ 6) สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 สรุปผลที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอลตามการปรับเปลี่ยนปริมาณผงคาร์บอนดำ

ผงคาร์บอนดำ
- ให้ปริมาณแอลเคน แอลคีน และอะโรมาติกในปริมาณ 10 – 40 %ของผลิตภัณฑ์รวม
- ที่ 25 wt% พบว่าให้แอลเคนและแอลคีนสูงที่สุดคือ 39.15 %ของผลิตภัณฑ์รวม
- ที่ 25 wt% ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์องค์ประกอบที่เป็นไฮดรอกซิล กรดอินทรีย์ อัลดีไฮด์ คีโตน แอลเคน แอลคีน และอะโรมาติกสูงที่สุดถึงร้อยละ 87.70
- พบว่าทุกอัตราส่วนในการเข้าทำปฏิกิริยาของผงคาร์บอนดำมีปริมาณของกรดอินทรีย์เกิดเป็นผลิตภัณฑ์รวมด้วยเสมอ

หมายเหตุ : ร้อยละที่ได้รายงานเป็นข้อมูลเฉพาะส่วนที่เป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค GCMS ไม่ได้หมายถึงร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์เหลวรวม

สรุปผลการวิจัย

➤ การเพิ่มอุณหภูมิไพโรไลซิส การเพิ่มปริมาณตัวดูดซับอะตอมออกซิเจน และการเพิ่มเวลาในการทำ การทดลองในการไพโรไลซิสมีผลต่อปริมาณร้อยละของผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสกลีเซอรอล

➤ ปริมาณผงคาร์บอนดำที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดคือ 25 wt% ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งให้ค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวรวมทั้งหมดอยู่ระหว่าง 90 – 98 เปอร์เซ็นต์ของสารตั้งต้น

➤ ผลวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวจากการไพโรไลซิสพบว่าองค์ประกอบต่างๆ แบ่งเป็นกลุ่มใหญ่ๆ คือ สารประกอบจำพวกอะโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน และสารอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกันออกไปซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านั้นได้แก่ ไฮดรอกซิล กรดอินทรีย์ อัลดีไฮด์ คีโตน แอลเคน และแอลคีน ซึ่งทั้งหมดทุกชนิดมีองค์ประกอบรวมประมาณร้อยละ 87.70 ของผลิตภัณฑ์เหลวทั้งหมด

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยคุณภาพการของความเป็นผู้ให้อย่างแท้จริงของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อริญวสันตกรณ์ นายพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาการและวิศวกรรมวัสดุ ผู้ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์ สารเคมีและเครื่องมือต่างๆ ที่ให้ความอนุเคราะห์ให้การใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย ขอขอบคุณบริษัท ปตท. ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือทดสอบด้านน้ำมันเชื้อเพลิง และสุดท้ายนี้ขอขอบคุณคณาจารย์ พนักงานภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุทุกท่าน คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่เปิดโอกาสให้ทางผู้วิจัยได้ทำการศึกษาวิจัยจนสำเร็จไปได้ด้วยดีไว้ ณ โอกาสนี้

เอกสารอ้างอิง

- สำนักงานคณะกรรมการนโยบายพลังงานแห่งชาติ, 2006. ส่งเสริมการใช้พลังงานจากชีวมวลของประเทศไทย. Retrieved September 13, 2007, From <http://www.nepo.go.th>
- ประชาชาติธุรกิจ, 2007. The Last Oil Shock วิฤตการณ์น้ำมันครั้งสุดท้าย. Retrieved May 25, 2007, From <http://www.google.com>

- พรรณฉิษั วิชาชู, 2007. ปาลัมนั้มนั้จากนั้มนั้พืชัถึง
ไบโอดีเซล. Retrieved September 13, 2007,
From <http://www.kasetcity.com>
- วิชากร จารุศิริ, จินตนา อุบลวัณน์. 2007.
Thermal Cracking of Waste Glycerol from
Transesterification of Used Vegetable oil to
Gasoline over Continuous Reactor.
Retrieved February 2, 2007, From
<http://www.google.com>
- Atkins, P. 1986. Physical chemistry. English language,
Oxford University press, 3, 1124 – 1127.
- Anjana, S., Ram, P. 2000. Triglycerides-based diesel
fuels. Renewable and Sustainable Energy
Reviews, 4, 111 – 133.
- Daniela, G., Valerio, C. 2004. Diesel-like fuel obtained
by pyrolysis of vegetable oils. Analytical and
Applied Pyrolysis Journal, 71, 987 – 996.
- Funda, Y., Dilek, K. 2007. Biodiesel production from
waste oils by using lipase immobilized on
hydrotalcite and zeolites. Chemical
Engineering Journal, 134, 262 – 267.
- Mohammad, N., Ramlan, Z. 1999. Pyrolytic oil from
fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and
its characterization. Renewable Energy, 17,
73 – 84.
- Yolanda, s. 1983. A study of the gas – phase pyrolysis of
glycerol. Analytical and Applied Pyrolysis
Journal, 4, 283 – 296.
- Silvio, C., Carlos, R., Marcos, V., Leonardo, S. 2002.
Performance of a diesel generator fuelled
with palm oil. Fuel Journal, 81, 2097 – 2102.
- Shunkichi, U., Jihong, S., Naoki, K. 2004. Carbon
dioxide absorption mechanisms of sodium
added to calcium oxide at high temperatures.
Ceramics International, 30, 1031 – 1034.
- Yorgun, S., Sensoz, S. 2001. Flash pyrolysis of
sunflower oil cake for production of liquid
fuels. Analytical and Applied Pyrolysis
Journal, 60, 1–12.
- Xuejun, L., Huayang, H. 2008. Transesterification of
soybean oil to biodiesel using CaO as a solid
base catalyst. Fuel Journal, 87, 216 – 221.
- Pornchai, K., Aran, W. 2007. Development of natural
rubber pyrolysed process for production of
automotive oils. Nakhonpathom: Master of
engineering, Silpakorn University.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล นายรัชชัย สุ่มมาตย์
ที่อยู่ 109 หมู่ 6 บ้านโคกหนองแขง ต.โนนหวาย อ.หนองวัวซอ จ.อุดรธานี 41220

ประวัติการศึกษา

มัธยมศึกษา โรงเรียนอุดรพัฒนาการ
ปริญญาตรี ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์
 คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปริญญาโท สาขาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย
 คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร

ประวัติการฝึกงานและทำงาน

เมษายน – พฤษภาคม พ.ศ. 2546 บริษัททนพลาสติก จำกัด
พ.ศ. 2550 – 2551 ผู้ช่วยสอนอาจารย์ (Teacher assistant) ภาควิชาวิทยาการและ
 วิศวกรรมวัสดุ สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์
 คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม

การนำเสนอผลงานวิจัย

12-13 กุมภาพันธ์ 2552 การประชุมวิชาการเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ
 ครั้งที่ 12 ณ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น
 นำเสนอผลงานในหัวข้อ
 ศึกษาการไพโรไลซิสสกลีเซอรอลโดยอาศัยผงคาร์บอนดำเป็นสาร
 ดูดซับอะตอมออกซิเจน นำเสนอในรูปแบบโปสเตอร์