

การแตกสลายของพอลิเมทิลเมทาคริเลตบนซีโอไลต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

นายศิริชัย ตักดีโฆษิต

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR) are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

DEGRADATION OF POLY(METHYL METHACRYLATE) OVER ZEOLITES
IN A BATCH REACTOR

MR. SIRICHAJ SAKKOSIT

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2012
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การแตกสลายของพอลิเมทิลเมทาคริเลตบนซีไอไลต์
ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

โดย

นายศิริชัย ศักดิ์โฆษิต

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นพิตา ทัศนวิธานันท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. อนรรตน์ เกตุคง)

ศิริชัย คักดีโฆษิต : การแตกสลายของพอลิเมทิลเมทาคริเลตบนซีโอไลต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์. (DEGRADATION OF POLY(METHYL METHACRYLATE) OVER ZEOLITES IN A BATCH REACTOR) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ศ.ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ, 113 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีลิคาอะลูมินาอสัณฐานและซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ ได้แก่ ZSM-5 Beta HUSY(6.2) HUSY(11.8) dUSY(33.6) และ dUSY(145.2) ผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายของ PMMA มีสามส่วนคือ แก๊สที่ประกอบด้วยคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ผลิตภัณฑ์เหลวเบาที่มี MMA เป็นองค์ประกอบหลักและผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่มีมูลค่าได้แก่ methyl propanoate, methyl 2-methyl propanoate และ methyl 2-methyl butanoate ส่วนสุดท้ายคือผลิตภัณฑ์เหลวหนักซึ่งประกอบด้วยผลิตภัณฑ์ที่มีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลมากกว่า 9 อะตอมขึ้นไป ในการทดลองการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ของ PMMA ให้ผลิตภัณฑ์เหลวเบาที่มากกว่าการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว การเพิ่มเวลาการแตกสลายในระบบที่ไม่มีซีโอไลต์ทำให้ MMA รวมตัวกันได้เป็นโมเลกุลใหญ่ซึ่งอยู่ในผลิตภัณฑ์เหลวหนัก การใช้ซีโอไลต์ทำให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์เหลวหนักลดลง แต่เพิ่มปริมาณมากในส่วน of ผลิตภัณฑ์แก๊ส การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA ทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวเบาสูงสุดร้อยละ 23 โดยน้ำหนัก การศึกษาผลของชนิดซีโอไลต์ต่อการแตกสลาย PMMA ด้วย TGA พบว่า ความเป็นกรดของซีโอไลต์ทำให้อุณหภูมิการแตกสลายของ PMMA มีค่าลดลง โดยมีกลไกการแตกสลายที่แตกต่างจากการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว นอกจากนี้พบว่ารูปแบบการแตกสลายตัวยังขึ้นกับโครงสร้างและสภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ปีการศึกษา 2555 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

5372340923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: CATALYTIC DEGRADATION / PYROLYSIS / PMMA / ZEOLITE

SIRICHAJ SAKKOSIT : CATALYTIC DEGRADATION OF POLY(METHYL METHACRYLATE) OVER ZEOLITES IN A BATCH REACTOR.

ADVISOR : CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D.,

CO-ADVISOR : PROF. SOMSAK DAMRONGLERT, Ph.D., 113 pp.

Thermal and catalytic degradation of PMMA at 300 °C under nitrogen gas were investigated in batch reactor. Amorphous silica-alumina and zeolites such as ZSM-5, Beta, HUSY(6.2), HUSY(11.8), dUSY(33.6) and dUSY(145.2) were used in this study. Products from degraded PMMA were divided into 3 fraction: gas, light fraction and heavy fraction. Gaseous products consist of carbonmonoxide, carbondioxide and methane. Light fraction have MMA as a major component and methyl propanoate, methyl 2-methyl propanoate and methyl 2-methyl butanoate as worth by-products. The last products were heavy fraction containing products having carbon more than 9 atom. In experiments, catalytic degradation of PMMA over zeolites produced higher content of light fraction than the thermal degradation process. With increasing the thermal degradation time, MMA could be re-polymerized as large molecules as seen in the heavy fraction. However, the use of zeolites in degradation of PMMA gave the lower portion of heavy fraction with higher amount of gaseous product. The catalytic degradation of PMMA over zeolite Beta provided the highest light fraction at 23 wt.%. The investigation of the effect of the zeolite on the PMMA degradation using TGA showed that the acidity of the zeolites could reduce decomposition temperature of PMMA with mechanism deviated from the thermal degradation. In addition, the patern of PMMA degradation was depended on the structure and acidity of catalysts.

Department : Chemical Technology Student's Signature

Field of Study : Chemical Techology Advisor's Signature

Academic Year : 2012 Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิญาชีระนันท์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำและช่วยเหลืองานวิจัย รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่ให้ทุนอุดหนุนงานวิจัย ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการวิจัยและทดสอบอาหาร คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลือจากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์

ขอขอบคุณบุคลากรของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ รวมถึงความรู้ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ

ขอบคุณเพื่อน พี่ น้อง ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือ แนะนำ สั่งสอน และเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์

ท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ แนะนำ และสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2. วัตถุประสงค์.....	1
1.3. ขอบเขตการวิจัย.....	2
1.4. ขั้นตอนวิธีการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	5
2.1. พอลิเมทิลเมทาคริเลต (poly(methyl methacrylate), PMMA).....	5
2.1.1. สมบัติทั่วไปของ PMMA.....	6
2.1.2. การนำไปใช้.....	7
2.1.3. แนวโน้มและทิศทางการตลาด.....	9
2.2. การสังเคราะห์พอลิเมอร์.....	9
2.3. ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
2.4. การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	14
2.5. ซีไอไลต์.....	16

2.5.1. โครงสร้างปฐภูมิของซีโอไลต์.....	16
2.5.2. โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์.....	17
2.5.3. พอลิอีตราและหน่วยเซลล์.....	20
2.5.4. การแบ่งประเภทของซีโอไลต์.....	21
2.5.5. องค์ประกอบของซีโอไลต์.....	24
2.5.6. สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์.....	24
2.5.7. สภาพกรดของซีโอไลต์.....	28
2.5.8. การนำซีโอไลต์มาใช้ในกระบวนการ FCC.....	29
2.6. ซีโอไลต์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	32
2.7. กลไกการแตกสลายพอลิเมอร์.....	36
2.7.1. การแตกสลายด้วยความร้อน.....	36
2.7.2. การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยา.....	37
2.8. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	39
บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	44
3.1. เศษ PMMA และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัย.....	44
3.2. สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	45
3.3. การแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA.....	46
3.4. การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์.....	50
3.5. การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	55
3.6. การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลว.....	56
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	58
4.1. การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของ PMMA ด้วย TGA.....	58
4.2. สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์.....	60
4.2.1. สมบัติเชิงโครงสร้าง.....	60

4.2.2. สภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์.....	63
4.3. การแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA ในเครื่อง ปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	69
4.4. ผลของเวลาการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA	78
4.5. การแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ MMA ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	82
4.6. การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ตามจำนวนอะตอมคาร์บอนของผลิตภัณฑ์ เหลวเบาจากการแตกสลายของ MMA และ PMMA	88
4.7. ผลของชนิดซีโอไลต์ต่อการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA.....	89
4.8. การศึกษาการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA ด้วยเทคนิค TGA.....	92
4.9. กลไกการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์.....	97
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	102
รายการอ้างอิง.....	105
ภาคผนวก.....	108
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	113

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	13
ตารางที่ 2.2 อัตราส่วนชิลิกอนต่ออะลูมิเนียมและ SBUS ของซีโอไลต์บางชนิด (ตะวัน สุখন้อย).....	18
ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างรหัสและชื่อโครงสร้างของซีโอไลต์โดยสมาคมซีโอไลต์นานาชาติ (IZA).....	22
ตารางที่ 3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัย.....	45
ตารางที่ 3.2 ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น.....	55
ตารางที่ 3.3 ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีและแมสสเปกโตรมิเตอร์ในการวิเคราะห์ ผลิตภัณฑ์เหลวจากการแตกสลาย PMMA.....	57
ตารางที่ 4.1 โครงสร้างและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	62
ตารางที่ 4.2 การกระจายตัวของตำแหน่งกรดและปริมาณกรดรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	63
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส (%AREA) จากการแตกสลายด้วยความร้อน และเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ BETA ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	72
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อนและ เชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ BETA ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 2 ชั่วโมง.....	74
ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวหนักจากการแตกสลายด้วยความร้อนและ เชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ BETA ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 2 ชั่วโมง.....	76

ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ BETA ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 และ 210 นาที.....	81
ตารางที่ 4.7 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ BETA ของ MMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	87
ตารางที่ 4.8 สรุปลักษณะสมบัติกราฟและพื้นที่ใต้กราฟแก๊สเซียนของช่วงของการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA.....	93

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลตเป็นพอลิเมทิลเมทาคริเลต.....	5
รูปที่ 2.2 การสังเคราะห์เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ (MMA MONOMER).....	6
รูปที่ 2.3 แผนภาพพลังงานของการเกิดปฏิกิริยา (ตะวัน สุขน้อย).....	14
รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการเร่งบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เป็นของแข็ง.....	15
รูปที่ 2.5 หน่วยปฐมภูมิของอะลูมินาและซิลิกา.....	17
รูปที่ 2.6 โครงสร้างหน่วยทุติยภูมิ.....	19
รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ SODALITE CAGE และ CANCRINITE CAGE.....	20
รูปที่ 2.8 โครงสร้างซีโอไลต์ชนิด SODALITE (A), A (B), Y (C).....	21
รูปที่ 2.9 การเลือกสรรของรูพรุนของซีโอไลต์ เลือกสรรสารตั้งต้น (A) เลือกสรรสารผลิตภัณฑ์ (B) เลือกสรรระยะสภาพเปลี่ยนแปลง (C).....	27
รูปที่ 2.10 กรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสในโครงสร้างอะลูมิโนซิลิเกตของซีโอไลต์.....	29
รูปที่ 2.11 ตัวอย่างของการแตกโมเลกุลเชิงเร่งปฏิกิริยาของสารไฮโดรคาร์บอนในปิโตรเลียม.....	30
รูปที่ 2.12 หน่วยเพนทาซิล (A), เส้นเพนทาซิล (B).....	32
รูปที่ 2.13 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5.....	33
รูปที่ 2.14 โครงสร้างและสภาพเชื่อมโยงกันของรูพรุนในซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 (MFI) และ BETA (BEA).....	33
รูปที่ 2.15 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด BETA.....	34
รูปที่ 2.16 ลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิด USY.....	35

รูปที่ 3.1	เครื่องปฏิบัติการความดันและอุณหภูมิสูง ยี่ห้อ PARR ขนาด 100 มิลลิลิตร รองรับความดันสูงสุด 2950 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อุณหภูมิ 350 องศา เซลเซียส	46
รูปที่ 3.2	เครื่องปั่นเหวี่ยง (CENTRIFUGE) ยี่ห้อ SEWARD รุ่นHANDI-SPIN 15K....	47
รูปที่ 3.3	เครื่องระเหยแบบหมุน (ROTARY EVAPORATOR) ยี่ห้อ HEIDOLPH รุ่น LABOROTA 4003	47
รูปที่ 3.4	เครื่อง PERKIN ELMER ยี่ห้อ PYRIS DIAMOND	48
รูปที่ 3.5	เครื่อง X-RAY DIFFRACTOMETER ยี่ห้อ BRUKER รุ่น D8 ADVANCE	50
รูปที่ 3.6	เครื่อง SURFACE AREA AND POROSITY ANALYZER ยี่ห้อ MICROMERITICS รุ่น ASAP 2020	52
รูปที่ 3.7	เครื่อง ENERGY-DISPERSIVE X-RAY SPECTROMETER ยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น EDX-720/800HS	52
รูปที่ 3.8	เครื่อง CHEMISORPTION ANALYZER ยี่ห้อ MICROMERITICS รุ่น AUTOCHEM II	54
รูปที่ 3.9	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น GC-2014	54
รูปที่ 3.10	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟและแมสสเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ AGILENT รุ่น 5975	56
รูปที่ 4.1	กราฟการสลายตัวทางความร้อน (A) และอัตราการสลายตัว (B) ของ PMMA ด้วยเทคนิค TGA ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการ ให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน	59
รูปที่ 4.2	ส่วนของ PMMA บริเวณพันธะ MMA ต่อกันแบบหัวต่อหัว (A) และบริเวณ ปลายสายโซ่ที่ไม่อ้อมตัว (B)	60
รูปที่ 4.3	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา ASA (A) ZSM-5 (B) BETA (C) HUSY(6.2) (D) HUSY(11.8) (E)	61

รูปที่ 4.4	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY(6.2) DUSY(33.6) และ DUSY(145.2).....	62
รูปที่ 4.5	กราฟความสัมพันธ์ของการคายแอมโมเนียตามช่วงอุณหภูมิ (NH ₃ -TPD CURVE) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ASA (A), ZSM-5 (B), BETA (C), HUSY(6.2) (D), HUSY(11.8) (E), DUSY(33.6) (F) และ DUSY(145.2) (G).....	65
รูปที่ 4.6	กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและความดันตามเวลาการแตกสลาย PMMA ด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ BETA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	70
รูปที่ 4.7	ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลาย PMMA ด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ BETA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	71
รูปที่ 4.8	ลักษณะผลิตภัณฑ์เหลวเบา (A) และผลิตภัณฑ์เหลวหนัก (B).....	72
รูปที่ 4.9	โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อน (A) และเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ BETA (B) ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	73
รูปที่ 4.10	โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวหนักจากการแตกสลายด้วยความร้อน (A) และเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ BETA (B) ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	75
รูปที่ 4.11	ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลาย PMMA ด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 (A) และ 210 นาที (B) และการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ BETA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 (C) และ 210 นาที (D).....	78
รูปที่ 4.12	โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ BETA ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 (A) และ 210 นาที (B).....	80

รูปที่ 4.13	กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและความดันตามเวลาการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอล์ด BETA ของ MMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	83
รูปที่ 4.14	ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอล์ด BETA ของ MMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	84
รูปที่ 4.15	โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อน (A) และเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอล์ด BETA (B) ของ MMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	86
รูปที่ 4.16	การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ตามจำนวนอะตอมคาร์บอนของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว (A) และเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอล์ด BETA (B) ของ MMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 210 นาที การแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที(C) และการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอล์ด BETA ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 (D) และ 210 นาที (E).....	88
รูปที่ 4.17	กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและความดันตามเวลาการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA บนซีโอล์ด ZSM-5 BETA และ HUSY(11.8) ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	89
รูปที่ 4.18	ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA บนซีโอล์ด ZSM-5 BETA และ HUSY(11.8) ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	90
รูปที่ 4.19	กราฟความสัมพันธ์ของอัตราการสลายตัวของ PMMA บนตัวเร่งปฏิกิริยา ASA (A), ZSM-5 (B), BETA (C), HUSY(6.2) (D), HUSY(11.8) (E), DUSY(33.6) (F) และ DUSY(145.2) (G) ด้วย TGA ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน.....	94

รูปที่ 4.20	การแตกสลายด้วยความร้อนของ PMMA ที่ตำแหน่ง HEAD-TO-HEAD LINKAGE (1), END-CHAIN LINKAGE (2) และ RANDOM SCISSION (3)	99
รูปที่ 4.21	เส้นทางการแตกสลายด้วยความร้อนของ PMMA.....	100
รูปที่ 4.22	ตำแหน่งกรดเข้าไปยังตำแหน่งอะตอมออกซิเจนลดการเคลื่อนย้ายตำแหน่งอนุมูล เพิ่มอัตราการแตกสลายที่ตำแหน่งบีตา.....	101

บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พอลิเมทิลเมทาคริเลต (poly(methyl methacrylat), PMMA) เป็นเทอร์มอพลาสติก (thermoplastic) ที่ใช้ประโยชน์กันอย่างกว้างขวาง เช่น วัสดุใส่ใช้แทนกระจก ฉนวนไฟฟ้าใน อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อุปกรณ์ทางการแพทย์ เป็นต้น จากความต้องการและการนำมาใช้ที่มากขึ้นในปัจจุบัน ก่อให้เกิดเศษชิ้นส่วน PMMA จำนวนมากจากกระบวนการผลิตในภาคอุตสาหกรรม การแตกสลายเพื่อนำกลับมอเนอเมอร์เป็นทางเลือกหนึ่งในการลดปริมาณของเศษ PMMA รวมถึงลดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม การแตกสลายพอลิเมอร์เป็นมอเนอเมอร์และ/หรือ โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ นั้นจำเป็นต้องดำเนินการที่อุณหภูมิสูง (400 – 700 °C) [1-4] และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีช่วงอุณหภูมิจุดเดือดที่กว้าง ยากต่อการแยกแต่ละชนิดโมเลกุลออกจากกัน ส่งผลให้มีความคุ้มค่าต่ำในการดำเนินการดังกล่าว [5] การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์จึงถูกนำมาพิจารณาเพื่อลดพลังงานที่ใช้หรือลดอุณหภูมิในการแตกสลายพอลิเมอร์ ทั้งยังจำกัดและปรับแต่งโครงสร้างโมเลกุลผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ด้วยสมบัติการเลือกจำเพาะเชิงโครงสร้าง (shape selective properties) ของซีโอไลต์ [6]

1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1. ศึกษาการแตกสลายของพอลิเมทิลเมทาคริเลตบนซีโอไลต์ภายใต้ภาวะอับอากาศในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

1.2.2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการแตกสลายพอลิเมทิลเมทาคริเลตและผลของซีโอไลต์ต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้

1.3. ขอบเขตการวิจัย

- 1.3.1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับซีโอไลต์ ดีพอลิเมอไรเซชัน การแตกสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ การแตกสลายพอลิเมอร์เชิงเร่งปฏิกิริยา รวมถึงเครื่องมือวิเคราะห์และอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้อง
- 1.3.2. ศึกษาการพิสูจน์ทราบสมบัติของซีโอไลต์
- 1.3.3. ศึกษาพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับการแตกสลายพอลิเมทิลเมทาคริเลต ได้แก่ เวลา อุณหภูมิ ชนิดของซีโอไลต์ และสภาพกรด
- 1.3.4. วิเคราะห์ สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.4. ขั้นตอนวิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการแตกสลายเศษพอลิเมทิลเมทาคริเลตจากภาคอุตสาหกรรมการผลิตเพื่อนำกลับ MMA มอนอเมอร์และผลิตภัณฑ์เพิ่มมูลค่าอื่นๆ โดยอาศัยสมบัติเด่นของซีโอไลต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อช่วยลดอุณหภูมิในการแตกสลายและควบคุมผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นให้มีโครงสร้างโมเลกุลที่ต้องการ โดยมีระเบียบวิธีวิจัยดังนี้

- 1.4.1. ค้นคว้าข้อมูล รวมถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับดีพอลิเมอไรเซชัน การแตกสลายพอลิเมอร์ด้วยความร้อน การแตกสลายพอลิเมอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาและซีโอไลต์
- 1.4.2. ศึกษาสมบัติของซีโอไลต์และ PMMA เริ่มต้น โดยซีโอไลต์ที่ใช้เป็นเกรดการค้า (commercial grade)

1.4.2.1. ซีโอไลต์

- 1.4.2.1.1. วิเคราะห์ความเป็นกรดด้วยเทคนิค Temperature-programmed desorption of NH_3 (TPD- NH_3)

1.4.2.1.2. วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-Ray diffraction (XRD)

1.4.2.1.3. วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิค N₂ Adsorption-desorption measurement

1.4.2.1.4. วิเคราะห์อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาด้วยเทคนิค Energy-dispersive X-ray analysis (EDX)

1.4.2.2. พอลิเมทิลเมทาคริเลต (poly(methyl methacrylate), PMMA)

1.4.2.2.1. วิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTG)

1.4.3. หาภาวะที่เหมาะสมของการแตกสลาย PMMA บนซีโอไลต์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์เพื่อนำกลับ MMA และสารเคมีเพิ่มมูลค่าอื่นๆ ซึ่งพบได้ในของเหลวส่วนเบา (light fraction) มากที่สุด โดยมีตัวแปรที่ศึกษาดังนี้

1.4.3.1. เวลาในการแตกสลาย (degradation time)

1.4.3.2. อุณหภูมิในการแตกสลาย (degradation temperature)

1.4.3.3. ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (types of catalysts) ได้แก่ Amorphous silica alumina, ZSM-5, BETA, HUSY(6.2), HUSY(11.8), dUSY(33.6) และ dUSY(145.2)

1.4.3.4. อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา

1.4.4. วิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของผลิตภัณฑ์แก๊สด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่มีดีเทคเตอร์ชนิด Thermal conductivity detector (TCD)

1.4.5. วิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณของผลิตภัณฑ์เหลวเบา (light fraction) และหนัก (heavy fraction) ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่มีดีเทคเตอร์แบบแมสสเปกโตรมิเตอร์

1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมในการแตกสลายพอลิเมทิลเมทาคริเลตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ เพื่อนำกลับเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์และสารเคมีเพิ่มมูลค่า

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

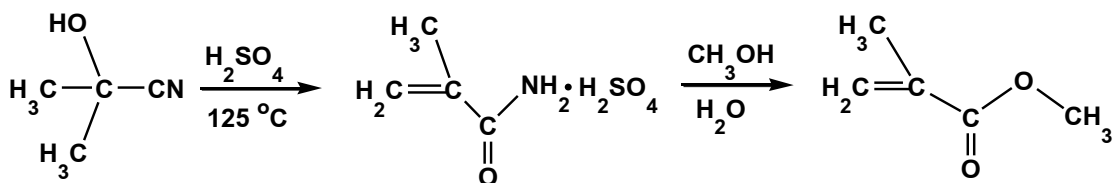
2.1. พอลิเมทิลเมทาคริเลต (poly(methyl methacrylate), PMMA) [7-10]

พอลิเมทิลเมทาคริเลต (polymethyl methacrylate) หรืออะคริลิก (acrylics) มีตัวย่อว่า PMMA รู้จักในชื่อทางการค้าว่า เพลซิกลาส (plexiglass) ลูไซต์ (lucite) พอลิกลาส (polyglass) PMMA เป็นเทอร์มอพลาสติก (thermoplastic) ที่เกิดจากการต่อกันของเมทิลเมทาคริเลต มอนอเมอร์ (MMA monomer) หรือ vinylidene monomer ($\text{CH}_2=\text{CY}_2$) ด้วยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบรวมตัว (addition polymerization) คือ มอนอเมอร์ไม่อิ่มตัว (unsaturated monomer) ทำปฏิกิริยากันภายใต้ความร้อนและความดันที่เหมาะสม ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลตเป็นพอลิเมทิลเมทาคริเลต [10]

PMMA มีหน่วยมอนอเมอร์คือเมทิลเมทาคริเลต (MMA) ซึ่งในทางอุตสาหกรรมจะเตรียม MMA ได้จากการให้ความร้อนแก่ acetone cyanohydrins (ได้จากการเติม hydrocyanic acid ใน acetone) และผสมเข้ากับกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) ได้เป็นสารประกอบเมทาคริลามายซัลเฟต (methacrylamide sulfate) จากนั้นเติมน้ำและเมทานอลได้เป็นเมทิลเมทาคริเลต (methyl methacrylate, (MMA)) ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การสังเคราะห์เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ (MMA monomer) [7]

2.1.1. สมบัติทั่วไปของ PMMA

PMMA เป็นวัสดุที่แข็ง มีน้ำหนักเบา มีความหนาแน่นประมาณ 1.17-1.20 กรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งมีค่าน้อยกว่าของกระจก PMMA มีความทนต่อแรงกระแทกที่ดีกว่าแก้วและสไตรีน แต่ยังคงมีค่าที่ต่ำกว่าของพอลิคาร์บอเนตและพอลิเมอร์ดัดแปรบางชนิด ค่าความทนแรงดึง (tensile strength) มีค่าประมาณ 10,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

PMMA มีจุดหลอมเหลวที่ 160 องศาเซลเซียส PMMA สามารถติดไฟ (ignite) ได้ที่ 460 องศาเซลเซียส โดยการเผาไหม้จะสร้างคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ คาร์บอนมอนอกไซด์และสารประกอบน้ำหนัโมเลกุลต่ำรวมถึงฟอร์มัลดีไฮด์

สมบัติเด่นของ PMMA คือใส ไม่มีสี แสงจะสามารถผ่านได้ถึงร้อยละ 92 (ความหนา 3 มิลลิเมตร) และการสะท้อนแสงเกิดขึ้นประมาณร้อยละ 4 ของแต่ละพื้นผิว ตามดัชนีการหักเห 1.4914 ที่ 587.6 นาโนเมตร PMMA สามารถกรองแสงอัลตราไวโอเล็ตในช่วงความยาวคลื่นที่ต่ำกว่า 300 นาโนเมตร (คล้ายกระจกหน้าต่างทั่วไป) ในการผลิตของผู้ผลิตบางรายมีการเติมสารเคลือบหรือสารเติมแต่ง เพื่อให้ PMMA สามารถกั้นแสงได้ในช่วง 300-400 นาโนเมตร ช่วงแสงอินฟราเรดสามารถผ่าน PMMA ได้จนถึง 2800 นาโนเมตรและปิดกั้นแสงอินฟราเรดในช่วงความยาวคลื่นที่มากกว่า 25000 นาโนเมตร

PMMA มีเสถียรภาพต่อสิ่งแวดล้อมที่ดีกว่าพลาสติกอื่นๆ เช่นสไตรีนและเอทิลีน จึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการนำไปใช้งานกลางแจ้ง

2.1.2. การนำไปใช้ (applications)

PMMA สามารถขึ้นรูปและตัดแต่งได้ง่าย จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์ที่หลากหลาย เช่น

1. วัสดุแทนกระจกใส (transparent glass substitute)

แก้วอะคริลิกหรือ PMMA ที่เป็นแผ่นใส จะถูกนำไปใช้ในพิพิธภัณฑสถานสัตว์น้ำและวัสดุในบางส่วนของที่อยู่อาศัย ทั้งนี้การนำไปใช้ในอาคารประเภทอื่นๆ ยังมีน้อย เนื่องจาก PMMA สามารถติดไฟได้ ดังในอุบัติเหตุเพลิงไหม้ที่ซัมเมอร์แลนด์ซึ่งสร้างความเสียหายปริมาณมาก

PMMA นำมาใช้ทำในส่วนของเลนส์ไฟในรถยนต์ ใช้ทำเป็นแผ่นป้องกันสำหรับผู้ขับขี่ที่น้ำแข็ง ใช้แทนกระจกปกติในรถตำรวจเพื่อการควบคุมจราจร

2. การเปลี่ยนทิศทางของแสงแดด (daylight redirection)

แผ่นอะคริลิกที่ตัดด้วยเลเซอร์ นำมาใช้สำหรับเปลี่ยนทิศทางของแสงแดด โดยมีลักษณะเป็นท่อหรือช่องไฟเพื่อกระจายเข้าไปยังบริเวณมุมอับในห้อง

แผ่นอะคริลิกจำนวนสองแผ่นนำมาประกบกัน ระหว่างแผ่นทั้งจะมีปริซึมขนาดเล็กที่มีลักษณะเหมือนกันอยู่ ปริซึมดังกล่าวจะก่อให้เกิดเป็นสมบัติสะท้อนแสง และหักเหของแสง ปกติแสงแดดจะส่องผ่านแผ่นกระจกตรงไปยังพื้นห้องโดยตรงทำให้บริเวณเพดาน หลังหน้าต่างเป็นจุดอับแสง การใช้แผ่นอะคริลิกจะช่วยกระจายและหักแสงให้มีทิศทางที่กว้างขึ้นเพื่อให้แสงไปตกบนเพดานและจุดอับแสง ตามการออกแบบแผ่นอะคริลิก

3. เทคโนโลยีทางการแพทย์

PMMA ยังถูกนำมาใช้ในทางการแพทย์ เนื่องจากความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อ (ระคายเคืองน้อยกว่าวัสดุอื่นๆ) เช่น การผลิตเลนส์ตาใหม่ทดแทนเลนส์ตาเดิมที่ถูกตัดทิ้งไป จากการรักษาต้อกระจก เป็นต้น PMMA ยังสามารถใช้ในการปลูกถ่ายและปรับปรุงกระดูกที่หายไปจากการผ่าตัด โดย PMMA จะอยู่ในลักษณะเป็นตัวเชื่อมประสานกระดูก (PMMA bond cement) แต่ก็มีข้อเสียคือจะเกิดความร้อนถึง 82.5 องศาเซลเซียส ขณะติดตั้ง ซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายต่อเนื้อเยื่อบริเวณใกล้เคียง

การทำฟันปลอมโดยมีสีของฟันเหมือนกับของผู้ป่วย การทำตาเทียม รวมถึงการศัลยกรรมเสริมสวยด้วยเม็ด PMMA ขนาดเล็กบรรจุในของเหลวชีวภาพแล้วฉีดเข้าไปบริเวณใต้ผิวหนังเพื่อช่วยลดริ้วรอยและรอยแผลเป็นที่

4. ศิลปะและสุนทรียศาสตร์

สีอะคริลิกเป็นสีที่มี PMMA เป็นองค์ประกอบซึ่งลอยอยู่ในน้ำ เนื่องจาก PMMA มีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) จึงต้องมีการเติมสารในกลุ่มไม่ชอบน้ำและชอบน้ำ (hydrophilic) เพื่อก่อให้เกิดเป็นสารแขวนลอย (suspension)

PMMA ยังถูกนำมาใช้ในการออกแบบเฟอร์นิเจอร์สมัยใหม่ที่ต้องการความสวยงาม รวมถึงผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น กีตาร์ กรอบรูป ที่มีลักษณะทึบแสง ให้กลายเป็นวัสดุที่มีความโปร่งแสง

PMMA ยังถูกนำไปใช้ประโยชน์อื่นๆ เช่น ใช้เป็นองค์ประกอบในแผ่นเสียง ใช้เกี่ยวกับอุปกรณ์แสง LCD เป็นต้น

2.1.3. แนวโน้มและทิศทางการตลาด [11]

เนื่องจาก PMMA มีสมบัติเด่นในเรื่องความใส สามารถนำไปใช้งานที่หลากหลาย จากรายงานซึ่งตีพิมพ์โดยบริษัท MarketsandMarkets ได้คาดการณ์ถึงการใช้ PMMA ในช่วงปี พ.ศ. 2555 ถึง พ.ศ. 2560 ว่าจะมีความต้องการใช้ PMMA คิดเป็นมูลค่าถึง 9.7 ล้านเหรียญสหรัฐ ภายในปี พ.ศ. 2560 โดยมีอัตราการเติบโตคิดเป็นร้อยละ 6.5 ต่อปี

ในตลาดการค้าของ PMMA ทั้งหมด พบว่ามีการนำไปใช้ในวัสดุจำพวกป้ายและจอแสดงผลเป็นส่วนใหญ่ คาดการณ์ไว้ที่มูลค่า 2,600 ล้านเหรียญสหรัฐ ภายในปี พ.ศ. 2560 มีอัตราการเติบโตที่ร้อยละ 6.5 ต่อปี จาก พ.ศ. 2555 ถึง พ.ศ. 2560 โดยส่วนที่มีการผลิตมากที่สุดคือจอ LCD และป้ายโฆษณา

จากรายงานในปี พ.ศ. 2554 พบว่า ภูมิภาคเอเชียแปซิฟิกเป็นภูมิภาคที่เป็นตลาดใหญ่ที่สุด โดยคิดเป็นส่วนแบ่งของตลาดทั้งหมดประมาณร้อยละ 40.1 ตามมาด้วยภูมิภาคยุโรปซึ่งมีส่วนแบ่งของตลาดประมาณร้อยละ 27.9

ในส่วนของภูมิภาคเอเชียแปซิฟิก มีการคาดการณ์ว่าจะมีปริมาณการใช้ PMMA เพิ่มมากขึ้น ถึง 4,490 ล้านเหรียญสหรัฐ ภายในปี พ.ศ. 2560

2.2. การสังเคราะห์พอลิเมอร์ (polymerization)

การสังเคราะห์พอลิเมอร์เป็นการนำโมเลกุลขนาดเล็กหรือมอนอเมอร์มาทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์มีหลายกระบวนการ คือ

1. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์ (bulk polymerization) เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย เพราะสารตั้งต้นมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะละลายรวมเป็นเนื้อเดียวกัน กระบวนการสังเคราะห์ดังกล่าวมีข้อเสียในเรื่องของการคายความร้อนซึ่งมีค่าสูงส่งผลให้สารเกิดการระเหย เครื่องปฏิกรณ์อาจระเบิดได้ แนวทางในการควบคุม

คือลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการลดอุณหภูมิหรือความเข้มข้นของสารตั้งต้น แต่ผลที่ตามมาคืออัตราการผลิตก็จะลดลงด้วย

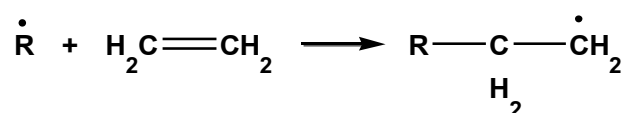
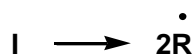
2. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย (solution polymerization) จะมีความแตกต่างจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในแบบแรก คือ จะมีการเติมตัวทำละลายอินทรีย์ เพื่อช่วยในการระบายความร้อนและความหนืดของสารละลายขณะทำปฏิกิริยา ทั้งนี้ก็ยังมีข้อเสียในเรื่องของความเป็นพิษของตัวทำละลายที่ใช้ รวมถึงเพิ่มขึ้นตอนในการแยกตัวทำละลายกับมอนอเมอร์ที่เหลือจากปฏิกิริยา ออกจากผลิตภัณฑ์ที่ได้
3. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย (suspension polymerization) เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่พัฒนาจากการสังเคราะห์แบบสารละลาย โดยหลีกเลี่ยงการใช้ตัวทำละลาย แต่จะใช้น้ำเป็นตัวกลางแทนตัวทำละลาย โดยปกติจะใช้น้ำในปริมาณ 2 - 4 เท่าของปริมาณมอนอเมอร์ (โดยปริมาตร) ในกระบวนการนี้ จำเป็นต้องมีระบบการกวน เพื่อช่วยให้มอนอเมอร์กระจายตัวได้ดีในน้ำ ทั้งยังเป็น การเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของมอนอเมอร์และช่วยระบายความร้อนด้วย สารริเริ่มปฏิกิริยาจะเป็นสารที่ละลายได้หรืออยู่ในวัฏภาคกับมอนอเมอร์ นอกจากนี้อาจมีการเติมสารช่วยในการแขวนลอยของสารเพื่อป้องกันการรวมตัวเป็นก้อน
4. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) เป็นกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่คล้ายกับการสังเคราะห์แบบแขวนลอย แต่ต่างกันที่ประเภทของตัวริเริ่มปฏิกิริยา ขนาดหยดมอนอเมอร์ตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา ตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยา ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จลนพลศาสตร์ การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันนี้ มีแนวโน้มที่จะให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

การสังเคราะห์พอลิเมอร์มีสองประเภทคือการการสังเคราะห์แบบกลั่นตัว (condensation polymerization) และการสังเคราะห์แบบรวมตัว (addition polymerization)

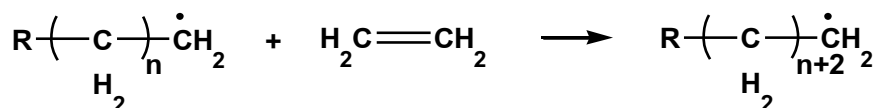
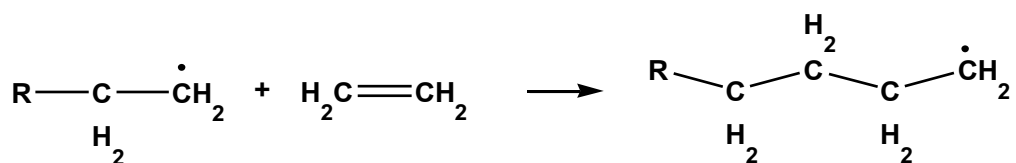
การสังเคราะห์แบบกลั่นตัว เป็นการสังเคราะห์ที่เกิดจากการรวมตัวกันของหมู่ฟังก์ชันในมอนอเมอร์ การสังเคราะห์ดังกล่าวจะก่อให้เกิดสารโมเลกุลเล็กๆ ขึ้นจากกระบวนการ เช่น น้ำ แอมโมเนีย ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ยกตัวอย่างการสังเคราะห์ Nylon6,6 จะมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้

การสังเคราะห์แบบรวมตัว เป็นการรวมตัวของมอนอเมอร์ที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated monomer) เข้ามาทำปฏิกิริยากันหรือรวมตัวกัน ในภาวะความร้อน ความดันและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยแบ่งกลไกการสังเคราะห์ได้เป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

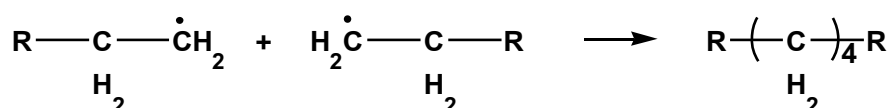
- 1) ขั้น Initiation คือ ขั้นที่ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator, I) เช่น azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) จะเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนได้เป็นสองอนุมูลอิสระ (free radicals, \dot{R}) อนุมูลอิสระดังกล่าวจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เกิดเป็นอนุมูลของมอนอเมอร์



- 2) ขั้น Propagation คือ อนุมูลมอนอเมอร์จากขั้นตอนที่หนึ่ง จะทำปฏิกิริยาหรือเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกับโมเลกุลมอนอเมอร์ตัวอื่นๆ โดยปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้จะเกิดขึ้นต่อเนื่องกันไปเรื่อยๆ ให้ได้เป็นโมเลกุลที่มีน้ำหนักมากขึ้น สายโซ่ยาวมากขึ้น



3) ขั้น Termination คือ ขั้นสิ้นสุดหรือยุติของปฏิกิริยา จากขั้นตอนที่สอง เมื่อพอลิเมอร์มีความยาวและน้ำหนักโมเลกุลที่ต้องการแล้ว จะทำการหยุดปฏิกิริยาโดยการนำอนุมูลอิสระสองตัวมารวมกัน ซึ่งอนุมูลนี้อาจเป็นอนุมูลของตัวริเริ่มปฏิกิริยา อนุมูลจากขั้นตอนที่สองหรือสารยุติปฏิกิริยา (terminator)



2.3. ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) [12, 13]

ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) คือสารหรือวัตถุที่เพิ่มเข้าไปในปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาและทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยที่ตัวของมันเองไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา ทั้งยังไม่ส่งผลกระทบต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น หลังจากเกิดปฏิกิริยาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมาและสามารถนำกลับไปใช้เร่งปฏิกิริยาครั้งต่อๆ ไปได้อีก ตัวเร่งปฏิกิริยามีมากมายและนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลาย จึงมีการจำแนกตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยวัฏภาค (phase) ของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นตัวกำหนด ซึ่งสามารถแบ่งตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้เป็น 2 ประเภทหลัก คือ

2.3.1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) คือวัฏภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกัน ข้อดีคือ มีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยา ภาวะที่ใช้ในการทดลองไม่รุนแรง ทั้งนี้ก็มีข้อเสีย คือ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งทำได้ค่อนข้างยากและซับซ้อน รวมถึงอายุการใช้งานที่สั้นด้วย

2.3.2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysts) คือวัสดุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยากับสารตั้งต้นไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน โดยทั่วไปมักเกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง โดยมีสารตั้งต้นเป็นก๊าซหรือเป็นของเหลว ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยไม่เปลี่ยนแปลงธรรมชาติทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อดีคือ สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ง่าย จึงสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ในกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ยังสามารถแบ่งได้เป็นประเภทต่างๆ เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาที่เฉพาะเจาะจงของแต่ละปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [13]

ประเภท	ปฏิกิริยา	ตัวอย่าง
โลหะ	ไฮโดรจิเนชัน ดีไฮโดรจิเนชัน ไฮโดรจิโนไลซิส ออกซิเดชัน*	Fe, Ni, Pd, Ag
ออกไซด์และซัลไฟด์ของสารกึ่งตัวนำ	ออกซิเดชัน ดีไฮโดรจิเนชัน ดีซัลเฟอร์ไรเซชัน ไฮโดรจิเนชัน*	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , WS ₂
ออกไซด์ของสารฉนวนไฟฟ้า	ดีไฮเดรชัน	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
กรด**	แครกกิง แอลคิเลชัน	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , zeolites

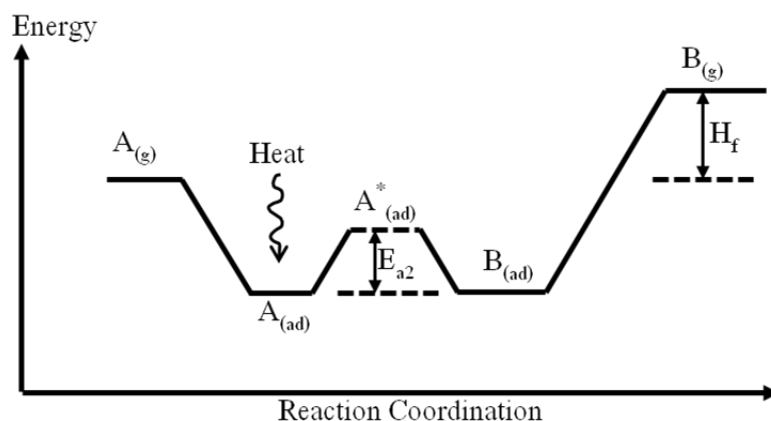
* ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้แต่ไม่คืนัก

** กรดที่เป็นของเหลวได้แก่ H₃PO₄ และ H₂SO₄ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและไอโซเมอไรเซชัน

2.4. การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysis) [14]

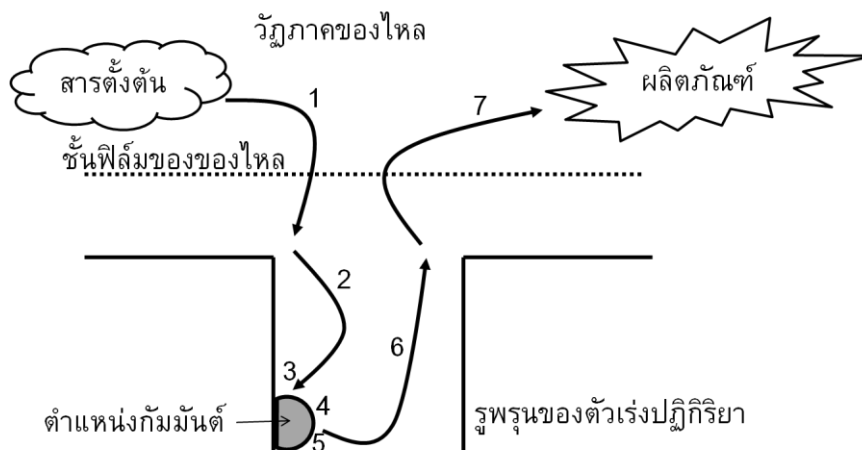
ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ส่วนใหญ่ที่นิยมนำมาใช้จะอยู่ในรูปของแข็งที่มีสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคแก๊สหรือของเหลว โดยการเร่งปฏิกิริยาได้ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น เกิดจากแนวคิดซึ่งแสดงดังในรูปที่ 2.3 สารตั้งต้น A จะถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งการดูดซับดังกล่าวจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้น ถ้าจะให้โมเลกุลหลุดจากผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ต้องมีการให้ความร้อนเป็นการกระตุ้นเพื่อให้เกิดการคาย แต่ถ้าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของโมเลกุลน้อยกว่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการคาย โมเลกุลนั้นย่อมเกิดปฏิกิริยามากกว่าเกิดการคายจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การดูดซับที่มีพลังงานการคายที่สูงจะทำให้สารมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาได้สูง ค่าการคายที่สูงยังบ่งบอกถึงแรงกระทำระหว่างโมเลกุลสารกับตำแหน่งที่ดูดซับซึ่งนำไปสู่การเกิดปฏิกิริยา เรียกตำแหน่งนี้ว่า ตำแหน่งกัมมันต์ (active site)



รูปที่ 2.3 แผนภาพพลังงานของการเกิดปฏิกิริยา (ตะวัน สุขน้อย)

การเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การมีพื้นที่ผิวมากย่อมมีโอกาสที่มากในการเกิดปฏิกิริยา รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นเพิ่มพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยาจึงแบ่งได้เป็น 7 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการเร่งบนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เป็นของแข็ง

- 1) การแพร่ (diffusion) ของสารตั้งต้น (reactant) จากวัฏภาคของไหล (bulk phase) คือ การถ่ายโอนมวล (mass transfer) ของสารตั้งต้นจากวัฏภาคของไหลภายนอกไปยังบริเวณชั้นฟิล์ม (film) ที่ปกคลุมผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในขั้นตอนนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี
- 2) การแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่ภายในรูพรุน (pore) คือ สารตั้งต้นที่อยู่บริเวณชั้นฟิล์มแพร่เข้าสู่รูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้น (concentration) ของสาร จากความเข้มข้นสูงไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ เนื่องจากรูพรุนมีขนาดเล็ก (microporous) ทำให้การแพร่มีการชนกันเองระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นหรือโมเลกุลสารกับผนังของรูพรุน โดยในขั้นตอนนี้ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี
- 3) การดูดซับ (adsorption) คือ สารตั้งต้นที่แพร่เข้าไปในรูพรุนได้แล้วจะเกิดการดูดซับบนตำแหน่งว่างไวหรือตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ซึ่งอยู่บริเวณผิวในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนนี้จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี คือการดูดซับในเชิงเคมี (chemisorptions) ระหว่างสารตั้งต้นกับตำแหน่งกัมมันต์
- 4) ปฏิกิริยาพื้นผิว คือ สารตั้งต้นที่ดูดซับไว้บนตำแหน่งกัมมันต์จะเกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ (products) เนื่องจากตำแหน่งกัมมันต์ไถลกัน โมเลกุลสารตั้งต้นที่ดูดซับไว้จะรวมเป็นโมเลกุลใหญ่ขึ้นได้

- 5) การคาย (desorption) คือ การหลุดออกของผลิตภัณฑ์จากบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตำแหน่งกัมมันต์ คือเป็นกระบวนการย้อนกลับของการดูดซับ ขั้นตอนนี้จะเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีครั้งสุดท้าย
- 6) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์ออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นขั้นตอนย้อนกลับของจากขั้นที่สอง โดยยังอาศัยความแตกต่างของความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ในการแพร่ออกจากรูพรุน
- 7) การแพร่ของสารผลิตภัณฑ์จากบริเวณผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การถ่ายโอนมวลสารผลิตภัณฑ์จากชั้นฟิล์มไปสู่ภูมิภาคของไหล

2.5. ซีโอไลต์ (zeolites) [12-16]

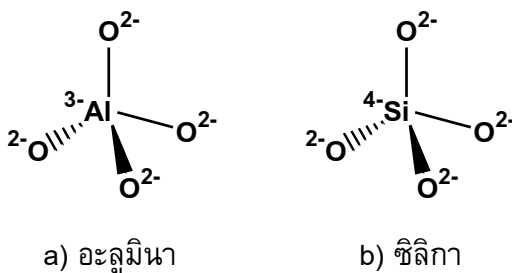
ซีโอไลต์เป็นชื่อที่ได้จากรากศัพท์ภาษากรีกคือ zein และ lithos ซึ่งได้มาจากการค้นพบแร่ใหม่ของ A.F. Cronstedt (ค.ศ. 1789) ที่พบว่าเมื่อให้ความร้อนแก่แร่ซีโอไลต์ จะเกิดการคายน้ำลักษณะเป็นไอออกจากก้อนแร่ คล้ายแร่ นั้นสามารถเดือดได้

2.5.1. โครงสร้างปฐมภูมิของซีโอไลต์ (primary unit of zeolites)

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicates) ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นรูพรุนสามมิติ ซีโอไลต์ประกอบขึ้นจากหน่วยย่อยเริ่มต้น (primary building units) ที่เป็นทรงสี่หน้า (tetrahedral) ซึ่งมีซิลิกอนและอะลูมิเนียมเป็นอะตอมกลาง ล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจนดังแสดงในรูปที่ 2.5 หรือ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (Si และ Al อาจแทนด้วย T-atom) หน่วยย่อยดังกล่าวจะเกิดการจัดเรียงและเชื่อมต่อกันผ่านออกซิเจนอะตอม เรียกว่า oxygen bridge เกิดเป็นโครงสร้างสามมิติที่แตกต่างกัน

เนื่องจากอะลูมิเนียมในซีโอไลต์อยู่ในรูปแบบของเตตระฮีดรอล ทำให้ orbital ที่ว่างของอะลูมิเนียมรับอิเล็กตรอนจากออกซิเจน และเกิดประจุลบขึ้น $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ประจุลบที่เกิดขึ้นนี้จะกระจายอยู่รอบอะตอมออกซิเจนทั้งสี่ที่ต่อกับอะลูมิเนียม เพราะฉะนั้นประจุ

ลบจะอยู่กับที่บริเวณตำแหน่งของอะลูมินาในโครงสร้างเท่านั้น ซึ่งเรียกว่า “negative framework charge” ด้วยเหตุนี้จึงต้องมีประจุบวกมาดุลประจุลบ ซึ่งเรียกว่า “charge balancing cation”



รูปที่ 2.5 หน่วยปฐมภูมิของอะลูมินาและซิลิกา

ถ้าในโครงสร้างซีโอไลต์มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบมาก ประจุลบย่อมมีมากตามไปด้วย ส่งผลให้เกิดแรงที่ทำให้ charge balancing cation มีการเคลื่อนที่รอบๆ negative framework charge เกิดเป็นสนามไฟฟ้าสถิตแรงมาก มีความเป็นขั้วสูง ซีโอไลต์จึงสามารถดูดซับน้ำไอออนประจุบวกและโมเลกุลมีขั้วไว้ในรูพรุนได้ดี กล่าวคือความเป็นขั้วและความสามารถในการดูดซับของซีโอไลต์ขึ้นกับปริมาณอะลูมิเนียม

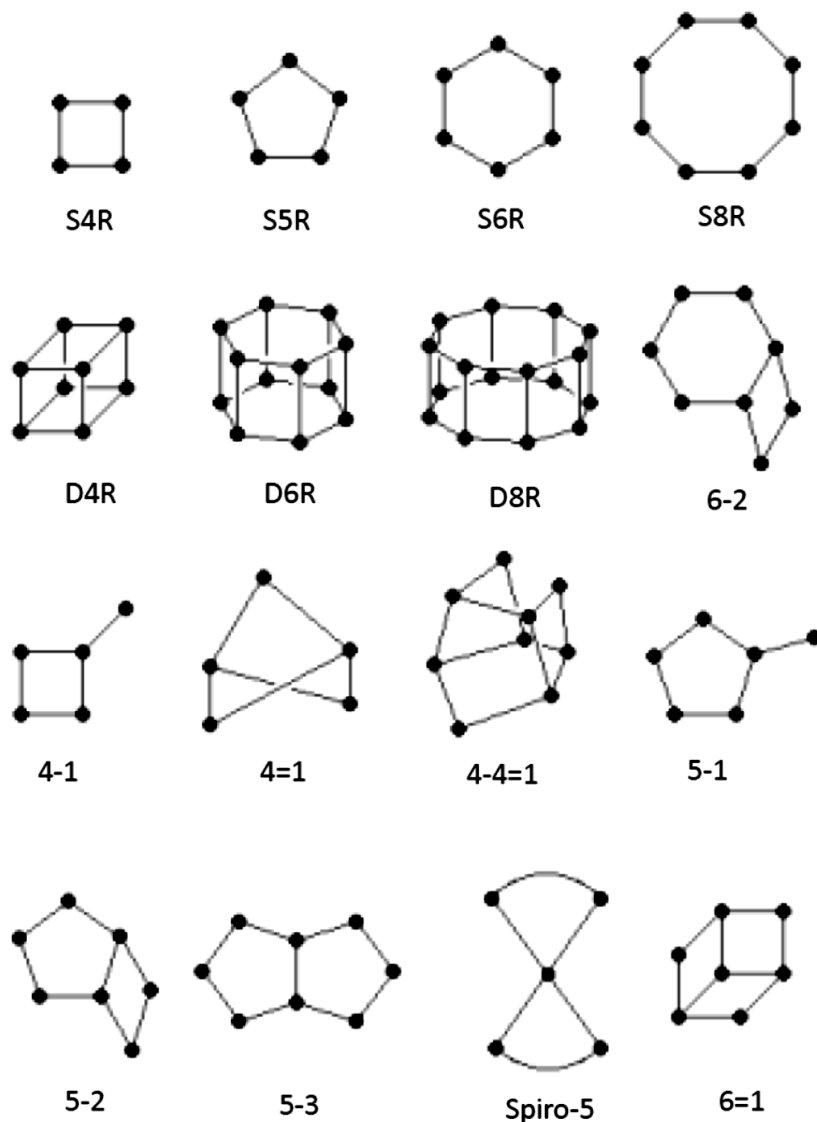
2.5.2. โครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์ (secondary building units of zeolites)

เมื่อโครงสร้างปฐมภูมิเชื่อมต่อกันผ่านออกซิเจนอะตอมก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างขนาดใหญ่ที่ซับซ้อนขึ้น เรียกว่า โครงสร้างทุติยภูมิ (secondary building units, SBUs) ในการแสดงโครงสร้างนั้นเรา จะแทน oxygen bridge ด้วยเส้นทึบ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งแสดง SBUs ได้เป็น 16 แบบ

ตารางที่ 2.2 อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมและ SBUs ของซีโอไลต์บางชนิด (ตะวันออก สุธนน้อย)

Zeolite	Si/Al	SBUs
Zeolite P	1.5 - 2	S4R
Cancrinite	1	S6R
Zeolite L	3	S6R
Zeolite A	1	D4R, S8R
Chabasite	3	D6R, S8R
Faujasite	1 – 2.5	S4R, D6R
Thosonsite	1	4 -1
ZSM-5	> 15	5 -1
Clinoptilolite	2 – 2.5	4 – 4 - 1

องค์ประกอบของซีโอไลต์จะพิจารณาเป็นอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) หรือ อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) โดยทั่วไปอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมของซีโอไลต์จะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 1 เสมอ เพราะการมีอะลูมินามากกว่าซิลิกานั้น อะลูมินาที่อยู่ใกล้กันจะเกิดการผลึก (เนื่องจากประจุที่เป็นลบ) ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างที่ไม่เสถียร ดังนั้นปริมาณของอะลูมิเนียมมากที่สุดคือ เท่ากับซิลิกอน

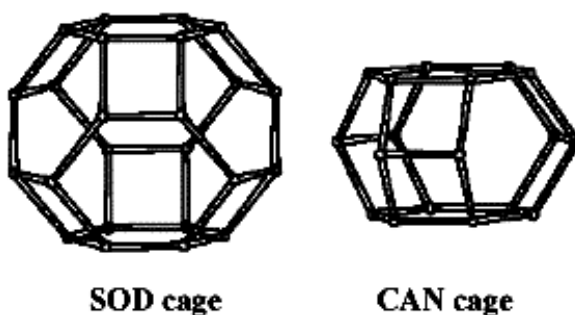


รูปที่ 2.6 โครงสร้างหน่วยทุติยภูมิ [6]

อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมในเยื่อที่ต่ำๆ จะมีประจุลบและประจุบวกภายใน โครงสร้างเป็นจำนวนมาก ความเป็นขั้วจึงสูง เช่น Zeolite A เป็นต้น จึงสามารถดูดซับ น้ำได้ดี ในทางตรงกันข้าม ถ้าอัตราส่วนที่สูงมากๆ หรือมีค่าเป็นอนันต์ ซีโอไลต์ ประเภทนี้มีความเป็นขั้วต่ำลง ดูดซับน้ำได้น้อย แต่สามารถดูดซับพวกสารอินทรีย์ เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น

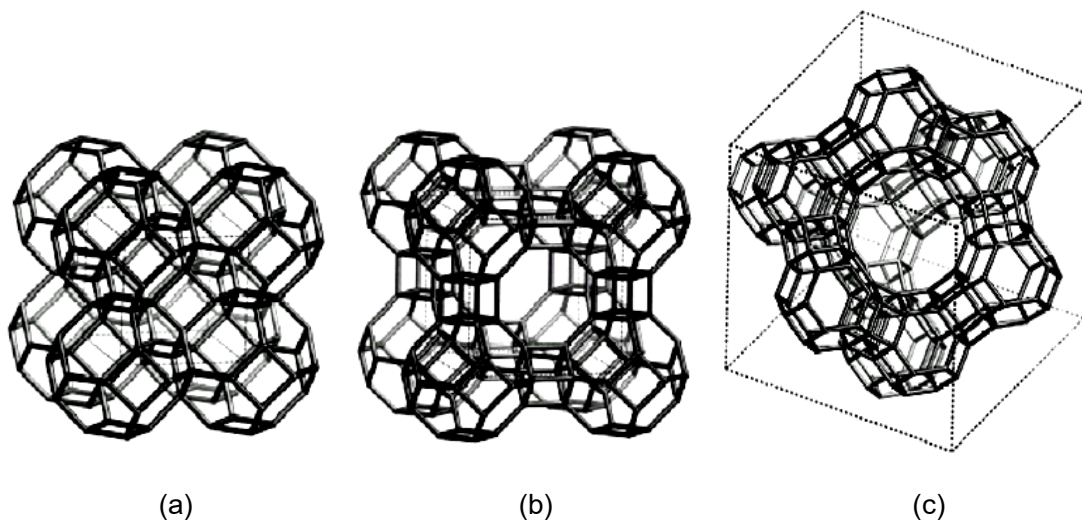
2.5.3. พอลิฮีดราและหน่วยเซลล์ (polyhedra and unit cell)

โครงสร้างทุดิยภูมิ หรือ SBUs เมื่อเชื่อมเข้าด้วยกันเป็นโครงสร้างขนาดใหญ่ที่มีมุมเหลี่ยมและมีติคล้ายลูกตะกร้อ หรือเรียกว่า พอลิฮีดรา (polyhedra) หน่วย SBUs ชนิดเดียวกันอาจก่อให้เกิดพอลิฮีดราต่างแบบกัน เช่น การเรียงตัวของ S6R และ S4R ก่อเกิดเป็น Sodalite cage และ Cancrinite cage



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ Sodalite cage และ Cancrinite cage

พอลิฮีดราหลายอันเชื่อมกันเกิดการจัดเรียงที่เป็นระเบียบ ทำให้ได้โครงสร้างของซีโอไลต์ขึ้น เช่น Sodalite cage เชื่อมเข้ากันทางด้าน S4R ทั้งหกด้าน จะได้ซีโอไลต์ชนิด Sodalite ถ้า Sodalite cage เชื่อมผ่าน oxygen bridge หรือ D4R เป็นตัวเชื่อม จะได้ซีโอไลต์ชนิด A ซึ่งจะสังเกตเห็นช่องว่างขนาดใหญ่ (cage) ที่เกิดขึ้นใหม่ที่เรียกว่า α -cage (ล้อมรอบด้วย soldalite cage 8 หน่วย) แต่ถ้าเชื่อมผ่าน oxygen bridge โดย D6R เป็นตัวเชื่อมทั้ง 4 ด้าน จะได้ซีโอไลต์ชนิด Y (ล้อมรอบด้วย soldalite cage 10 หน่วย) เกิดเป็นช่องว่างกว้าง เรียกว่า supercage



รูปที่ 2.8 โครงสร้างซีโอไลต์ชนิด Sodalite (a), A (b), Y (c)

2.5.4. การแบ่งประเภทของซีโอไลต์

เนื่องจากซีโอไลต์มีโครงสร้างหลายแบบ และพบว่าใน SBUs ชนิดเดียวกันสามารถประกอบขึ้นเป็นโครงสร้างที่แตกต่างกัน (ซีโอไลต์ต่างชนิดกัน) ดังนั้นองค์กรนานาชาติในเครือข่ายของ IUPAC คือ The International Zeolite Association (IZA) ได้จัดแบ่งซีโอไลต์ตามโครงสร้างที่แตกต่างกันมากกว่า 160 ชนิด โดยอาศัยโครงสร้างเป็นตัวกำหนดชนิดและเรียกเป็นรหัสซึ่งนำมาจากสามตัวแรกของชื่อซีโอไลต์ดังแสดงตัวอย่างในตารางที่ 2.3

นอกจากนี้ เรายังสามารถแบ่งซีโอไลต์เป็นกลุ่มใหญ่ๆ ตามปัจจัยที่ต่างกัน คือ การแบ่งตามการเกิด การแบ่งตามอัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม การแบ่งตามชนิด รูพรุน การแบ่งตามขนาดหน้าต่างรูพรุน

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างรหัสและชื่อโครงสร้างของซีโอไลต์โดยสมาคมซีโอไลต์นานาชาติ (IZA)

โครงสร้าง	รหัส	โครงสร้าง	รหัส
Brewsterite	BRE	Sodalite	SOD
Cancrinite	CAN	Mordenite	MOR
Faujasite	FAU	ZSM-5	MFI
Gismondine	GIS	ZSM-11	MEL
Laumontite	LAU	Linde type A	LTA

2.5.4.1. การแบ่งประเภทตามการเกิด แบ่งได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ

1. ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (mineral zeolites or naturally occurring zeolites) เป็นกลุ่มผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของไอออนประจุบวกหนึ่งหรือสอง (mono or divalent bases) อาจมีการสูญเสียน้ำในผลึกบางส่วนแต่โครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลง เช่น Faujasite, Offretite, Mordenite เป็นต้น
2. ซีโอไลต์จากการสังเคราะห์ทางเคมี (synthetic zeolites) ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาของออกไซด์ชนิดเบส เช่น Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O และ K_2O เป็นต้น โดยทำในระบบที่มีน้ำ การสังเคราะห์สามารถทำในลักษณะเป็นเจล (gelation)

2.5.4.2. การแบ่งตามอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม

1. อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมต่ำ คืออยู่ในช่วง 1 – 3 นั่นคือมีปริมาณของอะลูมิเนียมสูง จึงมี negative framework charge มาก (charge balancing cation มาก) สภาพที่มีประจุอยู่กันหนาแน่นก่อให้เกิดสนามไฟฟ้าสถิตที่เข้ม มีขั้วสูง ดูดซับความชื้นได้ดี นั่นคือ

มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุได้ดี เช่น Clinoptilolite, Chabasite, Faujasite, Zeolite Y, Zeolite A

2. อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาปานกลาง คืออยู่ในช่วง 3 – 7 มีความเป็นขั้วที่น้อยกว่า จึงสามารถแลกเปลี่ยนประจุได้ดีกว่ากลุ่มแรก ทั้งนี้สังเกตได้จากส่วนของ charge balancing cation ในกลุ่มนี้จะมีขนาดใหญ่ หรือความหนาแน่นประจุต่ำ เช่น K^+ Sr^+ เป็นต้น
3. อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาสูง คือมากกว่า 7 พบได้ตามธรรมชาติ น้อย ส่วนใหญ่ได้จากการสังเคราะห์ charge balancing cation ที่พบในโครงสร้างขึ้นกับชนิดของประจุที่นำมาใช้สังเคราะห์ ซีโอไลต์ประเภทนี้มีขั้วต่ำ ดูดซับความชื้นน้อย แต่สามารถ ดูดซับสารอินทรีย์ และสารพวกไฮโดรคาร์บอนได้ดี

2.5.4.3. การแบ่งตามชนิดรูพรุน

เนื่องจากซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่ต่อกันเป็นโครงสร้างสามมิติซึ่งมีรูปแบบและลักษณะที่เป็นระเบียบตลอดทั้งก้อนผลึกก่อเกิดเป็นโพรงหรือช่องว่างซึ่งแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะใหญ่ๆ คือ

1. โครงสร้างแบบกรง (cage structure) คือรูพรุนที่มีช่องเปิด (window) ขนาดเล็กกว่าช่องว่างภายใน (cavity) โดยขนาดของช่องว่างจะขึ้นกับขนาดและจำนวนของช่องเปิด เช่น ซีโอไลต์ A มี α -cage ที่มีช่องเปิดขนาด 8 T-atom จำนวน 6 ช่อง (รูปที่ 2.8b) และซีโอไลต์ Y มีช่องเปิดขนาด 12 T-atom จำนวน 4 ช่อง เกิดเป็นโพรงขนาดใหญ่หรือ supercage (รูปที่ 2.8c)
2. โครงสร้างแบบช่อง (channel structure) คือมีช่องเปิดวางตัวในแนวเดียวกันและช่องเปิดนั้นมีขนาดเท่ากับช่องว่างภายในหรือโพรง ซึ่งเกิดเป็นโครงสร้างรูพรุนที่เชื่อมต่อกันคล้ายท่อยาว เกิดเป็นโครงสร้างแบบ

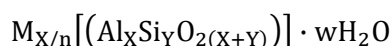
ช่อง 1, 2 หรือ 3 มิติ (1, 2, 3 dimension channel) เช่น ZSM-5 ดังแสดงในรูปที่ 2.8d

2.5.4.4. การแบ่งตามขนาดหน้าต่างรูพรุน (window)

ขนาดของหน้าต่างรูพรุนแบ่งได้ตามจำนวน T-atom ที่ประกอบขึ้นเป็นหน้าต่าง แบ่งได้เป็น 3 แบบ ได้แก่ รูพรุนขนาดเล็กคือมีหน้าต่างขนาด 8 T-atom รูพรุนขนาดกลางคือมีหน้าต่างขนาด 10 T-atom และรูพรุนขนาดใหญ่คือมีหน้าต่างขนาด 12 T-atom

2.5.5. องค์ประกอบของซีโอไลต์

เนื่องจากซีโอไลต์มีเป็นโครงสร้างผลึกสามมิติ สามารถแสดงสูตรเคมีหรือองค์ประกอบในหนึ่งหน่วยเซลล์ (unit cell) ได้ดังนี้



หมายเหตุ

M คือ ประจุบวกที่มีประจุ n

w คือ โมเลกุลของน้ำในโครงผลึก

X+Y คือ จำนวนของทรงสี่หน้า (T) ทั้งหมดใน unit cell

2.5.6. สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์

ซีโอไลต์เป็นผลึกสามมิติที่มีรูพรุนระดับจุลภาค ทำให้มีสมบัติน่าสนใจ ซึ่งแตกต่างจากสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตอื่นๆ โดยเรียกเป็นสมบัติซีโอไลต์ (zeolitic

properties) ซึ่งมี 3 ประการหลัก คือ สมบัติการดูดซับน้ำ สมบัติการแลกเปลี่ยนประจุ และสมบัติการคัดสรรโมเลกุล

2.5.6.1. สมบัติการดูดซับน้ำ

ปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับน้ำได้แก่ อัตราส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม ชนิดของไอออนประจุบวกที่แลกเปลี่ยนได้ (exchangeable cation) ขนาดและลักษณะของรูพรุน

ปริมาณของอะลูมิเนียมในโครงสร้างมีผลต่อ negative framework charge และ exchangeable cation ซึ่งย่อมส่งผลต่อความมีขี้ของตัวซีโอไลต์ ดังได้กล่าวไว้ข้างต้น

ความเป็นขี้ยังขึ้นอยู่กับชนิดของ exchangeable cation โดยมีลักษณะ hardness-softness แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับขนาดและประจุ (hardness-softness นิยามด้วยความหนาแน่นประจุ) exchangeable cation ก็คือธาตุโลหะซึ่งมาดูลประจุ ถ้ามีขนาดเล็ก จะมีความหนาแน่นประจุสูง และดูดซับน้ำได้ดี

สำหรับขนาดและลักษณะรูพรุนก็มีผลต่อการดูดซับน้ำเช่นกัน โดยรูพรุนที่มีขนาดเล็กจะมีการยึดของโมเลกุลน้ำได้ดีกว่า ผลมาจาก capillary force ทั้งนี้ในโครงสร้างแบบ cage จะเกิด water-cation cluster ที่สามารถเกิดขึ้นและคงสภาพได้ดีกว่าในโครงสร้างแบบ channel

2.5.6.2. สมบัติการแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange) [6]

เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่าซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกต การมีอะตอมอะลูมิเนียมในโครงสร้างส่งผลต่อความไม่สมดุลทางประจุของโครงสร้าง จึงต้องมีอะตอมมาดูลประจุ โดยทั่วไปคืออะตอมไฮดรอกซิล อะตอม

โซเดียมที่ดูดประจุดังกล่าวสามารถเกิดการแลกเปลี่ยนกับอะตอมโลหะอื่นๆ ได้
ก่อนเกิดเป็นสมบัติการแลกเปลี่ยนประจุ

การแลกเปลี่ยนประจุดังกล่าว ทำให้ซีโอไลต์มีตำแหน่ง ความจุและความจำเพาะในการนำไปใช้งาน (ใช้ในการดูดซับโมเลกุลสาร) โดยทั้งนี้ก็มีปัจจัยในการแลกเปลี่ยนคือ ธรรมชาติของประจุบวก อุณหภูมิ ความเข้มข้นของประจุบวกในสารละลาย ชนิดของประจุลบที่ร่วมกับประจุบวกในสารละลาย ตัวทำละลายและลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์

วิธีการแลกเปลี่ยนประจุทั่วไป คือ นำซีโอไลต์ไปกวนในสารละลายเกลือของโลหะ ทำการกรองและนำซีโอไลต์ที่ได้ไปเผาที่ 300 ถึง 500 องศาเซลเซียส ด้วยปัจจัยต่างๆ ที่กล่าวข้างต้น ในการทำการแลกเปลี่ยนประจุจึงไม่สามารถทำได้อย่างสมบูรณ์แบบ การบอกปริมาณการแลกเปลี่ยนประจุจึงไม่ชัดเจน จำเป็นที่จะต้องนำซีโอไลต์ที่แลกเปลี่ยนประจุได้ ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือต่างๆ เพื่อทราบปริมาณที่ชัดเจน

ความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุจะขึ้นกับความหนาแน่นประจุของอะตอมโลหะ โดยอะตอมที่มีความหนาแน่นประจุสูงกว่า จะมีอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกว่า เช่น กรณีของการแลกเปลี่ยน Na^+ กับ Ni^{2+} (A แทนตำแหน่งแลกเปลี่ยน)



$$\text{ค่าคงที่สมดุลของการแลกเปลี่ยน} \quad K_a = \frac{C_{\text{ANi}^{2+}} C_{\text{Na}^+}}{C_{\text{ANa}^+} C_{\text{Ni}^{2+}}}$$

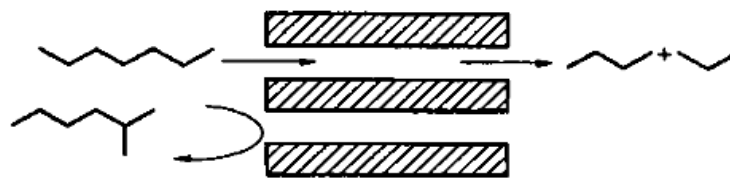
2.5.6.3. สมบัติการคัดสรรโมเลกุล (molecular sieves)

ซีโอไลต์มีรูพรุนขนาดจุลภาค ความสามารถในการดูดซับสารของซีโอไลต์จึงเกิดจากแรงขับทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic driving

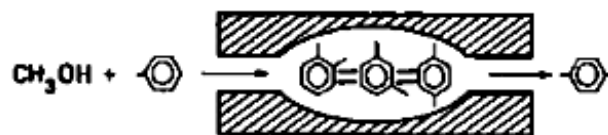
force) การดูดซับเป็นกระบวนการ การคายความร้อนเสมอ โดยขึ้นกับ interaction ระหว่างผิวซีโอไลต์กับโมเลกุลของสาร

ลักษณะของขั้ว ขนาด และรูปร่างของซีโอไลต์ส่งผลต่อการดูดซับ โมเลกุลที่แตกต่างกัน เราจึงใช้ซีโอไลต์ในการคัดแยกโมเลกุลได้ แม้ว่าโมเลกุล เหล่านี้มีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ทั้งนี้ ภาวะในการดูดซับยังส่งผลต่อ การคัดสรร โดยเฉพาะอุณหภูมิซึ่งมีผลต่อการแพร่ (diffusion) ของสารเข้าไป ในรูพรุนของซีโอไลต์

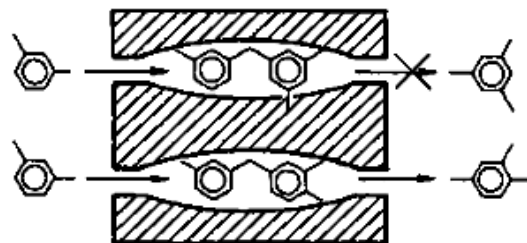
ด้วยพื้นที่ที่มากกว่า 95 % อยู่ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ การคัดสรร โมเลกุลสารจึงเป็นผลจากความสมดุลของการแพร่และการดูดซับของสาร ภายในรูพรุน โดยสามารถพิจารณาปัจจัยต่างๆ ออกเป็น 3 ประการ คือ การคัด ขนาด (size exclusion) ความเป็นขั้ว (polarity) และอุณหภูมิ



(a)



(b)



(c)

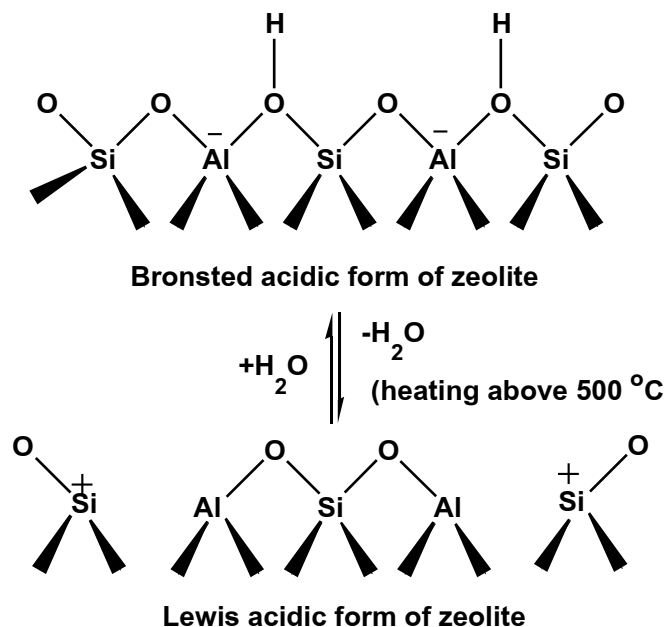
รูปที่ 2.9 การเลือกสรรของรูพรุนของซีโอไลต์ เลือกสรรสารตั้งต้น (a) เลือกสรรสารผลิตภัณฑ์ (b) เลือกสรรระยะสภาพเปลี่ยนแปลง (c)

2.5.7. สภาพกรดของซีโอไลต์ (acidity of zeolites) [17]

จากโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ที่มีองค์ประกอบของอะตอมอะลูมิเนียม ทำให้เกิดตำแหน่งไม่สมดุลประจุ อะตอมโซเดียมจะถูกนำมาดุลประจุ การนำซีโอไลต์มาแลกเปลี่ยนประจุในสารละลายแอมโมเนีย และอบแห้งเพื่อไล่โมเลกุลแอมโมเนียออก จะเหลือเพียงอะตอมไฮโดรเจนเกิดเป็นตำแหน่งกรด ซีโอไลต์จึงมีสมบัติความเป็นกรด (acidity properties) สมบัติความเป็นกรดของซีโอไลต์ สามารถแบ่งออกเป็นสองส่วนคือ ความแรงกรด (acid strength) และปริมาณกรด (acid amount)

ตำแหน่งกรด (acid site) แบ่งออกเป็นตำแหน่งกรดบรอนสเตด (brønsted acid site) ซึ่งแทนด้วย Si-O(H)-Al คือตำแหน่งที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนประจุ โดยระยะทางของ Si-O , Al-O และมุมของ Si-O-Al เป็นปัจจัยสำคัญของความเป็นกรดของตำแหน่งกรดนี้ในช่องว่างซีโอไลต์ จำนวนของตำแหน่งกรดบรอนสเตดจะเท่ากับจำนวนจำนวน $[\text{MO}_4]^-$ ในโครงสร้างซีโอไลต์ (M แทนประจุบวกที่มีวาเลนซ์เท่ากับสาม) ความแรงกรดของตำแหน่งกรดบรอนสเตดจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างซีโอไลต์ อัตราส่วนซิลิกาต่อโลหะที่มีวาเลนซ์เท่ากับสาม และชนิดของโลหะที่มีวาเลนซ์เท่ากับสามในโครงสร้าง สำหรับตำแหน่งกรดดิกชนิดคือ ตำแหน่งกรดลิวิส จะเกิดจากการแทนที่ของประจุบวกในตำแหน่งบรอนสเตดในโครงสร้างซีโอไลต์หรือบริเวณขอบ ทั้งนี้ยังเกิดจากการสูญเสียน้ำในโครงสร้างของซีโอไลต์ดังแสดงในรูปที่ 2.10

การหาความเป็นกรดของซีโอไลต์ สามารถหาได้ด้วยเทคนิคการคายโมเลกุลแอมโมเนียตามช่วงอุณหภูมิที่โปรแกรมไว้ ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) เพื่อให้ได้ข้อมูลความแรงและการกระจายตัวของตำแหน่งกรด

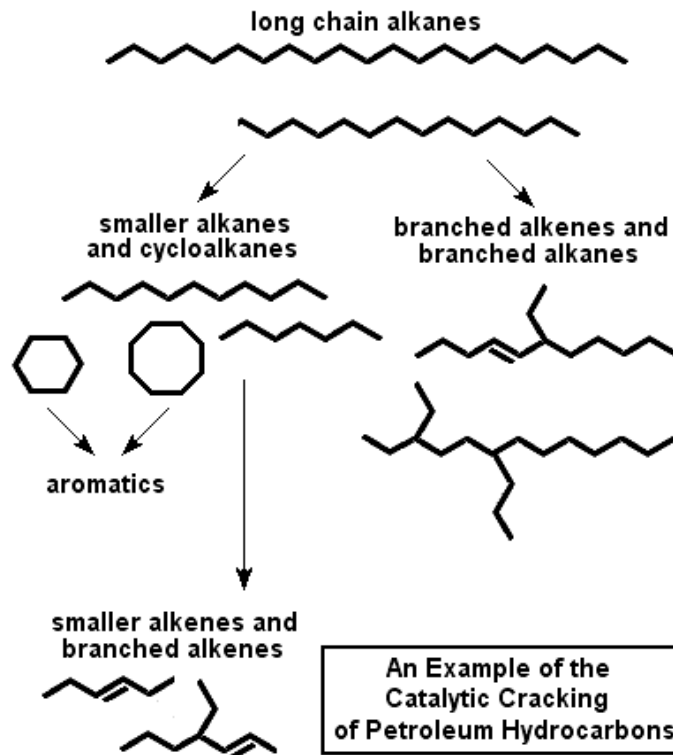


รูปที่ 2.10 กรดบรอนสเตดและกรดลิวอิสในโครงสร้างอะลูมิเนียมซิลิเกตของซีโอไลต์ [18]

2.5.8. การนำซีโอไลต์มาใช้ในกระบวนการ FCC (fluid cracking catalysts)

กระบวนการ FCC เป็นหนึ่งกระบวนการที่สำคัญในโรงกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม เพื่อปรับเปลี่ยนน้ำมันดิบ (crude oil) ให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่า เช่น แก๊สโซลีน เป็นต้น

วัสดุที่ใช้ในกระบวนการ FCC จะเป็นน้ำมันดิบที่มีจุดเดือดตั้งแต่ 340 องศาเซลเซียส ขึ้นไป ที่ความดันบรรยากาศและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่ 200 ถึง 600 หรือมากกว่า น้ำมันดิบนี้มักเรียกว่าน้ำมันแก๊สหนัก (heavy gas oil) หรือน้ำมันก๊าซสูญญากาศ (vacuum gas oil, HVGO) สำหรับองค์ประกอบในน้ำมันดิบพอจะจำแนกออกเป็นสามประเภท คือ พาราฟิน (paraffins) แนฟทีน (naphthenes) และอะโรมาติก (aromatics)



รูปที่ 2.11 ตัวอย่างของการแตกโมเลกุลเชิงเร่งปฏิกิริยาของสารไฮโดรคาร์บอนในปิโตรเลียม

ในกระบวนการ FCC จะทำการแตกโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดใหญ่ให้มีขนาดโมเลกุลที่เล็กลง โดยการให้สัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นผงที่มีลักษณะคล้ายของไหลในเครื่องปฏิกรณ์ ปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลเกิดขึ้นในวัฏภาคไอ

ในรูปที่ 2.11 แสดงตัวอย่างคร่าวๆ ของกระบวนการแตกโมเลกุลพาราฟินให้มีขนาดเล็กลง เช่น โพรเพนแอลเคน แอลคีนที่มีกิ่งก้าน แนฟทีน ฯลฯ แอลคีนเล็กๆที่เกิดขึ้นสามารถแตกโมเลกุลหรือเปลี่ยนเป็นโมเลกุลแอลคีน แก๊สจำพวกแอลคีนที่เกิดขึ้นจะมีมูลค่านำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

โพรพิลีน บิวทิลีนและไอโซบิวทิลีน จะเป็นวัตถุดิบตั้งต้นของกระบวนการกลั่นน้ำมันและยังสามารถนำไปผสมกับแก๊สโซลีนเพื่อเพิ่มค่าออกเทนด้วย

แนฟทีนที่เกิดขึ้นจะถูกเปลี่ยนเป็นอะโรมาติก เช่น เบนซีน โทลูอีนและไซลีน ซึ่งมีจุดเดือดอยู่ในช่วงของแก๊สโซลีน ทั้งยังมีค่าออกเทนสูงกว่าแอลเคน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการ FCC จะเป็นผงที่มีความหนาแน่น 0.88 ถึง 0.96 กรัมต่อซีซี การกระจายตัวของขนาดอนุภาคในช่วง 10 ถึง 150 ไมโครเมตร และขนาดอนุภาคเฉลี่ย 60 ถึง 100 ไมโครเมตร ในการออกแบบและการทำงานของหน่วย FCC จะขึ้นอยู่กับสมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เสถียรภาพที่ดีต่ออุณหภูมิสูงและไอน้ำ ประสิทธิภาพสูง มีรูปพรุนขนาดใหญ่ ทนต่อการขัดสีและก่อเกิดโค้กที่ต่ำ

ปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยา FCC จะมีองค์ประกอบคือผลึกซีโอไลต์ แม่พิมพ์ตัวเชื่อมประสานและตัวเติมอื่นๆ โดยซีโอไลต์จะผสมเข้าด้วยประมาณร้อยละ 15 ถึง 50 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์ที่ใช้จะเป็นชนิด Y จากโครงสร้างของซีโอไลต์ ก่อเกิดสมบัติการคัดสรรโมเลกุลโดยจะไม่ยอมให้โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนที่ใหญ่กว่า 8 ถึง 10 นาโนเมตร ผ่านเข้าไปในโครงสร้างได้

ตำแหน่งเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์เป็นกรดแรง (เทียบเท่าสารละลายกรดซัลฟิวลิกร้อยละ 90) ทั้งยังมีประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาสูง ตำแหน่งกรดดังกล่าวเกิดจากการมีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบในซีโอไลต์ทำให้เกิดความไม่สมดุลทางประจุอะตอมโซเดียมจะเป็นตัวดุลประจุดังกล่าวในขั้นตอนการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา ซีโอไลต์จะถูกนำมาแลกเปลี่ยนประจุในสารละลายแอมโมเนีย หลังการอบให้แห้งจะก่อให้เกิดตำแหน่งกรดขึ้น

ส่วนประกอบแม่พิมพ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา FCC จะประกอบด้วยอะลูมินาแบบออสติฐานที่มีตำแหน่งกรดและรูปพรุนขนาดใหญ่กว่า โมเลกุลสารที่มีขนาดใหญ่จึงเข้าไปเกิดการแตกโมเลกุลในรูปพรุนของอะลูมินาได้

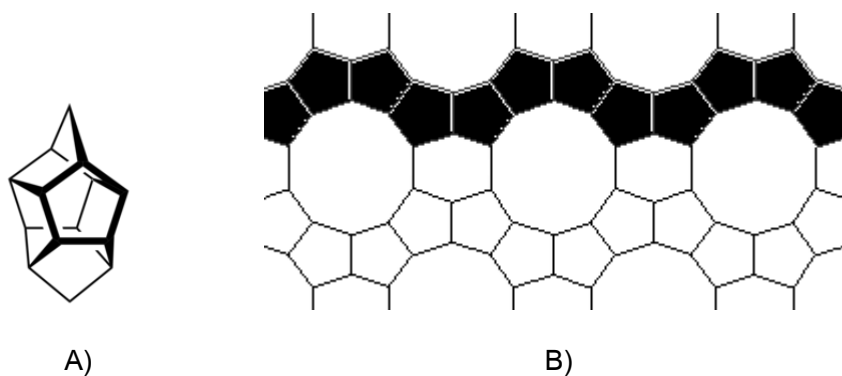
ตัวเชื่อมประสานและตัวเติมอื่นๆ เพิ่มมาเพื่อความแข็งแรงและความสมบูรณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.6. ซีโอไลต์ที่ใช้ในงานวิจัย [14, 19]

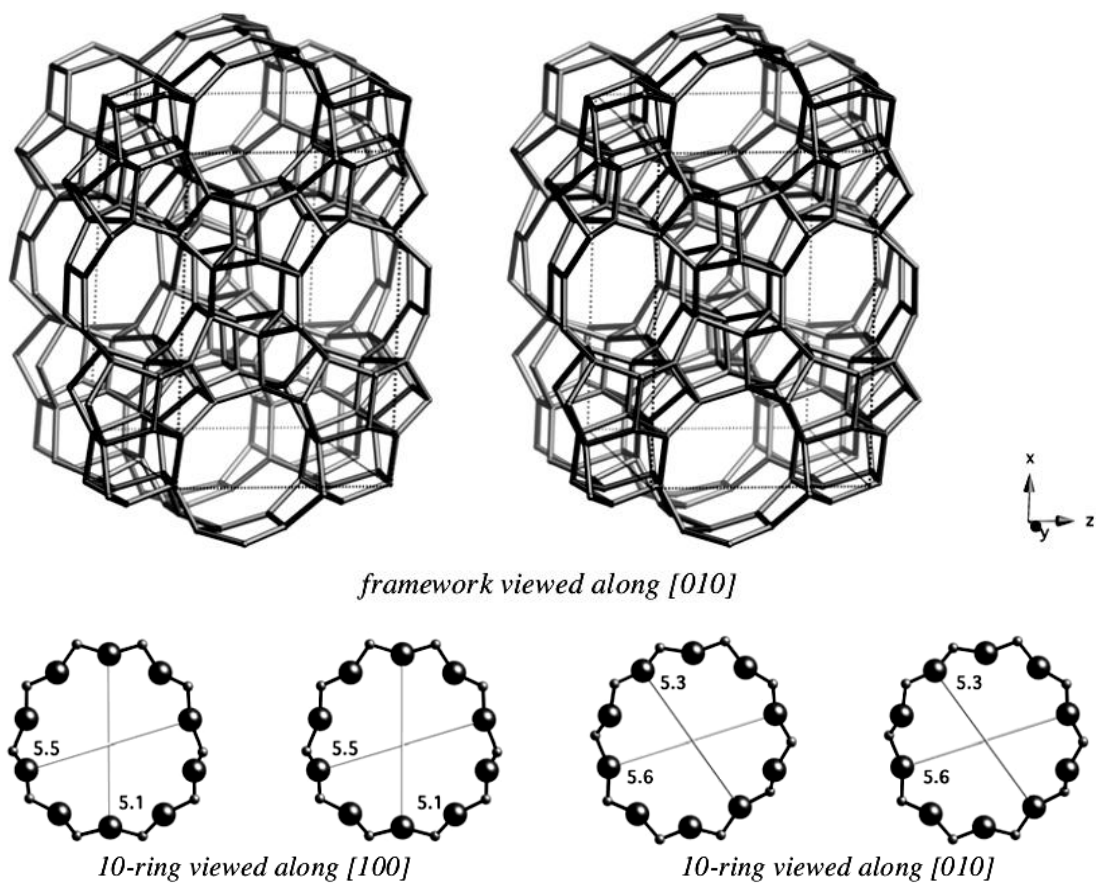
2.6.1. ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5

ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 หรือ Zeolite Socony Mobile-5 เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบ MFI หรือ modenite framework inverted ดังแสดงในรูปที่ 2.13

ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ประกอบขึ้นมาจากหน่วยเพนทาซิล (pentasil units) ดังแสดงในรูปที่ 2.12a หน่วยดังกล่าวต่อกันเกิดเป็นเส้นเพนทาซิล (pentasil chains) (รูปที่ 2.12b) เส้นเพนทาซิลจะถูกเชื่อมกันด้วยอะตอมออกซิเจนเกิดเป็นช่องรูปวงแหวนขนาด 10-membered ring การประกอบขึ้นดังกล่าวก่อเป็นโครงสร้างสามมิติ โดยเป็นช่องหรือ ท่อขนานกันไปในแนวเดียวกัน (แกน y) ขณะที่แนวแกน x จะเกิดช่องที่มีลักษณะซิกแซก (sinusoidal 10-ring channels)



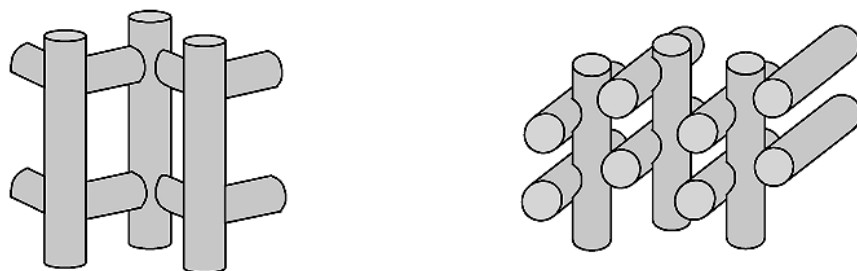
รูปที่ 2.12 หน่วยเพนทาซิล (A), เส้นเพนทาซิล (B)



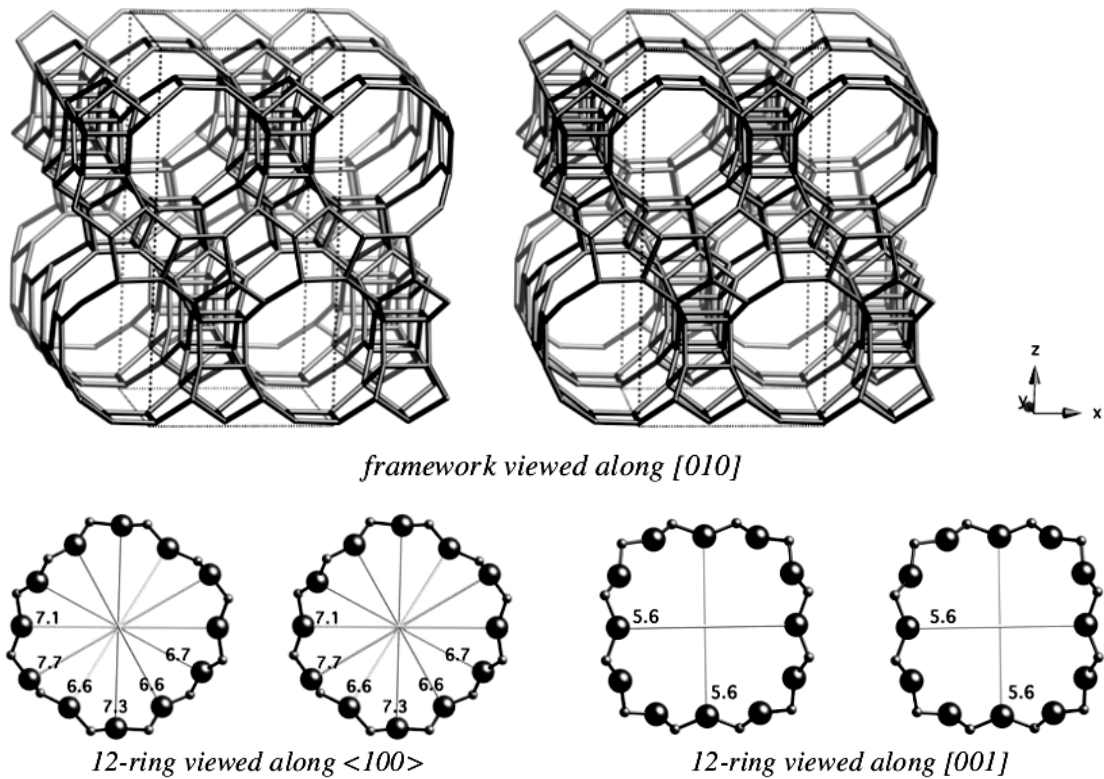
รูปที่ 2.13 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 [20]

2.6.2. ซีโอไลต์ชนิด Beta

ซีโอไลต์ชนิด Beta มีโครงสร้างแบบ BEA ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซีโอไลต์ชนิด Beta มีการจัดเรียงที่ค่อนข้างเป็นระเบียบ โดยเกิดจากการต่อเข้าด้วยกันของหน่วย [5⁴]



รูปที่ 2.14 โครงสร้างและสภาพเชื่อมโยงกันของรูพรุนในซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 (MFI) และ Beta (BEA) [21]

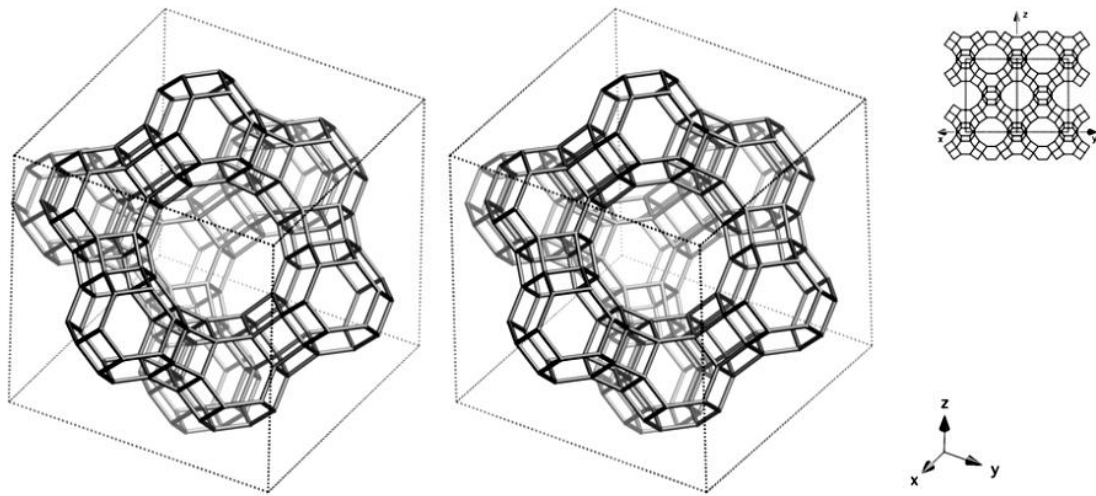


รูปที่ 2.15 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิด Beta [20]

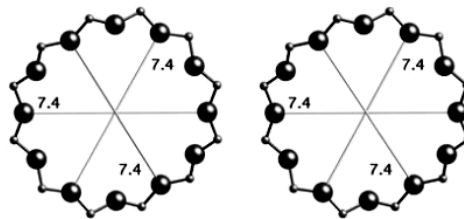
หน่วย [5⁴] คือหน่วยที่มองเห็นโครงสร้างทุติยภูมิแบบ S5R ทั้งสี่ด้าน หน่วยดังกล่าวจะต่อเข้าด้วยกันโดยโครงสร้างทุติยภูมิแบบ S4R การประกอบเข้ากันด้วยจำนวนมากจะเกิดเป็นลักษณะชั้น (layers) และแต่ละชั้นจะเชื่อมเข้ากันผ่านอะตอมออกซิเจนคล้ายในซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 เกิดเป็นรูปพหุรูปขนาด 12-membered ring โดยในรูปที่ 2.14 แสดงความแตกต่างของการเชื่อมโยงรูปพหุรูปของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 และ Beta

2.6.3. ซีโอไลต์ชนิด USY

ซีโอไลต์ชนิด USY หรือ ultrastable Y เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบฟูจาไซต์ (Faujasite, FAU) ดังแสดงในรูปที่ 2.16



framework viewed along $[111]$ (upper right: projection down $[110]$)



12-ring viewed along $\langle 111 \rangle$

รูปที่ 2.16 ลักษณะโครงสร้างและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ชนิด USY [20]

ซีโอไลต์ชนิด USY ประกอบขึ้นจากหน่วยโซดาไลต์ (เรียงตัวของโครงสร้างทุติยภูมิแบบ S6R และ S4R) ที่ต่อเข้าด้วยกันโดยโครงสร้างทุติยภูมิแบบ D6R ทั้งสี่ด้าน การต่อเข้าด้วยกันนี้ก่อให้เกิดรูพรุนขนาด 12-membered ring เมื่อพิจารณาโครงสร้างดังกล่าว จะเหมือนช่องรูพรุนแต่ละช่องมาชนกันที่จุดหนึ่ง จึงทำให้เกิดช่องว่างภายในที่มีขนาดใหญ่ เรียกว่า supercage

ซีโอไลต์ชนิด USY เตรียมได้โดยการนำซีโอไลต์ชนิด NaY มาทำการแลกเปลี่ยนประจุกับสารละลายเกลือของแอมโมเนีย เกิดเป็น NH_4Y จากนั้นทำการไล่อะตอมอะลูมิเนียมโดยผ่านไอน้ำร้อนยิ่งยวด ซีโอไลต์ดังกล่าวจะเกิดการจัดเรียงอะตอมภายในโครงสร้างใหม่ เป็นซีโอไลต์ชนิด USY

2.7. กลไกการแตกสลายพอลิเมอร์ [13, 22]

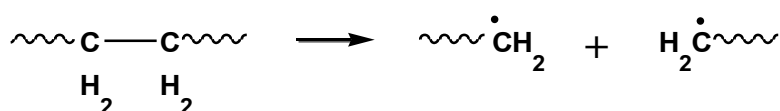
การแตกสลายพอลิเมอร์คือการแตกพันธะของสายโซ่พอลิเมอร์หรือโครงสร้างโมเลกุลขนาดใหญ่ให้มีขนาดที่เล็กลงและได้ผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นสารตั้งต้น มอนอเมอร์และ/หรือผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสำหรับนำไปใช้สำหรับปฏิกิริยาอื่น ๆ ต่อไป ซึ่งสามารถทำได้โดยใช้อุณหภูมิหรือตัวเร่งปฏิกิริยา

2.7.1. การแตกสลายพอลิเมอร์ด้วยความร้อน (thermal degradation of polymer)

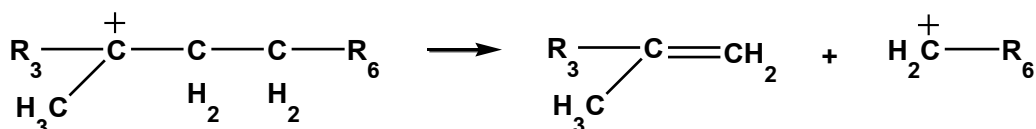
การแตกสลายด้วยความร้อนเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่มีความซับซ้อน เพราะปฏิกิริยาดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น อัตราการให้ความร้อน (heating rate) ความดัน (pressure) รูปทรงเครื่องปฏิกรณ์ (reactor geometry) โดยเฉพาะพอลิเมอร์ที่มีความหนืดสูงทำให้ยากต่อการควบคุมความร้อนและการถ่ายมวลสาร (mass transfer) การแตกสลายพอลิเมอร์ด้วยความร้อนประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยา คือ การตัดสายโซ่แบบอิสระ (random scission) เป็นการลดน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์ และการตัดปลายสายโซ่ (chain-end scission) ซึ่งทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สารระเหย (volatile products) สำหรับกลไกการแตกสลายด้วยความร้อน จะศึกษาจากผลิตภัณฑ์ซึ่งเกิดจากการแตกสลายพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis)

การแตกสลายพอลิเมอร์เป็นกระบวนการแตกสายโซ่โมเลกุลให้มีขนาดเล็กลง ซึ่งอธิบายด้วยกลไกการดีพอลิเมอไรเซชัน โดยแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน

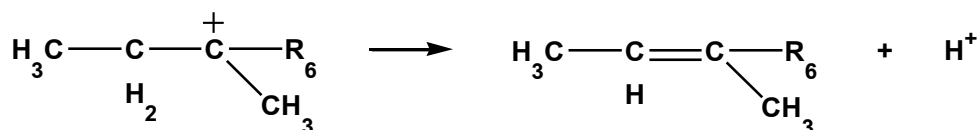
- 1) สายโซ่หลักถูกตัด ทั้งการตัดสายโซ่แบบสุ่มและการตัดปลายสายโซ่ ก่อเกิดเป็นสองอนุมูลอิสระ



สำหรับโมเลกุลของคาร์โบเนียมที่มีขนาดใหญ่ซึ่งมีความเสถียรน้อย จะเกิดการจัดเรียงตัว (isomerization) และเกิดการตัดหรือปลดโมเลกุลที่ตำแหน่งบีตา (β -scission) เกิดเป็นสารประกอบอัลคีนและคาร์โบเนียมไอออนองศาหนึ่ง (primary carbonium ion) ที่เสถียรกว่า



การแตกสลายจะดำเนินต่อไปและจะสิ้นสุดเมื่อโปรตอนหลุดกลับคืนให้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาต่อไป



2.8. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Achilias [2] ศึกษาการนำกลับคืนทางเคมีของ PMMA ด้วยไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์เบดหนึ่งระดับห้องปฏิบัติการ (สูง 12.1 เซนติเมตรและเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.25 เซนติเมตร) ทำจากสแตนเลสสตีล (stainless steel 316) มีการให้ความร้อนสามตำแหน่ง ระบบก้านลูกสูบใช้ในการป้อนสารตั้งต้นปริมาณ 1.5 กรัม เข้าเครื่องปฏิกรณ์จากด้านบนพร้อมกับแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหลคงที่ บรรจุเม็ดแก้ว (glassbeads) ปริมาณ 0.7 กรัม ในเครื่องปฏิกรณ์ การทดลองเริ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส พร้อมป้อนสารตั้งต้น การทดลองใช้เวลา 17 นาที ผลิตภัณฑ์แก๊สวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HP 6890 GC มีดีเทคเตอร์แบบ TCD และ FID ในส่วนของผลิตภัณฑ์เหลววิเคราะห์ด้วยเครื่อง HP 5989 MS ENGINE พอลิเมอร์ PMMA ในงานวิจัยมีสองแบบคือ PMMA ต้นแบบ (model PMMA) และ PMMA ทางการค้า (commercial PMMA) จาก

การทดลองพบว่า PMMA ต้นแบบแตกสลายได้ผลิตภัณฑ์เหลือร้อยละ 99.3 คิดเป็น MMA กลับคืนได้ร้อยละ 98.3 ขณะที่ PMMA ทางการค้าแตกสลายได้ผลิตภัณฑ์เหลือที่ร้อยละ 98.1 คิดเป็น MMA กลับคืนได้ร้อยละ 94.9 ในส่วนของผลิตภัณฑ์แก๊สซึ่งเกิดขึ้นน้อยมากมีองค์ประกอบหลักคือ CO_2 , CO และ CH_4

Xi, Song และ Liu [23] ศึกษาผลของสารประกอบซัลเฟตต่อการแตกสลายด้วยความร้อนของขยะ PMMA ภายใต้ภาวะอากาศ สารประกอบซัลเฟตที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 , CuSO_4 , BaSO_4 ซึ่งนำไปอบไล่ผลึกน้ำที่ 280 องศาเซลเซียส ขยะ PMMA นำไปล้างและทำให้แห้ง จากนั้นบดให้เป็นผง ผง PMMA ผสมกับสารประกอบซัลเฟตด้วยอัตราส่วน 10 ต่อ 1 ของผสมปริมาณ 10 มิลลิกรัมนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA (DT-40 thermal analyzer Japan Shimadzu Co.) ที่อัตราให้ความร้อน 5, 10, 20 และ 40 องศาเซลเซียสต่อนาที ด้วยอัตราการไหลแก๊ส 50 มิลลิลิตรต่อนาที จากการทดลองการแตกสลาย PMMA ในเครื่อง TGA ที่อัตราให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ในอากาศ พบว่า $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ช่วยลดอุณหภูมิเริ่มแรกของการแตกสลาย PMMA วิธีการของ Flynn-Wall-Ozawa ถูกนำมาใช้คำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy, E) ของการแตกสลาย PMMA พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของ $\text{PMMA} + \text{Fe}(\text{SO}_4)_3 < \text{PMMA} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 < \text{PMMA} + \text{MgSO}_4 < \text{PMMA} + \text{CuSO}_4 < \text{PMMA} + \text{BaSO}_4 < \text{PMMA}$ สำหรับกลไกการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาพบว่า เมื่อให้ความร้อน PMMA จะแตกสลายเกิดเป็นอนุมูลอิสระโดยการตัดสายโซ่แบบสุ่ม ได้เป็น MMA พร้อมกับการตัดสายโซ่ที่ตำแหน่งบีตา แต่ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดได้ช้าเนื่องจากมีกลุ่มเอสเทอร์ในสายโซ่ทำให้ลดประสิทธิภาพของอนุมูล การมีสารประกอบซัลเฟตโลหะในสารประกอบจะร่วมกับคาร์บอนิลออกซิเจนใน PMMA เพื่อลดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในอนุมูล จึงเป็นการสนับสนุนการตัดสายโซ่ที่ตำแหน่งบีตาหรือเป็นการเร่งการแตกสลายด้วยความร้อน

Lopez และคณะ [24] ศึกษาการนำกลับคืนของ PMMA โดยไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์แบบสเปาเตดเบดทรงโคน (conical spouted bed reactor, CSBR) เบดเป็นทรายขนาด 0.63 – 0.8 มิลลิเมตร ปริมาณ 100 กรัม ซึ่งบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ พลาสติก PMMA ในงานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจาก Altuglas International Arkema Group ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์

ของ MMA (ร้อยละ 90) และ EA (ethyl acrylate) (ร้อยละ 10) อยู่ในรูปทรงกระบอกขนาดเล็ก (cylindrical pellets) ขนาด 4 x 3 มิลลิเมตร ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ด้วยอัตรา 1.5 กรัมต่อนาที ในการทดลองทำไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 673, 723, 773 และ 823 องศาเซลวิน มีแก๊สไนโตรเจน ช่วยทำให้เกิดฟลูอิดซ์ ผลิตภัณฑ์แก๊สวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Varian 3900 GC ที่มีดีเทคเตอร์ แบบ FID และเครื่อง Agilent 5975B Micro-GC ต่อกับ MS สำหรับผลิตภัณฑ์เหลววิเคราะห์ ด้วยเครื่อง Shimadzu QP2010S GC-MS จากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์หลักคือผลิตภัณฑ์ เหลว อุณหภูมิที่เพิ่มมากขึ้นทำให้ผลิตภัณฑ์เหลวลดลง (ที่ 673 องศาเซลวิน มี MMA ร้อยละ 86.5 มี EA ร้อยละ 6.2 และที่ 823 องศาเซลวิน มี MMA ร้อยละ 77.9 มี EA ร้อยละ 1.52) ขณะที่ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มมากขึ้น (ร้อยละ 1 – 9.2)

Grause, Predel และ Kaminsky [25] ศึกษาการนำกลับคืนมอนอเมอร์จากของแข็งผสม ระหว่าง Aluminium tri-hydroxide (ATH) ร้อยละ 66 กับ PMMA ร้อยละ 34 ของแข็งมีลักษณะ เป็นเม็ดขนาด 0.1 – 0.6 มิลลิเมตร โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดซ์เบดที่มีขนาด เส้นผ่าศูนย์กลาง 154 มิลลิเมตร ทราจควอตซ์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.3 – 0.5 มิลลิเมตร ใช้ เป็นเบด แก๊สไนโตรเจนป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้เกิดฟลูอิดซ์ ผลิตภัณฑ์แก๊สที่ได้ วิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-TCD (Chrompack CP 9001; Carboplot P7) และ GC-FID (Chrompack CP 9002; Chrompack Al₂O₃/KCl Plot-capillary column) ผลิตภัณฑ์น้ำและ สารอินทรีย์วิเคราะห์ด้วย GC-MS (HP 5890; Macherey&Nagel SE-52; Fisons Instrument VG 70 SE) จากการทดลองไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ฟลูอิดซ์เบดที่ 450 องศาเซลเซียส พบว่า สามารถนำกลับคืน MMA ได้เพียงร้อยละ 53 ซึ่งมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับการนำ กลับคืนของ PMMA เพียงอย่างเดียว เพราะ ATH ที่มีอยู่ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เป็น อะลูมิเนียมออกไซด์และน้ำ ซึ่งน้ำจะไปเพิ่มการไฮโดรไลส์กับ MMA ผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่พบคือ เมทานอล กรดเมทาคริลิกและสบู่ของ MMA การลดอัตราป้อนสารครึ่งหนึ่ง พบผลได้ของ MMA มีร้อยละ 69 การลดเวลาของสารในเครื่องปฏิกรณ์ลงครึ่งหนึ่ง พบ MMA ร้อยละ 58 การทดลอง ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบผลได้ MMA ร้อยละ 75 ค่าตัวแปรข้างต้นที่ให้ผลได้ MMA มากสุด เป็นภาวะของการทดลองไพโรไลซิส พบว่าสามารถนำกลับคืน MMA ได้สูงสุดที่ร้อยละ

Popescu และคณะ [1] ศึกษาการนำกลับคืนของ MMA โดยทำการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการซึ่งประกอบด้วยหลอดแก้วต่อกับเครื่องให้ความร้อนด้วยไฟฟ้าและท่อสำหรับควบแน่นผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิด ในงานวิจัยใช้เม็ด PMMA บริสุทธิ์ขนาด 0.5 มิลลิเมตรและแผ่น PMMA เล็กๆ ซึ่งผ่านการใช้งานแล้ว (มากกว่า 20 ปี) ขนาด 5 – 15 มิลลิเมตร โดยเริ่มต้นการทดลองจะใช้ PMMA ปริมาณ 20 กรัม ให้เกิดการแตกสลายด้วยความร้อนที่ 490 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้วิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MSD (GC: Agilent 6890N; MSD: Agilent 5975 inert XL) มีคอลัมน์เป็น HP5-MS จากผลการทดลอง เม็ด PMMA ให้ผลได้ของผลิตภัณฑ์เหลวที่เกิดจากการแตกสลายด้วยความร้อน (ร้อยละ 90 - 94) น้อยกว่าในรูปแบบของแผ่น PMMA เพราะลักษณะที่เป็นแผ่นจะเกิดการหลอมเหลวได้เร็วกว่า การวิเคราะห์ด้วย GC-MS ระบุว่า MMA เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการแตกสลายด้วยความร้อน (มากกว่าร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก) การแตกสลายด้วยความร้อนของ PMMA บริสุทธิ์ยังพบสารประกอบอื่นที่สำคัญคือ ethyl methacrylate และ MMA dimer การแตกสลายด้วยความร้อนของขยะ PMMA จะไม่พบ hydroquinone ซึ่งเป็นไปได้ว่าเกิดการสลายตัวขณะนำไปใช้งาน MMA dimer ถือเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่มีปริมาณมากจากการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว

Park, Kim และ Seo [5] ศึกษาผลของรูปร่างรูพรุนต่อประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาและอัตราเสื่อมสภาพของซีโอไลต์ในการแตกสลายของ high density polyethylene (HDPE) ซีโอไลต์ที่ใช้คือ FAU, BEA, MOR, MFI และ MWW งานวิจัยนี้ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ HDPE 10 กรัม และซีโอไลต์ 0.2 กรัม บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นไล่อากาศด้วยแก๊สไนโตรเจน 30 มิลลิลิตรต่อนาที และให้ความร้อน 380 – 410 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์แก๊สและของเหลววิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC (Donam DS 6200) ด้วยคอลัมน์ HP-1 มีดีเทคเตอร์แบบ FID การทดลองการแตกสลาย HDPE บนซีโอไลต์ที่ 380 องศาเซลเซียส MFI และ BEA เกิดการแตกสลาย HDPE ได้มากกว่า โดย MOR แตกสลาย HDPE ได้น้อยกว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 410 องศาเซลเซียส การแตกสลายของ HDPE บน MOR ได้เพียงร้อยละ 50 กล่าวได้ว่า การบอกประสิทธิภาพของซีโอไลต์ในการแตกสลาย HDPE ไม่ขึ้นกับความเป็นกรดและขนาด รูพรุน แต่ขึ้นกับรูปร่างของรูพรุน MFI และ BEA มีรูพรุนงอ เป็นช่องเชื่อมกันเป็นสามมิติมี การถ่ายโอนมวลสารได้ดี ขณะที่ MOR เป็นโพรงเส้นตรงเกิดการอุดตันได้ง่าย

Cao และคณะ [26] ศึกษาการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PMMA โดยกำจัดสายโซ่ที่ไม่แข็งแรง (ส่วนของ head-to-head linkage, unsaturated chain) ซึ่งเกิดจากขั้นตอนสิ้นสุดการสังเคราะห์ PMMA โดยทำการสังเคราะห์ PMMA ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง โดยเริ่มจากของผสม MMA/toluene/initiator ป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 150, 155 และ 160 องศาเซลเซียส จากนั้นพอลิเมอร์ที่ได้ถูกดันเข้าเครื่องอัดเพื่อลดสารระเหยที่อุณหภูมิ 200, 220, 240, 260, 280, 300 และ 320 องศาเซลเซียส พอลิเมอร์ PMMA ที่สังเคราะห์ได้ที่ภาวะต่างๆ นำไปวิเคราะห์การสลายตัวด้วยเครื่อง TGA ด้วยอัตราให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน พบว่าการสังเคราะห์ PMMA ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ 155 องศาเซลเซียส ต่อเข้ากับเครื่องอัดที่ 300 องศาเซลเซียส ทำให้ PMMA มีเสถียรภาพทางความร้อนที่มากขึ้น (313 องศาเซลเซียส) การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA จะพบการแตกสลายเพียงช่วงเดียว แสดงว่าในส่วน head-to-head linkage และ unsaturated chain ถูกกำจัดอย่างสมบูรณ์ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1. เศษ PMMA และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1. เศษพอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA scrap) ซึ่งได้รับการอนุเคราะห์จากบริษัท ปูนซิเมนต์ไทยจำกัด (มหาชน) โดยเศษ PMMA มีขนาดอยู่ในช่วง 3 – 5 มิลลิเมตร และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (average molecular weight) ประมาณ 100,000 กรัมต่อโมล

3.1.2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองแสดงในตารางที่ 3.1 ได้แก่ ซิลิกาอะลูมินา อัดฐาน ZSM-5 Beta HUSY(6.2) HUSY(11.8) dUSY(33.6) และ dUSY(145.2)

ซีโอไลต์ ZSM-5 ได้รับการอนุเคราะห์จากบริษัท ปูนซิเมนต์ไทย จำกัด (มหาชน) ในรูปของแท่ง (pellet form) ซึ่งเป็นเกรดทางการค้า ZSM-5 นี้มีส่วนประกอบของ ZSM-5 ร้อยละ 80 และอะลูมินาร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก โดยจะนำมาบดเป็นผงก่อนดำเนินการทดลอง

ซีโอไลต์ Beta ได้รับการอนุเคราะห์จากบริษัท ปูนซิเมนต์ไทย จำกัด (มหาชน) ซีโอไลต์ Beta HUSY(6.2) และ HUSY(11.8) เป็นเกรดทางการค้า

ซีโอไลต์ dUSY(33.6) และ dUSY(145.2) ได้จากการนำ HUSY(6.2) มาทำการดึงอะลูมิเนียมออก โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. HUSY(6.2) นำมาละลายในสารละลายกรดไนตริก (nitric acid, HNO_3) ในอัตราส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสารละลายเท่ากับ 1 ต่อ 40 ที่อุณหภูมิและเวลาต่างกัน
2. ทำการกรองตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้และล้างด้วยน้ำไม่มีประจุ (deionized water) จนน้ำที่ล้างได้มีค่าเป็นกลาง

3. หลังจากล้างตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยน้ำไม่มีประจุเสร็จ จะนำไปอบข้ามคืน ที่ 120 องศาเซลเซียส
4. นำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปเผาที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง [10]

3.2. สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- 1) แก๊สไนโตรเจน 99.99 เปอร์เซ็นต์ บริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด
- 2) แก๊สฮีเลียม 99.995 เปอร์เซ็นต์ บริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด
- 3) แก๊สอาร์กอน 99.995 เปอร์เซ็นต์ บริษัท แพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด
- 4) แก๊สแอมโมเนียร้อยละ 10 ในแก๊สอาร์กอน บริษัท ไทยอินดัสเทรียล จำกัด (มหาชน)
- 5) ไนโตรเจนเหลว
- 6) ไดคลอโรมีเทน (dichloromethane) เกรดวิเคราะห์ (AR grade) ขนาด 2.5 ลิตร
- 7) แอซีโตน (acetone) เกรดการค้า (commercial grade) ขนาด 15 ลิตร
- 8) เมทิลเมทาคริเลต (MMA) เกรดการค้า (commercial grade) ขนาด 1 แกลลอน

ตารางที่ 3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัย

Catalysts	Production
Amorphous Silica-Alumina (ASA)	-
ZSM-5*	Zeolyst International
Beta	Süd-Chemie
HUSY(6.2)	-
HUSY(11.8)	Tosoh Corporation
dUSY(33.6)	-
dUSY(145.2)	-

* ZSM-5 ที่ใช้ประกอบด้วย ZSM-5 ร้อยละ 80 และอะลูมินาร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

3.3. การแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA

3.3.1. เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทดลอง

3.3.1.1. เครื่องปฏิกรณ์ความดันและอุณหภูมิสูง (high pressure temperature reactor) ในการทดลองการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA จะทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ความดันและอุณหภูมิสูง ที่มีขนาด 100 มิลลิลิตร สามารถรองรับความดันสูงสุด 2950 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อุณหภูมิสูงสุด 350 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 3.1

3.3.1.2. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ยี่ห้อ Seward รุ่น HANDI-SPIN 15K ดังในรูปที่ 3.2 ใช้ในการแยกของแข็งออกจากผลิตภัณฑ์เหลว



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ความดันและอุณหภูมิสูง ยี่ห้อ Parr ขนาด 100 มิลลิลิตร รองรับความดันสูงสุด 2950 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.2 เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ยี่ห้อ Seward รุ่นHANDI-SPIN 15K

3.3.1.3. เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) ยี่ห้อ Heidolph รุ่น Laborota 4003 ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ใช้ในการแยกผลิตภัณฑ์เหลวเป็นสองส่วนคือ ส่วนของผลิตภัณฑ์เหลวเบาและส่วนของผลิตภัณฑ์เหลวหนัก



รูปที่ 3.3 เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) ยี่ห้อ Heidolph รุ่น Laborota 4003



รูปที่ 3.4 เครื่อง Perkin Elmer ยี่ห้อ Pyris diamond

3.3.1.4. เครื่องมือวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน ด้วยเทคนิค Thermo-gravimetric analysis (TGA) ยี่ห้อ Pyris diamond ดังแสดงในรูปที่ 3.4 เพื่อศึกษาการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA ที่อุณหภูมิต่างๆ

3.3.2. ขั้นตอนทำการทดลองการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ของ PMMA

การศึกษการแตกสลายของ PMMA แบ่งเป็น 2 ส่วน คือ การทดลองการแตกสลาย PMMA ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันและอุณหภูมิสูง และการศึกษการแตกสลาย PMMA ด้วยเทคนิค TGA

3.3.2.1. การแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันและอุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกสลายของ PMMA แบ่งเป็นสามส่วน ได้แก่ ผลิตภัณฑ์แก๊ส ผลิตภัณฑ์เหลวเบาและผลิตภัณฑ์เหลวหนัก มีขั้นตอนการทดลองดังนี้

- 1) ใส่เศษ PMMA 30 กรัม และตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 กรัม ในเครื่องปฏิกรณ์ ความดันและอุณหภูมิสูง
- 2) ใส่อากาศในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 จากนั้นอัดแก๊สไนโตรเจน 1 บาร์ ที่อุณหภูมิห้อง
- 3) ให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์เมื่อเริ่มจับเวลา จนถึง 300 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งบันทึกค่าอุณหภูมิและความดันที่เวลาต่างๆ
- 4) เมื่อสิ้นสุดการทดลอง ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จนถึงอุณหภูมิห้อง
- 5) แยกผลิตภัณฑ์แก๊สไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
- 6) ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้นำไปแยกของแข็ง (ตัวเร่งปฏิกิริยา) ออกด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงที่ 5000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที
- 7) ผลิตภัณฑ์เหลวที่ได้นำไประเหยแยกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่ 100 องศาเซลเซียส ความดัน 100 มิลลิบาร์ เป็นเวลา 60 นาที ซึ่งสามารถแยกผลิตภัณฑ์เหลวออกได้ 2 ส่วน คือ ผลิตภัณฑ์เหลวเบา (ประกอบด้วย MMA และสารเพิ่มมูลค่าอื่นๆ) และผลิตภัณฑ์เหลวหนัก
- 8) ผลิตภัณฑ์เหลวทั้งสองนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ต่อกับแมสสเปกโตรมิเตอร์

3.3.2.2. การศึกษาการแตกสลาย PMMA ด้วยเทคนิค TGA โดยให้ความร้อนตั้งแต่ 40 – 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อ นาที ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน ในการศึกษาการสลายตัว PMMA บนซีโอไลต์จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของ PMMA

3.4. การวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

3.4.1. โครงสร้างผลึก

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer ยี่ห้อ BRUKER รุ่น D8 Advance ดังแสดงในรูปที่ 3.5 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆ กัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน

วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ซึ่งค่าระยะห่าง d จะมีค่าแตกต่างกันไป ขึ้นกับธรรมชาติของผลึก



รูปที่ 3.5 เครื่อง X-ray Diffractometer ยี่ห้อ BRUKER รุ่น D8 Advance

3.4.2. พื้นที่ผิวจำเพาะ

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 โดยการวัดการดูดซับและการคายแก๊สไนโตรเจนที่ -196 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกไล่ความชื้นและสารระเหยอื่นๆที่ 300 องศาเซลเซียส ในการวัดพื้นที่ผิววัสดุที่มีรูพรุนจะใช้การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนซึ่งอาศัยไอโซเทิร์มของการดูดซับทางกายภาพหรือวิธีของ Brunauer-Emmett-Teller เพื่อให้ได้จำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับแบบชั้นเดียว โดยมีสมการแสดงความสัมพันธ์ของปริมาตรที่ถูกดูดซับที่ความดันย่อยต่างๆ และปริมาตรที่ถูกดูดซับแล้ว เกิดเป็นการดูดซับชั้นเดียวหรือสมการของบีอีที

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

เมื่อ	P	คือ ความดันย่อยของแก๊สไนโตรเจน
	P ₀	คือ ความดันไออิ่มตัวของแก๊สไนโตรเจน ณ อุณหภูมิที่ศึกษา
	V	คือ ปริมาตรไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดัน P
	V _m	คือ ปริมาตรไนโตรเจนที่ถูกดูดซับแบบชั้นเดียว
	C	คือ ค่าคงที่

จากสมการเส้นตรง $y=mx+c$ เทียบกับสมการของบีอีที ได้ว่าแกน x คือ P/P_0 และแกน y คือ $P/V(P_0-P)$ จุดตัดแกน y คือ $1/V_m C$ และความชันคือ $(C-1)/V_m C$ ซึ่งผลที่เชื่อถือได้อยู่ในช่วงของ P/P_0 ระหว่าง 0.05 – 0.3



รูปที่ 3.6 เครื่อง Surface area and porosity analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น ASAP 2020

3.4.3. อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์หาอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาด้วยเครื่อง Energy-dispersive X-ray spectrometer ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น EDX-720/800HS โดยอาศัยหลักการยิงรังสีเอกซ์ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาและวัดระดับการกระจายพลังงานที่สะท้อนออกมาในรูป X-ray fluorescence



รูปที่ 3.7 เครื่อง Energy-dispersive X-ray spectrometer ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น EDX-720/800HS

3.4.4. สภาพกรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิเคราะห์สภาพกรดด้วยเครื่อง Micromeritics รุ่น AutoChem II โดยใช้เทคนิค temperature-programmed desorption of NH_3 (NH_3 -TPD) คือ ศึกษาการคายโมเลกุลแอมโมเนียในช่วงอุณหภูมิที่ได้โปรแกรมไว้ ข้อมูลสภาพกรดที่ได้จากเทคนิคนี้มี 2 ส่วน คือ ความแรงกรด (acid strength) และปริมาณกรด (acid amount)

ความแรงกรดหาได้จากช่วงของอุณหภูมิในการคายแอมโมเนีย โดยแบ่งเป็น 3 ช่วง คือการคายแอมโมเนียที่อุณหภูมिन้อยกว่า 200 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งกรดอ่อน (weak acid site) การคายแอมโมเนียที่อุณหภูมิ 200 – 350 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งกรดกลาง (medium acid site) และการคายแอมโมเนียที่อุณหภูมิมากกว่า 350 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งกรดแรง (strong acid site)

ปริมาณกรดหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟของ NH_3 -TPD การวิเคราะห์สภาพกรดตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ มีลำดับขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้

- 1) ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (0.06 กรัม) ในหลอดตัววู (U-tube) ทำการกำจัดสารตกค้างอื่นๆ บนตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการให้ความร้อนที่ 500 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 60 นาที ในแก๊สอาร์กอนที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที
- 2) ลดอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาจนถึงอุณหภูมิจากนั้นเปิดแก๊สแอมโมเนียร้อยละ 10 ในแก๊สอาร์กอน ด้วยอัตราการไหล 10 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 60 นาที เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับแอมโมเนีย
- 3) ทำการไล่โมเลกุลแอมโมเนียที่ดูดซับหลายชั้น (multilayer adsorption) บนตำแหน่งกรดตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยแก๊สอาร์กอนที่ 50 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที
- 4) ทำการตรวจวัดการคายของแอมโมเนียตามอุณหภูมิที่โปรแกรมไว้ คือ เริ่มที่อุณหภูมิจากจนถึง 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 3.8 เครื่อง Chemisorption analyzer ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น AutoChem II



รูปที่ 3.9 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014

3.5. การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊ส

ผลิตภัณฑ์แก๊สวิเคราะห์องค์ประกอบได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatograph) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 (รูปที่ 3.9) มีดีเทคเตอร์แบบ TCD (thermal conductivity detector) คอลัมน์ในการวิเคราะห์ชนิด Porapak Q, 50/80 mesh โดยภาวะในการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น

Conditions	Value
Carrier gas (He) flow rate	30 ml/min
Detector	TCD
Injection port temperature	150 °C
Initial column temperature	40 °C
Final column temperature	150 °C
heating rate	50 °C/min
Detector temperature	160°C
Bridge current	50 mA



รูปที่ 3.10 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีและแมสสเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ Agilent รุ่น 5975

3.6. การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลว

ผลิตภัณฑ์เหลวเบาและหนักวิเคราะห์องค์ประกอบได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีและแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas chromatograph-mass Spectrometer, GC-MS) ยี่ห้อ Agilent รุ่น 5975 ดังแสดงในรูปที่ 3.10 โดยภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟและแมสสเปกโตรมิเตอร์ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เหลวจากการแตกสลาย PMMA

Condition		Value
Front inlet		
Initial temperature		200 °C
Split ratio		20:1
Gas type		He
Column		
Type	DB-5ms capillary (0.25 mm*30 m*0.25 um)	
Gas flow rate	1.0 ml/min	
Oven (ผลิตภัณฑ์เหลวเบา)		
Rate (°C/min)	Final temperature (°C)	Hold (min)
-	40	5
5.00	50	5
10.00	200	5
Oven (ผลิตภัณฑ์เหลวหนัก)		
Rate (°C/min)	Final temperature (°C)	Hold (min)
-	40	2
15.00	120	10
5	180	10
10	250	5

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

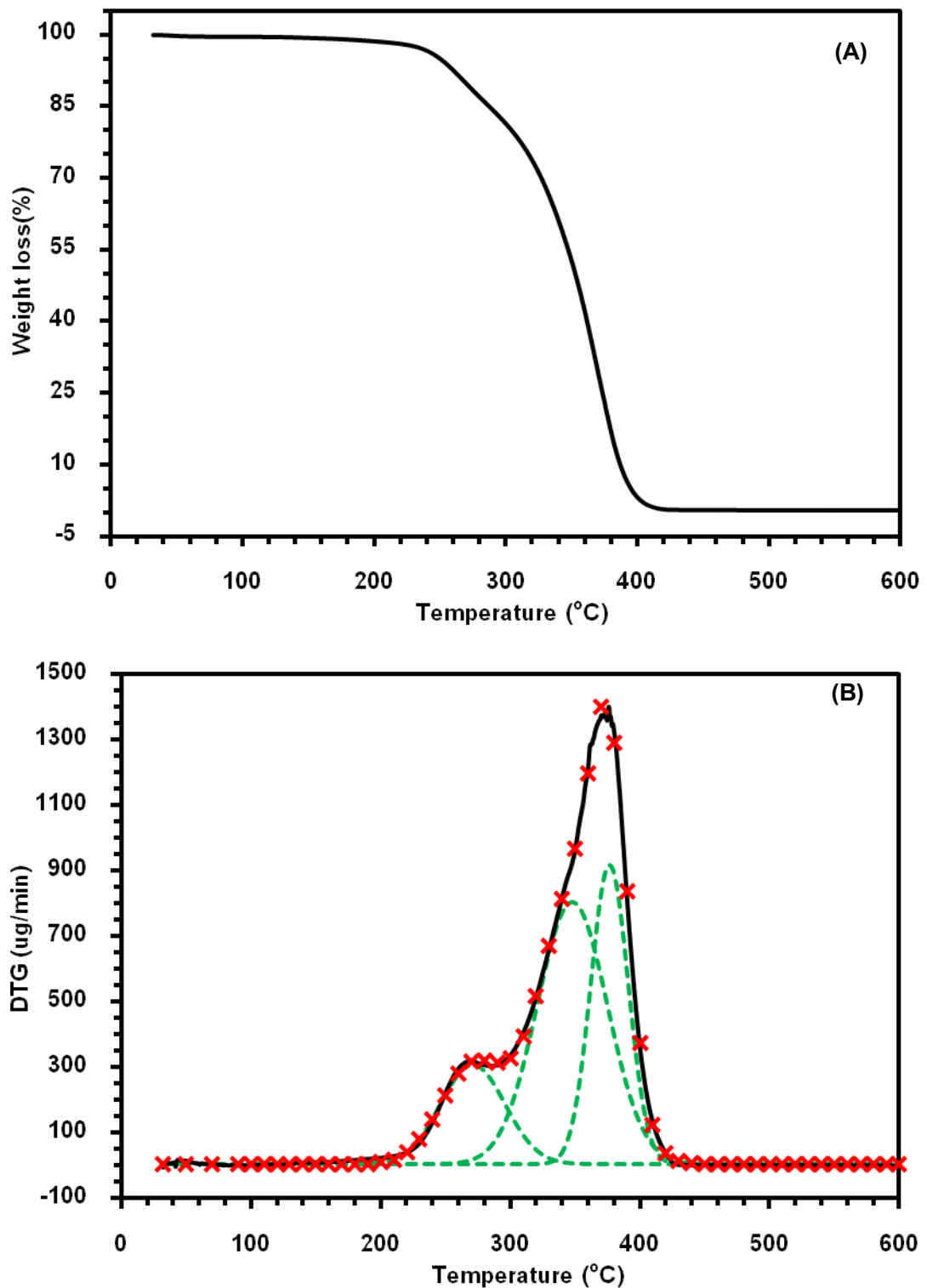
4.1. การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของ PMMA ด้วย TGA

เศษ PMMA เกิดการค้ำ ขนาด 3 – 5 มิลลิเมตร ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทปูนซิเมนต์ไทย จำกัด (มหาชน) นำมาบดเป็นผงและนำไปวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วย TGA ช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส ต่อนาที ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน

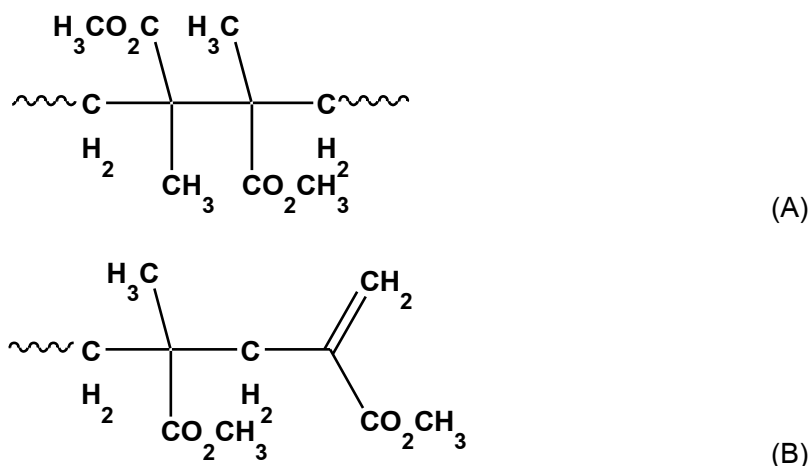
รูปที่ 4.1A แสดงการสลายตัวทางความร้อนของ PMMA ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่า PMMA เริ่มแตกสลายทางความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 220 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.1B (เส้นทึบ) แสดงความสัมพันธ์ของอัตราการสลายตัวทางความร้อน (DTG) ตามช่วงของอุณหภูมิ กราฟดังกล่าวถูกนำมาวิเคราะห์แยกช่วงของการแตกสลายด้วยซอฟต์แวร์ OriginPro8.5 โดยวิธีการของเกาส์เซียน (แสดงเป็นเส้นประ) จุดกาบบาทคือกราฟที่จำลองขึ้น (simulated curve) จากกราฟของเกาส์เซียนที่แยก พบว่าการสลายตัวทางความร้อนของ PMMA แบ่งเป็นสามช่วง คือการสลายตัวที่อุณหภูมิ 271 348 และ 377 องศาเซลเซียส (ใช้ อุณหภูมิที่ตรงกับตำแหน่งยอดของกราฟเกาส์เซียน)

เนื่องจาก PMMA สังเคราะห์ผ่านกระบวนการอนุมูลอิสระ จะก่อเกิดส่วนที่มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำขึ้นในขั้นตอนสุดท้ายของการสังเคราะห์พอลิเมอร์ คือ ส่วนที่ MMA ต่อกันแบบหัวต่อหัว (head-to-head linkage) และส่วนปลายสายโซ่ (end-chain linkage) ที่ไม่อิ่มตัว [26] ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.2 ส่วนดังกล่าวเกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ โดยเกิดการสลายพันธะบริเวณหัวต่อหัวและปลายสายโซ่ตามลำดับ ดังนั้น PMMA ในงานวิจัยนี้จะมีการสลายตัวบริเวณพันธะ MMA ต่อกันแบบหัวต่อหัว การแตกสลายบริเวณปลายสายโซ่ที่ไม่อิ่มตัว และการแตกสลายแบบสุ่ม (random scission) ที่อุณหภูมิ 271 348 และ 377 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



รูปที่ 4.1 กราฟการสลายตัวทางความร้อน (A) และอัตราการสลายตัว (B) ของ PMMA ด้วยเทคนิค TGA ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 4.2 ส่วนของ PMMA บริเวณพันธะ MMA ต่อกันแบบหัวต่อหัว (A) และบริเวณปลายสายโซ่ที่ไม่อิ่มตัว (B)

4.2. สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (properties of zeolitic catalysts)

4.2.1. สมบัติเชิงโครงสร้าง (structural properties)

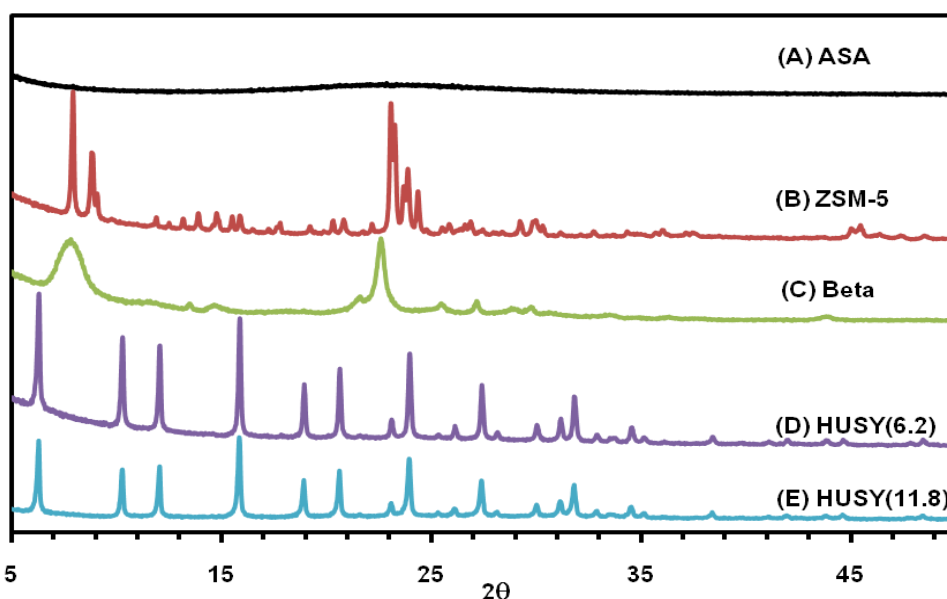
ข้อมูลสมบัติเชิงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัย สรุปไว้ในตารางที่ 4.1 โดยสามารถแบ่งเป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน หรือ amorphous ได้แก่ ASA ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 4.3 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างแบบผลึก (crystalline) หรือซีโอไลต์ ได้แก่ ZSM-5 Beta และ USY ซึ่งมีการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.3

ZSM-5 เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบ MFI มีขนาดหน้าตาต่างรูพรุน 10 อะตอมออกซิเจน (10-membered ring) มีอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 4.7 ซึ่งน้อยกว่า pure ZSM-5 (อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาในช่วง 10 – 1000) เพราะมีตัวประสานผสมอยู่ เนื่องจาก ZSM-5 นี้ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ปูนซิเมนต์ไทย จำกัด (มหาชน) ซึ่งอยู่ในรูปของแท่ง (pellet form) ที่ประกอบด้วย ZSM-5 ร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก ผสมกับตัวประสานอะลูมินา (alumina binder) ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แท่ง ZSM-5 ดังกล่าวจะนำมาบดให้เป็นผง ก่อนนำไปศึกษาสมบัติและนำไปใช้

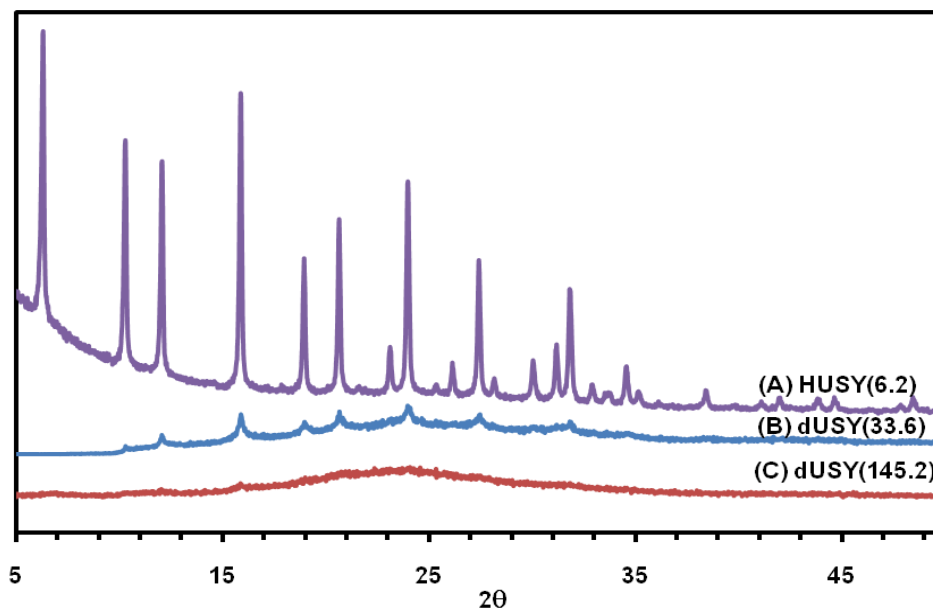
ในงานวิจัย การวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX คำนวณอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาได้เท่ากับ 4.7 จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิว BET ของ ZSM-5 พบว่ามีค่าเท่ากับ 308 ตารางเมตรต่อกรัม

Beta เป็นซีโอไลต์เกรดการค้าที่มีโครงสร้างแบบ BEA ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ปูนซีเมนต์ไทย จำกัด (มหาชน) เช่นกัน ซีโอไลต์ Beta เป็นซีโอไลต์ที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ โดยมีขนาดหน้าตาต่างรูพรุน 12 อะตอมออกซิเจน (12-membered ring) จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX และการวัดการดูดซับแก๊สไนโตรเจน พบว่ามีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 33.8 และมีพื้นที่ผิวคือ 466 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ

USY เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบ FAU ซึ่งมีรูพรุนขนาดใหญ่ โดยมีขนาดหน้าตาต่างรูพรุน 12 อะตอมออกซิเจน (12-membered ring) มีลักษณะเด่นที่สำคัญคือมีโพรงขนาดใหญ่หรือ supercage ซีโอไลต์ USY ที่ใช้ในงานวิจัยแบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือกลุ่มแรกคือ USY เกรดการค้า ได้แก่ HUSY(6.2) และ HUSY(11.8) กลุ่มสองคือ USY จากการกำจัดอะลูมิเนียม (dealumination) ของ HUSY(6.2) ได้แก่ dUSY(33.6) และ dUSY(145.2) ดังแสดงในรูปที่ 4.4 วิธีการกำจัดอะตอมอะลูมิเนียมในโครงสร้าง โดยใช้สารละลายที่มีความเป็นกรด จะส่งผลให้โครงสร้างซีโอไลต์มีความเป็นผลึกที่ลดลง



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา ASA (A) ZSM-5 (B) Beta (C) HUSY(6.2) (D) HUSY(11.8) (E)



รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา HUSY(6.2) dUSY(33.6) และ dUSY(145.2)

ตารางที่ 4.1 โครงสร้างและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	Framework structure	Pore structure ^a	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio	BET surface area (m ² /g) ^e
ASA	Amorphous	-	4.3 ^c	n.d.
ZSM-5	MFI	10(5.3x5.6)	4.7 ^{b,d}	308
Beta	BEA	12(7.3x6.0)	33.8 ^b	466
HUSY(6.2)	FAU	12(7.4x7.4)	6.2 ^c	n.d.
HUSY(11.8)	FAU	12(7.4x7.4)	11.8 ^b	698
dUSY(33.6)	FAU	12(7.4x7.4)	33.6 ^c	n.d.
dUSY(145.2)	FAU	12(7.4x7.4)	145.2 ^c	n.d.

^a เลขตัวหน้าคือจำนวนของอะตอมออกซิเจนบริเวณหน้าต่างรูปรูพรุน, ตัวเลขในวงเล็บคือเส้นผ่าศูนย์กลางของหน้าต่างรูปรูพรุน หน่วยอังสตรอม (Å)

^b จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX

^c จากการวิเคราะห์ด้วย Inductively couple plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES)

^d ZSM-5 ประกอบด้วย pure ZSM-5 ร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก ผสมตัวประสาน Al₂O₃ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

^e จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค N₂ adsorption/desorption measurement และ n.d. คือ not determined

4.2.2. สภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (acidity of zeolitic catalysts)

ในงานวิจัยนี้ สภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD หรืออาศัยการคายแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ข้อมูลสภาพกรดที่ได้จากเทคนิคนี้มี 2 ส่วน คือ ส่วนของความแรงกรด (acid strength) และส่วนของปริมาณกรด (acid amount)

ความแรงกรดหาได้จากช่วงของอุณหภูมิในการคายแอมโมเนีย ซึ่งแบ่งได้เป็น 3 ช่วง คือ การคายแอมโมเนียที่อุณหภูมिन้อยกว่า 200 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งกรดอ่อน (weak acid site) การคายแอมโมเนียที่อุณหภูมิระหว่าง 200 – 350 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งกรดกลาง (medium acid site) และการคายแอมโมเนียที่อุณหภูมิมากกว่า 350 องศาเซลเซียส เป็นตำแหน่งกรดแรง (strong acid site)

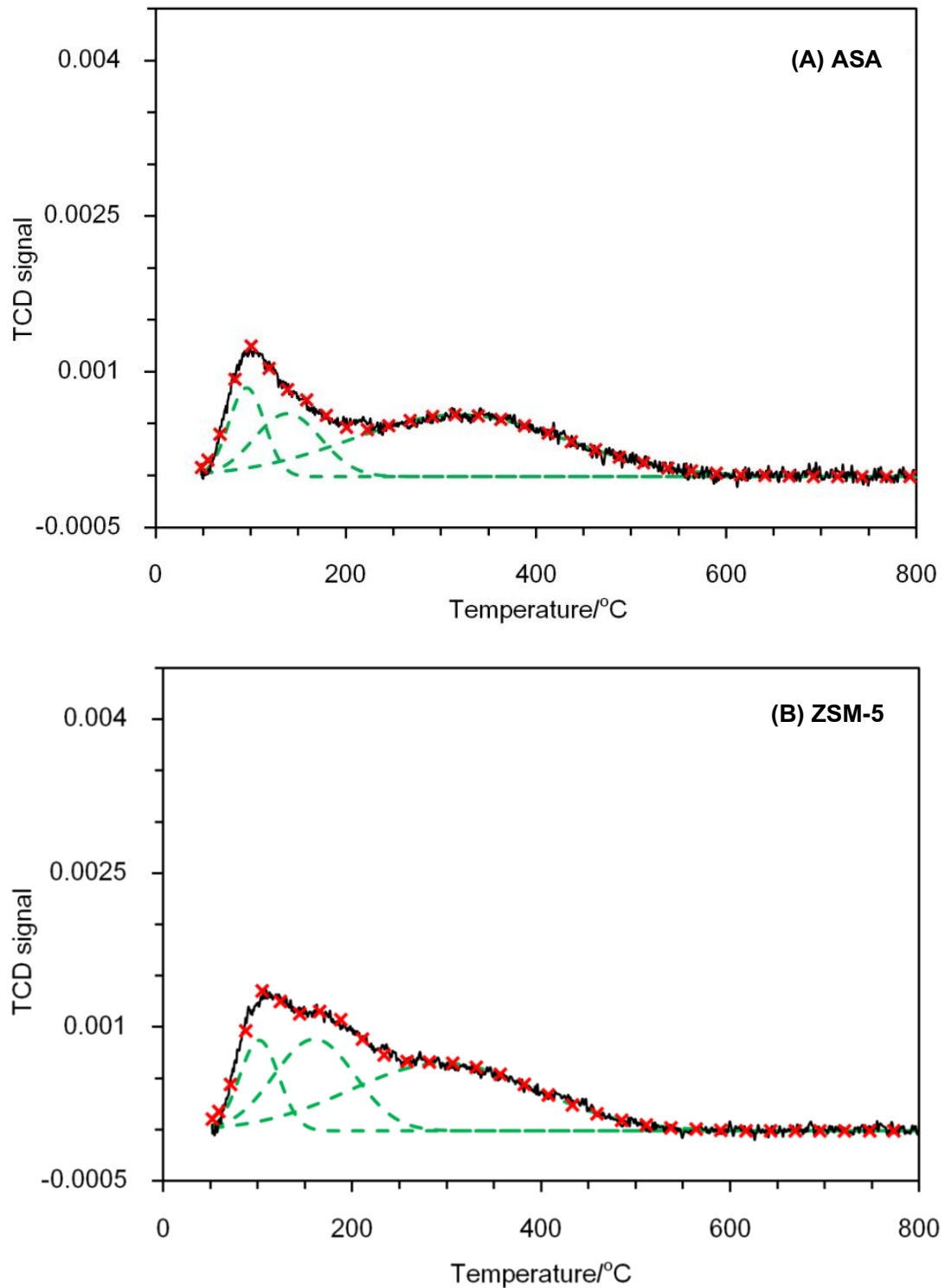
ตารางที่ 4.2 การกระจายตัวของตำแหน่งกรดและปริมาณกรดรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา

Type	Acid site distribution (%Area) ^a			Total amount of acid site (mmol/g)
	weak	medium	strong	
ASA	36	64	-	0.55
ZSM-5	46	54	-	0.64
Beta	54	46	-	0.96
HUSY(6.2)	55	45	-	1.49
HUSY(11.8)	45	55	-	1.13
dUSY(33.6)	79	21	-	0.70
dUSY(145.2)	100	-	-	0.46

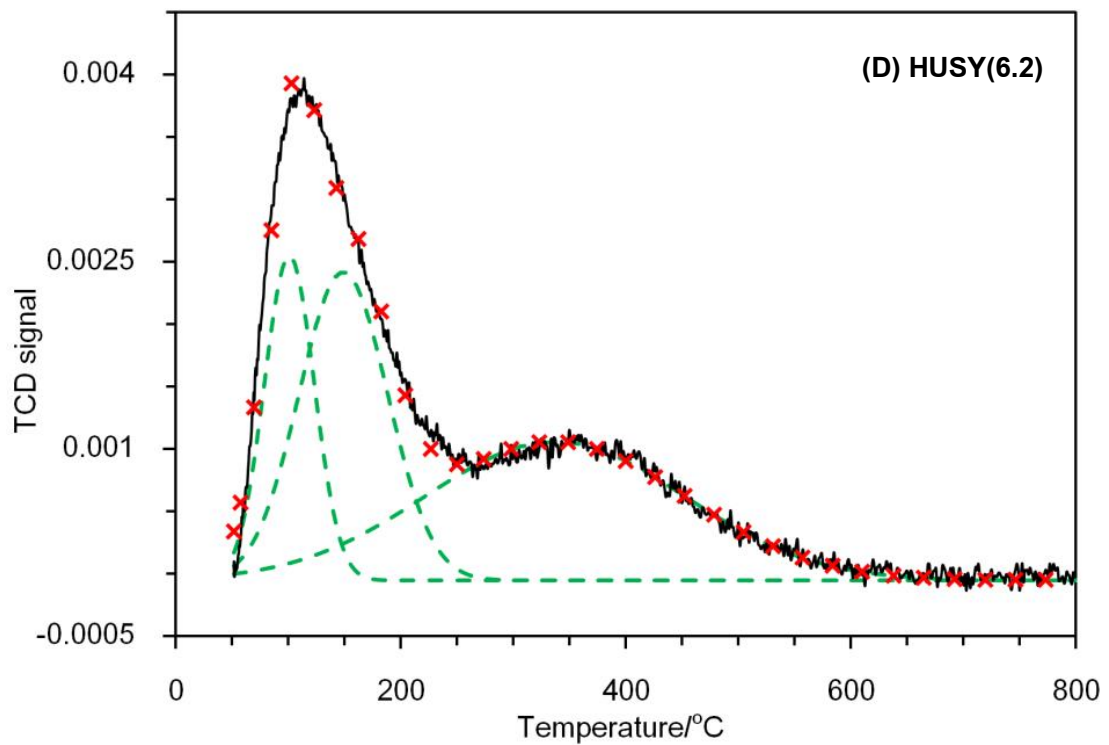
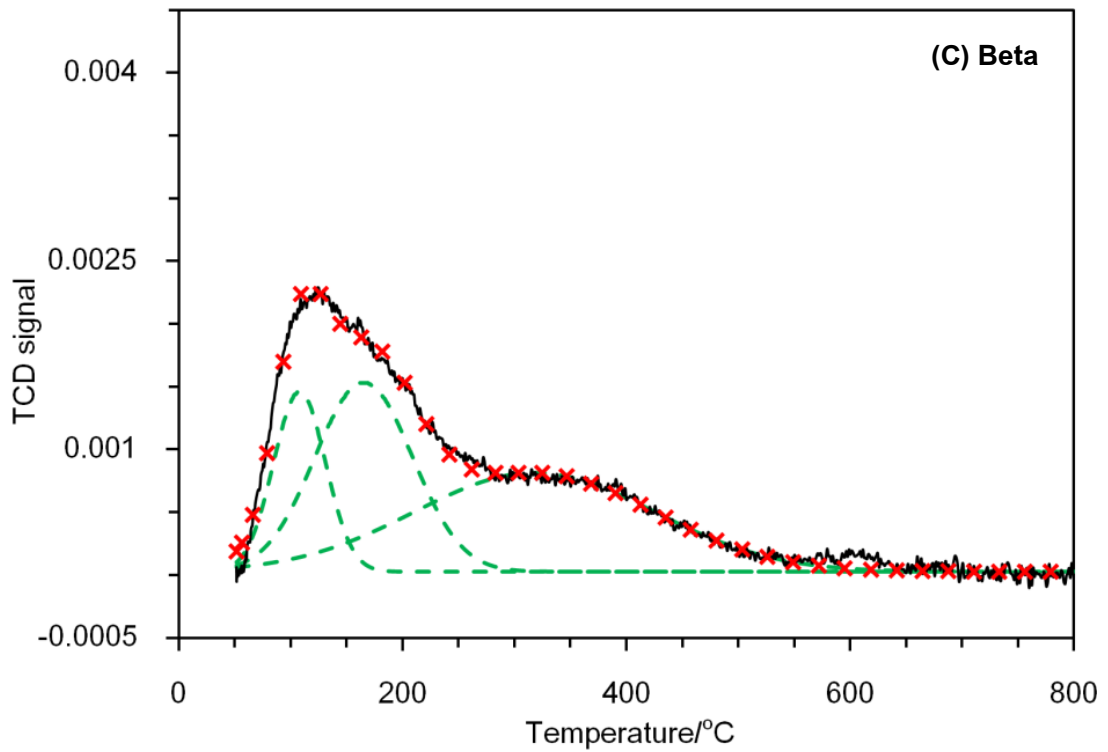
^a ตำแหน่งกรดอ่อน (weak acid site) คือ อุณหภูมิคายแอมโมเนียที่น้อยกว่า 200 องศาเซลเซียส
ตำแหน่งกรดกลาง (medium acid site) คือ อุณหภูมิคายแอมโมเนียระหว่าง 200 – 350 องศาเซลเซียส
ตำแหน่งกรดแรง (strong acid site) คือ อุณหภูมิคายแอมโมเนียที่มากกว่า 350 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.5 แสดงกราฟของ NH_3 -TPD (เส้นทึบ) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 7 ชนิด กราฟดังกล่าวถูกนำมาวิเคราะห์แยกช่วงการคายแอมโมเนียด้วยวิธีของแก๊สซีเอนโดยใช้ซอฟต์แวร์ “OriginPro8.5” จากนั้นใช้คุณสมบัติที่ตรงกับตำแหน่งยอดของกราฟแก๊สซีเอนที่แยกได้ เป็นตัวกำหนดช่วงของความแรงกรด ตารางที่ 4.2 แสดงการกระจายตัวของตำแหน่งกรด ซึ่งคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟแก๊สซีเอนโดยเทียบเคียงกัน (relative area) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีการกระจายตำแหน่งกรดอยู่ในช่วงของกรดอ่อนและกรดกลาง แต่สำหรับ dUSY(145.2) มีการกระจายตำแหน่งกรดอยู่ในช่วงของกรดอ่อนเท่านั้น

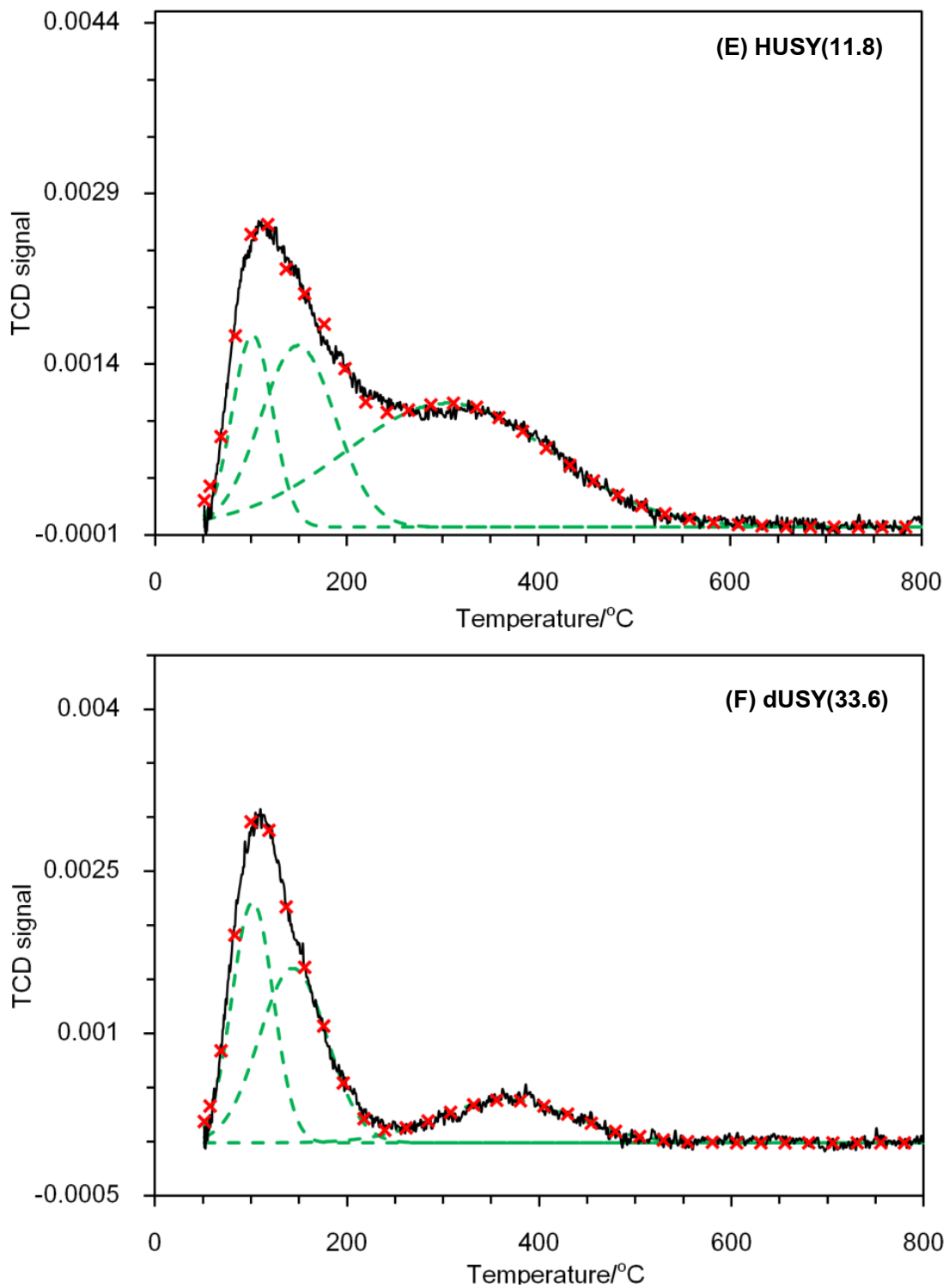
การหาปริมาณกรดรวม (total acid amount) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์แต่ละชนิด เราสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟ NH_3 -TPD โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด ASA เป็นวัสดุอ้างอิง (reference material) ที่ทราบปริมาณกรดเท่ากับ 0.55 มิลลิโมลต่อกรัม ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณกรดรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัย พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HUSY(6.2) มีปริมาณกรดมากที่สุด คือ 1.49 มิลลิโมลต่อกรัม ปริมาณกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาสัมพันธ์กับปริมาณของอะลูมิเนียมหรืออัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา เมื่ออัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินามากขึ้น (ตารางที่ 4.1) ปริมาณกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าลดลง (ตารางที่ 4.2)



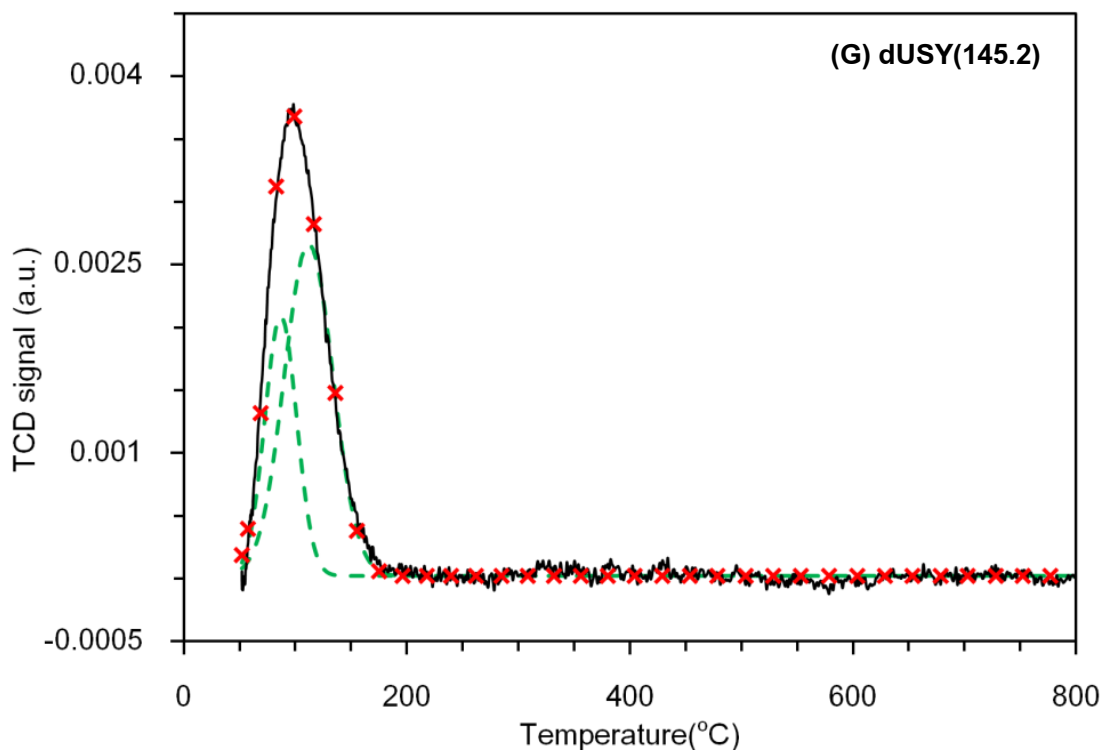
รูปที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ของการคายแอมโมเนียตามช่วงอุณหภูมิ (NH_3 -TPD curve) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ASA (A), ZSM-5 (B), Beta (C), HUSY(6.2) (D), HUSY(11.8) (E), dUSY(33.6) (F) และ dUSY(145.2) (G)



รูปที่ 4.5 (ต่อ) กราฟความสัมพันธ์ของการคายแอมโมเนียตามช่วงอุณหภูมิ (NH_3 -TPD curve) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ASA (A), ZSM-5 (B), Beta (C), HUSY(6.2) (D), HUSY(11.8) (E), dUSY(33.6) (F) และ dUSY(145.2) (G)



รูปที่ 4.5 (ต่อ) กราฟความสัมพันธ์ของการคายแอมโมเนียตามช่วงอุณหภูมิ (NH_3 -TPD curve) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ASA (A), ZSM-5 (B), Beta (C), HUSY(6.2) (D), HUSY(11.8) (E), dUSY(33.6) (F) และ dUSY(145.2) (G)



รูปที่ 4.5 (ต่อ) กราฟความสัมพันธ์ของการคายแอมโมเนียตามช่วงอุณหภูมิ (NH_3 -TPD curve) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ASA (A), ZSM-5 (B), Beta (C), HUSY(6.2) (D), HUSY(11.8) (E), dUSY(33.6) (F) และ dUSY(145.2) (G)

4.3. การแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

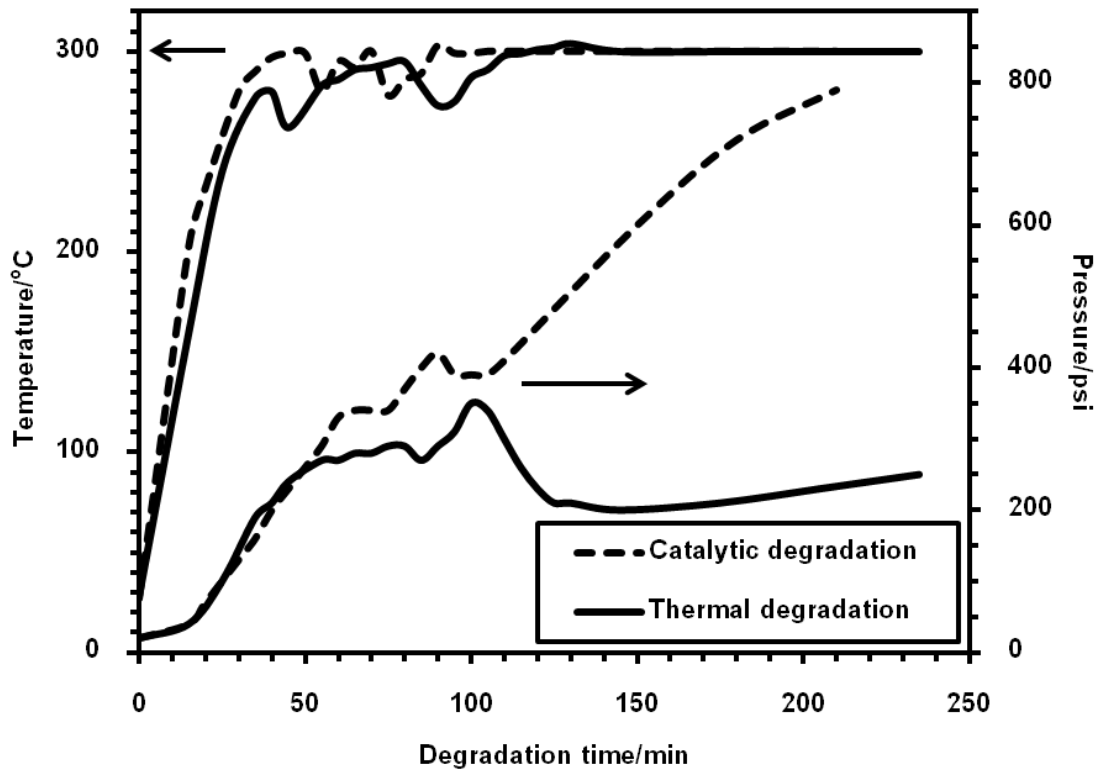
4.3.1. การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความดันในการแตกสลาย PMMA ด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta

เครื่องปฏิกรณ์ความดันและอุณหภูมิสูงขนาด 100 มิลลิลิตร ใช้ในการทดลองการแตกสลาย PMMA ด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ภายใต้ภาวะแก๊สในโตรเจน โดยวัดอุณหภูมิและความดันตามเวลาการแตกสลาย PMMA ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งเริ่มจับเวลาการแตกสลายตั้งแต่เริ่มให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิห้องจนถึง 300 องศาเซลเซียส โดยมีความดันเริ่มต้นที่ 20 psi

ในการแตกสลาย PMMA ด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว กราฟความดันมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาการแตกสลายที่เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะในช่วงเวลา 20 – 50 นาที มีอุณหภูมิ 220 – 300 องศาเซลเซียส PMMA จะเริ่มเกิดการแตกสลาย (ผลจาก TGA ได้ว่า PMMA เริ่มสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 220 องศาเซลเซียส) จนถึงช่วงเวลามากกว่า 100 นาที กราฟความดันมีค่าลดลง แสดงว่าโมเลกุลเล็กที่เกิดขึ้นในการแตกสลายช่วงแรกสามารถเกิดการรวมตัวกันเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น ปรากฏการณ์ดังกล่าวอธิบายด้วยการแตกสลายด้วยความร้อนจะเกิดขึ้นผ่านการเกิดอนุมูลอิสระ ซึ่งเสถียรภาพต่ำ จึงเกิดการรวมตัวกันเองกลายเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้นได้ง่าย

สำหรับการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA บนซีโอไลต์ Beta พบว่าเวลาการแตกสลายในช่วง 0 - 100 นาที กราฟความดันมีค่าเพิ่มขึ้นคล้ายกราฟความดันของการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว แต่เมื่อเวลาการแตกสลายมากขึ้น กราฟความดันยังคงมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นอย่างชัดเจน เนื่องจากซีโอไลต์ Beta ซึ่งมีรูพรุนขนาดเล็ก โมเลกุลซึ่งเกิดจากการแตกสลายในช่วงแรกจะเกิดการแพร่เข้าไปในรูพรุนซีโอไลต์ การชนกันหรือรวมตัวกันของโมเลกุลดังกล่าวจึงเกิดขึ้นได้ยาก ทั้งนี้โมเลกุล

ภายในรูปพรุณสามารถเกิดการแตกสลายได้ด้วยตำแหน่งกรดของซีโอไลต์ ส่งเสริมให้เกิดโมเลกุลขนาดเล็กมากขึ้น ดังแสดงออกในกราฟความดันที่เพิ่มขึ้น

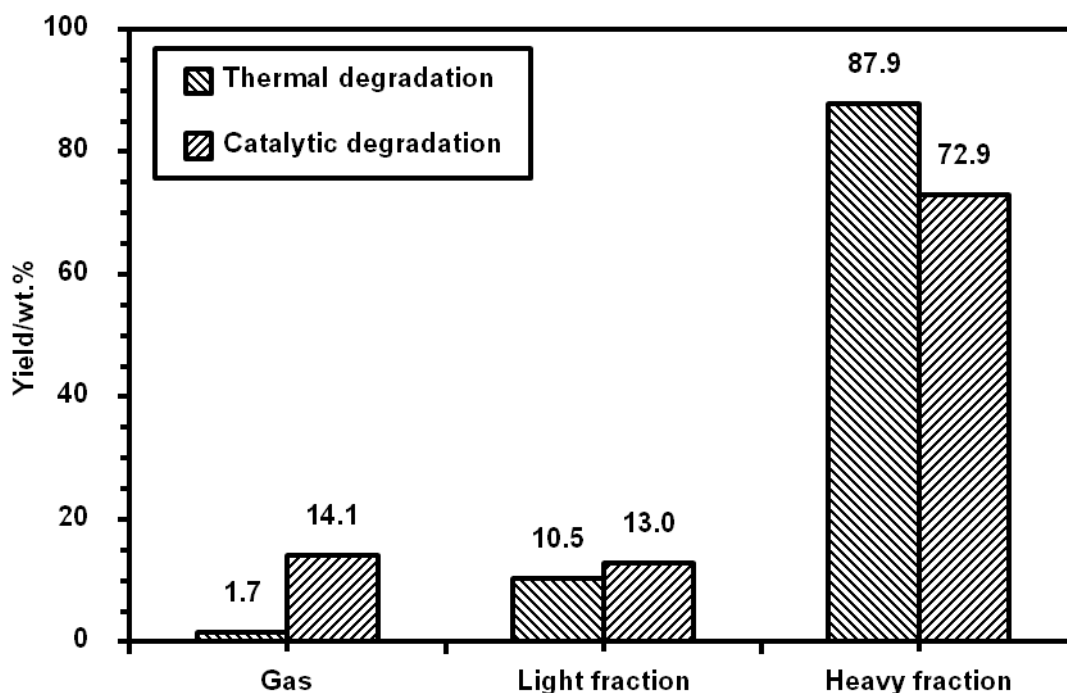


รูปที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและความดันตามเวลาการแตกสลาย PMMA ด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.3.2. ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA

ผลิตภัณฑ์แก๊ส ผลิตภัณฑ์เหลวเบาและผลิตภัณฑ์เหลวหนักจากการแตกสลายของ PMMA แสดงเป็นร้อยละผลได้ดังรูปที่ 4.7 ในการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวได้ผลิตภัณฑ์เหลวหนักมากที่สุด (ร้อยละ 87.9 โดยน้ำหนัก) ผลิตภัณฑ์เหลวเบาเกิดขึ้นร้อยละ 10.5 โดยน้ำหนัก และแก๊สเพียงร้อยละ 1.7 โดยน้ำหนัก

สำหรับการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA ให้ผลิตภัณฑ์เหลวเบาร้อยละ 13 โดยน้ำหนัก ผลิตภัณฑ์เหลวหนักเกิดขึ้นน้อยกว่าการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว



รูปที่ 4.7 ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลาย PMMA ด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.3.3. องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สจากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA

ผลิตภัณฑ์แก๊สจากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA นำไปหาองค์ประกอบด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-2014 ที่มีดีเทคเตอร์แบบ TCD และใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา (carrier gas) พบองค์ประกอบดังสรุปในตารางที่ 4.3 โดยมีองค์ประกอบหลักคือคาร์บอนไดออกไซด์

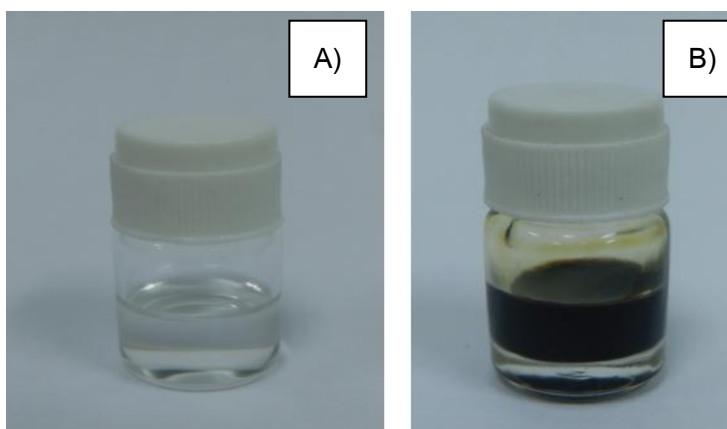
ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบผลิตภัณฑ์แก๊ส (%area) จากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂₊
การแตกสลายด้วยความร้อน	14.5	71.8	7.2	6.5
การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยา	16.4	56.8	2.5	24.3

4.3.4. องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวเบาและหนัก

จากการแตกสลาย PMMA จะได้ผลิตภัณฑ์เหลวที่มีลักษณะเหนียวใส น้ำตาลเข้ม เมื่อทำการกลั่นแยกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ส่วนกลั่นได้เป็นผลิตภัณฑ์เหลวเบาและของเหลวที่เหลือเป็นผลิตภัณฑ์เหลวหนัก ดังแสดงในรูปที่ 4.8

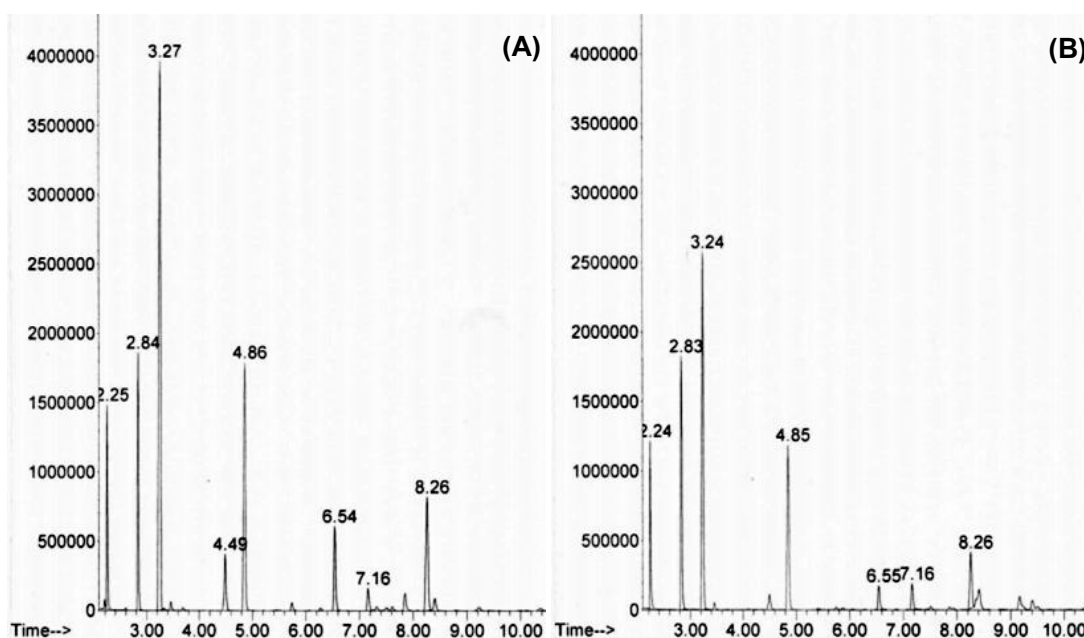
ผลิตภัณฑ์เหลวเบา มีลักษณะใส ไม่มีสี มีกลิ่นหอม ขณะที่ผลิตภัณฑ์เหลวหนัก มีสีดำคล้ำและเหนียว



รูปที่ 4.8 ลักษณะผลิตภัณฑ์เหลวเบา (A) และผลิตภัณฑ์เหลวหนัก (B)

จากการแตกสลาย PMMA

จากการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวเบาและผลิตภัณฑ์เหลวหนักด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่มีดีเทคเตอร์เป็นแมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer) ยี่ห้อ Agilent รุ่น 5975 GC-MS ได้โครมาโทแกรมดังแสดงในรูปที่ 4.9 และรูปที่ 4.10 ตามลำดับ สารที่แยกด้วยโครมาโทกราฟจะถูกยิงด้วยอิเล็กตรอนหรือ ionization เพื่อแตกโมเลกุลออกเป็นส่วนย่อยๆ ซึ่งแสดงผลในรูปของแมสสเปกตรัม โดยจะนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล (library) เพื่อระบุชนิดขององค์ประกอบสาร

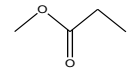
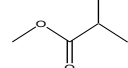
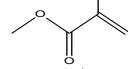
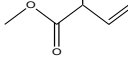
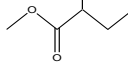
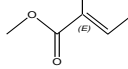
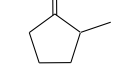
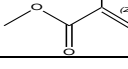


รูปที่ 4.9 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อน (A) และเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta (B) ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 และตารางที่ 4.5 แสดงชนิดและปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวเบาและผลิตภัณฑ์เหลวหนัก ตามลำดับ การแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA พบองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวเบาคล้ายกัน โดยมีองค์ประกอบหลักคือ MMA มีผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-products) ที่สำคัญ คือ methyl propanoate, methyl 2-methyl propanoate, methyl 2-methyl butanoate, methyl 2-methyl butanoate ซึ่งเป็นสารให้กลิ่น (fragrance) ที่ใช้เป็นส่วนประกอบในน้ำหอม

(perfume) การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta พบว่ามีปริมาณ MMA น้อยกว่า ขณะที่ผลได้ผลิตภัณฑ์มากกว่าการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว แสดงว่าการใช้ซีโอไลต์ Beta ส่งผลต่อการเกิดขึ้นของผลได้ผลิตภัณฑ์ ทั้งยังจำกัดชนิดขององค์ประกอบให้อยู่ในช่วงที่แคบลง

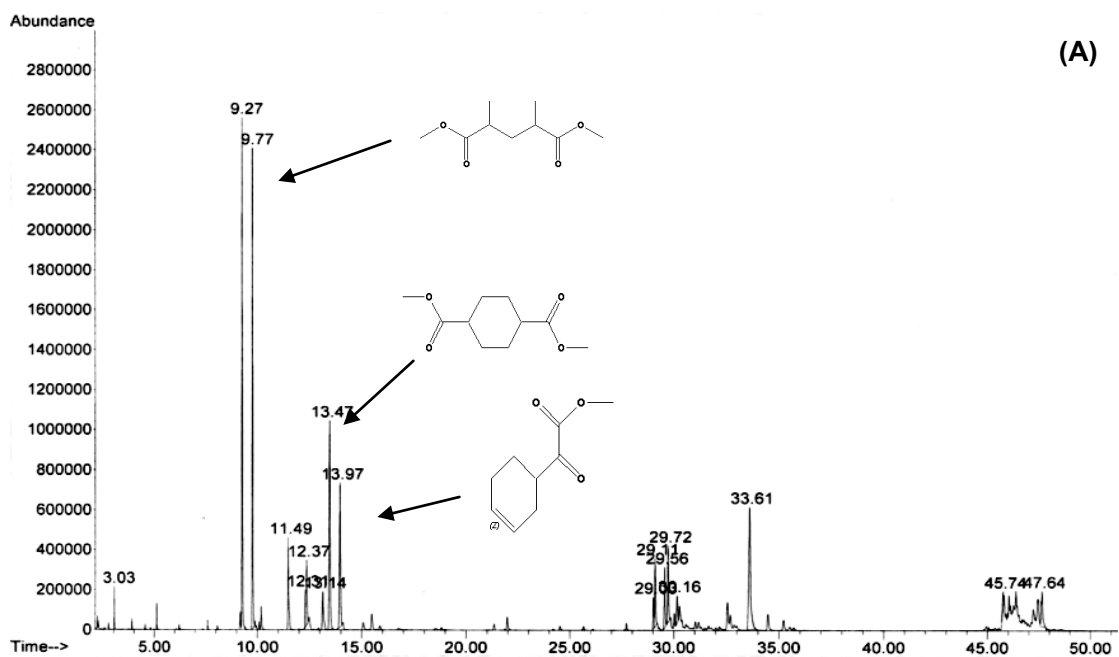
ตารางที่ 4.4 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Retention time (min)	Name	%Area		MW	Formula
		Thermal	Catalytic		
2.24	Methyl propanoate	7.28	9.77	88	
2.84	Methyl 2-methyl propanoate	11.64	19.64	102	
3.26	Methyl methacrylate	41.30	37.18	100	
4.49	Methyl 2-methyl-3-butenolate	4.13	-	114	
4.86	Methyl 2-methyl butanoate	17.60	19.40	116	
6.54	Methyl (E)-2-methyl-2-butenolate	6.05	2.97	114	
7.16	2-Methyl cyclopentanone	1.71	3.25	98	
8.26	Methyl (Z)-2-methyl-2-butenolate	10.31	7.79	114	

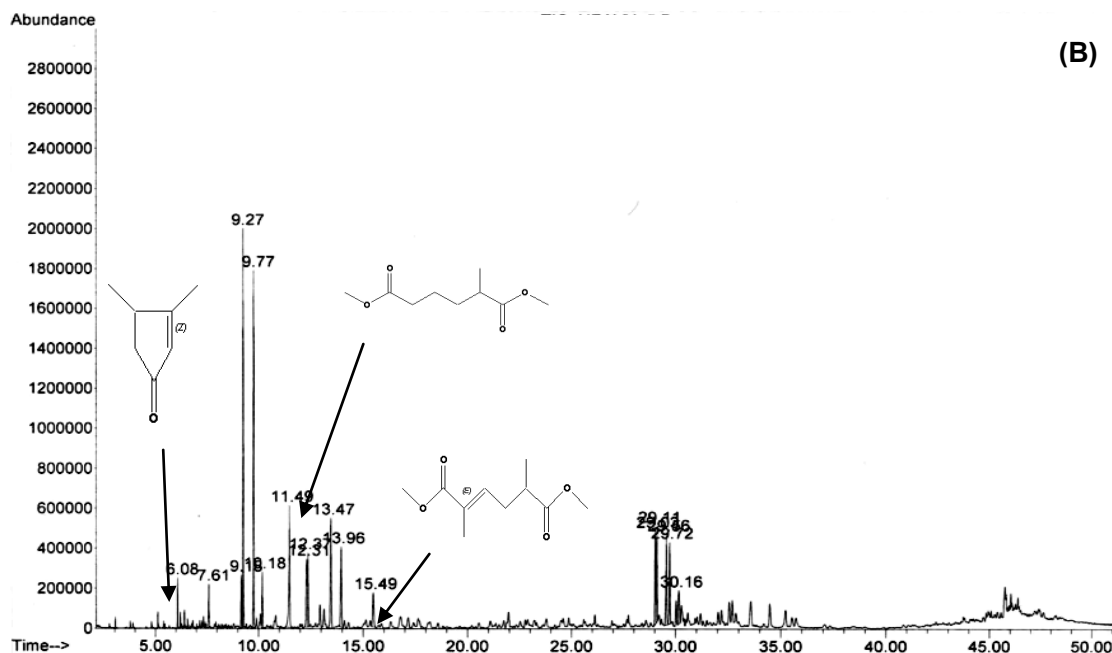
รูปที่ 4.10 แสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวหนักจากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ซึ่งชนิดและปริมาณองค์ประกอบสรุปในตารางที่ 4.5

จากโครมาโทแกรมทั้งสอง พบว่า ผลิตภัณฑ์เหลวหนักมีชนิดขององค์ประกอบที่หลากหลาย โดยมีลักษณะที่สำคัญคือมีหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์สองหมู่อยู่ในแต่ละโมเลกุล ลักษณะดังกล่าวคล้ายคลึงว่าโมเลกุลของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลาย PMMA

นั้น มารวมตัวกันเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น จากโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวหนักจากการแตกสลายบนซีโอไลต์ Beta พบว่ามีความหลากหลายแต่มีการกระจายตัวชนิดผลิตภัณฑ์ในช่วงที่แคบ ดังแสดงในช่วงต้นของโครมาโทแกรม เมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์เหลวหนักจากการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว จึงเกิดสมมติฐานว่าการแตกสลายของ PMMA จะเกิดการแตกสลายด้วยความร้อนในช่วงแรก จากนั้นจึงเกิดการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta นำไปสู่การทดลองในหัวข้อ 4.4 เพื่อศึกษาผลของเวลาการแตกสลาย PMMA ด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ 300 องศาเซลเซียส และในหัวข้อ 4.5 เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของ MMA ที่ภาวะดังกล่าว



รูปที่ 4.10 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวหนักจากการแตกสลายด้วยความร้อน (A) และเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta (B) ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.10 (ต่อ) โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวหนักจากการแตกสลายด้วยความร้อน (A) และเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta (B) ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวหนักจากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

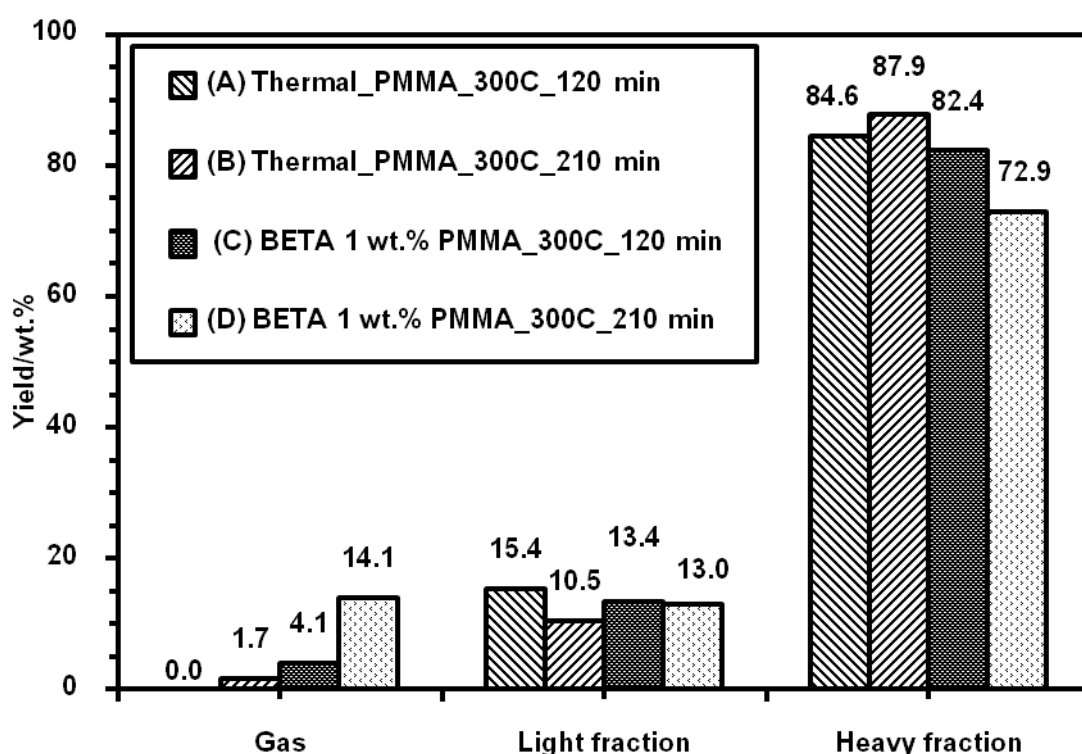
Retention time (min)	Name	%Area		MW
		Thermal	Catalytic	
3.03	Methyl methacrylate	0.8	-	100
6.08	2-cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	-	1.3	110
7.61	Butanedioic acid, methyl-, dimethyl ester	-	1.69	160
9.17	Pentanedioic acid, 2-methyl-, dimethyl ester	-	2.13	174
9.27	Pentanedioic acid, 2,4-dimethyl-, dimethyl ester	31.78	31.93	188
10.18	t-Butyl peroxidecyclohexanecarboxylate	-	2.53	189
11.49	Dimethyl-2-methyl adipate	4.37	8.46	188
12.32	Heptanedioic acid, 2-methyl-, dimethyl ester	5.02	9.26	202

ตารางที่ 4.5 (ต่อ) องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวหนักจากการแตกสลายด้วยความร้อนและ
เชิงเร่งปฏิกิริยานซีโอไลต์ Beta ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Retention time (min)	Name	%Area		MW
		Thermal	Catalytic	
13.15	Hexanedioic acid, 2-methyl-5-methylene-, dimethyl ester	2.59	-	200
13.48	1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, dimethyl ester	11.98	8.55	200
13.97	3-Cyclohexene-1-acetic acid, .alpha. -oxo-, methyl ester	8.47	6.39	168
15.49	2-Hexenedioic acid, 2,5-dimethyl-, dimethyl ester	-	3.11	200
29.03	Propanedioic acid, [2-(dimethylhydrozono)propylidene]-, dimethyl ester	5.29	5.47	228
29.11	Benz [e] indole-2, 3-dione	4.16	10.52	169
29.57	4-[1-(methoxycarbonyl)ethylthio]-6-methyl-uracil	2.95	5.88	228
30.16	Propanoic-2-d acid, 3-(phenyl methoxy)-, (S)-	1.57	2.79	181
32.57	2-(1, 3-dithiolan-2-ylidenemethyl)-2-methyl-1, 3-dithiolane	1.59	-	236
33.61	1,2-cyclopropanedicarboxylic acid, 3-(2-methyl-1-propenyl)-, diethyl ester	12.31	-	196
45.74	2-chloro-8-hydroxy-7-isopropyl-6-methoxy-1,4-naphthoquinone	2.14	-	296
45.79	1,3-pentalenedicarboxylic acid, octahydro-5,5-dimethoxy-1,3-dimethyl-2-oxo-, dimethyl ester	1.14	-	281
47.64	1,3-dicyano-2-phenyl-3-aminocarbonyl-spiro [3.4] oct-1-ene	3.82	-	277

4.4. ผลของเวลาการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA

หัวข้อนี้เป็นการศึกษาผลของเวลาการแตกสลายของ PMMA ด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 และ 210 นาที ซึ่งแสดงร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ดังในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลาย PMMA ด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 (A) และ 210 นาที (B) และการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 (C) และ 210 นาที (D)

การแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส พบว่าการแตกสลายด้วยความร้อนที่ 120 นาที มีผลิตภัณฑ์เหลวเบาเกิดขึ้นปริมาณร้อยละ 15.4 โดยน้ำหนัก และผลิตภัณฑ์เหลวหนักร้อยละ 84.6 โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มเวลาการแตกสลายด้วย

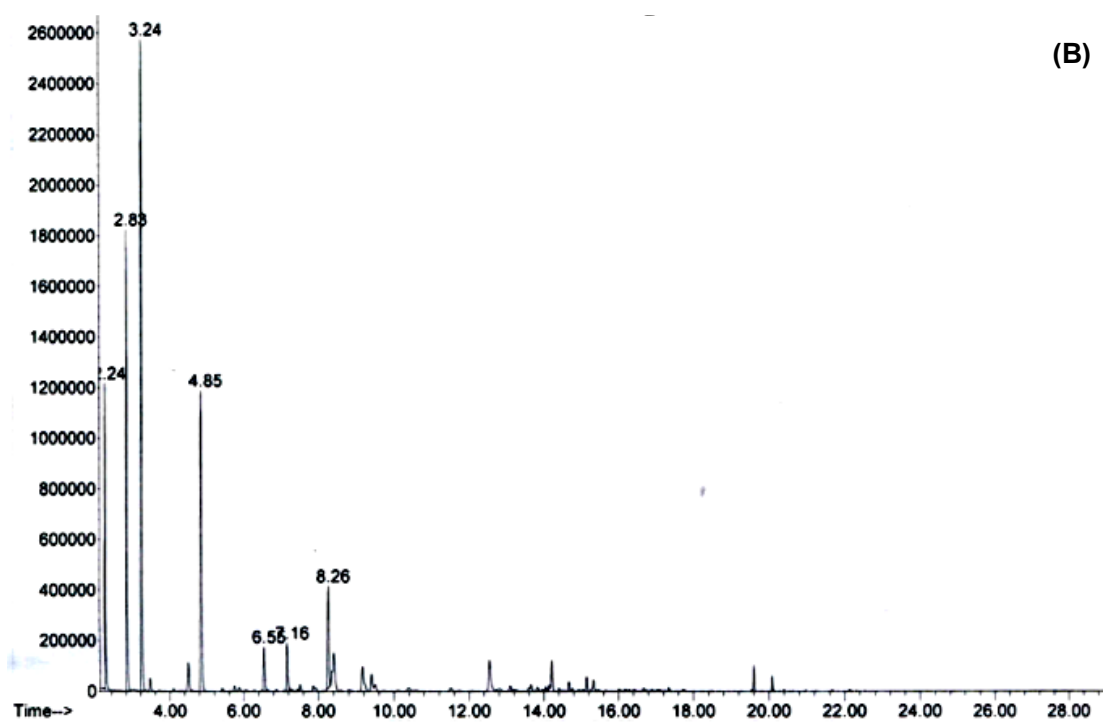
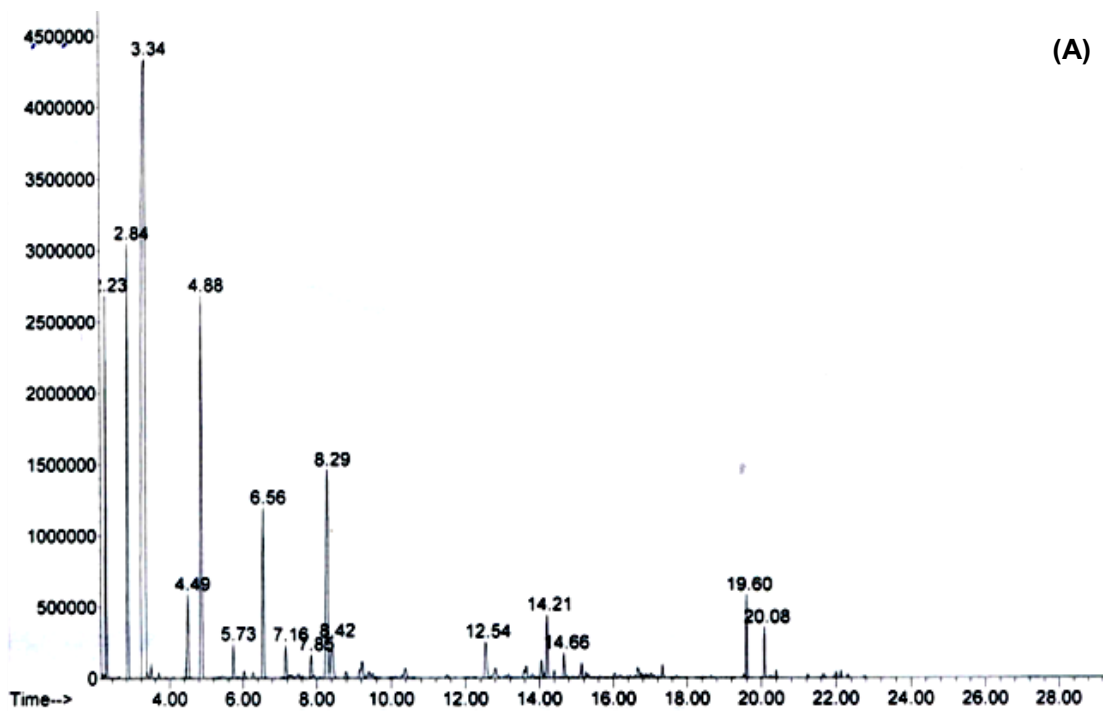
ความร้อนเป็น 210 นาที พบว่า ปริมาณผลิตภัณฑ์เหลวเบาลดเหลือร้อยละ 10.5 โดยน้ำหนัก และผลิตภัณฑ์เหลวหนักเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 87.4 โดยน้ำหนัก

การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส พบว่า การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ 120 นาที มีผลิตภัณฑ์เหลวเบาเกิดขึ้นปริมาณร้อยละ 13.3 โดยน้ำหนักและผลิตภัณฑ์เหลวหนักร้อยละ 82.4 โดยน้ำหนัก สำหรับการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ 210 นาที พบว่า ผลิตภัณฑ์เหลวเบาเกิดขึ้นปริมาณร้อยละ 13.0 โดยน้ำหนักซึ่งใกล้เคียงผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ 120 นาที แต่ผลิตภัณฑ์เหลวหนักมีปริมาณลดลงเหลือร้อยละ 72.9 โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตาม ปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนที่ร้อยละ 14.1 โดยน้ำหนัก

เมื่อพิจารณาโครมาโทแกรมในรูปที่ 4.12 พบว่าการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 120 นาที พบโมเลกุลผลิตภัณฑ์หลากหลายที่เป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวเบา ขณะที่เวลาการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 210 นาที พบว่ามีการกระจายตัวขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เบาอยู่ในช่วงแคบลง (อยู่บริเวณช่วงต้นของโครมาโทแกรม)

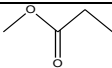
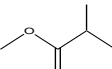
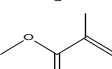
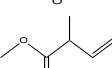
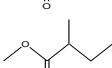
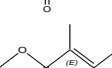
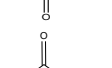
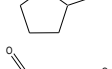
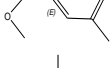
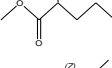
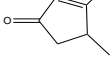
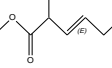
ตารางที่ 4.6 แสดงองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวเบาซึ่งได้จากโครมาโทแกรมของ GC-MS จะเห็นว่า เมื่อเวลาในการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จำนวนชนิดขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวเบาของ MMA ยังคงเป็นองค์ประกอบหลักในผลิตภัณฑ์เหลวเบา แต่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น พบว่า MMA มีสัดส่วนที่ลดลง ดังนั้น การแตกสลายของ PMMA ในช่วงต้นจึงมีแนวโน้มเกิดการแตกสลายด้วยความร้อนได้มาก

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์มีโครงสร้างผลึกที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายด้วยความร้อนในช่วงแรกจะเกิดการถ่ายโอนมวลสารเข้าไปยังรูพรุนของซีโอไลต์ ผลของการถ่ายโอนมวลสารภายในรูพรุน จะทำให้ความเป็นไปได้ในการรวมกันของโมเลกุลสารลดลง หรือ ผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อนมีโอกาสรวมตัวกันได้น้อยลง ขณะเดียวกัน โมเลกุลสารภายในรูพรุนเอง สามารถเกิดการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาได้บนตำแหน่งกรดของซีโอไลต์ภายในรูพรุน เกิดเป็นโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงหรือผลิตภัณฑ์แก๊ส



รูปที่ 4.12 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 (A) และ 210 นาที (B)

ตารางที่ 4.6 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 และ 210 นาที

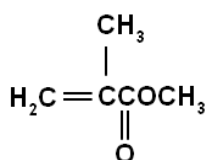
Retention time (min)	Name	%Area		MW	Formula
		120 min	210 min		
2.24	Methyl propanoate	5.42	9.77	88	
2.84	Methyl 2-methyl propanoate	10.06	19.64	102	
3.26	Methyl methacrylate	47.17	37.18	100	
4.49	Methyl 2-methyl-3-butenolate	2.38	-	114	
4.86	Methyl 2-methyl butanoate	11.60	19.40	116	
6.54	Methyl (E)-2-methyl-2-butenolate	13.84	10.76	114	
7.16	2-Methyl cyclo pentanone	0.87	3.25	98	
7.85	Methyl (2E)-4-oxo-2-pentenoate	0.64	-	128	
8.42	Methyl 2-methyl pentanoate	1.85	-	130	
12.54	3, 4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	1.58	-	110	
14.21	Methyl 2-methyl-3-hexenoate	2.41	-	142	
19.60	Pentanedioic acid, 2, 4-dimethyl-, dimethyl ester	2.17	-	188	

4.5. การแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอล์ด Beta ของ MMA ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ในหัวข้อนี้เป็นการทดลองเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุลของ MMA ในการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอล์ด Beta ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน

4.5.1. การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความดันในการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอล์ด Beta ของ MMA

เมทิลเมทาคริเลตหรือ MMA เป็นมอนอเมอร์ของ PMMA มีจุดเดือด 100 องศาเซลเซียส มีน้ำหนักโมเลกุล 100.12 กรัมต่อโมล มีพันธะคู่ภายในโมเลกุล การสังเคราะห์พอลิเมอร์จึงเป็นแบบรวมตัว

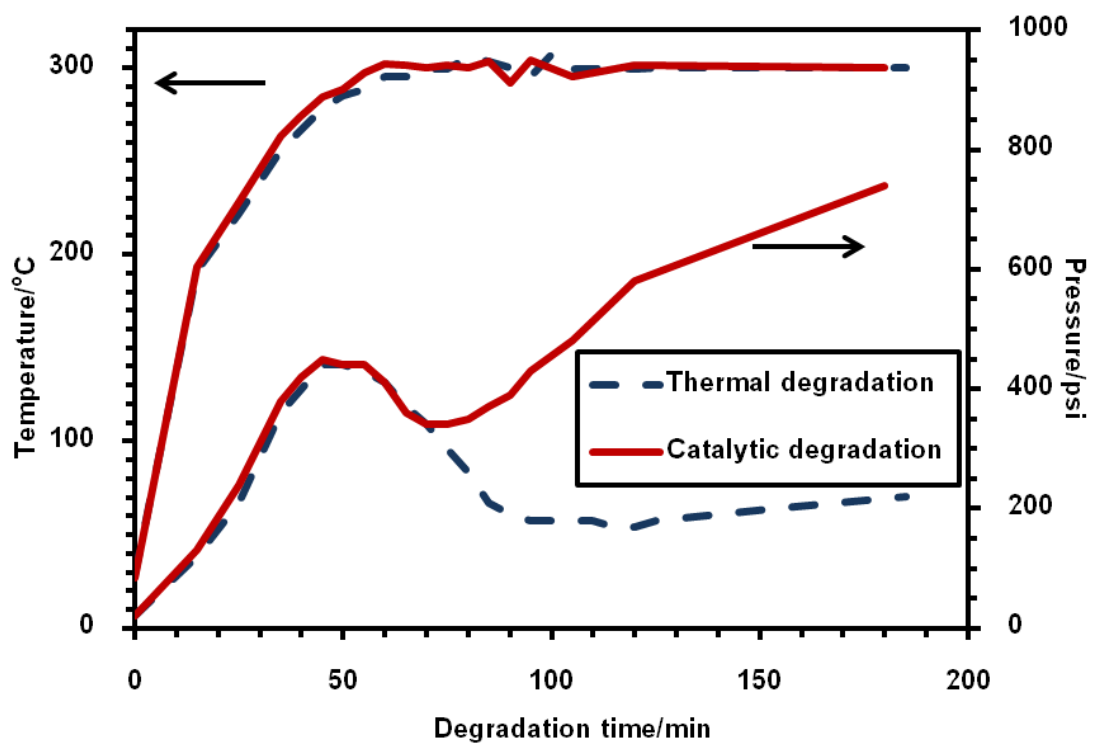


เมทิลเมทาคริเลต (MMA)

รูปที่ 4.13 แสดงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความดันตามเวลาการแตกสลายของ MMA โดยนับเวลาดังแต่เริ่มให้ความร้อนที่อุณหภูมิห้อง เมื่อพิจารณาเส้นความดัน พบว่าในช่วงเวลา 0 – 50 นาที ของการให้ความร้อน ความดันมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งน่าจะเกิดจากโมเลกุล MMA ระเหยกลายเป็นแก๊ส แต่เมื่อเวลามากขึ้น (มากกว่า 50 นาที) ความดันของระบบมีค่าลดลง แสดงว่าโมเลกุล MMA สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว โดยการรวมตัวกันเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น และสมดุลงที่เวลาประมาณ 100 นาที

สำหรับการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ MMA บนซีโอไลต์ Beta พบว่าการเปลี่ยนแปลงของความดันมีรูปแบบคล้ายคลึงกับการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวในช่วงเวลา 0 – 70 นาที แต่ที่เวลามากกว่า 70 นาที ความดันมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งที่เวลา 70 นาทีนี้ อุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าประมาณ 300 องศาเซลเซียส

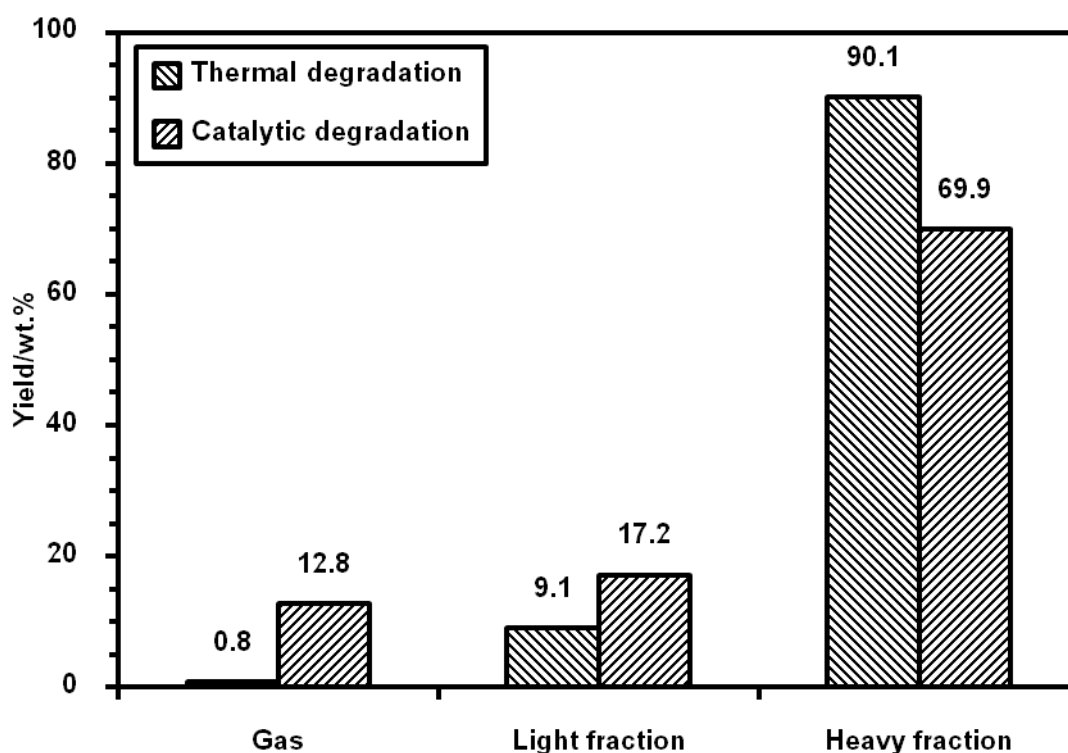
ดังนั้น สรุปเบื้องต้นได้ว่า MMA สามารถเกิดปฏิกิริยาหรือรวมตัวได้ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ขณะที่ในระบบที่มีซีโอไลต์ การรวมตัวของ MMA เป็นโมเลกุลใหญ่ลดลงและเกิดการแตกสลายของ MMA ภายในรูพรุนของซีโอไลต์ซึ่งมีรูพรุนขนาดเล็กทำให้เกิดผลิตภัณฑ์โมเลกุลขนาดเล็ก (แก๊ส) เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.13 กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและความดันตามเวลาการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ MMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.5.2. ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอล์ต Beta ของ MMA

ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ MMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอล์ต Beta ของ MMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ในการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวของ MMA พบว่าผลิตภัณฑ์เหลวเบา มีเพียงร้อยละ 9.1 โดยน้ำหนัก ขณะที่ผลิตภัณฑ์เหลวหนักมีมากถึงร้อยละ 90.1 โดยน้ำหนัก แสดงว่า MMA ซึ่งเป็นสารตั้งต้น สามารถเกิดการรวมตัวกันได้เป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

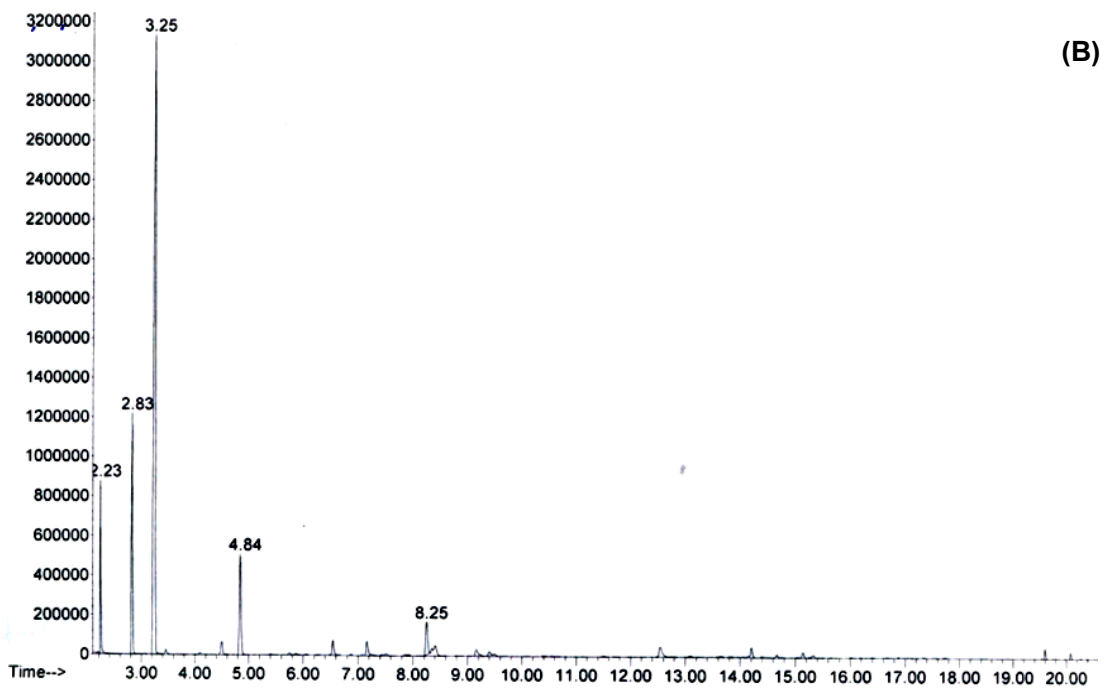
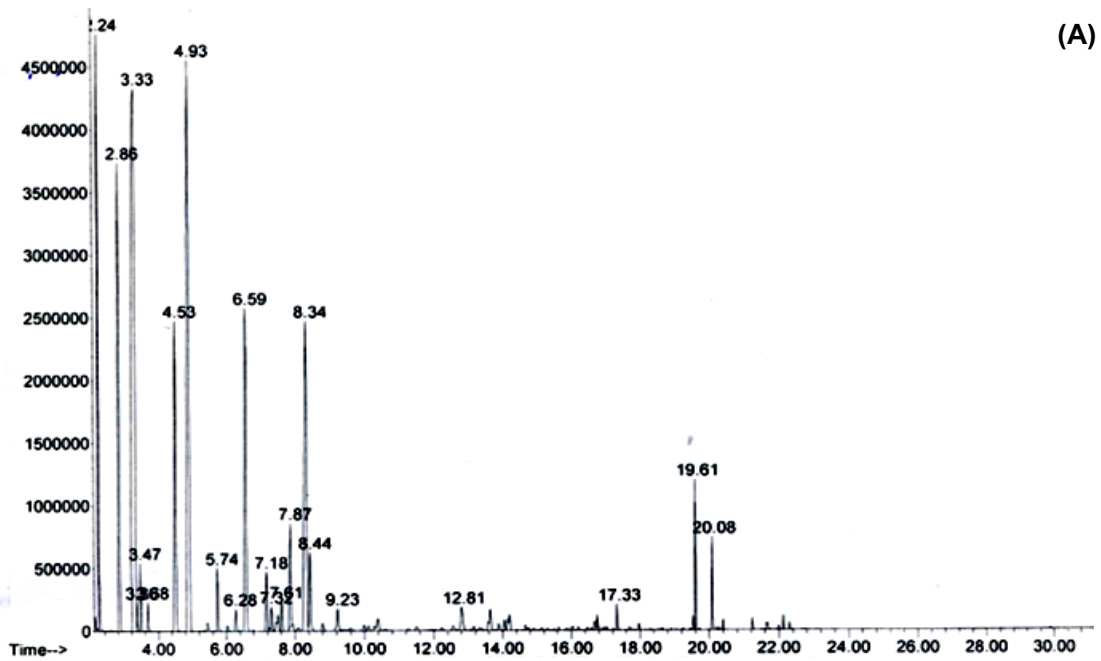
ในการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ MMA บนซีโอไลต์ Beta พบผลิตภัณฑ์เหลวเบาร้อยละ 17.2 โดยน้ำหนัก ขณะที่ผลิตภัณฑ์เหลวหนักเกิดขึ้นร้อยละ 69.9 โดยน้ำหนัก แสดงว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ช่วยยับยั้งการรวมตัวกันของโมเลกุล MMA นั้นเพราะเป็นผลของการถ่ายโอนมวลสารภายในรูพรุนของซีโอไลต์ MMA ในรูพรุนซีโอไลต์มีโอกาสรวมตัวกันเองได้ยากขึ้น ขณะที่ MMA ก็สามารถถูกแตกสลายโมเลกุลได้ที่ตำแหน่งกรดภายในรูพรุนของซีโอไลต์ ได้เป็นผลิตภัณฑ์โมเลกุลเล็กกลองหรือแก๊สส่งผลให้ปริมาณแก๊สจากการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาสูงถึงร้อยละ 12.8 โดยน้ำหนัก

4.5.3. องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ MMA

รูปที่ 4.15 แสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ MMA พบว่าการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวเกิดผลิตภัณฑ์หลายชนิดมากกว่าการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาด้วยซีโอไลต์ Beta

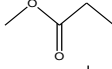
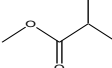
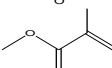
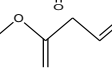
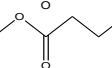
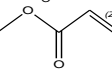
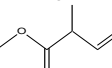
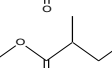
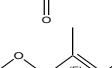
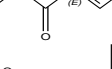
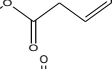
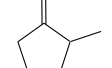
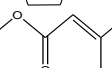
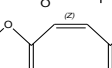
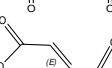
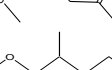
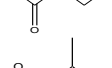
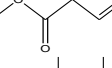
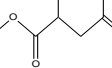
ตารางที่ 4.7 สรุปชนิดและปริมาณขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวเบาที่วิเคราะห์ได้จาก GC-MS MMA ยังเป็นองค์ประกอบหลักในผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากทั้งสองระบบ แต่การแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวมีการกระจายชนิดของผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วงกว้าง ซึ่งองค์ประกอบที่พบได้มากคือ methyl (E)-2-methyl-2-butenate, methyl 2-methyl butanoate, methyl 2-methyl-3-butenate, methyl propanoate, methyl 2-methyl propanoate เป็นต้น

การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ MMA บนซีโอไลต์ Beta ให้ชนิดขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวเบาอยู่ในช่วงที่จำกัด คือมีผลิตภัณฑ์เพียง methyl propanoate, methyl 2-methyl propanoate, methyl 2-methyl butanoate และ methyl (E)-2-methyl-2-butenate เท่านั้น



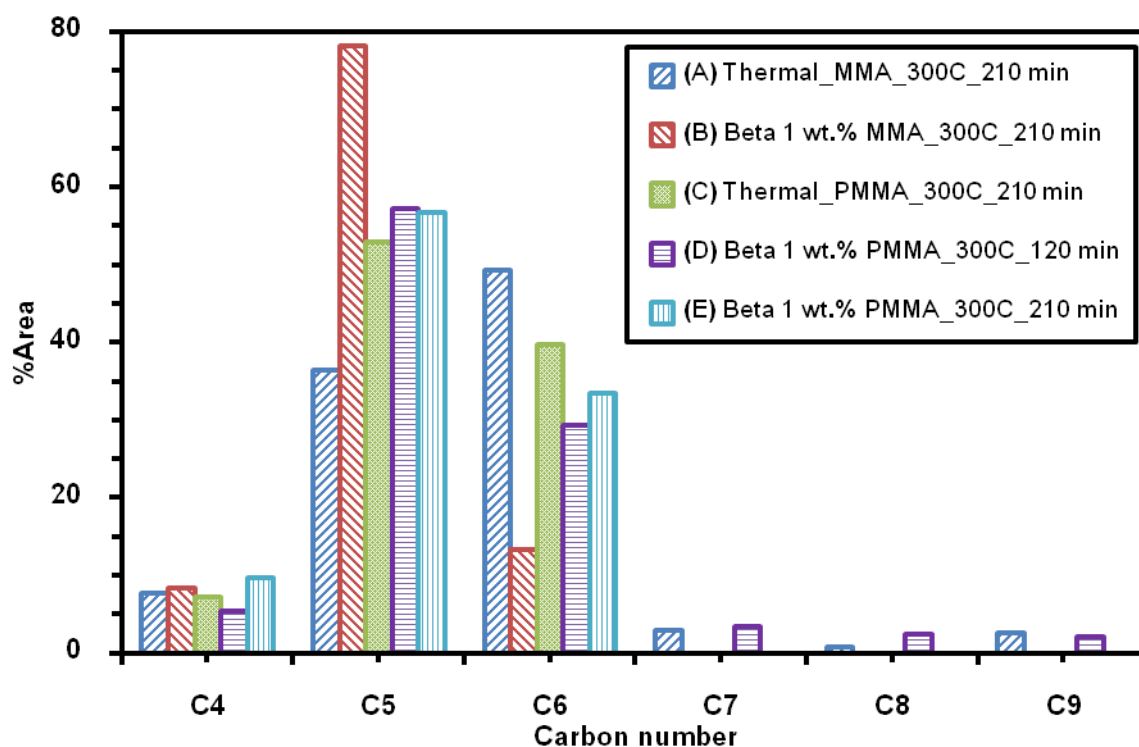
รูปที่ 4.15 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อน (A) และเชิง
 แรงปฏิบัติการบนซีโอไลต์ Beta (B) ของ MMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.7 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ MMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Retention time (min)	Name	% AREA		MW	Formula
		Thermal	Catalytic		
2.24	Methyl propanoate	7.78	8.48	88	
2.84	Methyl 2-methyl propanoate	9.67	14.44	102	
3.26	Methyl methacrylate	25.51	63.74	100	
3.37	Methyl 3-butenolate	0.20	-	100	
3.48	Methyl butanoate	0.73	-	102	
3.68	Methyl cis-2-butenolate	0.34	-	100	
4.49	Methyl 2-methyl-3-butenolate	6.98	-	114	
4.86	Methyl 2-methyl butanoate	18.38	9.61	116	
5.74	Methyl (E)-2-methyl-2-butenolate	19.66	3.75	114	
6.27	Methyl 4-methyl-3-pentenoate	0.40	-	128	
7.16	2-Methyl cyclopentanone	1.14	-	98	
7.32	Methyl 3-methyl-2-butenolate	0.45	-	114	
7.61	Methyl (2Z)-4-oxo-2-pentenoate	0.57	-	128	
7.87	Methyl (2E)-4-oxo-2-pentenoate	2.14	-	128	
8.44	Methyl 2-methyl pentanoate	1.64	-	130	
9.23	Methyl (Z)-2-methyl-3-pentenoate	0.58	-	128	
12.81	Methyl 2, 4-dimethyl-4-pentenoate	0.77	-	142	
17.33	Dimethyl methyl succinate	0.35	-	160	
19.61	Pentanedioic acid, 2, 4-dimethyl-, dimethyl ester	2.71	-	188	

4.6. การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ตามจำนวนอะตอมคาร์บอนของผลิตภัณฑ์เหลว เบาจากการแตกสลายของ MMA และ PMMA

รูปที่ 4.16 แสดงการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ตามจำนวนอะตอมคาร์บอนของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายของ MMA และ PMMA ที่ภาวะต่างๆ พบว่า การแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวทำให้เกิดผลิตภัณฑ์กระจายในช่วงกว้างกว่าคือในช่วง C4 – C9 ขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ซึ่งมีรูพรุนและเวลาการแตกสลายที่เหมาะสมจะทำให้ได้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เหลวเบาอยู่ในช่วงที่แคบลงคือมีจำนวนอะตอมคาร์บอนในช่วง C4 – C6

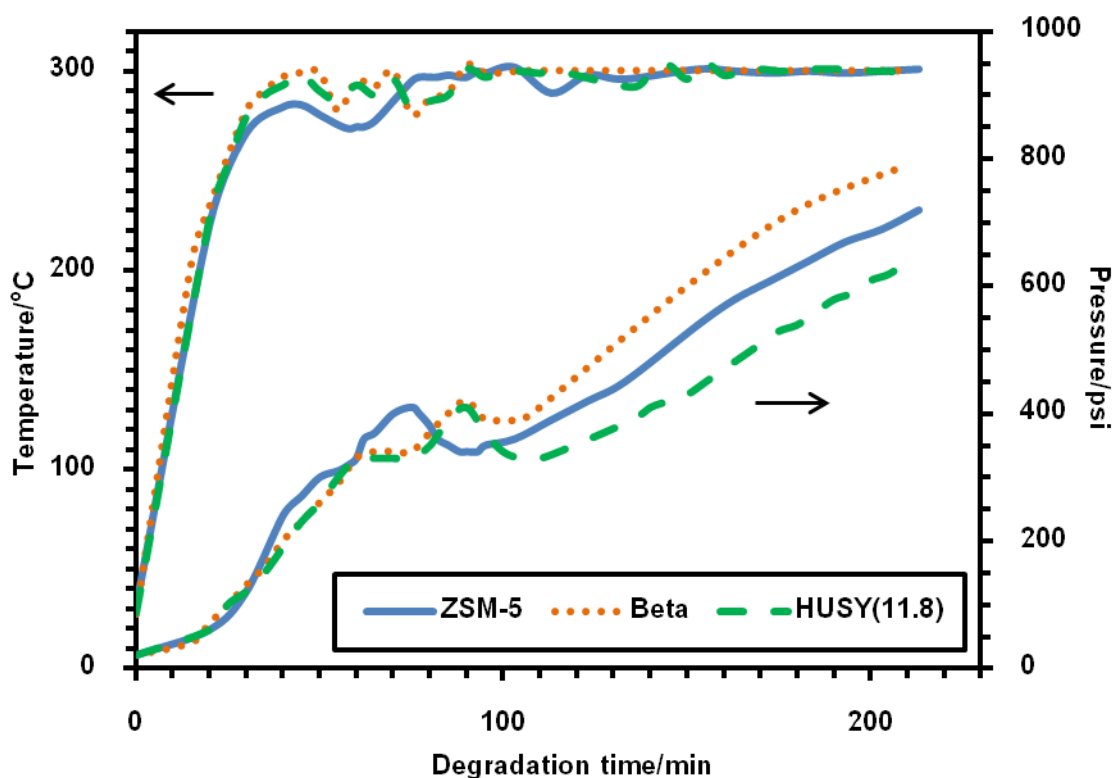


รูปที่ 4.16 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ตามจำนวนอะตอมคาร์บอนของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว (A) และเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta (B) ของ MMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 210 นาที การแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที (C) และการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 (D) และ 210 นาที (E)

4.7. ผลของชนิดซีโอไลต์ต่อการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA

ในส่วนนี้ศึกษาการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA บนซีโอไลต์ชนิด ZSM-5, Beta และ HUSY(11.8) ซึ่งมีโครงสร้างสามมิติที่มีลักษณะโพรงและขนาดหน้าตาต่างรูปทรงที่แตกต่างกัน คือ ZSM-5 มีหน้าตาต่างรูปทรงขนาด 10-membered ring ทั้ง Beta และ HUSY(11.8) มีหน้าตาต่างรูปทรงขนาด 12-membered ring และสำหรับ HUSY(11.8) ลักษณะพิเศษคือมีโพรงขนาดใหญ่หรือ supercage ในโครงสร้าง

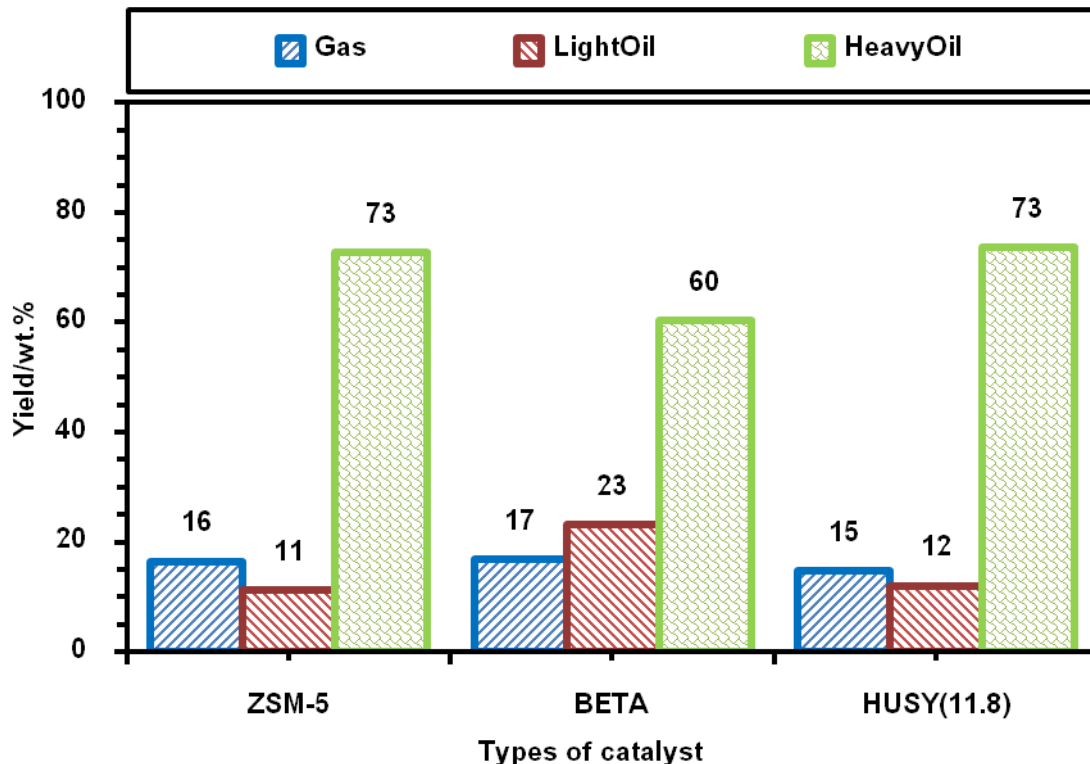
การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA บนซีโอไลต์ จะทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้ภาวะอับอากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของ PMMA



รูปที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและความดันตามเวลาการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA บนซีโอไลต์ ZSM-5 Beta และ HUSY(11.8) ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.17 แสดงอุณหภูมิและความดันตามระยะเวลาการแตกสลาย โดยเริ่มตั้งแต่ให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิห้อง (0 นาที) จนถึง 300 องศาเซลเซียส และปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่ากราฟความดันมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น โดยรูปแบบของกราฟความดันในช่วงแรก (ช่วงให้ความร้อนที่เวลา 0 – 80 นาที) มีรูปแบบคล้ายกันสำหรับซีโอไลต์ทุกชนิด

เมื่ออุณหภูมิถึง 300 องศาเซลเซียส หรือที่เวลาประมาณ 90 นาที กราฟความดันมีค่าลดลงเล็กน้อย เพราะผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในช่วงแรก (0 – 90 นาที) ซึ่งเกิดจากการแตกสลายด้วยความร้อนสามารถรวมตัวกันได้ โดยจากการศึกษาข้างต้น เรื่องการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ MMA พบว่าซีโอไลต์ช่วยลดการรวมตัวหรือพอลิเมอไรเซชันของ MMA จึงอ้างได้ว่า ผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายด้วยความร้อนของ PMMA ช่วงแรก ลดปริมาณการรวมกันเนื่องจากมีซีโอไลต์ในระบบ แต่ขณะเดียวกัน MMA ในโพรงของซีโอไลต์สามารถเกิดการแตกสลายได้เป็นผลิตภัณฑ์โมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงได้



รูปที่ 4.18 ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA บนซีโอไลต์ ZSM-5 Beta และ HUSY(11.8) ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.18 แสดงร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ ZSM-5, Beta และ HUSY(11.8) ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ซีโอไลต์ชนิด Beta และ HUSY(11.8) มีโพรงสามมิติ โดย HUSY(11.8) เป็นโพรงที่มีขนาดใหญ่หรือ supercage ซึ่งเกิดจากรูพรุนที่มีขนาดหน้าต่างรูพรุน 12-membered ring มาบรรจบกัน พบว่า การแตกสลาย PMMA บน Beta จะให้ผลิตภัณฑ์เหลวเบามากกว่า คือ ร้อยละ 23 โดยน้ำหนัก ขณะที่ HUSY(11.8) ให้ผลิตภัณฑ์เหลวเบาร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ ผลจากโพรงขนาดใหญ่ใน HUSY(11.8) มีความเป็นไปได้ที่โมเลกุลจะเกิดการรวมตัวเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ภายในโพรงดังกล่าว ส่งผลให้ตำแหน่งกัมมันต์ลดลง โมเลกุล PMMA หรือส่วนของเหลวหนักเข้าไปข้างในรูพรุนได้ลดลง นอกจากนี้ สภาพกรดของซีโอไลต์ Beta มีมากกว่า HUSY(11.8) จึงแตกสลาย PMMA ได้เป็นผลิตภัณฑ์เหลวมากกว่า

ในการแตกสลาย PMMA บนซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จะให้ผลิตภัณฑ์เหลวเบาเพียงร้อยละ 11 โดยน้ำหนัก และผลิตภัณฑ์เหลวหนักร้อยละ 73 โดยน้ำหนัก เพราะ ZSM-5 มีขนาดหน้าต่างรูพรุน 10-membered ring ซึ่งเล็กกว่าซีโอไลต์ชนิด Beta และ HUSY(11.8) ทั้งนี้ ZSM-5 ซึ่งใช้ในการทดลอง เป็นแท่งนำมอด โดยมีองค์ประกอบของ ZSM-5 pure ร้อยละ 80 และอะลูมินาร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของ ZSM-5 จึงทำให้ผลิตภัณฑ์โมเลกุลของเหลวเบาอาจเข้าไปในรูพรุนเพื่อทำปฏิกิริยาได้ยากกว่า ขณะที่โมเลกุลที่เข้าไปในรูพรุนได้จะเกิดการแตกโมเลกุลด้วยอัตราที่เร็วกว่า จึงปรากฏเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สปริมาณมากกว่าผลิตภัณฑ์เหลวเบา แก๊สอยู่ในช่วงใกล้เคียงกับปริมาณผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดจากการแตกสลาย PMMA บนซีโอไลต์ชนิด Beta และ HUSY(11.8)

4.8. การศึกษาการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA ด้วยเทคนิค

Thermogravimetric Analysis (TGA)

ในหัวข้อนี้เป็นการทดลองการแตกสลาย PMMA ด้วยเทคนิค TGA เพื่อศึกษาการสลายตัวของ PMMA ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยแบ่งการทดลองเป็นสองส่วนคือ การแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว (หัวข้อ 4.1) และการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์

การทดลองการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ของ PMMA จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของ PMMA ในเครื่องมือวิเคราะห์ จากนั้นทำการให้ความร้อนที่ 40 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้แก๊สไนโตรเจน ซีโอไลต์ที่ใช้ในการทดลองการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA ได้แก่ ASA ZSM-5 Beta HUSY(6.2) HUSY(11.8) dUSY(33.6) และ dUSY(145.2)

รูปที่ 4.19(A)-(G) (เส้นทึบ) แสดงผลจากการสลายตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ของ PMMA ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในกราฟดังกล่าวถูกนำมาวิเคราะห์แยกช่วงการสลายตัวด้วยวิธีของแก๊สเซียนโดยใช้ซอฟต์แวร์ "OringinPro8.5" จากนั้นใช้ข้อมูลที่ตรงกับตำแหน่งยอดของกราฟแก๊สเซียนที่แยกได้เป็นตัวกำหนดอุณหภูมิการสลายตัวและพื้นที่ใต้กราฟของแต่ละกราฟแก๊สเซียนแสดงถึงปริมาณการสลายตัวของ PMMA ในช่วงนั้นๆ

ตารางที่ 4.8 รวบรวมแสดงอุณหภูมิยอดกราฟและพื้นที่ใต้กราฟของกราฟแก๊สเซียนซึ่งแยกได้จากกราฟความสัมพันธ์ของอัตราการสลายตัวของ PMMA ด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ

การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของ PMMA ด้วยเทคนิค TGA (หัวข้อ 4.1) พบว่าการสลายตัวของ PMMA แบ่งเป็นสามช่วง โดยมีการสลายตัวหลักในช่วงที่สอง คือเป็นการสลายตัวบริเวณปลายสายโซ่ มีปริมาณการสลายตัวมากที่สุดคือร้อยละ 51.24 ของพื้นที่ใต้กราฟทั้งหมด เมื่อเทียบผลการสลายตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ของ PMMA พบว่า การสลายตัวหลักของ PMMA หรือช่วงสลายตัวมากที่สุดอยู่ในช่วงที่สาม แสดงว่า การสลายตัวของ PMMA บนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ มีกลไกการสลายตัวที่แตกต่างจากกลไกการสลายตัวด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้ผลจากสภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้อุณหภูมิการสลายตัวของ

PMMA ในแต่ละช่วงของการสลายตัวมีค่าลดลง สภาพกรดซึ่งส่งผลต่อการสลายตัวในช่วงที่สามของ PMMA พบว่า ซีโอไลต์ HUSY(6.2) มีปริมาณกรดมากที่สุด คือ 1.49 มิลลิโมลต่อกรัม เกิดการสลายตัวมากที่สุด คือ ร้อยละ 50.44 ของพื้นที่ใต้กราฟทั้งหมด

ซีโอไลต์ ZSM-5 มีรูพรุนขนาด 10-membered ring ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าซีโอไลต์อื่นๆ (ขนาด 12-membered) การถ่ายโอนมวล (mass transfer) ของ PMMA เพื่อเข้าไปในรูพรุนไปยังตำแหน่งกรดจึงเกิดขึ้นได้ยาก ดังแสดงปริมาณของการสลายในแต่ละช่วงของการสลายตัวลดลง และช่วงการสลายตัวที่มีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็นห้าช่วงของการสลายตัว

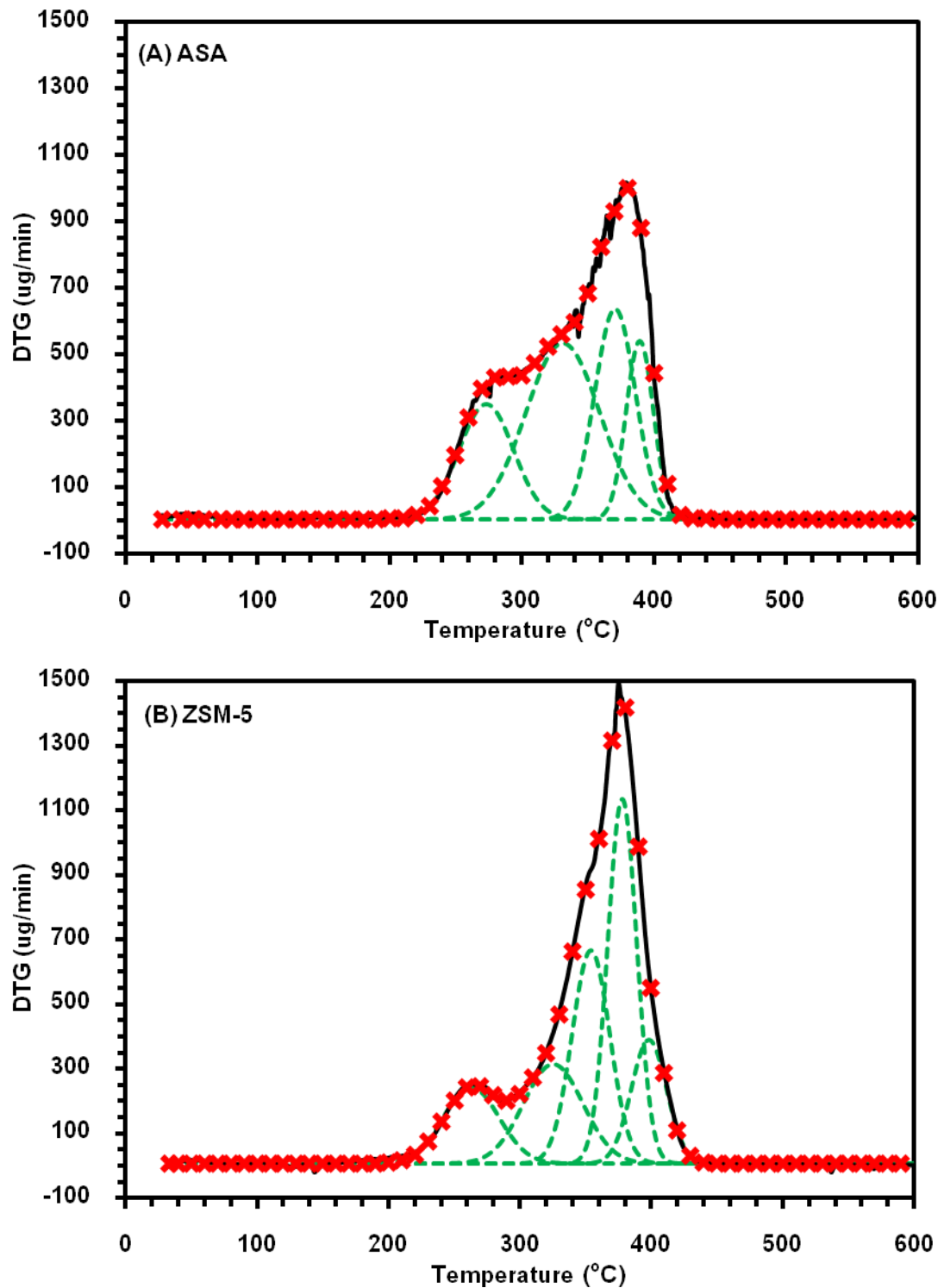
ซีโอไลต์ dUSY(33.6) และ dUSY(145.2) ซึ่งเกิดจากการกำจัดอะลูมิเนียมในโครงสร้าง ซีโอไลต์ ทำให้โครงสร้างมีความเป็นผลึกลดลง ทั้งยังมีสภาพกรดลดลง คือ 0.70 และ 0.46 มิลลิโมลต่อกรัม ตามลำดับ การสลายตัวของ PMMA ในแต่ละช่วงการสลาย จึงมีแนวโน้มการสลายตัวคล้ายการสลายตัวของ PMMA บนตัวเร่งปฏิกิริยา ASA

ตารางที่ 4.8 สรุปอุณหภูมิยอดกราฟและพื้นที่ใต้กราฟแก๊สเขียนของช่วงของการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA

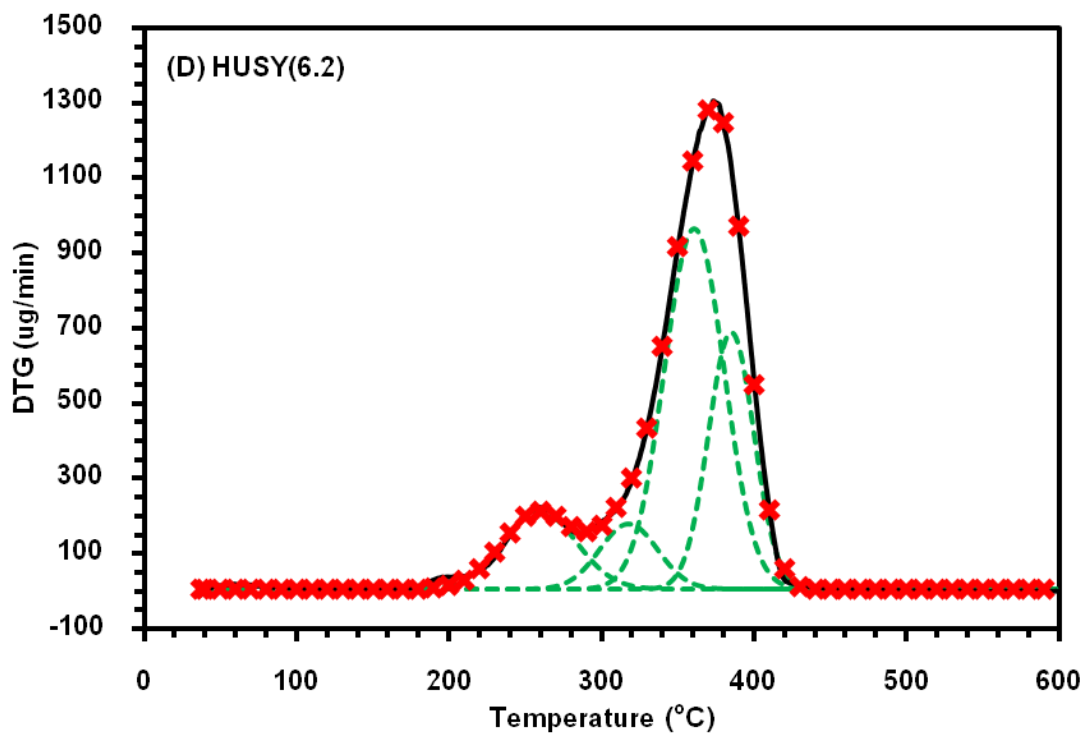
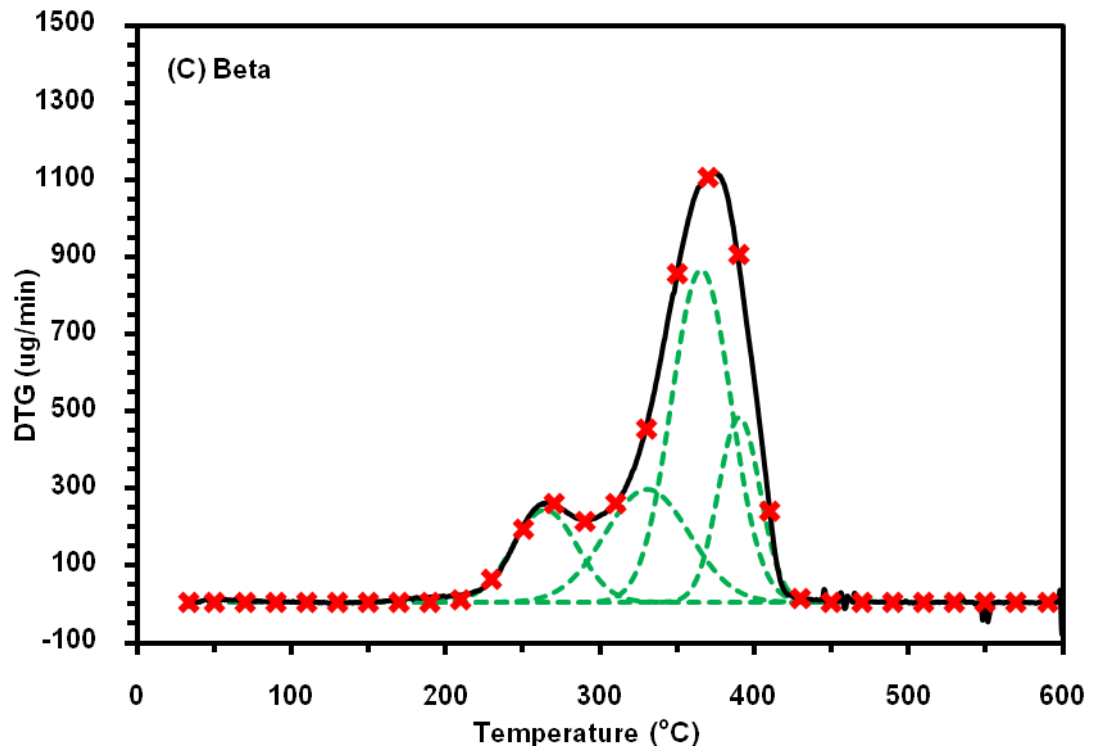
	Peak I		Peak II		Peak III		Peak IV		Peak V	
	T	A	T	A	T	A	T	A	T	A
Thermal	271	17.69	348	51.24	377	31.07	-	-	-	-
ASA	273	19.10	331	39.86	371	26.09	389	14.95	-	-
ZSM-5	263	12.84	326	17.78	354	24.31	378	31.93	398	13.13
Beta	265	13.82	331	22.30	366	45.94	390	17.94	-	-
HUSY(6.2)	259	13.40	318	8.90	361	50.44	385	27.25	-	-
HUSY(11.8)	261	12.02	327	25.38	364	37.70	386	24.90	-	-
dUSY(33.6)	272	19.27	331	34.84	369	30.48	391	15.40	-	-
dUSY(145.2)	267	16.11	334	22.65	364	39.50	386	21.74	-	-

หมายเหตุ

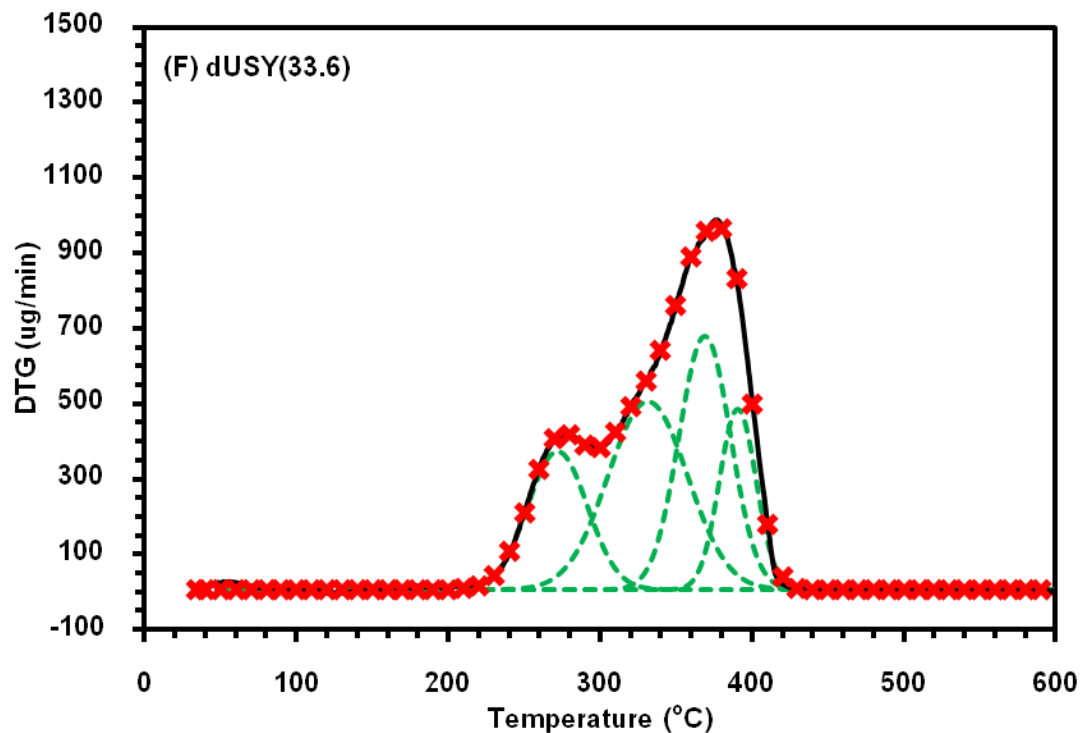
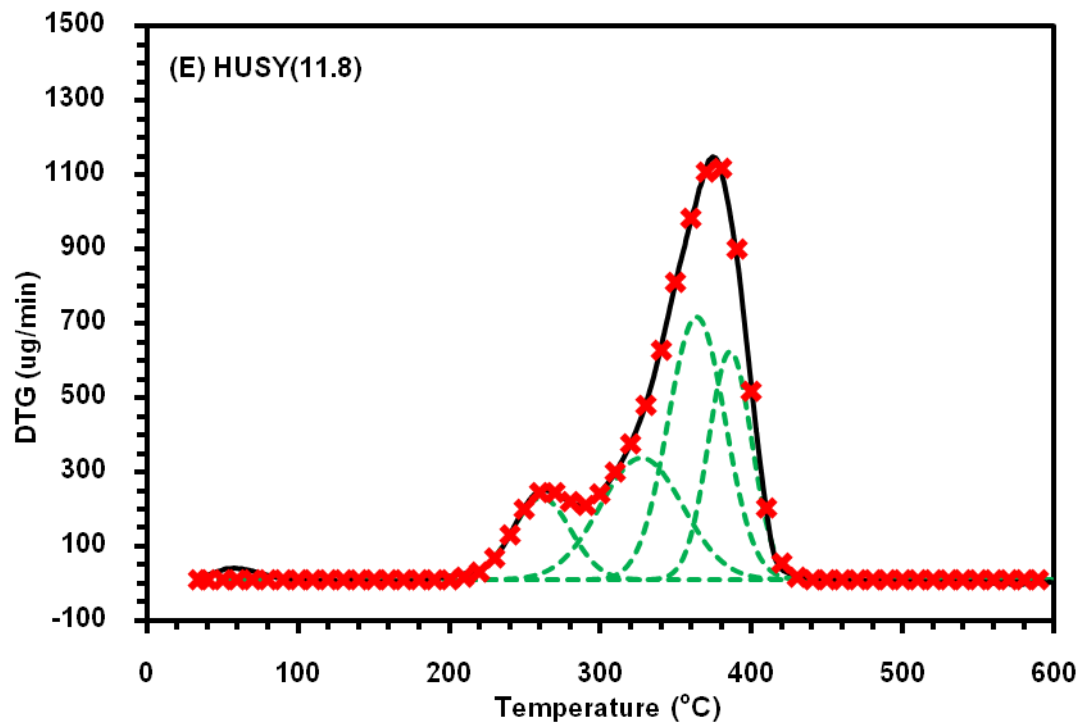
T คืออุณหภูมิ ณ ตำแหน่งสูงสุดของกราฟ (Peak) ซึ่งได้จากการแยกช่วงด้วยซอฟต์แวร์ OriginPro8.5 โดยใช้วิธีของแก๊สเขียน และ A คือ Relative area จากพื้นที่ใต้กราฟของ DTG



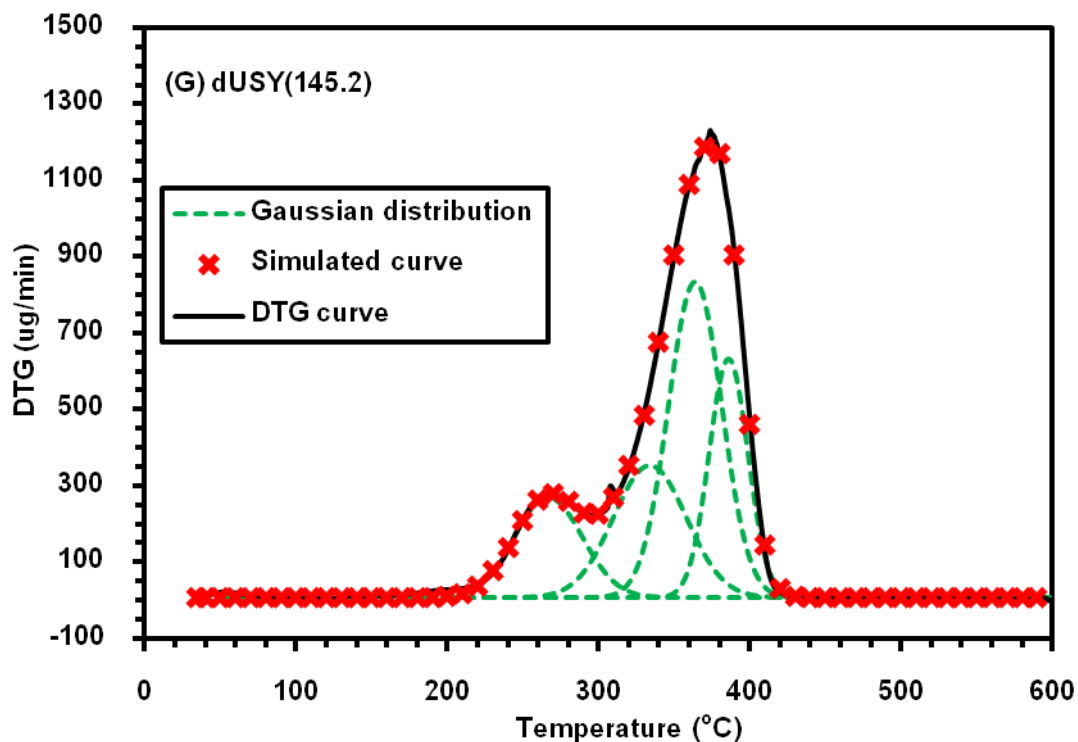
รูปที่ 4.19 กราฟความสัมพันธ์ของอัตราการสลายตัวของ PMMA บนตัวเร่งปฏิกิริยา ASA (A), ZSM-5 (B), Beta (C), HUSY(6.2) (D), HUSY(11.8) (E), dUSY(33.6) (F) และ dUSY(145.2) (G) ด้วย TGA ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 4.19 (ต่อ) กราฟความสัมพันธ์ของอัตราการสลายตัวของ PMMA บนตัวเร่งปฏิกิริยา ASA (A), ZSM-5 (B), Beta (C), HUSY(6.2) (D), HUSY(11.8) (E), dUSY(33.6) (F) และ dUSY(145.2) (G) ด้วย TGA ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 4.19 (ต่อ) กราฟความสัมพันธ์ของอัตราการสลายตัวของ PMMA บนตัวเร่งปฏิกิริยา ASA (A), ZSM-5 (B), Beta (C), HUSY(6.2) (D), HUSY(11.8) (E), dUSY(33.6) (F) และ dUSY(145.2) (G) ด้วย TGA ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 4.19 (ต่อ) กราฟความสัมพันธ์ของอัตราการสลายตัวของ PMMA บนตัวเร่งปฏิกิริยา ASA (A), ZSM-5 (B), Beta (C), HUSY(6.2) (D), HUSY(11.8) (E), dUSY(33.6) (F) และ dUSY(145.2) (G) ด้วย TGA ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้ภาวะแก๊สไนโตรเจน

4.9. กลไกการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์

จากผลการทดลองการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ของ PMMA ข้างต้น ได้ว่า การแตกสลายของ PMMA จะเกิดการแตกสลายด้วยความร้อนในช่วงแรก ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดการรวมตัวกันได้ จากนั้นจึงเกิดการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ในช่วงสอง ในหัวข้อนี้จึงแสดงกลไกของการสลายตัวด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ของ PMMA

4.9.1. การแตกสลายด้วยความร้อน

จากการแตกสลายด้วยความร้อนของ PMMA สามารถแบ่งได้เป็นสามช่วง คือ การแตกสลายในส่วนที่ MMA ต่อกันแบบหัวต่อหัว การแตกสลายในส่วนปลายสายโซ่ และการแตกสลายแบบสุ่ม

การแตกสลายในส่วนที่ MMA ต่อกันแบบหัวต่อหัว จะเกิดการแตกสลายเพื่อให้ได้เป็นสองอนุมูลอิสระ ดังแสดงในรูปที่ 4.20(1) จากนั้นจึงเกิดการแตกสลายในส่วนของปลายสายโซ่ ซึ่งแบ่งได้เป็นสองเส้นทาง (pathways) คือ การแตกสลายแล้วเกิดเป็นอนุมูลองศาสาม (tertiary radical) และอนุมูลองศาหนึ่ง (primary radical) ดังแสดงในรูปที่ 4.20(2)

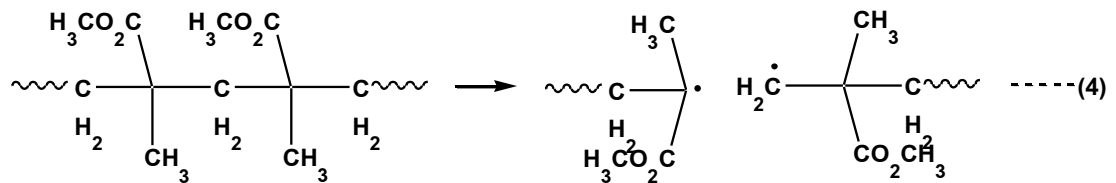
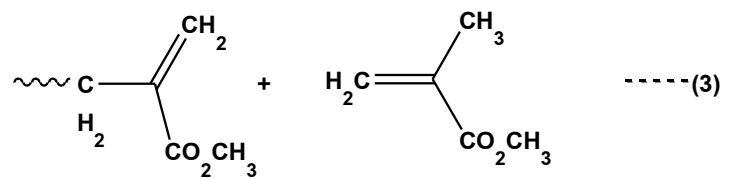
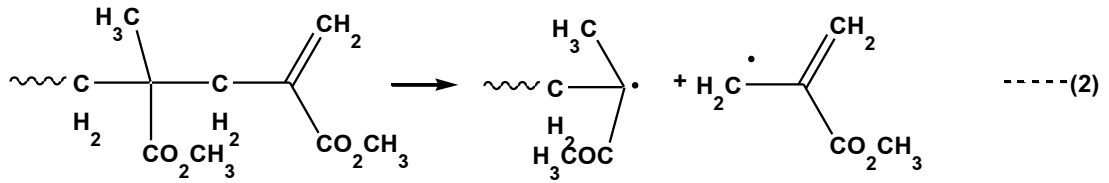
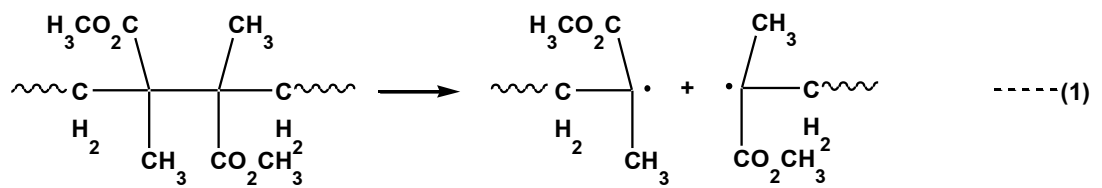
อีกเส้นทางการแตกสลายบริเวณปลายสายโซ่ คือ การแตกสลายแล้วได้เป็นโมเลกุลมอนอเมอร์กับพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่สั้นลง

ในส่วนท้ายสุดเป็นการตัดสายโซ่แบบสุ่มดังแสดงในรูปที่ 4.20(3) เกิดเป็นอนุมูลพอลิเมอร์ 2 อนุมูล คือ อนุมูลพอลิเมอร์องศาสาม (tertiary radical polymer) และอนุมูลพอลิเมอร์องศาหนึ่ง (primary radical polymer)

อนุมูลพอลิเมอร์องศาสามจากการตัดสายโซ่แบบสุ่มจะมีการตัดสายโซ่ที่ตำแหน่งบีตา (β -scission) หรือที่ตำแหน่งอะตอมคาร์บอนตัวที่สองนับจากตำแหน่งอะตอมคาร์บอนที่มีอนุมูล ได้โมเลกุลมอนอเมอร์ MMA และอนุมูลพอลิเมอร์องศาสามที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง ดังแสดงในรูปที่ 4.21(2) ซึ่งจะเกิดการตัดไปเรื่อยๆ ไม่สิ้นสุด

สำหรับอนุมูลพอลิเมอร์องศาหนึ่งจากการตัดสายโซ่แบบสุ่มจะมีการตัดสายโซ่ที่ตำแหน่งบีตา ดังแสดงได้ในรูปที่ 4.21(3) และอนุมูลที่มีกลุ่มฟังก์ชันซึ่งมีขนาดเล็ก เป็นปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ที่ทำให้ปริมาณการกลับคืนของ MMA มีปริมาณลดลง

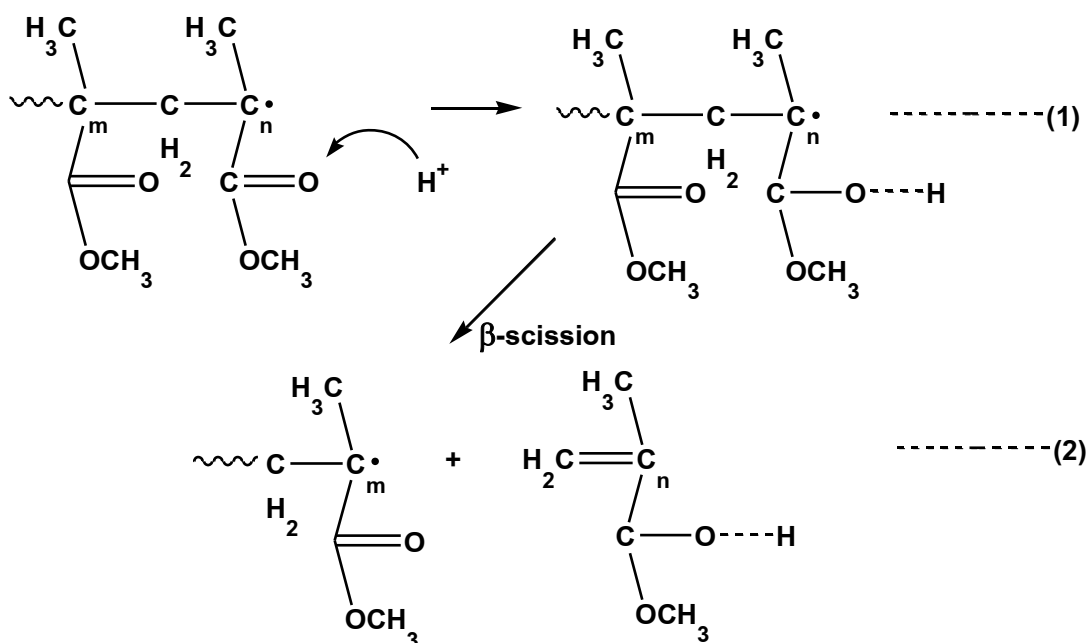
อนุมูลที่เกิดขึ้นจากการแตกสลายด้วยความร้อนจากกลไกต่างๆ ยังสามารถรวมตัวกับโมเลกุลอื่นๆ ได้เป็นอนุมูลพอลิเมอร์ตัวใหม่และจะเกิดการตัดสายโซ่ที่ตำแหน่งบีตาได้ต่อไปเรื่อยๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.21(4)



รูปที่ 4.20 การแตกสลายด้วยความร้อนของ PMMA ที่ตำแหน่ง head-to-head linkage (1), end-chain linkage (2) และ random scission (3) [27]

4.9.2. การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA

จากการแตกสลายด้วยความร้อนจะเกิดผ่านอนุมูลซึ่งมีส่วนของปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น ทำให้ปริมาณการกลับคืนของ MMA ลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ซึ่งมีตำแหน่งกรดจะเข้ามามีส่วนช่วยในการแตกสลาย PMMA โดยกรดหรือไฮโดรเจนอิออนจะเข้าไปยังพอลิเมอร์ในตำแหน่งหมู่ฟังก์ชันที่อะตอมออกซิเจนของ C=O บริเวณอะตอมออกซิเจนดังกล่าวจะมีอิเล็กตรอนรวมกันอยู่หนาแน่น ทำให้บริเวณพันธะ C-C ในสายโซ่หลักมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนน้อย ซึ่งจะก่อให้เกิดการตัดสายโซ่หลักในตำแหน่งบีตาได้ง่ายขึ้น หรือเป็นการเพิ่มการตัดสายโซ่ที่ตำแหน่งบีตาในสายโซ่หลักเพิ่มมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.22 ตำแหน่งกรดเข้าไปยังตำแหน่งอะตอมออกซิเจนลดการเคลื่อนย้ายตำแหน่งอนุมูลเพิ่มอัตราการแตกสลายที่ตำแหน่งบีตา [23]

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอนี้

5.1. การแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA

ผลิตภัณฑ์จากการแตกสลาย PMMA แบ่งเป็นสามส่วนคือ แก๊ส ผลิตภัณฑ์เหลวเบา และผลิตภัณฑ์เหลวหนัก

ผลิตภัณฑ์แก๊สประกอบด้วย คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ผลิตภัณฑ์เหลวเบา มี MMA เป็นองค์ประกอบหลักและสารเพิ่มมูลค่าอื่นๆ ได้แก่ methyl propanoate, methyl 2-methyl propanoate และ methyl 2-methyl butanoate สำหรับผลิตภัณฑ์เหลวจะประกอบด้วยโมเลกุลตามจำนวนคาร์บอนอยู่ในช่วงที่มากกว่า 9 อะตอม

การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ที่ 300 องศาเซลเซียส จะเพิ่มการเกิดผลิตภัณฑ์เหลวเบามากขึ้นถึงร้อยละ 13 โดยน้ำหนักและลดปริมาณของผลิตภัณฑ์เหลวหนัก เมื่อเทียบกับการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้การแตกสลายบนซีโอไลต์จะเพิ่มผลิตภัณฑ์แก๊สร้อยละ 14.1 โดยน้ำหนัก

องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เบาจากการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ของ PMMA จะอยู่ในช่วงแคบเมื่อเทียบกับองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว

5.2. ผลของเวลาการแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA

การเพิ่มเวลาการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวทำให้ผลิตภัณฑ์เหลวเบา มีปริมาณลดลงโดยเพิ่มในส่วนหนึ่งของผลิตภัณฑ์เหลวหนัก เมื่อใช้ซีโอไลต์ในการแตกสลาย PMMA

จะทำให้ผลิตภัณฑ์เหลวหนักลดลง องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์เหลวเบาอยู่ในช่วงที่แคบ แต่การใช้ซีโอไลต์ในการแตกสลาย PMMA ที่เวลาการสลายมากขึ้น จะทำให้เกิดปริมาณแก๊สสูง

5.3. การแตกสลายด้วยความร้อนและเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ MMA

โมเลกุล MMA เกิดการเปลี่ยนแปลงในการทดลองการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว โดยรวมตัวเป็นโมเลกุลใหญ่อยู่ในส่วนของผลิตภัณฑ์เหลวหนัก การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์จะช่วยยับยั้งการรวมตัวของ MMA แต่ก็สามารถเกิดการแตกสลายโมเลกุล MMA เป็นโมเลกุลเล็กลงได้ (แก๊ส)

5.4. การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ตามจำนวนอะตอมคาร์บอนของผลิตภัณฑ์เหลวเบาจากการแตกสลาย MMA และ PMMA

ผลิตภัณฑ์เหลวเบาจะมีการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ตามจำนวนอะตอมคาร์บอนอยู่ในช่วง 4 – 9 อะตอมคาร์บอน การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ด้วยเวลาการแตกสลายที่เหมาะสม จะทำให้ผลิตภัณฑ์เหลวเบาอยู่ในช่วงที่แคบลงคือที่จำนวนคาร์บอน 4 – 6 อะตอม

5.5. ผลของชนิดซีโอไลต์ต่อการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA

การแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ Beta ของ PMMA ที่ 300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์เหลวเบาเกิดขึ้นสูงสุดร้อยละ 23 โดยน้ำหนัก

5.6. การศึกษาการแตกสลายเชิงเร่งปฏิกิริยาของ PMMA ด้วยเทคนิค TGA

กลไกการสลายตัวเชิงเร่งปฏิกิริยาบนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ แตกต่างไปจากการแตกสลายด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวของ PMMA โดยซีโอไลต์จะช่วยลดอุณหภูมิในการแตกสลายของ PMMA โดยสภาพกรดที่มากขึ้นส่งผลต่อการสลายตัว PMMA ได้ดีขึ้น ทั้งนี้โครงสร้างรูพรุนที่เล็ก เช่น ZSM-5 จะลดการแตกสลายของ PMMA เพราะผลการถ่ายโอนมวลในรูพรุนลดลง

5.7. ข้อเสนอแนะ

ในทางอุตสาหกรรม การแตกสลาย PMMA เพื่อนำกลับคืน MMA ในระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์อาจมีความเหมาะสมน้อย การดำเนินการในระบบแบบต่อเนื่องน่าจะให้ผลประโยชน์ ความคุ้มค่าและผลการแตกสลายที่ดีกว่า ทั้งนี้จากการศึกษาพบว่าผลิตภัณฑ์ผลได้เป็นสารเคมีเพิ่มมูลค่าซึ่งเกิดขึ้นจากการแตกสลาย PMMA และมีปริมาณมากขึ้นเมื่อทำการแตกสลายบนซีโอไลต์ ดังนั้นการศึกษากาวะที่เหมาะสมเพื่อเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์พลอยได้ที่มีมูลค่าน่าจะส่งผลดีต่ออุตสาหกรรมการแตกสลายของ PMMA

รายการอ้างอิง

- [1] Popescu, V., et al. *The characterization of recycled PMMA*. Journal of Alloys and Compounds 483, 1-2 (2009): 432-436.
- [2] Achilias, D.S. *Chemical recycling of poly(methyl methacrylate) by pyrolysis. Potential use of the liquid fraction as a raw material for the reproduction of the polymer*. European Polymer Journal 43, 6 (2007): 2564-2575.
- [3] Kaminsky, W. and Franck, J. *Monomer recovery by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 19, (1991): 311-318.
- [4] Kaminsky, W. and Eger, C. *Pyrolysis of filled PMMA for Monomer Recovery*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58-59, (2001): 781-787.
- [5] Park, J.W., Kim, J.H., and Seo, G. *The Effect of Pore Shape on the Catalytic Performance of Zeolites in the Liquid phase Degradation of HDPE*. Polymer Degradation and Stability 76, (2002): 495-501.
- [6] Nuntang, S. *Removal of organic sulfurs in liquid fuel by adsorption on metal ion-exchanged zeolites*, Master's Thesis, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2006.
- [7] Fred W. Billmeyer, J. *Textbook of polymer science: A Wiley- Interscience Publication*, 1984.
- [8] Sandler, S.R., et al. *Polymer synthesis and characterization: Academic pre*, 1998.
- [9] Ashby, M. and Johnson, K. *Polymethylmethacrylate (PMMA), Acrylic*, in Material Profiles: Elsevier Ltd, 2010.
- [10] Khangkham, S. *Catalytic degradation of poly(methyl methacrylate) by zeolite and regeneration of coked zeolite by ozonation*, Doctoral dissertation, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2012.

- [11] SpecialChem. *Global PMMA Application Market Expected to be Worth US\$9.7 Bn by 2017*, Cited in Predicts MarketsandMarkets, 2012; Available from: <http://www.specialchem4polymers.com/resources/latest/displaynews.aspx?id=7775>.
- [12] Wittayakun, J. and Kritsada, g. *Catalysis: Fundamentals and Applications*. 1 ed. Bangkok: Thammasat Printing House, 2004.
- [13] Ruangpornvisuti, V. *Catalysis surface chemistry and petrochemical*, 1 ed. Bangkok: Technology Promotion Association (Thailand-Japan), 2004.
- [14] Swetarat, P. *Esterification of glycerol over zeolite catalysts*. Master's Thesis, Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, 2009.
- [15] Chaiyavech, P. *Petroleum Technology*. 3 ed. Bangkok: Chulalongkorn University Printing House, 2005,
- [16] Còrma, A.A. and Orchillés, A.V. *Current Views on the Mechanism of Catalytic Cracking*. *Journal of Microporous and mesoporous materials* 35 – 36 (2000): 21-30.
- [17] Chester, A.W. and Derouane, E.G. *Zeolite Characterization and Catalysis*. New York: Springer Science+Business Media, 2009.
- [18] Mistry, S.R. and Maheria, K.C. *Synthesis of diarylpyrimidinones (DAPMs) using large pore zeolites*. *Journal of Molecular Catalysis A* 355 (2012): 210-215.
- [19] Bekkum, H.v., et al. *Introduction to zeolite science and practice*. 2 ed, Vol. 137. Netherlands: ELSEVIER, 2001.
- [20] Baerlocher, C. and McCusker, L.B. *Database of Zeolite Structure*. 2007; Available from: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [21] Pérez-Ramírez, J., et al. *Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5*. *Journal of Catalysis* 232, 2 (2005): 318-334.

- [22] Singh, B. and Sharma, N. *Mechanistic implications of plastic degradation*.
Polymer Degradation and Stability 93, 3 (2008): 561-584.
- [23] Xi, G.X., Song, S., and Liu, Q. *Catalytic effects of sulfates on thermal degradation of waste poly(methyl methacrylate)*. Thermochemica Acta 435, 1 (2005): 64-67.
- [24] Lopez, G., et al. *Recycling poly(methyl methacrylate) by pyrolysis in a conical spouted bed reactor*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 49, 10 (2010): 1089-1094.
- [25] Grause, G., Predel, M., and Kaminsky, W. *Monomer recovery from aluminium hydroxide high filled poly(methyl methacrylate) in a fluidized bed reactor*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 75, 2 (2006): 236-239.
- [26] Cao, C., et al. *Enhancing the thermal stability of poly(methyl methacrylate) by removing the chains with weak links in a continuous polymerization*. Polymer Degradation and Stability 96, 12 (2011): 2209-2214.
- [27] Hu, Y.H. and Chen, C.Y. *The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate)*. Polymer Degradation and Stability 82, 1 (2003): 81-88.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายของพอลิเมทิลเมทาคริเลต

ตัวอย่างการคำนวณผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการแตกสลายของพอลิเมทิลเมทาคริเลต

ก่อนดำเนินปฏิกิริยา

น้ำหนักของเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง	=	6,170.50 กรัม	(1)
น้ำหนักของเศษ PMMA	=	30.00 กรัม	(2)
น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา	=	0.30 กรัม	(3)

หลังดำเนินปฏิกิริยา

น้ำหนักรวมของเครื่องปฏิกรณ์ ผลิตภัณฑ์เหลว ตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากแยกแก๊ส	=	6,196.80 กรัม	(4)
ดังนั้น ผลิตภัณฑ์แก๊ส = (4) – (1) – (2) – (3)	=	4.00 กรัม	(5)
และ ผลิตภัณฑ์เหลว = (4) – (1) – (3)	=	26.00 กรัม	(6)

การระเหยแยก

น้ำหนักของขวดระเหยแยก	=	149.55 กรัม	(7)
น้ำหนักรวมของผลิตภัณฑ์เหลว ขวดระเหยแยก	=	172.80 กรัม	(8)
ดังนั้น น้ำหนักผลิตภัณฑ์ของเหลวในขวดระเหยแยก = (8) – (7)	=	23.25 กรัม	(9)
น้ำหนักรวมของผลิตภัณฑ์เหลวหนัก ขวดระเหยแยก	=	168.48 กรัม	(10)
ดังนั้น น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลวหนัก = (10) – (7)	=	18.93 กรัม	(11)

เทียบสัดส่วนของน้ำหนักผลิตภัณฑ์เหลวจากเครื่องปฏิกรณ์

น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลว 23.25 กรัม ได้ผลิตภัณฑ์เหลวหนัก 18.93 กรัม

น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลว 26.00 กรัม ได้ผลิตภัณฑ์เหลวหนัก $(26.00 \times 18.93) / 23.25$

$$= 21.17 \text{ กรัม} \quad (12)$$

$$\text{ดังนั้น น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลวเบา} = (6) - (12) = 4.83 \text{ กรัม} \quad (13)$$

ดังนั้น น้ำหนักของผลิตภัณฑ์แก๊ส 4.00 กรัม

น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลวเบา 4.83 กรัม

น้ำหนักของผลิตภัณฑ์เหลวหนัก 21.17 กรัม

ภาคผนวก ข

สภาพกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ ข-1 พื้นที่ใต้กราฟและอุณหภูมิตำแหน่งยอดกราฟจากการแยกช่วงการคายแอมโมเนีย
ที่อุณหภูมิต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalysts	Peak*	Area**	Center**
ASA	1	0.04	95.65
	2	0.05	138.58
	3	0.17	317.99
ZSM-5	1	0.05	101.62
	2	0.10	160.08
	3	0.16	296.80
Beta	1	0.08	107.61
	2	0.16	165.00
	3	0.21	317.67
HUSY(6.2)	1	0.14	100.56
	2	0.24	148.62
	3	0.32	336.76
HUSY(11.8)	1	0.09	101.74
	2	0.16	149.17
	3	0.29	305.92
dUSY(33.6)	1	0.12	101.73
	2	0.14	143.83
	3	0.07	365.87
dUSY(145.2)	1	0.07	86.85
	2	0.14	111.84

* Peak คือ กราฟซึ่งได้จากการแยกช่วงการคายแอมโมเนียด้วยซอฟต์แวร์ OriginPro8.5

** Area คือพื้นที่ใต้กราฟหรือพื้นที่ใต้ Peak, Center คือ อุณหภูมิที่ตำแหน่งยอดสุดของ Peak

การคำนวณปริมาณกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา ASA เป็นวัสดุอ้างอิงที่ทราบปริมาณกรดเท่ากับ 0.55 มิลลิโมลต่อกรัม

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณกรด

พื้นที่ใต้กราฟรวมของแต่ละ Peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา ASA = 0.26

ตัวเร่งปฏิกิริยา ASA มีปริมาณกรด = 0.55 มิลลิโมลต่อกรัม

พื้นที่ใต้กราฟรวมของแต่ละ Peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 = 0.31

ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 มีปริมาณกรด = $(0.31 \times 0.55) / 0.26$
= 0.64 มิลลิโมลต่อกรัม

พื้นที่ใต้กราฟรวมของแต่ละ Peak ของตัวเร่งปฏิกิริยา Beta = 0.46

ตัวเร่งปฏิกิริยา Beta มีปริมาณกรด = $(0.46 \times 0.55) / 0.26$
= 0.96 มิลลิโมลต่อกรัม

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายศิริชัย ศักดิ์โสมษิต เกิดเมื่อวันที่ 14 กรกฎาคม พุทธศักราช 2529 ที่จังหวัดพะเยา สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553

การนำเสนอผลงานวิจัย

ได้เข้าร่วมเสนอผลงานวิชาการระดับนานาชาติ “International Conference on Power and Energy Engineering (ICPEE 2012)” วันที่ 1-2 กันยายน พุทธศักราช 2555 หัวข้อ “DEGRADATION OF POLY(METHYL METHACRYLATE) OVER ZEOLITES IN A BATCH REACTOR”.