

การแยกสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิสไตรีนใช้แล้วในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

นางสาวนฤภัทร ตั้งมั่นคงวรกุล



สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-468-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PYROLYSIS OF USED POLYSTYRENE IN BATCH REACTOR



MISS NARUEPHAT TANGMANKONGWORAKULL

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

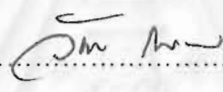
Chulalongkorn University

Academic Year 1999

ISBN 974-333-468-8

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การแยกสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิไธรีนไชน้ำแล้วในเครื่องปฏิกรณ์
แบบแบตช์
โดย นางสาวนฤภัทร ตั้งมั่นคงวรกุล
ภาควิชา เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รองศาสตราจารย์ ดร.โสภณ เรืองสำราญ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. วันชัย โพธิ์พิจริต)


คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.โสภณ เรืองสำราญ)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.อมร เพชรสม)


..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

นฤภัทร ตั้งมั่นคงวรกุล : การแยกสลายตัวด้วยความร้อนของพอลิสไตรีนใช้แล้วในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์. (PYROLYSIS OF USED POLYSTYRENE IN BATCH REACTOR) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ.ดร. โสภณ เรืองสำราญ, 86 หน้า. ISBN974-333-468 -8.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการไพโรไลซิสพอลิสไตรีนที่ใช้แล้วด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน ขนาด 4 ลิตร ได้ศึกษาการละลายพอลิสไตรีนในตัวทำละลายเบนซีนและไซโคลเฮกเซน ได้อัตราส่วนโดยน้ำหนักที่เหมาะสมของการละลายที่ 73:27 ของไซโคลเฮกเซนต่อพอลิสไตรีน ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส การทำปฏิกิริยาไพโรไลซิสใช้เวลาอยู่ระหว่าง 30 นาทีถึง 360 นาที อุณหภูมิระหว่าง 300 องศาเซลเซียสถึง 390 องศาเซลเซียส และภายใต้ความดันของแก๊สไนโตรเจน 14.7 ปอนด์ต่อตารางนิ้วถึง 400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนคือ เวลาทำปฏิกิริยา 300 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสและความดัน 45 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว สามารถเปลี่ยนพอลิสไตรีนเป็นสารผลิตภัณฑ์รวมได้ถึงร้อยละ 71 ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือ เอทิลเบนซีน โทลูอีน และคิวมีน ตามลำดับ

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนพบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ค่าคงที่ของอัตราเร็วของปฏิกิริยาคำนวณได้จาก

$$k_1 = 2.044 \exp(-44.34 \times 10^6 / RT)$$

และพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่า 44.34 กิโลจูล/กิโลโมล.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมีเทคนิค
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อนิติ นฤภัทร ตั้งมั่นคงวรกุล
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อ.ดร. โสภณ เรืองสำราญ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รศ.ดร. สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ

4072285523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD : PYROLYSIS / POLYSTYRENE / DEPOLYMERIZATION / CRACKING

NARUEPHAT TANGMANKONGWORAKULL : THESIS TITLE : PYROLYSIS OF USED POLYSTYRENE IN BATCH REACTOR THESIS ADVISOR : PROF. SOMSAK DUMRONGLERD Ph.D., THESIS COADVISOR : ASSO.PROF. SOPHON ROENGSUMRAN Ph.D., 86 pp. ISBN 974-333-468-8.

Pyrolysis of used polystyrene was performed in a stirred tank reactor of 4 litres. Used plastic was dissolved in benzene and cyclohexane with different ratios and temperatures. The suitable ratio of dissolution of polystyrene to cyclohexane was 27:73 at the temperature 80 °C. Reaction was run under nitrogen pressure between 14.7 to 400 psig, temperature 300 °C to 390 °C and reaction time 30 min to 360 min. Optimum conditions of this reaction were temperature 350 °C, nitrogen pressure 45 psig and reaction time 300 min. Total conversion was 72 % and obtained products were mainly ethylbenzene, toluene and cumene consecutively.

Kinetics reaction of pyrolysis of polystyrene was investigated. It was found that this reaction was the first order. The rate constant could be calculated from below equation:

$$k_1 = 2.044 \exp(-44.34 \times 10^6 / RT)$$

and activation energy was 44.34 kJ/kmol

ภาควิชา เคมีเทคนิค
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อนิสิต
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม



กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณศาสตราจารย์ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ รองศาสตราจารย์ดร. โสภณ เรืองสำราญ และรองศาสตราจารย์ดร. อมร เพชรสม ที่กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำและช่วยเหลือให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่ให้ทุนอุดหนุนงานวิจัยนี้ ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย(สกว.) ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่กรุณาช่วยเหลือพร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่างหาปริมาณผลิตภัณฑ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการจนงานวิจัยสำเร็จได้ด้วยดี ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ญ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. วารสารปริทัศน์.....	3
2.1 พอลิสไตรีน.....	3
2.2 การแตกสลาย.....	3
2.3 ปัจจัยและความเค้นต่างๆที่ก่อให้เกิดการแตกสลายของพอลิเมอร์.....	4
2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อความเสถียรของพอลิเมอร์.....	5
2.5 ประเภทของการแตกสลายของพอลิเมอร์.....	8
2.6 ดีพอลิเมอร์ไรเซชัน.....	8
2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อการแตกสลายของพอลิเมอร์.....	12
2.7.1 ความเหนียวกับความดันและอุณหภูมิ.....	15
2.8 ทฤษฎีกลไกการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน ด้วยแบบจำลองแบบ ต่อเนื่อง.....	18
2.8.1 แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง.....	18
2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน.....	21
2.10 ผลงานวิจัยในอดีต.....	23
3. เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	25
3.1 เครื่องมือในการทดลอง.....	25
3.2 ตัวอย่างพอลิสไตรีนและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	25
3.3 การดำเนินงานวิจัย.....	28
3.4 ขั้นตอนงานวิจัย.....	29

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4. ผลการทดลองการวิเคราะห์และวิจารณ์.....	30
4.1 การศึกษาผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิสไตรีนต่อน้ำหนักของ สารละลาย.....	30
4.2 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่เกี่ยวข้องต่อปฏิกิริยาไฟโรไลซิส พอลิสไตรีน.....	32
4.2.1 ผลของเวลาที่มีต่อปฏิกิริยาไฟโรไลซิสพอลิสไตรีน.....	32
4.2.2 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาไฟโรไลซิสพอลิสไตรีน.....	35
4.2.3 ผลของความดันที่มีต่อปฏิกิริยาไฟโรไลซิสพอลิสไตรีน.....	41
4.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฟโรไลซิสพอลิสไตรีน.....	44
4.3.1 แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง.....	45
4.3.1.1 การหาอันดับปฏิกิริยาเคมี.....	46
4.3.1.2 การหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีและค่าพลังงานกระตุ้น..	53
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	56
5.1 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างสารละลายกับพอลิสไตรีน.....	56
5.2 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฟโรไลซิส พอลิสไตรีน.....	57
5.2.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา.....	57
5.2.2 ผลของอุณหภูมิ.....	57
5.2.3 ผลของความดัน.....	57
5.3 ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฟโรไลซิส.....	59
5.4 ข้อเสนอแนะ.....	61
รายการอ้างอิง.....	62
ภาคผนวก.....	64
ประวัติผู้เขียน.....	74

สารบัญญัตินี้

ตาราง	หน้า
2.1 แสดงค่าพลังงานการแตกตัวของพันธะเดี่ยว.....	5
2.2 แสดงค่าพลังงานการแตกตัวของพันธะ $\text{CH}_3\text{-R}$	6
2.3 ความหนืดของก๊าซและของเหลวที่บรรยากาศ.....	14
4.1 แสดงผลของอัตราส่วนระหว่างพอลิสไตรีนกับตัวทำละลาย.....	31
4.2 แสดงผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีน.....	33
4.3ก แสดงผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีน...	36
4.3ข แสดงผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีน...	38
4.4 แสดงผลของความดันในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีน....	42
4.5 แสดงปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีน.....	45
4.6 แสดงการเปรียบเทียบค่า R^2 ระหว่างกราฟ $\ln(1-X_A)$ และ กราฟ $X_A/(1-X_A)$ กับเวลาที่ อุณหภูมิต่างๆ.....	47
4.7 แสดงการเปรียบเทียบค่า R^2 ระหว่างกราฟ $\ln(1-X_A)$ และ กราฟ $X_A/(1-X_A)$ กับเวลาที่ ความดันต่างๆ.....	52
4.8 แสดงค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (K_1) และค่าคงที่ $\ln(k_1)$ ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	53
4.9 แสดงจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน.....	55
5.1 จลนพลศาสตร์ไพโรไลซิสพอลิสไตรีนเปรียบเทียบกับผลงานวิจัยที่ผ่านมา.....	60
ข1 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โคโรมาโตแกรมขององค์ประกอบที่เวลาต่างๆ.....	67
ข2 แสดง Retention time ของสารผลิตภัณฑ์ในการวิเคราะห์ GC โคโรมาโตแกรม ที่เวลาต่างๆ.....	67
ข3 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โคโรมาโตแกรมขององค์ประกอบที่อุณหภูมิต่างๆ.....	70
ข4 แสดง Retention time ของสารผลิตภัณฑ์ในการวิเคราะห์ GC โคโรมาโตแกรม ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	70
ข5 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โคโรมาโตแกรมขององค์ประกอบที่ความดันต่างๆ.....	73
ข6 แสดง Retention time ของสารผลิตภัณฑ์ในการวิเคราะห์ GC โคโรมาโตแกรม ที่ความดันต่างๆ.....	73

สารบัญญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิครึ่งชีวิตของ($T_{1/2}$)กับค่าพลังงานในการแตกตัว (D).....	7
2.2 แสดงผลของตัวทำละลายที่มีผลต่อความหนืดของพอลิสไตรีน.....	13
2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่การแตกสลายกับความดันของพอลิสไตรีนในเบนซีน.....	14
2.4 ความหนืดรีดิวส์ $\mu_r = \mu/\mu_c$ เป็นฟังก์ชันกับความดันรีดิวส์ และอุณหภูมิรีดิวส์.....	16
2.5 แสดงกราฟของ $\mu' = \mu/\mu_c$ เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิสำหรับค่าต่างๆของความดันรีดิวส์	17
3.1 Reactor Fitting.....	26
3.2 Floor stand reactor.....	27
4.1 แสดงความสัมพันธ์ของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงพอลิสไตรีน.....	34
4.2ก แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงของพอลิสไตรีนที่เวลาต่างๆ.....	37
4.2ข แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงเป็นสารผลิตภัณฑ์หลักที่เวลา 300 นาทีและความดัน 65 psig.....	40
4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับร้อยละการเปลี่ยนแปลงพอลิสไตรีนที่เวลาต่างๆ.....	43
4.4 แสดงความสัมพันธ์ ระหว่าง $\ln(1-X_A)$ กับเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	48
4.5 แสดงความสัมพันธ์ $X_A/(1-X_A)$ กับเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	49
4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1-X_A)$ กับเวลาที่ความดันต่างๆ.....	50
4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $X_A/(1-X_A)$ กับเวลาที่ความดันต่างๆ.....	51
4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(k_p)$ กับ $1/T$ ของปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน.....	54
ก1 แสดงผลการวิเคราะห์ GCโครมาโตแกรมขององค์ประกอบที่เวลา 60 นาทีที่อุณหภูมิ 350 °ซ ความดัน 65 psig.....	65
ก2 แสดงผลการวิเคราะห์ GCโครมาโตแกรมขององค์ประกอบที่เวลา 300 นาทีที่อุณหภูมิ 350 °ซ ความดัน 65 psig.....	66
ก3 แสดงผลการวิเคราะห์ GCโครมาโตแกรมขององค์ประกอบที่เวลา 300 นาทีที่อุณหภูมิ	

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
300 °ซ ความดัน 65 psig.....	68
ก4 แสดงผลการวิเคราะห์ GCโครมาโตแกรมขององค์ประกอบที่เวลา 300นาทีอุณหภูมิ 325 °ซ ความดัน 65 psig.....	68
ก5 แสดงผลการวิเคราะห์ GCโครมาโตแกรมขององค์ประกอบที่เวลา 300นาทีอุณหภูมิ 350 °ซ ความดัน 65 psig.....	69
ก6 แสดงผลการวิเคราะห์ GCโครมาโตแกรมขององค์ประกอบที่เวลา 300นาทีอุณหภูมิ 390 °ซ ความดัน 65 psig.....	69
ก7 แสดงผลการวิเคราะห์ GCโครมาโตแกรมขององค์ประกอบที่ความดัน14.7psig เวลา 300นาทีอุณหภูมิ350 °ซ.....	71
ก8 แสดงผลการวิเคราะห์ GCโครมาโตแกรมขององค์ประกอบที่ความดัน35 psig เวลา 300นาทีอุณหภูมิ350 °ซ.....	71
ก9 แสดงผลการวิเคราะห์ GCโครมาโตแกรมขององค์ประกอบที่ความดัน 45 psig เวลา 300นาทีอุณหภูมิ350 °ซ.....	72
ก10 แสดงผลการวิเคราะห์ GCโครมาโตแกรมขององค์ประกอบที่ความดัน400psig เวลา300นาทีอุณหภูมิ350 °ซ	72

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

A	=	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา
C_B	=	ความเข้มข้นของพอลิสไตรีน, กิโลโมล/ม ³
C_{B_0}	=	ความเข้มข้นของพอลิสไตรีนเริ่มต้น, กิโลโมล/ม ³
E	=	ค่าพลังงานกระตุ้น, จูล/กิโลโมล
K_n	=	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับที่ n
N_A	=	จำนวนโมลของสาร A, โมล
N_B	=	จำนวนโมลของสาร B, โมล
n	=	อันดับปฏิกิริยา
r_B	=	อัตราเร็วปฏิกิริยาของสาร B, โมล/ปริมาตร เวลา
r_p	=	อัตราเร็วปฏิกิริยาของพอลิสไตรีน, กิโลโมล/ม ³ เวลา
T	=	อุณหภูมิ, องศาเซลเซียส
t	=	เวลาของการเกิดปฏิกิริยา, นาที
V	=	ปริมาตรของอนุภาค
X	=	สัดส่วนการเปลี่ยน, เทอมไร้หน่วย
X_A	=	สัดส่วนการเปลี่ยนของพอลิสไตรีน, เทอมไร้หน่วย
X_B	=	สัดส่วนการเปลี่ยนของสาร B, เทอมไร้หน่วย

บทที่ 1

บทนำ



พอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่นับวันประชากรนำมาใช้มากขึ้นโดยนำไปผลิตเป็นสิ่งของเครื่องใช้ในชีวิตประจำวัน ดังจะเห็นได้จากบรรจุภัณฑ์ต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ภาชนะบรรจุอาหารจากร้านอาหารและโรงเรียน กล่องโฟม และแก้วน้ำ ดังนั้นปริมาณการผลิตพอลิสไตรีนของทั่วโลกจึงมีปริมาณมาก ผลเสียที่ตามมาของการใช้ผลิตภัณฑ์จากพอลิสไตรีนจำนวนมากคือ เป็นพอลิเมอร์ที่ยากต่อการกำจัดหรือทำลาย เมื่อนำไปเผาทิ้งจะทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศเนื่องมาจากเกิดเป็นอนุภาคและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในขณะที่การถมทิ้งมีข้อเสียอันเกิดจากการย่อยสลายไม่ได้ทางชีวภาพ (unbiodegradable) และการขาดแคลนพื้นที่สำหรับถมทิ้ง การนำกลับมาใช้ใหม่โดยผ่านกระบวนการรีไซเคิล จึงเป็นวิธีที่ดีที่สุดในการกำจัดพอลิสไตรีนที่ใช้แล้วเพื่อแปรสภาพไปเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่นเอทิลเบนซีน โทลูอีน เป็นต้น.

งานวิจัยนี้จึงได้พยายามหาวิธีที่จะนำพอลิสไตรีนใช้แล้วกลับมาแปรสภาพไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจ เช่นเอทิลเบนซีนและ โทลูอีน อันเป็นวัตถุดิบที่สำคัญในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิสไตรีนกลับมาใช้ใหม่โดยไม่ทำให้สมบัติต่างๆลดลง หรืออาจนำมาใช้เป็นตัวทำละลายและเป็นสารเพิ่มค่าออกเทนในน้ำมันแก๊สโซลีนได้อีกวิธีหนึ่งทั้งยังเป็นการลดการนำเข้าสารเคมีดังกล่าวจากต่างประเทศ นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไปตามต้องการในปริมาณที่มากที่สุดเพื่อพัฒนาไปสู่ขั้นอุตสาหกรรมได้

1.1 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์
2. ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถศึกษาปฏิกิริยาโฟโรไลซิสเพื่อเปลี่ยนพอลิสไตรีนเป็นผลิตภัณฑ์ อาทิ เอทิลเบนซีน โทลูอีน คิวมีนได้.
2. สามารถหาภาวะที่เหมาะสมที่สุด ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และเวลา เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ.
3. สามารถลดปริมาณพอลิสไตรีนใช้แล้วเพื่อไม่ให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 พอลิสไตรีน

พอลิสไตรีนเป็นเทอร์โมพลาสติกที่เป็นพอลิเมอร์จะอ่อนตัวเมื่อได้รับความร้อน และกลับสู่สภาพเดิมเมื่อเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง พอลิสไตรีนมีลักษณะเป็นของแข็งโดยมีความถ่วงจำเพาะ(specific gravity) เท่ากับ 1.05 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ความทนแรงดึง (tensile strength) เท่ากับ 8000 psi (55 Mpa) จุดเริ่มอ่อนตัว (Vicat softening point) ประมาณ 108 °C มวลโมเลกุลเฉลี่ย(M_w) อยู่ในช่วง 200,000 ถึง 300,000 โดยสมบัติทางกายภาพขึ้นกับมวลโมเลกุล การแจกแจงของมวลโมเลกุล (molecular weight distribution) และการเติมสารเติมแต่ง (G.A.MACKY, 1992)

ผลิตภัณฑ์คริสตัลพอลิสไตรีน มีลักษณะโปร่งใสสามารถนำมาฉีดใส่แบบพิมพ์ (molded) หรือนำมาถักขึ้นเป็นรูป (extruded) โดยพอลิสไตรีนที่นำมาฉีดใส่แบบพิมพ์จะนำไปใช้ในการทำเครื่องเสียง เทปคาสเซ็ท กล่องใส่แผ่นดิสก์ เครื่องใช้ในสำนักงาน เครื่องใช้ในบ้าน เป็นต้น

ผลิตภัณฑ์อิมแพคเกรดพอลิสไตรีน (Impact Polystyrene) มีลักษณะทึบแสงแต่มีค่า impact strengths สูงกว่า เมื่อเทียบกับคริสตัลพอลิสไตรีน โดยจะเป็นพอลิสไตรีนที่มีการเติมยางเพื่อเพิ่มค่า impact strengths และค่า elongation แต่จะให้ความใสและความแข็งตึง (stiffness) ลดลง อิมแพคและคริสตัลพอลิสไตรีนจะเสื่อมสลายลงอย่างรวดเร็วเมื่อโดนแสงอัลตราไวโอเล็ต ดังนั้นจึงไม่เหมาะที่จะใช้งานกลางแจ้งถ้าไม่ได้เติมสารเติมแต่งที่เหมาะสมเพื่อป้องกันแสง อิมแพคพอลิสไตรีนสามารถนำมาฉีดใส่แบบพิมพ์นำไปใช้ทำชั้นวางเครื่องเสียง เครื่องใช้ภายในบ้าน เทปวีดีโอ เฟอร์นิเจอร์ และสามารถนำมาขึ้นเป็นรูป (extruded) เพื่อใช้ทำกระเป๋าเดินทาง ที่บรรจุประตูตู้เย็น ภาชนะใส่อาหาร เป็นต้น (G.A.MACKY, 1992)

2.2 การแตกสลายของพอลิเมอร์

การแตกสลายเกิดขึ้นได้ในทุกๆภาคในช่วงชีวิตของพอลิเมอร์อันได้แก่การสังเคราะห์ ขั้นตอนของกระบวนการและการใช้งาน ทั้งนี้ขึ้นกับภาวะในปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน

ดังเช่น ระหว่างการสังเคราะห์พอลิเมอร์นั้นอาจเกิดการดีพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้น ซึ่งดีพอลิเมอร์ไรเซชัน คือ ปฏิกริยาย้อนกลับของปฏิกริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน กล่าวคือ กระบวนการดีพอลิเมอร์ไรเซชันก็คือ ขั้นตอนการแยกมอนอเมอร์ออกจากปลายสายโซ่หลัก โดยขั้นตอนของกระบวนการต่างๆโดยสารที่เป็นตัวหลักในพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อนสูงๆและถูกแรงเค้น(mechanical stress)มากๆ อาจทำให้เกิดการแตกสลายในพอลิเมอร์นำไปสู่การเสื่อมสภาพโดยทำให้สมบัติของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลงไป

ในปัจจุบันขณะที่เกิดขึ้นมีพอลิสไตรีนรวมอยู่ในขณะเหล่านี้ด้วยจึงมีปัญหาในการกำจัดขยะพลาสติกที่มีจำนวนมากขึ้นซึ่งในการกำจัดขยะภายในโรงงานที่มีผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ได้มีการนำขยะเหล่านี้กลับมาใช้ใหม่หรือทำลายแต่ขยะพลาสติกเหล่านี้ภายในชุมชนยังมีปัญหาอยู่ซึ่งเครื่องมือในการกำจัดมีราคาแพงและยังมีปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

2.3 ปัจจัยและความเค้นต่างๆที่ก่อให้เกิดการแตกสลายของพอลิเมอร์

กระบวนการที่ทำให้พอลิเมอร์แตกเป็นโมเลกุลเล็กๆนั้น ต้องใช้แหล่งพลังงานที่จำเป็นในการทำลายพันธะ ที่ต่อเชื่อมกันระหว่างอะตอมมีลักษณะคล้ายสายโซ่ให้หลุดจากกันเป็นโมเลกุลเล็กๆ พลังงานพันธะนั้นเกิดขึ้นได้หลายแบบ ขึ้นอยู่กับชนิดของอะตอมที่เชื่อมโยงระหว่างกันและยังขึ้นกับ ลักษณะเฉพาะทางเคมี และลักษณะทางกายภาพที่แวดล้อมพันธะนั้นด้วย โดยทั่วไปพลังงานในการแตกตัวของพันธะเคมีในพอลิเมอร์ทั่วไปอยู่ในช่วงระหว่าง 65-108 kcal/mol โดยพันธะระหว่างคาร์บอน-คาร์บอน อยู่ในช่วงประมาณ 75-85 kcal/mol (T.OGAWA, 1981) ประเภทของพลังงานที่มีผลอย่างมากต่อการทำให้เกิดการแตกสลายของพอลิเมอร์คือ ความร้อน พลังงานกลและการแผ่รังสี ในกรณีที่ใช้ความร้อนมีได้หลายรูปแบบอาทิ การเผาไหม้ การถ่ายโอนความร้อน ส่วนพลังงานกลก็คือ การบิด และการแผ่รังสี ได้แก่ รังสีอัลตราไวโอเล็ตจากแสงอาทิตย์ ไม่เพียงแต่ความร้อนจะมีบทบาทสำคัญต่อการแตกตัวของพันธะแล้ว แต่ยังสามารถกระตุ้นกระบวนการทางเคมี และชีววิทยาอีกด้วย อย่างไรก็ตามปัจจัยต่างๆที่มีผลทำให้เกิดการแตกสลายของพอลิเมอร์จะประกอบไปด้วยปัจจัยหลายๆปัจจัยประกอบกัน เช่น ความร้อน ความเค้น ความชื้น และออกซิเจน โดยปัจจัยดังกล่าวจะทำให้เกิดสมบัติภายในและลักษณะภายนอกเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งทำให้เกิด chain scission และ cross-linking โดยนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงในการแจกจ่ายมวลโมเลกุลและองค์ประกอบทางเคมี เช่นเกิดการเปลี่ยนสีของพอลิเมอร์เกิดขึ้น เป็นต้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวอาจก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพทางกลและเทคนิคที่สำคัญของพอลิเมอร์ไป ดังนั้นสารจะสูญเสียคุณค่าและกลายเป็นของเสียที่ไร้ประโยชน์ จึงควรจะมีการทดลองและวิจัยว่ามีปัจจัย

อะไรมีผลต่อเสถียรภาพของพอลิเมอร์ หรือ หากภาวะที่เหมาะสมที่จะเปลี่ยนสารที่ไร้ประโยชน์ไปเป็นสารที่มีประโยชน์และใช้งานทางด้านอื่นๆได้ต่อไป

2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อเสถียรภาพของพอลิเมอร์

โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์มีผลอย่างมากต่อเสถียรภาพของพอลิเมอร์ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีเป็นปัจจัยหนึ่ง โดยพลังงานพันธะระหว่างอะตอมที่เหมือนกันจะมีค่าต่างกันมากน้อยขึ้นกับกลุ่มพันธะเคมี(chemical group) ของอะตอมนั้นๆดังเห็นได้ในตาราง 2.1

ตาราง 2.1 แสดงค่าพลังงานการแตกตัวของพันธะเดี่ยว (TOBOR KELEN, 1983)

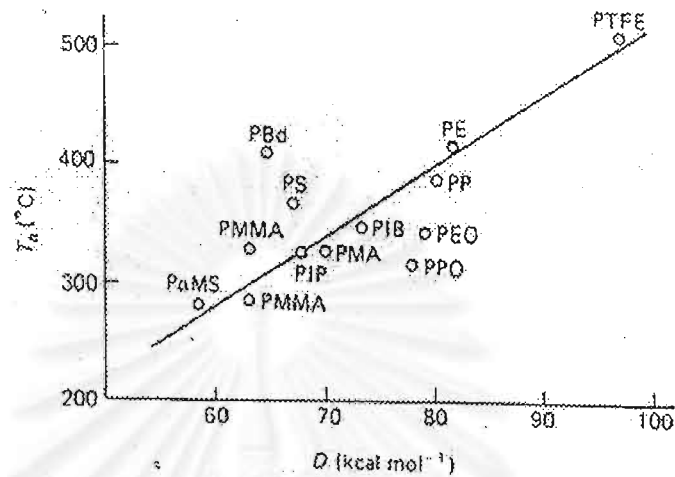
BOND BROKEN A-B	BOND DISSOCIATION ENERGIES (KCAL/MOL)	BOND BROKEN A-B	BOND DISSOCIATION ENERGIES (KCAL/MOL)
C ₂ H ₅ -H	99	C ₆ H ₅ -CH ₃	94
n-C ₃ H ₇ -H	98	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₃	72
t-C ₄ H ₉ -H	91	CH ₃ -Cl	84
CH ₂ =CHCH ₂ -H	82	C ₂ H ₅ -Cl	81
C ₆ H ₅ -H	103	CH ₂ =CHCH ₂ -Cl	65
C ₆ H ₅ -CH ₂ -H	83	CH ₃ -F	108
C ₂ H ₅ -CH ₃	83	C ₂ H ₅ -F	106
n-C ₃ H ₇ -CH ₃	83	HO-OH	51
t-C ₄ H ₉ -CH ₃	81	t-C ₄ H ₉ O-OH	36

พลังงานในการแตกตัว (dissociation energies) ของพันธะต่างๆในพอลิเมอร์สามารถบอกให้รู้ว่าการแตกสลายของพอลิเมอร์นั้นๆเกิดขึ้นเมื่อใด โดยกระบวนการเริ่มจากพันธะที่มีความแข็งแรงน้อยที่สุดถูกแยกออก อย่างไรก็ตามยังมีองค์ประกอบอื่นๆที่ทำให้เกิดการแตกสลายได้อีกคือ steric factors เสถียรภาพของสารมัธยันตร์ และ resonance stabilization โดยปัจจัยที่กล่าวมานี้จะมีผลต่อค่าของพลังงานในการแตกตัว ดังตาราง 2.2 โดยจะแสดงผลของ steric factors, resonance stabilization

ตาราง 2.2 แสดงค่าพลังงานการแตกตัวของพันธะ $\text{CH}_3\text{-R}$ (TOBOR KELEN, 1983)

-R	BOND DISSOCIATION ENERGIES (KCAL/MOL)
-CH ₃	88.4
-C ₂ H ₅	84.5
-n-C ₃ H ₇	84.9
-n-C ₄ H ₉	84.7
-i-C ₃ H ₇	83.8
-t-C ₄ H ₉	80.5
-CH ₂ -CH=CH ₂	73.6
-CH(CH ₃)-CH=CH ₂	72.3
-CH ₂ -C ₆ H ₅	71.9
-CH(CH ₃)-C ₆ H ₅	68.7
-C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₅	65.7
-CH=CH ₂	93.7
-C ₆ H ₅	94
-CH ₂ -OH	82.1
-CH ₂ -C(O)-CH ₃	79
-CH ₂ -CN	77.1

ค่าของพลังงานในการแตกพันธะ $\text{CH}_3\text{-R}$ และผลของค่าพลังงานพันธะที่มีผลต่อเสถียรภาพของพอลิเมอร์แสดงดังรูป 2.1 ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิที่ทำให้น้ำหนักเริ่มต้นของพอลิเมอร์ลดลง 50 เปอร์เซ็นต์ กับพลังงานในการแตกตัว โดยใช้เวลา 30 นาที ภายใต้ภาวะสูญญากาศ (TOBOR KELEN, 1983)



รูป 2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิครึ่งชีวิต (T_g) กับ ค่าพลังงานในการแตกตัว (D) ของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

มอนอเมอร์หลายๆชนิดต่อรวมกันเป็นพอลิเมอร์ร่วมมีผลต่อเสถียรภาพของพอลิเมอร์มากซึ่งมอนอเมอร์ร่วมที่ใส่เข้าไปในพอลิเมอร์ก็เพื่อปรับปรุงสมบัติบางอย่างของพอลิเมอร์ เช่นการเติมสารเติมแต่ง (additives) ซึ่งไม่เกิดพันธะเคมีกับพอลิเมอร์แต่อาจไปลดเสถียรภาพของพอลิเมอร์ได้ ตัวอย่างเช่น การเติมยางในพอลิสไตรีนที่ประกอบด้วยพันธะที่ไม่อิ่มตัว โดยทำให้พอลิสไตรีนที่ได้นั้นมีสภาพไวต่อแสงและเกิดออกซิเดชันได้สูงกว่าพอลิสไตรีนที่ยังไม่ปรับปรุงคุณภาพโดยสารเติมแต่งที่ใส่เข้าไปในพอลิเมอร์เพื่อปรับปรุงคุณภาพนั้นได้แก่ พลาสติกไซเซอร์ (สารเพิ่มความยืดหยุ่น) สารหล่อลื่น (lubricants) ซึ่งสารเติมแต่งเหล่านี้มีผลต่อเสถียรภาพของพอลิเมอร์ทั้งสิ้น เช่นอาจทำให้พอลิเมอร์เกิดการออกซิไดซ์ หรือ ถูกย่อยสลายไปจากระบบได้มีผลทำให้องค์ประกอบทางเคมีเปลี่ยนไป อย่างไรก็ตามสารเติมแต่งบางชนิดอาจทำให้พอลิเมอร์มีเสถียรภาพมากขึ้น เช่น แอนติออกซิแดนต์, โฟโตสตาบิไลเซอร์ เป็นต้น

2.5 ประเภทของการแตกสลายของพอลิเมอร์ (J.WEGNER, 1970)

เนื่องจากกระบวนการแตกสลายของพอลิเมอร์มีมากมายสามารถจำแนกการพิจารณาออกได้ตามสาเหตุและการตอบสนองของพอลิเมอร์ และแบ่งเป็น

2.5.1 จำแนกภายใต้ปัจจัยที่มีผลต่อการแตกสลายอันได้แก่

thermal, thermo-oxidative, photo, photo oxidative, mechanical, hydrolytic, chemical, biological degradation, pyrolysis, oxidative pyrolysis อื่นๆ

2.5.2 จำแนกภายใต้กระบวนการที่สำคัญที่เกิดขึ้นอันได้แก่

Random chain scission, depolymerization, cross-linking, side group elimination, substitution, reactions of side groups อื่นๆ

2.6 ดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (depolymerization) (TOBOR KELEN, 1983)

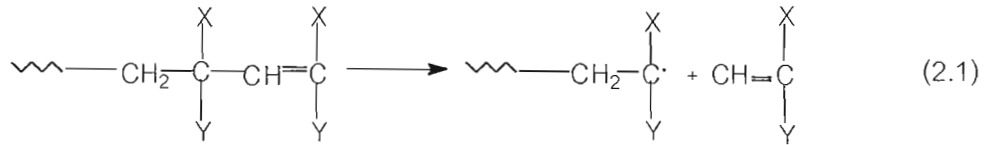
ดีพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นกระบวนการย้อนกลับของกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันโดยกระบวนการดีพอลิเมอร์ไรเซชันจะประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอน initiation ที่ปลายสายโซ่ (chain ends) ขั้นตอน depropagation และขั้นตอน termination โดยในขั้นตอน depropagation มอนอเมอร์ถูกดึงออกอย่างรวดเร็วจากปลายสายโซ่ ซึ่งลักษณะที่สำคัญก็คือ ได้ปริมาณมอนอเมอร์เป็นจำนวนมาก

2.6.1 หลักเกณฑ์ทางเคมีและเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน

ดีพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นกระบวนการสำคัญของพอลิเมอร์โดยเริ่มจาก (ก) เริ่มต้นโดยสายโซ่หลักถูกตัดออก (ข) สารมัธยันตร์เสถียร (ค) มอนอเมอร์ถูกดึงออกจากกัน

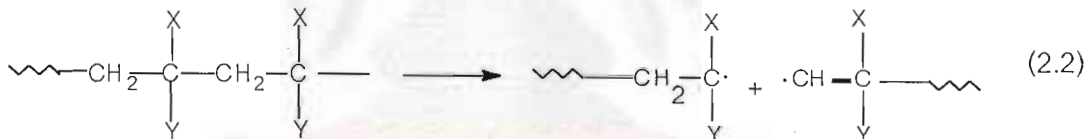
(ก) เริ่มต้นโดยสายโซ่หลักถูกตัดออก เป็นภาวะที่สำคัญในกระบวนการดีพอลิเมอร์ไรเซชันเนื่องจากกระบวนการนี้จะผลิตแหล่งกัมมันต์ของขั้นตอน depropagation ให้เกิดขึ้น แม้ว่ากระบวนการดีพอลิเมอร์ไรเซชันเริ่มเกิดโดยการตัดของสายโซ่แบบสุ่ม (random scission) หรือ โดยตัดที่ตำแหน่งพันธะที่อ่อนที่สุดในสายโซ่หลักก่อนโดยเริ่มเกิดที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ ดังเช่น

โมเลกุลขนาดใหญ่กับพันธะคู่ที่ถูกฟอร์มขึ้นในขั้น termination โดยไม่เป็นสัดส่วนกับอนุมูลที่เกิดขึ้น



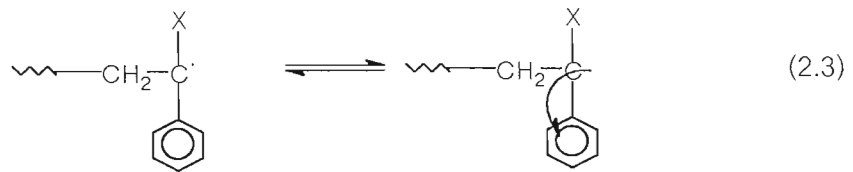
อนุมูลของมอนอเมอร์ถูกฟอร์มขึ้นในปฏิกิริยาแต่อนุมูลของโมเลกุลขนาดใหญ่ยังคงเหลืออยู่ในระบบจนกว่าปฏิกิริยาหยุดที่ช่วงอุณหภูมิในการแตกสลายโดยทั้ง X และ Y ในปฏิกิริยา (2.1) อาจเป็นไฮโดรเจนหรือพอลิเมอร์อื่นๆที่เข้ามาแทนที่

ขั้น initiation เริ่มเกิดโดยการตัดสายโซ่เป็นแบบสุ่ม โดยสองอนุมูลของโมเลกุลขนาดใหญ่ถูกฟอร์มขึ้นด้วยกลุ่มโมเลกุลสุดท้ายที่แตกต่างกัน ดังนั้นปฏิกิริยาข้างเคียงอาจทำให้ลักษณะของปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันของกระบวนการผิดไปมากกว่าปฏิกิริยาที่เริ่มเกิดขึ้นที่ปลายสายโซ่หลัก

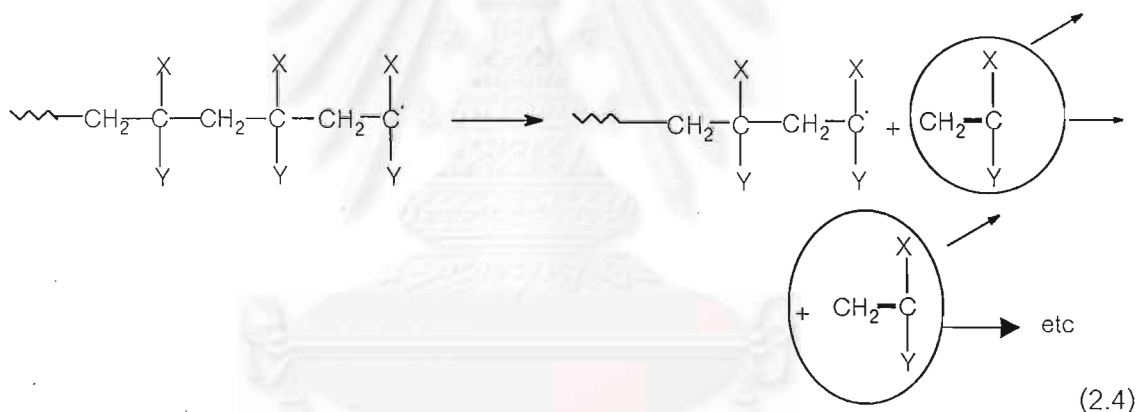


ปริมาณของโมเลกุลพอลิเมอร์กับกลุ่มพันธะคู่ตรงตำแหน่งปลาย (terminal double bonds) และความน่าจะเป็นที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาที่ตรงตำแหน่งสุดท้ายของสายโซ่หลักอาจลดลงได้ในหลายวิธีซึ่งขึ้นกับสายโซ่ที่เพิ่มเข้ามาในกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน

(ข) อนุมูลสุดท้าย ถูกฟอร์มขึ้นในขั้น initiation หรือในขั้น depropagation ซึ่งอนุมูลที่เกิดขึ้นนี้ต้องเสถียรพอที่ไม่เข้าร่วมในปฏิกิริยาข้างเคียงต่างๆ เช่น การถ่ายโอนสายโซ่ (chain transfer) โดยอนุมูลสุดท้ายเกิดขึ้นได้หลายทาง ได้แก่ resonance stabilization ดังเช่นในพอลิสไตรีน (PS.)



หรือ steric factor ซึ่งเมื่อไรที่เกิดภาวะเช่นนี้เกิดขึ้น อนุมูลสุดท้ายจะไม่เข้าร่วมในปฏิกิริยาข้างเคียงแต่จะเข้าร่วมในขั้นตอน depropagation ทำให้เกิดมอนอเมอร์ที่เป็นพวกสารระเหยง่าย(volatile) เกิดขึ้น

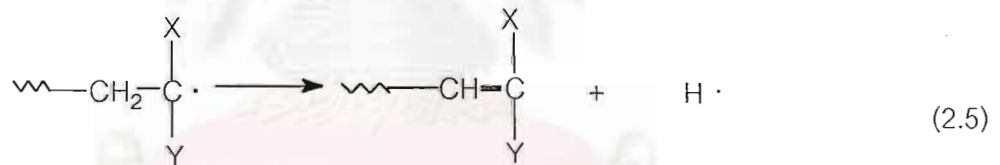


อย่างไรก็ตามขั้น depropagation นั้น จะเกิดขึ้นได้ต้องมีพลังงานกระตุ้นเพียงพอ

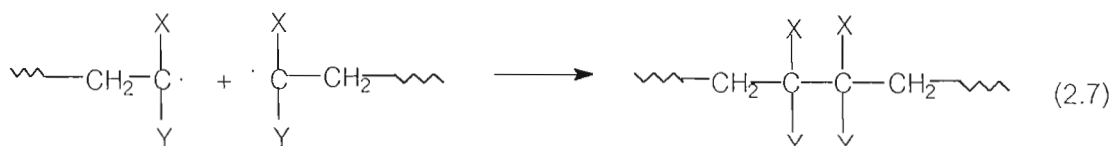
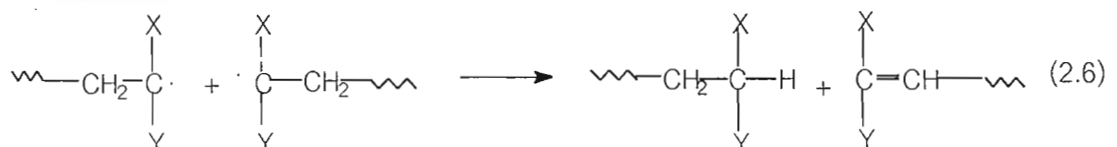
(ค) พลังงานกระตุ้นของขั้น depropagation เป็นการรวมพลังงานกระตุ้นในขั้น propagation กับความร้อนของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ดังนั้นความน่าจะเป็นที่พลังงานในการเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันสูงกว่าเพราะพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันประมาณ 3-7 kcal/mol (TOBOR KELEN, 1983) ซึ่งพลังงานความร้อนของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันมีค่าสูงกว่าพลังงานกระตุ้นในปฏิกิริยาเดียวกันมาก สำหรับมอนอเมอร์ที่เข้าแทนที่ (X=H), $-\Delta H_p$ มีค่าอยู่ในช่วง 8-22 kcal/mol (19) ดังตัวอย่าง

Monomer	$-\Delta H_p$ (kcal/mol)
Styrene	16.7
α -Methylstyrene	8.4
Methyl acrylate	18.5
Methyl methacrylate	13.3

ขั้น depropagation เกิดที่ตำแหน่ง β -scission ของอนุมูลสุดท้ายได้มอนอเมอร์และอนุมูลสุดท้ายใหม่เกิดขึ้น ดังปฏิกิริยาที่(2.5) เป็นการดึงไฮโดรเจนอะตอมออกที่ตำแหน่ง β -scission ซึ่งเกิดการแข่งขันระหว่างปฏิกิริยาต่างๆในขั้น depropagation จึงทำให้พลังงานกระตุ้นของขั้นนี้สูงมาก (ประมาณ 10 kcal/mol) ส่วนในพอลิเมอร์ที่มีตำแหน่ง β -scission ไม่มาก ซึ่งต้องพิจารณาปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้นด้วย



กระบวนการ depropagation ได้แก่การดึงโมเลกุลของมอนอเมอร์ออกหรือโดยการดึงปลายสายโซ่หลักของแมโครโมเลกุลออกไป ส่วนกระบวนการ termination สามารถเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลเดี่ยวหรือโมเลกุลคู่ก็ได้ ดังปฏิกิริยาที่ 2.6 และ 2.7

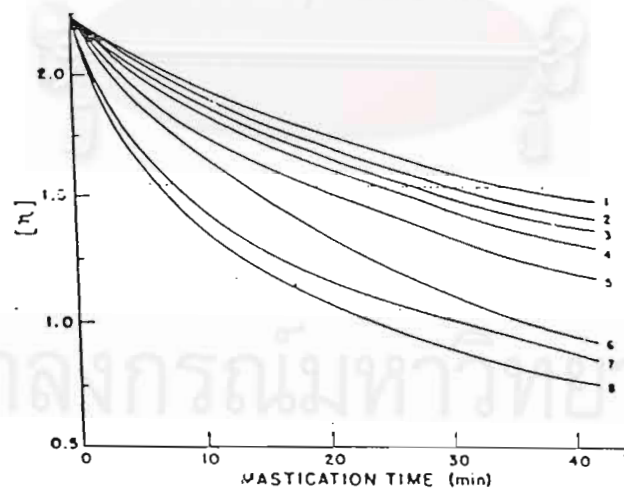


ถ้าในขั้น termination ผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีมวลโมเลกุลสูงอยู่มาก คือยังไม่เป็นจำพวกสารที่ระเหยง่าย โดยผลิตภัณฑ์นั้นจะเข้าทำปฏิกิริยาต่อไปจนได้ผลิตภัณฑ์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำลง ตัวอย่างเช่นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาที่ 2.6 กับปลายสายโซ่ที่ไม่อิมมัวตัวสามารถทำปฏิกิริยาดังในปฏิกิริยา 2.1

2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อการแตกสลายของพอลิเมอร์

โครงสร้างทางเคมีและกายภาพของพอลิเมอร์มีผลอย่างมากต่อการแตกสลายของพอลิเมอร์ ความแรงของพันธะในสายโซ่หลัก steric factor และ resonance stabilization มีผลรองลงมาต่อการแตกสลายของพอลิเมอร์ ส่วนแรงระหว่างโมเลกุลและแรงดึงดูดต่างๆระหว่างสายโซ่ในโครงสร้างเพิ่มขึ้นจะทำให้แนวโน้มในการแตกสลายเพิ่มขึ้น ส่วน chemical cross linking และ physical linking ซึ่งเป็นตัวขัดขวางในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ ส่วนประเภทและปริมาณของสารเติมแต่งเช่น สารหล่อลื่น พลาสติกไซเซอร์ และสารเติมเต็ม (filler) ก็ยังเป็นสิ่งสำคัญในการนำมาพิจารณาศึกษาการแตกสลายของพอลิเมอร์

รูปร่างของพอลิเมอร์และขนาดอนุภาคเริ่มต้นมีผลต่อกระบวนการแตกสลายของพอลิเมอร์ เช่นอนุภาคของยางในพอลิเมอร์มีผลทำให้พอลิเมอร์เปราะหรือเหนียวยิ่งขึ้น ความเสถียรของสารละลายพอลิเมอร์ขึ้นกับความเข้มข้นหรือแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์-ตัวทำละลาย ซึ่งผลของตัวทำละลายต่อพอลิสไตรีนซึ่งมีผลต่อกลไกการแตกสลายของพอลิเมอร์ดังแสดงไว้ในรูป 2.2



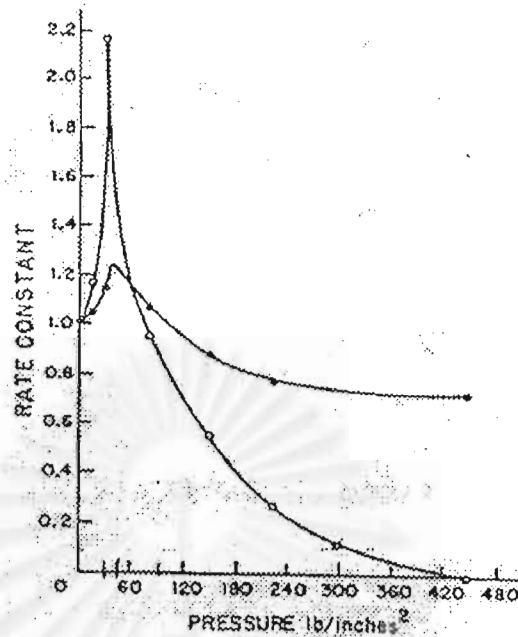
รูป 2.2 แสดงผลของตัวทำละลายที่มีต่อความเหนียวของพอลิสไตรีน (ที่ 40 °C, 30% โดยปริมาตร ภายใต้ความดันไนโตรเจน) : (1) โทลูอีน (2) เอทิลีน ไดคลอไรด์ (3) เมทิล เอทิล คีโตน (4) อะซีโตน (5) เบนซีน (6) n-บิวทิลอะซีเตต (7) คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (8) ปีโตรเลียมอีเทอร์ (19)

เวลาและอุณหภูมิมีผลอย่างมากต่อการแตกสลายของพอลิเมอร์เมื่อเราเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา การแตกสลายจะเพิ่มขึ้น ส่วนผลของอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความหนืดของสารลดลงเหนี่ยวนำให้เกิดการดึงอะตอมออกที่ปลายสายโซ่เกิดการแตกแรงแวมโมเลกุลเกิดขึ้นโดยตาราง 2.3 แสดงค่าความหนืดจากการทดลองสำหรับของไหลที่หนึ่งบรรยากาศ ที่อุณหภูมิห้องนั้น โดยแก๊สมีค่าความหนืดเพิ่มเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และของเหลวมีค่าความหนืดลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

ความดันมีผลต่อการแตกสลายของพอลิเมอร์ โดยที่ความดันสูงๆ (10^3 - 10^5 psig) มีผลในการเหนี่ยวนำให้เกิดการแตกตัวของพันธะ (TOBOR KELEN, 1983) ส่วนที่ความดันต่ำมีผลอย่างมากต่อการแตกสลาย ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งค่าคงที่การแตกสลายของสารละลายพอลิสไตรีน-เบนซีน ลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น เพราะเมื่อความดันสูงขึ้นจะไประงับการเกิดช่องว่างหรือขีดขวางไม่ให้สารเคลื่อนที่ทำปฏิกิริยาซึ่งมีบทบาทสำคัญต่อการแตกสลายของพอลิเมอร์ (TOBOR KELEN, 1983)

ตารางที่ 2.3 ความหนืดของแก๊สและของเหลวที่บรรยากาศ (MC GRAW-HILL, 1956)

Substance	Temperature T(°C)	Viscosity μ(cp)	Substance	Temperature T(°C)	Viscosity μ(cp)
Gases			Liquids		
i-C ₄ H ₁₀	23	0.0076	(C ₂ H ₅) ₂ O	20	0.245
CH ₄	20	0.0109	C ₆ H ₆	20	0.647
H ₂ O	100	0.0127	Br ₂	26	0.946
CO ₂	20	0.0146	C ₂ H ₅ OH	20	1.194
N ₂	20	0.0175	Hg	20	1.547
O ₂	20	0.0203	H ₂ SO ₄	25	19.15
Hg	380	0.0654	Glycerol	20	1069



รูปที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่การแตกสลาย (การลดลงของความหนืด) กับ ความดันของพอลิสไตรีนในเบนซีน (TOBOR KELEN, 1983)

2.7.1 ความหนืดขึ้นกับความดันและอุณหภูมิ

ในหัวข้อนี้เสนอสมสัมพันธ์ที่ทำให้สามารถคำนวณแนวโน้มของค่าความหนืดกับการแปรอุณหภูมิและความดันของของไหล โดยรูปที่ 2.4 แสดงกราฟของความหนืดรีดิวส์ (reduced viscosity) $\mu_r = \mu/\mu_c$ ซึ่งคือความหนืดที่อุณหภูมิและความดันหนึ่งหารด้วยความหนืดที่จุดวิกฤต ค่านี้พลอตเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิรีดิวส์ $T_r = T/T_c$ และความดันรีดิวส์ $P_r = P/P_c$ รูปนี้แสดงค่าความหนืดของแก๊สเข้าใกล้เส้นลิมิตความหนาแน่นต่ำเมื่อความดันเข้าใกล้หนึ่งบรรยากาศ จากรูป 2.4 ยังแสดงความหนืดของแก๊สเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิและความหนืดของของเหลวลดลงเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ

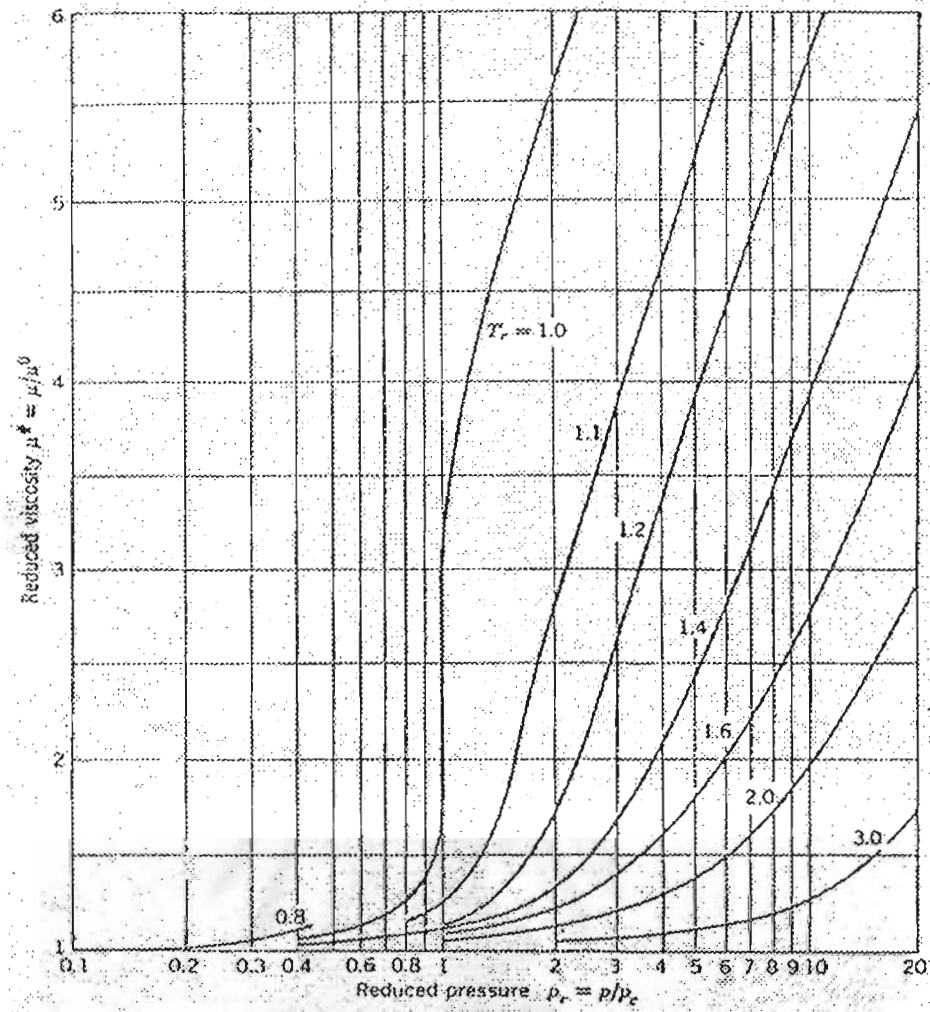
การหาค่า μ_c จากการทดลองนั้นทำได้ยาก อย่างไรก็ตาม μ_c สามารถคำนวณได้จากวิธีต่อไปนี้ 1) ถ้าทราบค่าความหนืดที่ความดันและอุณหภูมิรีดิวส์หนึ่ง μ_c คำนวณได้จาก $\mu_c = \mu/\mu_r$ หรือ 2) ถ้ามีข้อมูล P-V-T คำนวณ μ_c จากสมการต่อไปนี้ (MC GRAW-HILL, 1956)

$$\mu_c = 7.70 M^{1/2} P_c^{2/3} T_c^{-1/6} \quad (2.7.1)$$

รูปที่ 2.5 แสดงกราฟของ $\mu^* = \mu/\mu^0$ ซึ่งเป็นค่าความหนืดที่ความดันและอุณหภูมิ กำหนดค่าหนึ่งหารด้วยความดันบรรยากาศและอุณหภูมิเดียวกัน ค่า μ^* พลอตเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิรีดิวซ์และความดันรีดิวซ์ จากค่าคงที่วิกฤตเราสามารถคำนวณ P_r และ T_r และอ่านค่า μ/μ^0 จากรูปที่ 2.4 และทำการคูณ μ^* ด้วย μ^0 ซึ่งเป็นค่าจากการทดลอง

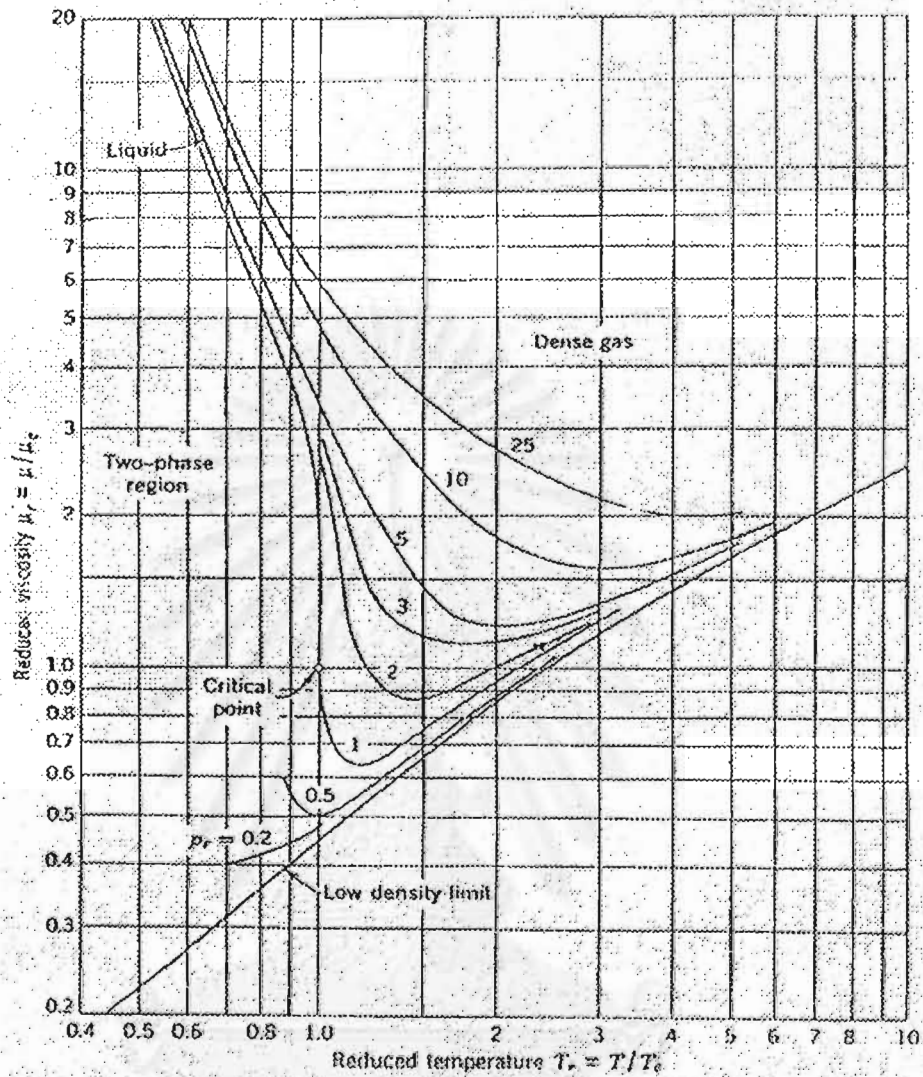


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.4 ความหนืดรีดิวส์ $\mu_r = \mu/\mu_c$ เป็นฟังก์ชันกับความดันรีดิวส์ $P_r = P/P_c$ และ อุณหภูมิรีดิวส์ $T_r = T/T_c$ (MC GRAW-HILL, 1956)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

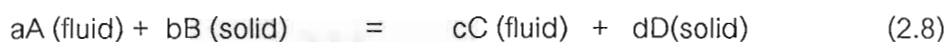


รูปที่ 2.5 แสดงกราฟของ $\mu^r = \mu/\mu_c$ เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิสำหรับค่าต่างๆของความดันรีดิวส์ $P_r = P/P_c$ (MC GRAW-HILL, 1956)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.8 ทฤษฎีกลไกการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนด้วยแบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง (พัตราภรณ์, 2532)

ปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนเป็นปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous reaction) คือแบบ liquid-liquid noncatalytic reaction แสดงได้ดังสมการ



สมการอัตราเร็วต้องพิจารณาการถ่ายโอนมวลสาร (Mass transfer) พร้อมทั้ง จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics) ด้วย ให้อธิบายลักษณะอัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมี รูปแบบของสมการที่ได้มาจากจากการทดลองหรือได้จากทฤษฎี อย่างไรก็ตามค่าคงที่อัตราเร็ว, k ต้องได้มาจากการทดลองเท่านั้นเพราะปัจจุบันยังไม่มีทฤษฎีที่ทำนายค่าดังกล่าวได้ดีพอ

2.8.1 แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง (Continuous reaction model)

สมมุติฐานที่ใช้ในการอธิบายกลไกของปฏิกิริยา คือ การเกิดปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์โดยไซโคลเฮกเซนกระจายอยู่ทั่วไปในพอลิสไตรีนและสมมุติว่าระบบนี้มีสภาพเป็นสารละลาย

อัตราการหายไปของสาร B = อัตราการเปลี่ยนแปลงของโมล B ต่อหน่วยปริมาตร

$$-r_B = (-1/V)(dN_B/dt) \quad (2.8.1)$$

เมื่อปริมาตรคงที่จะได้

$$-r_B = (-dC_B/dt) \quad (2.8.2)$$

สมการอัตราเร็วเขียนในเทอมความเข้มข้นและอุณหภูมิได้ดังนี้

$$-r_B = k_n C_B^n = (k_{n0} e^{-E/RT}) C_B^n \quad (2.8.3)$$

สมการ(2.8.3) เขียนในเทอมลอการิทึมได้เป็น

$$\ln(-r_B) = \ln(k_n) + n\ln(C_B) \quad (2.8.4)$$

จากสมการ (2.8.4) ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\ln(-r_B)$ กับ $\ln(C_B)$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ n และกราฟตัดแกน y ที่ $\ln(k_n)$

เมื่อปริมาตรคงที่ได้ความสัมพันธ์ของ C_B และ X_B คือ

$$X_B = 1 - (C_B/C_{B0}) \quad (2.8.5)$$

และ

$$dC_B = -C_{B0}dX_B \quad (2.8.6)$$

จากสมการ(2.8.2) และสมการ(2.8.6) นำมาอินทิเกรต

$$\int_0^t dt = - \int_{C_{B0}}^{C_B} dC_B / (-r_B) = C_{B0} \int_0^{X_B} dX_B / (-r_B) \quad (2.8.7)$$

ดังนั้นเวลาของการเกิดปฏิกิริยา

$$t = - \int_{C_{B0}}^{C_B} dC_B / (-r_B) = C_{B0} \int_0^{X_B} dX_B / (-r_B) \quad (2.8.8)$$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (Zero order reaction) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง อัตราเร็วปฏิกิริยา ($-r_B$) กับความเข้มข้นพอลิस्टาเร็น(C_B) ตามสมการที่ (2.8.3) คือ

$$(-dC_B/dt) = k_0 \quad (2.8.9)$$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง C_B กับ t จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ k_0

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first order reaction) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่าง อัตราเร็วปฏิกิริยา ($-r_B$) กับความเข้มข้นพอลิस्टาไรีน (C_B) ตามสมการที่ 2.8.3 คือ

$$(-dC_B/dt) = k_1 C_B \quad (2.8.10)$$

$$-\int_{C_{B0}}^{C_B} dC_B / C_B = k_1 \int_0^t dt \quad (2.8.11)$$

$$\ln(C_B) - \ln(C_{B0}) = -k_1 t$$

$$\ln(C_B) = \ln(C_{B0}) - k_1 t \quad (2.8.12)$$

ถ้าเขียนกราฟของ $\ln(C_B)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ $-k_1$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง (second order reaction) ได้ความสัมพันธ์ระหว่าง อัตราเร็วปฏิกิริยา ($-r_B$) กับความเข้มข้นพอลิस्टาไรีน (C_B) ตามสมการที่ 2.8.3 คือ

$$(-dC_B/dt) = k_2 C_B^2 \quad (2.8.13)$$

$$-\int_{C_{B0}}^{C_B} dC_B / C_B^2 = k_2 \int_0^t dt \quad (2.8.14)$$

$$(1/C_B) - (1/C_{B0}) = k_2 t$$

$$(1/C_B) = (1/C_{B0}) + k_2 t \quad (2.8.15)$$

ถ้าเขียนกราฟของ $(1/C_B)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ k_2 เมื่อพิจารณาถึงค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมี (rate constant) และพลังงานกระตุ้น (activation energy) ตามสมการ arrhenius คือ

$$k_n = k_{(no)} e^{(-E/RT)} \quad (2.8.16)$$

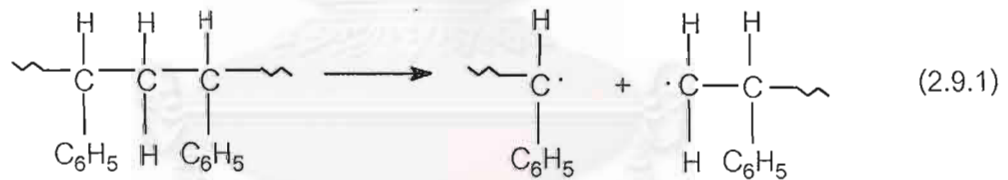
สมการ (2.8.16) เขียนในลอการิทึมได้เป็น

$$\ln(k_n) = \ln(k_{no}) - (E/R)/T \quad (2.8.17)$$

ถ้าเขียนกราฟ $\ln(k_n)$ กับ $(1/T)$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $(-E/R)$ และจุดตัดแกนเท่ากับ $\ln(k_{no})$ ซึ่งจะนำมาคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น และ ค่า $\ln(k_{no})$ ได้

2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฟโรไลซิสพอลิสไตรีน (J.WEGNER, 1970)

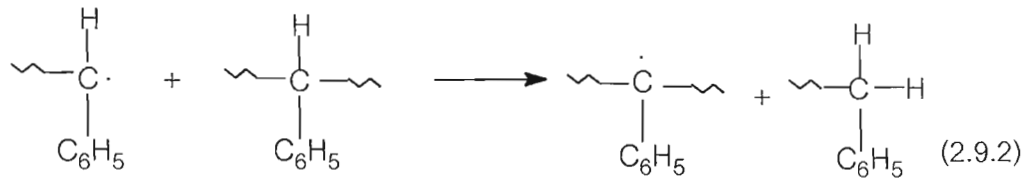
กลไกของการเกิดปฏิกิริยาไฟโรไลซิสพอลิสไตรีน โดยระบบที่ใช้ความร้อนเพื่อทำให้พอลิสไตรีนแตกสลาย โดยเริ่มจากขั้น initiation ที่เกิดขึ้นดังสมการ 2.9.1



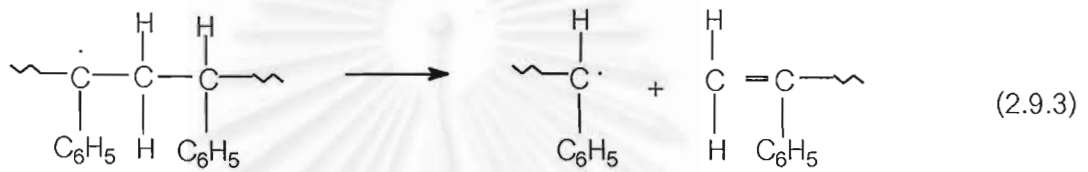
P แทน โมเลกุลของพอลิเมอร์

R แทน อนุมูล

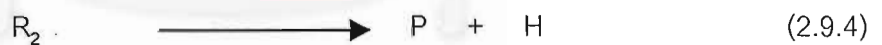
โมเลกุลของพอลิเมอร์จะแตกออกเนื่องจากพลังงานความร้อนที่สะสมโดยจะฟอร์มเป็นอนุมูล R_1 และ R_2 ที่แตกต่างกันซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาต่อไปในขั้น depropagation ดังสมการ (2.9.2)



โดยอนุมูล R_3 ดำเนินต่อไปโดยกลับไปเป็น R_1 อีกครั้ง ดังสมการ 2.9.3



ส่วนขั้น termination จะเกิดขึ้นโดยอนุมูลที่เกิดขึ้น depropagation จะเกิดเสถียรภาพโดยการหลุดออกของไฮโดรเจนอะตอม ดังสมการ 2.9.4 และจะเกิดการรวมไฮโดรเจนอะตอมกับ R_1 หรือ R_3 ไปเป็น P อีกเป็นอย่างไรต่อไปเรื่อยๆ จนปฏิกิริยาสิ้นสุดลง (YUEMACHI, 1993)



ซึ่งกลไกที่กล่าวมานี้เป็นกลไกที่ใช้อธิบายผลในการแตกสลายของพอลิไทรินใช้ผลของปริมาณการเกิดอนุมูลในขั้น depropagation ต่อขั้น initiation เท่านั้น โดยไม่รวมถึงผลของ weak link ในสายพอลิเมอร์ด้วย

2.10 ผลงานวิจัยในอดีต

Jellinek และ คณะ(11) ศึกษาการดีพอลิเมอไรเซชันพอลิสไตรีนด้วยความร้อน (thermal cracking) ที่อุณหภูมิมากกว่า 350 °C ภายใต้ความดันบรรยากาศ ได้ผลิตภัณฑ์คือ โทลูอีน เอทิลเบนซีน และ คิวมีน.

Nanbu และคณะ(12) ศึกษาการดีพอลิเมอไรเซชันพอลิสไตรีน โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา อะลูมิเนียมคลอไรด์ เข้ามาใช้กับปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรเซชันที่อุณหภูมิ 350 °C ภายใต้ความดันไนโตรเจน ได้ผลิตภัณฑ์ คือ เบนซีน.

Yamamoto และ Tokamiya(14) ศึกษาการดีพอลิเมอไรเซชันพอลิสไตรีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซิลิกา-อะลูมินาโดยใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 250-330 °C ภายใต้ความดันไนโตรเจน ได้ผลิตภัณฑ์หลักคือ เบนซีน 53 % เอทิลเบนซีน 10% คิวมีน 15 % ในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สไตรีน.

Audisio และ คณะ (9) ศึกษาการดีพอลิเมอไรเซชันพอลิสไตรีน โดยใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซิลิกา ซิลิกา-อะลูมินา และ ซีโอไลต์ ภายใต้ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 200-550 °C ได้ผลิตภัณฑ์มากกว่า 80% ซึ่งประกอบด้วยเบนซีน สไตรีน อัลคิลเบนซีน สไตรีนไดเมอร์ และ สไตรีนไตรเมอร์ เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ สไตรีน และไดเมอร์.

Uemichi และ คณะ (21) ศึกษาการดีพอลิเมอไรเซชันเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ ซิลิกา-อะลูมินา HY-type และ H-ZSM-5 ซีโอไลต์ ว่ามีผลต่อการดีพอลิเมอไรเซชันของพอลิสไตรีนใน fixed-bed flow reactor โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 300 °C ภายใต้ความดันบรรยากาศ ตัวเร่งปฏิกิริยา ซิลิกา-อะลูมินา ได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเบนซีนและ โทลูอีน แนฟทาลีน ซึ่งได้ประสิทธิภาพสูงสุด.

Ogawa และคณะ (18) ศึกษาการดีเกรดชันด้วยความร้อน (thermal degradation) ที่อุณหภูมิ 420 °C ก่อนทำปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรเซชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ซิลิกา-อะลูมินา ภายใต้ความดันไนโตรเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ 20% โดยน้ำหนักคือ 1-เมทิล-3-เฟนนิลลิเดน 1-เมทิล-1-เฟนนิลลิเดน และ 1-เฟนนิลลิเดน.

W.Zmierczak และ คณะ (20) ศึกษาปฏิกิริยาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ และ $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ ต่อปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรเซชันพอลิสไตรีน (มวลโมเลกุล 280000) ที่อุณหภูมิ 450°C เวลา 150 นาที ความดัน 1500 psig พบว่า $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ มีประสิทธิภาพมากกว่าและให้ปริมาณผลิตภัณฑ์มากกว่า 85 % โดยน้ำหนัก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเบนซีน 40 % โทลูอีน 13% และเบนซีน 7%.

J.Wegner และ F.Patat (13) ศึกษาปฏิกิริยาดีเกรเดชันด้วยความร้อนของพอลิสไตรีนที่อุณหภูมิ $200\text{-}325^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดันไนโตรเจน โดยพอลิสไตรีนละลายในโทลูอีนก่อนเข้าทำปฏิกิริยาโดยพบว่าปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งค่าพลังงานกระตุ้นที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาประมาณ 48 กิโลจูลต่อโมล.

Y.D.M Simard; M.R. Kamal และ คณะ (22) ศึกษาปฏิกิริยา thermolysis ของพอลิสไตรีน โดยใช้อุณหภูมิ $368\text{-}407^\circ\text{C}$ ได้ผลิตภัณฑ์หลักคือ สไตรีนมอนอเมอร์ ไดเมอร์ และไตรเมอร์ (มวลโมเลกุล 190) โดยพบว่าปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งได้ค่าพลังงานกระตุ้น 39.6 กิโลจูลต่อโมล

ดาริน โกเมนตระการ (2) ศึกษาปฏิกิริยาอะลคิลติกไฮโดรแครกกิงของพอลิสไตรีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยเหล็ก ดีบุก และฟลูออไรด์บนแกนพวยชนิดซีโอไลต์โมเลกุลาร์ซีฟที่อุณหภูมิ 350°C ความดัน 300 psig เวลา 90 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15 % โดยน้ำหนักของพอลิสไตรีนโดยผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ เอทิลเบนซีน 72% โทลูอีน 10% และคิวมีน 5% โดยน้ำหนัก.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 เครื่องมือในการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ทำการทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (batch stirred)

ก. เครื่องปฏิกรณ์

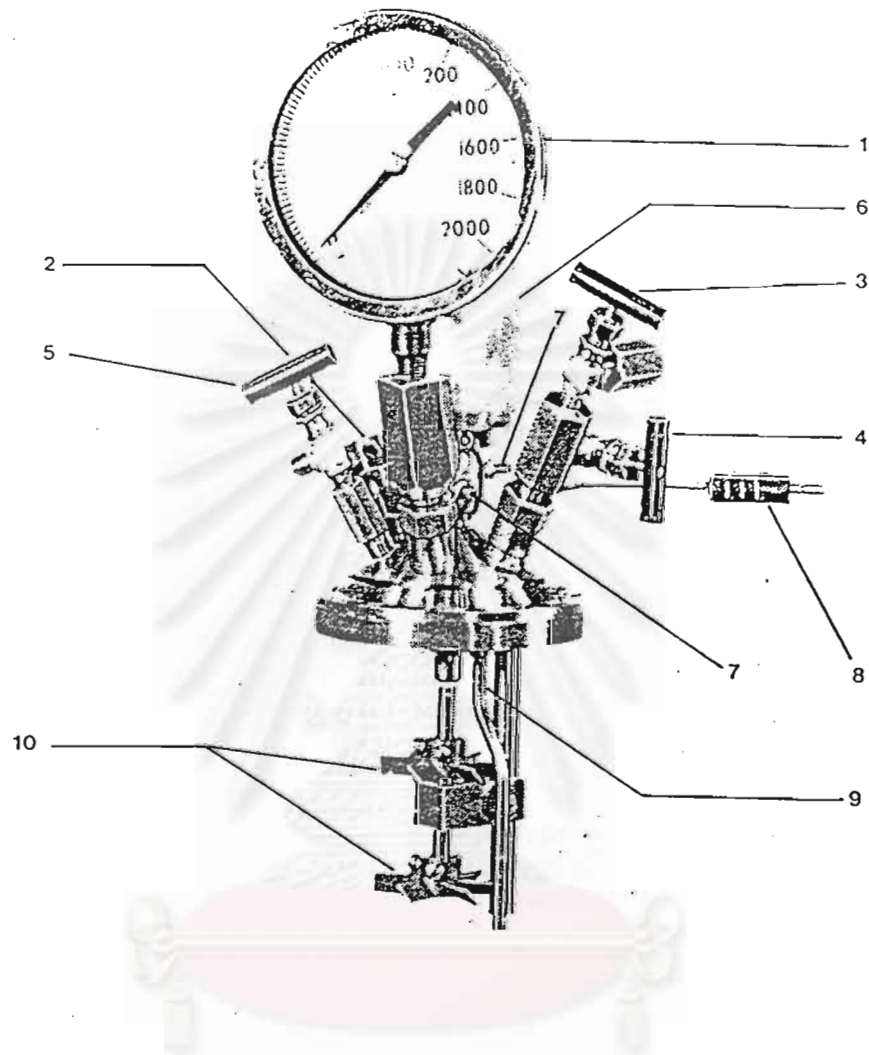
ชุดเครื่องปฏิกรณ์แสดงดังรูปที่ 3.1 และรูปที่ 3.2 ซึ่งสร้างด้วยเหล็กกล้าไร้สนิมมีรูปร่างทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 17 เซนติเมตร ปริมาตร 4 ลิตร ใช้มอเตอร์ติดตั้งใบกวนทางด้านบนเครื่อง เพื่อกวนให้ตัวทำละลายกับพอลิสไตรีนรวมเป็นเนื้อเดียวกันอย่างสม่ำเสมอ ติดตั้งเทอร์โมคัปเปิลทางด้านบนเครื่องเพื่ออ่านอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ขณะทำการทดลอง และมี pressure gauge วัดความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์ มีขดลวดให้ความร้อนอยู่ภายนอกของถังกวน และการวัดความดันจะแสดงด้วยเครื่องควบคุมแบบดิจิตอล ดังรูปที่ 3.1 และ 3.2 .

ข. ชุดกลั่น

ประกอบด้วยขวดก้นกลมขนาด 1000 มิลลิลิตร , Heating mantle, condenser, เทอร์โมมิเตอร์, ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร

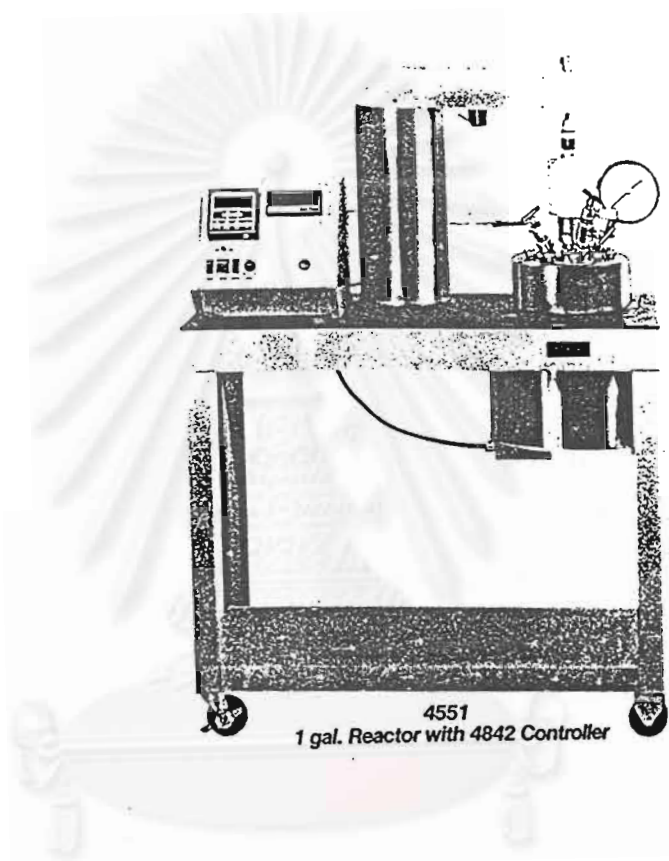
3.2 ตัวอย่างพอลิสไตรีนและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. กล่องโฟม
2. โซโคลเฮกเซน
3. เบนซีน
4. เมทานอล



- | | |
|----------------------------|---|
| 1. a pressure gauge | 6. a stirrer magnetic drive system |
| 2. a safety rupture disc | 7. a water cooling channel |
| 3. a gas inlet valve | 8. a thermocouple |
| 4. a liquid sampling valve | 9. a dip tube |
| 5. a gas release valve | 10. a stirring shaft with 6- blade turbine type impellers |

รูปที่ 3.1 Reactor Fitting



รูปที่ 3.2 Floor stand reactor

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3 การดำเนินการวิจัย

3.3.1 ศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างตัวทำละลายกับพอลิสไตรีน

- ก. การทดลองหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างไซโคลเฮกเซนกับพอลิสไตรีนโดยแปรค่าอุณหภูมิที่ 25°C และ 80°C
- ข. การทดลองหาอัตราส่วนระหว่างเบนซีนและพอลิสไตรีนโดยแปรค่าอุณหภูมิที่ 25°C และ 80°C

3.3.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่มีผลต่อกระบวนการไพโรไลซิสพอลิสไตรีน

- ก. การทดลองเพื่อศึกษาผลของเวลา ที่มีต่อกระบวนการไพโรไลซิสพอลิสไตรีน โดยแปรค่าเวลา เป็น 30 60 180 300 360 นาทีตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 350°C ภายใต้ความดันไนโตรเจน 65 psig
- ข. การทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนพอลิสไตรีนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก (เอทิลเบนซีน โทลูอีน คิวมีน) โดยแปรค่าอุณหภูมิเป็น 300 325 350 และ 390°C ตามลำดับ ซึ่งใช้เวลา 300 นาที ภายใต้ความดันไนโตรเจน 65 psig
- ค. การทดลองเพื่อศึกษาผลของความดัน ที่มีต่อกระบวนการไพโรไลซิสพอลิสไตรีน โดยแปรค่าความดันเป็น 14.7 35 45 55 65 และ 400 psig ที่อุณหภูมิ 350°C และใช้เวลา 300 นาที

3.3.3 ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน

ใช้สารละลายไซโคลเฮกเซน-พอลิสไตรีน อัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิสไตรีนต่อไซโคลเฮกเซนเป็น 27:73 โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ คือ 300 325 350 390°C ตามระยะเวลาคือ 30 60 180 และ 300 นาที

3.3.4 ศึกษาอัตราเร็วปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน

- การทดลองหาอันดับของปฏิกิริยา (reaction order)
- การทดลองหาค่าคงที่อัตราการเกิด (rate constant) ค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy)

3.4 ขั้นตอนการวิจัย

ก. การเตรียมตัวอย่างพอลิสไตรีน

ทำได้โดยนำกล่องโฟมมาทำความสะอาด และนำมาตัดเป็นชิ้นเล็กขนาดประมาณ 1x2 เซนติเมตร

ข. การทำปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน

- นำโฟมที่ตัดเป็นชิ้นเล็กชั่งน้ำหนักประมาณ 70 กรัม และเติมสารละลายไซโคลเฮกเซน ในอัตราส่วนที่กำหนด ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ประกอบส่วนให้ความร้อนกับเครื่องปฏิกรณ์ แล้วจัด อุปกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 3.2

- ทำการทดลองตามเวลาที่กำหนด เมื่อครบกำหนดแล้วปิดเครื่องกวนและเครื่องให้ความร้อน

- นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปชั่งน้ำหนักและนำไปกลั่นแยกเอาสารที่ระเหยง่ายออก

ค. การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์

นำสารที่กลั่นได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง gas chromatography เพื่อหาองค์ประกอบของสารผลิตภัณฑ์

ช. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีน

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยน} = \frac{[\text{น้ำหนักของพอลิสไตรีนเริ่มต้น} - \text{น้ำหนักพอลิสไตรีนที่เหลือ}] \times 100}{\text{น้ำหนักของพอลิสไตรีนเริ่มต้น}}$$

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนโดยใช้ตัวทำละลายไซโคลเฮกเซน งานวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนคือ ตอนที่ 1 ศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างตัวทำละลายกับพอลิสไตรีนซึ่งเปรียบเทียบการละลายของพอลิสไตรีนในไซโคลเฮกเซนและเบนซีน ตอนที่ 2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนซึ่งพิจารณาเวลา อุณหภูมิ ความดันในการเกิดปฏิกิริยา ส่วนตอนที่ 3 เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนเพื่อหาอันดับปฏิกิริยา, ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา, ค่าพลังงานกระตุ้น.

4.1 การศึกษาผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิสไตรีนต่อน้ำหนักของสารละลาย

ในงานวิจัยนี้ใช้พอลิสไตรีนที่เป็นกล่องโพนซึ่งต้องศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างตัวทำละลายและพอลิสไตรีนเนื่องจากพอลิสไตรีนที่เป็นกล่องโพนนั้นเมื่อนำมาทำปฏิกิริยาไพโรไลซิสจะเกิดเป็นโค้ก (coke) ทั้งหมด ไม่สามารถนำผลิตภัณฑ์มาวิเคราะห์ได้จึงต้องนำมาทำให้อยู่ในรูปสารละลายก่อนทำปฏิกิริยาไพโรไลซิสตัวทำละลายที่เลือกนั้นต้องเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วเหมือนกับพอลิสไตรีนและตัวทำละลายนี้ต้องไม่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนเพื่อให้ง่ายต่อการวิเคราะห์ ดังเช่นตัวทำละลายที่เลือกใช้คือไซโคลเฮกเซน และเบนซีน นำพอลิสไตรีนละลายที่อุณหภูมิห้องและ 80°C (จุดเดือดของตัวทำละลาย) พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการละลายของพอลิสไตรีนสูงขึ้น อัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างตัวทำละลายกับพอลิสไตรีนเท่ากับ 73:27 โดยตัวทำละลายที่เหมาะสมคือไซโคลเฮกเซน ดังนั้นเราจะนำพอลิสไตรีนละลายในไซโคลเฮกเซนในอัตราส่วนโดยน้ำหนักเป็น 27:73 ก่อนเข้าทำปฏิกิริยาไพโรไลซิส ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงผลของอัตราส่วนระหว่างพอลิสไตรีนกับตัวทำละลาย

ชนิดของตัว ทำละลาย	อัตราส่วนระหว่างพอลิสไตรีนต่อตัวทำละลาย											
	อุณหภูมิห้อง						อุณหภูมิ 80 °ซ					
	อัตราส่วนโดยปริมาตร			อัตราส่วนโดยน้ำหนัก			อัตราส่วนโดยปริมาตร			อัตราส่วนโดยน้ำหนัก		
	V_{solid}	V_{liquid}	$V_{\text{solid}}:V_{\text{liquid}}$	W_{solid}	W_{liquid}	$W_{\text{solid}}:W_{\text{liquid}}$	V_{solid}	V_{liquid}	$V_{\text{solid}}:V_{\text{liquid}}$	W_{solid}	W_{liquid}	$W_{\text{solid}}:W_{\text{liquid}}$
เบนซีน	19.04	273	7 : 93	20	240	8 : 92	19.04	106	18 : 82	20	93	22 : 78
ไซโคลเฮกเซน	19.04	253	8 : 92	20	195	10 : 90	19.04	99	20 : 80	20	76	27 : 73

หมายเหตุ : V_{solid} = ปริมาตรพอลิสไตรีน

W_{solid} = น้ำหนักพอลิสไตรีน

V_{liquid} = ปริมาตรของตัวทำละลาย

W_{liquid} = น้ำหนักของตัวทำละลาย

4.2 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่เกี่ยวข้องต่อปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน

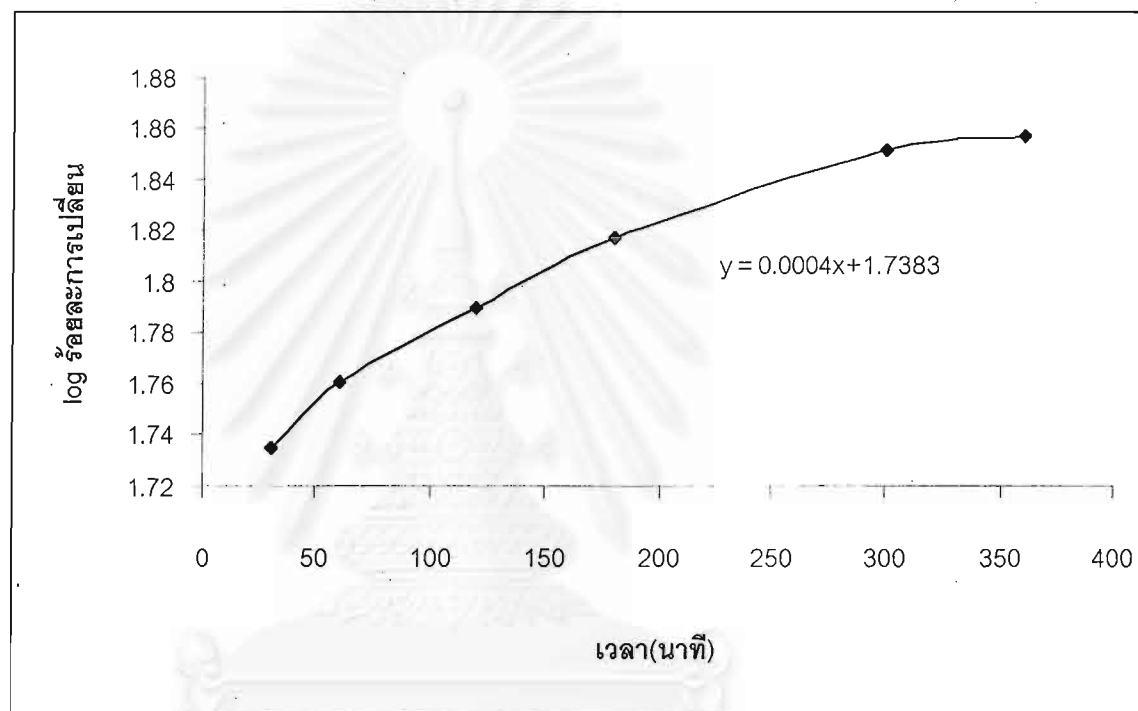
4.2.1 ผลของเวลาที่มีต่อปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน

สารละลายไซโคลเฮกเซน-พอลิสไตรีนหลังจากกระบวนการไพโรไลซิสพอลิสไตรีนที่เวลา 30 60 120 180 300 และ 360 นาที ที่อุณหภูมิ 350 °C ภายใต้ความดันไนโตรเจน 65 psig ได้แสดงผลการทดลองไว้ในตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.1 ส่วนผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่เวลาต่างๆ แสดงไว้ในรูปที่ ก.1 ก.2 และตารางที่ ข.1 ข.2

การที่สารละลายอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์นานสารละลายก็จะได้รับพลังงานความร้อนสะสมเพิ่มขึ้นตามเวลา ดังนั้นโมเลกุลของพอลิสไตรีนจึงรับพลังงานความร้อนเพิ่มขึ้น การแตกตัวของพอลิสไตรีนจึงเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องในช่วงแรกและเกิดช้าลงในช่วงหลังทั้งนี้เนื่องจากปริมาณพอลิสไตรีนมีอยู่มากทำให้การแตกตัวของพอลิสไตรีนเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่องตามเวลาและเมื่อปฏิกิริยาใกล้สิ้นสุดในช่วงเวลา 300-360 นาที จะเห็นได้ว่าร้อยละการเปลี่ยนใกล้เคียงกัน ดังนั้น เวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมของปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนเป็น 300 นาที ดังผลที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.1 และจากรูปได้แสดงถึงร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีนกับเวลา โดยเพิ่มจากร้อยละ 55 ไปถึงร้อยละ 72 เมื่อเวลาของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มจาก 30 นาที เป็น 360 นาที นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์หลักมีปริมาณเพิ่มขึ้นด้วยเช่นเดียวกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ดังเช่น เบนซีนเพิ่มจากร้อยละ 1.0 เป็น 3.7 โทลูอีนเพิ่มจากร้อยละ 12 เป็นร้อยละ 27 เอทิลเบนซีนเพิ่มจากร้อยละ 27 เป็นร้อยละ 35 เป็นต้น.

ตารางที่ 4.2 แสดงผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนพอลิสไตรีน ที่อุณหภูมิ 350°ซ และความดัน 65 psig

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยน	ร้อยละการเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก					ร้อยละของไซโคลเฮกเซน ต่อพอลิสไตรีน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	
		ไอโซเมอร์ C ₆	เบนซีน	โทลูอิน	เอทิลเบนซีน	คิวมีน	เริ่มต้น	สิ้นสุด
30	54.3	-	1.0	12.0	27.2	7.1	73.1	72.1
60	57.6	1.3	1.6	13.0	29.9	7.6	72.9	73.0
120	61.4	1.6	1.9	14.1	31.1	8.0	73.2	73.2
180	65.6	2.0	2.1	15.0	33.1	8.8	73.1	73.0
300	71.0	2.5	2.3	15.9	35.5	9.7	73.2	73.5
360	71.9	3.8	3.7	16.9	35.7	7.7	73.1	73.6



รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนพอลิस्टาไทรินที่อุณหภูมิ 350°C และความดัน 65 psig

4.2.2 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน

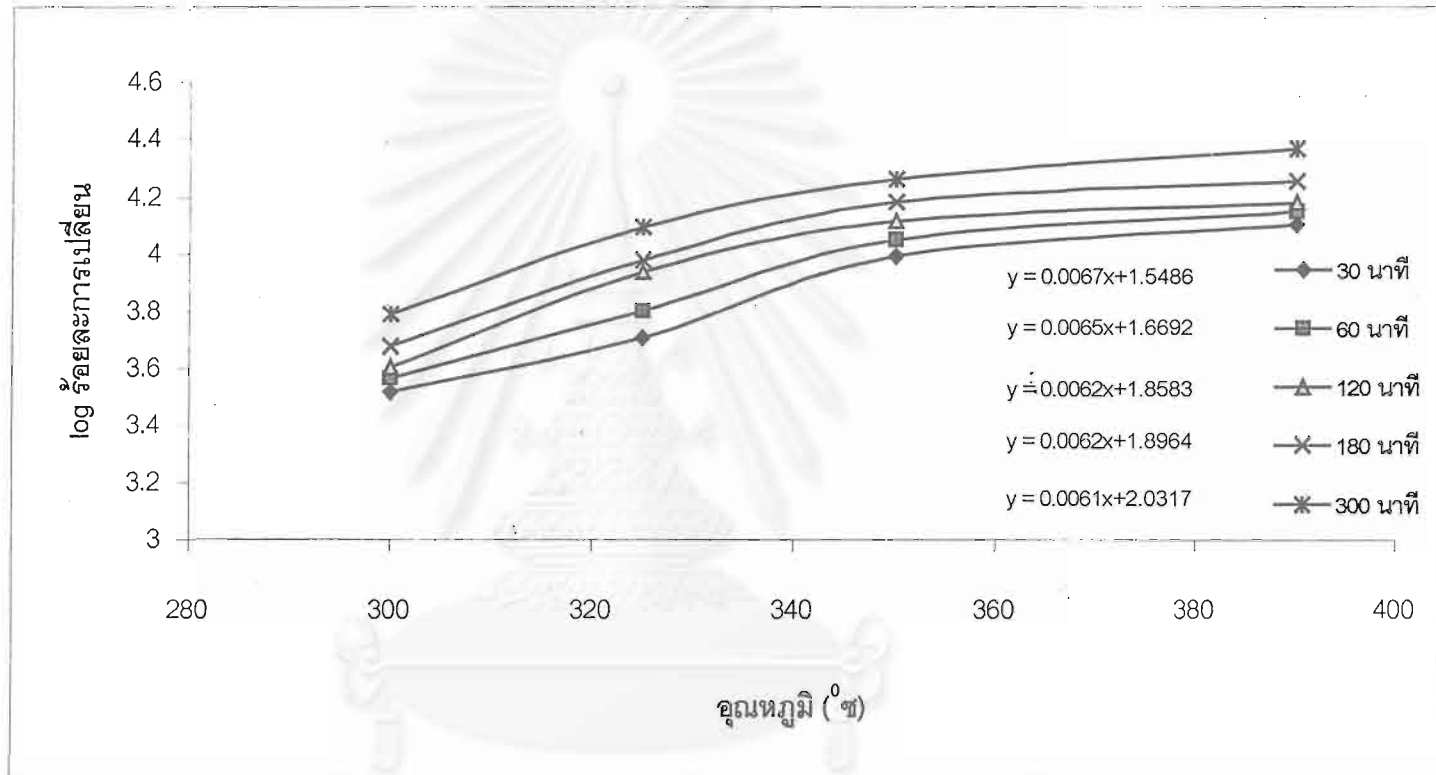
สารละลายไซโคลเฮกเซน-พอลิสไตรีนหลังผ่านกระบวนการไพโรไลซิสแปรค่าอุณหภูมิที่ 300 325 350 และ 390 °C เวลาที่ 30 60 120 180 300 นาที ภายใต้ความดันไนโตรเจน 65 psig โดยได้แสดงผลการทดลองไว้ในตารางที่ 4.3ก. และรูปที่ 4.2ก. โดยผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่อุณหภูมิต่างๆดังรูปที่ ก.3 ก.4 ก.5 ก.6 และตารางที่ ข.3 ข.4

รูปที่ 4.2ก. แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนจะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีนจะเพิ่มขึ้นซึ่งจากการทดลองอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 350 °C และ 390 °C ค่าร้อยละการเปลี่ยนจะมีค่าสูงมาก อันเนื่องมาจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความหนืดของสารละลายลดลง (อันได้มาจากหัวข้อ 2.7.1) อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดได้มากทำให้การแตกตัวพันธะของสารเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนพอลิสไตรีนเพิ่มขึ้น การสลายตัวของพอลิสไตรีนเกิดขึ้นรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 350 °C หลังจากนั้นการสลายตัวเริ่มช้าลงทั้งนี้เกิดจากพลังงานความร้อนที่ใช้ในการถ่ายโอนความร้อนและใช้ทำลายสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่ไหลวนอยู่ในสารละลายต้องใช้เวลามากเนื่องจากพอลิเมอร์เองก็เป็นฉนวนการที่จะให้ความร้อนจึงเป็นไปได้ด้วยความยากลำบากในการทำละลายสายโซ่พอลิเมอร์ ดังจะเห็นได้จากผลการวิเคราะห์ที่ได้ จากตารางที่ 4.2ข. ในช่วงอุณหภูมิ 350 และ 390 °C ปริมาณผลิตภัณฑ์หลักที่ได้ใกล้เคียงกัน โดยที่ อุณหภูมิ 390 °C จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำลงเพิ่มขึ้นแทน ดังเช่น ไอโซเมอร์ C₆ เพิ่มจากร้อยละ 2.5 ไปเป็น ร้อยละ 9.31 และเบนซีนร้อยละ 2.34 ไปเป็นร้อยละ 3.65 นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์หลักมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังเช่น เอทิลเบนซีน เพิ่มจากร้อยละ 21.3 ไปเป็นร้อยละ 35 และโทลูอีนเพิ่มจากร้อยละ 14 ไปเป็นร้อยละ 18 เป็นต้น.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.3ก. แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของพอลิस्टาไร์น ที่เวลาต่างๆ และความดัน 65 psig

อุณหภูมิ (°C)	เวลาของการเกิดปฏิกิริยา(นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนของพอลิस्टาไร์น
300	30	33.7
	60	35.4
	120	36.7
	180	39.6
	300	44.3
325	30	40.8
	60	44.9
	120	51.4
	180	53.6
	300	60.1
350	30	54.3
	60	57.6
	120	61.4
	180	65.6
	300	71.0
390	30	60.5
	60	63.4
	120	65.4
	180	70.4
	300	78.6



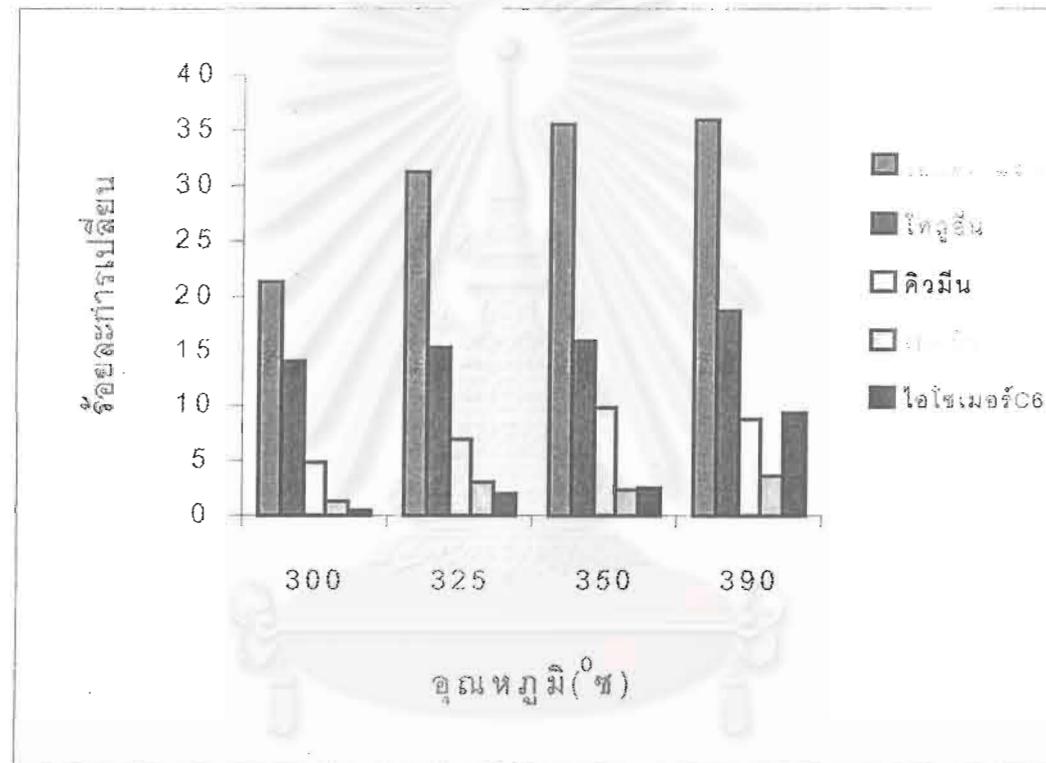
รูปที่ 4.2 ก. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงของพอลิเอไทริน ที่เวลาต่างๆ และความดัน 65 psig

ตารางที่ 4.3ข. แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของพอลิस्टาไทริน ที่เวลาต่างๆ และความดัน 65 psig

อุณหภูมิ (°ซ)	เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยน	ร้อยละการเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก				
			เอทิลเบนซีน	โทลูอีน	คิวมีน	เบนซีน	ไอโซเมอร์ C ₆
300	30	33.7	14.7	9.9	2.7	0.8	-
	60	35.4	15.8	10.4	3.3	1.0	-
	120	36.7	16.3	11.1	3.8	1.3	-
	180	39.6	18.1	11.9	4.3	1.4	-
	300	44.3	21.3	14.0	4.8	1.2	0.5
325	30	40.8	19.6	12.2	4.4	1.3	-
	60	44.9	21.5	12.3	5.0	1.5	1.1
	120	51.4	24.1	13.2	5.4	1.4	2.0
	180	53.6	27.5	14.8	6.3	1.8	2.7
	300	60.1	31.2	15.3	6.9	3.0	1.9

ตารางที่ 4.3ข.(ต่อ) แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของพอลิไทริน ที่เวลาต่าง ๆ และความดัน 65 psig

อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยน	ร้อยละการเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก				
			เอทิลเบนซีน	โทลูอีน	คิวมีน	เบนซีน	ไอโซเมอร์ C ₆
350	30	54.3	27.2	12.0	7.1	1.0	-
	60	57.6	29.9	13.0	7.6	1.6	1.3
	120	61.4	31.1	14.1	8.0	1.9	1.6
	180	65.6	33.1	15.0	8.8	2.1	2.0
	300	71.0	35.5	15.9	9.7	2.3	2.5
390	30	60.5	30.7	15.4	7.4	2.1	4.5
	60	63.4	29.7	16.4	7.2	2.5	5.6
	120	65.4	31.2	17.8	7.9	2.8	6.7
	180	70.4	34.0	18.9	8.4	3.4	7.5
	300	78.6	35.9	18.6	8.7	3.6	9.3



รูปที่ 4.2 ข. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงเป็นสารผลิตภัณฑ์หลักที่เวลา 300 นาที และความดัน 65 psig

4.2.3 ผลของความดันที่มีต่อปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน

สารละลายไซโคลเฮกเซนพอลิสไตรีนหลังผ่านกระบวนการไพโรไลซิสพอลิสไตรีนโดยแปรค่าความดันที่ 14.7 35 45 55 65 และ 400 psig เวลาที่ 30 60 180 300 นาที ที่อุณหภูมิ 350 °C ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.3 ส่วนผลการวิเคราะห์ GCโครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่ความดันต่างๆดังรูปที่ ก.7 ก.8 ก.9 ก.10 และตารางที่ ข.5 ข.6 โดยพบว่าช่วงความดันต่ำๆคือ 14.7-45 psig จะให้ร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 64.96 ไปเป็นร้อยละ 72.17 เนื่องจากความดันที่เพิ่มขึ้นช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทำให้การแตกตัวของพอลิสไตรีนสูงขึ้น ยังผลให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงขึ้นแต่เมื่อเพิ่มความดันเข้าไปเรื่อยๆ ร้อยละการเปลี่ยนเริ่มลดลงจากช่วงความดันที่ 55-400 psig เนื่องจากความดันที่เพิ่มเข้าไปนี้เริ่มส่งผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพกับสารละลายยังผลให้ความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้น(จากหัวข้อ 2.7.1) จะเห็นว่าความหนืดแปรผันตรงกับความดัน ดังสมการ(2.7.1)

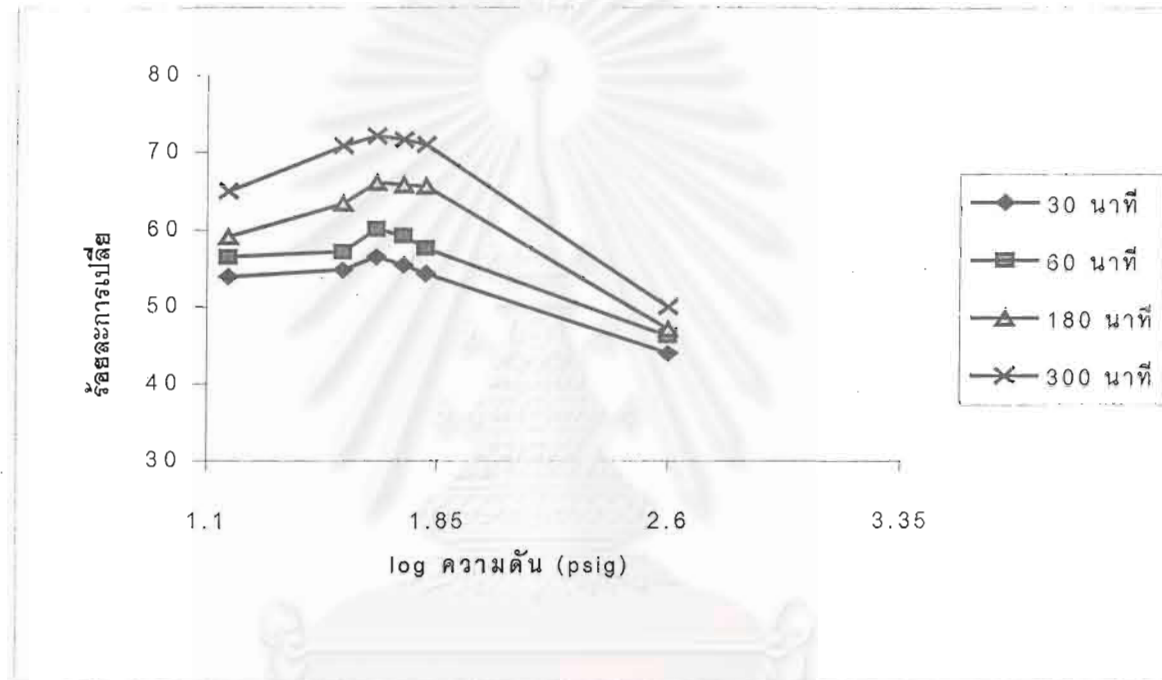
$$\mu_c = 7.70 M^{1/2} P_c^{2/3} T_c^{-1/6} \quad (2.7.1)$$

เมื่อความดันเพิ่มขึ้น ให้ความหนืดของสารเพิ่มขึ้น การเคลื่อนที่ของสารละลายน้อยลง การถ่ายโอนความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ไม่ดีเท่าที่ควร ยังผลให้ได้รับพลังงานความร้อนน้อยลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงมีผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีนลดต่ำลงจากความดันที่ 45-400 psig คือร้อยละ 72.17 ไปเป็น ร้อยละ 50.07 ดังนั้นความดันที่ 45 psig จึงเป็นช่วงความดันที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีนเกิดสูงที่สุด เพราะที่ความดันสูงกว่านี้จะเริ่มมีผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพของสารละลาย.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.4 แสดงผลของความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งมีผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนพอลิไสไตรีน ที่เวลาต่างๆ และอุณหภูมิ 350 °ซ

ความดัน(psig)	เวลาของการเกิดปฏิกิริยา(นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนของพอลิไสไตรีน
14.7	30	53.9
	60	56.5
	180	59.1
	300	64.9
35	30	54.8
	60	57.1
	180	63.4
	300	70.8
45	30	56.5
	60	60.1
	180	66.1
	300	72.1
55	30	55.4
	60	59.2
	180	65.8
	300	71.6
65	30	54.3
	60	57.6
	180	65.6
	300	71.0
400	30	44.0
	60	46.2
	180	47.1
	300	50.0



รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับร้อยละการเปลี่ยนพอลิस्टาไร์น ที่เวลาต่างๆ และอุณหภูมิ 350 °ซ

4.3 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน

ผลของอุณหภูมิและเวลาของสารละลายไซโคลเฮกเซน-พอลิสไตรีน แสดงดังตารางที่ 4.3ก. รูปที่ 4.2ก. จากตารางและรูปเราสามารถนำข้อมูลที่เวลาต่างๆมาศึกษาปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน โดยการศึกษาดพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนจะเป็นการศึกษาโดยใช้แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง

4.3.1 แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง

งานวิจัยนี้ใช้แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องในการศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาเพื่อหาอันดับปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา และพลังงานกระตุ้น

ตารางที่ 4.6 แสดงปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีนในเทอมของสัดส่วนการเปลี่ยน (X) และเทอมของส่วนที่เหลือในสารละลาย $\ln(1-X)$ ที่อุณหภูมิ 300 325 350 และ 390 °ซ โดยใช้น้ำหนักพอลิสไตรีนเริ่มต้น 80 กรัม เวลา 30 60 120 180 300 นาที และความดันที่ 65 psig

ตารางที่ 4.5 แสดงปริมาณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของพอลิस्टาไรีนในเทอมของสัดส่วนการเปลี่ยนแปลง (X) และเทอมของสัดส่วนการเปลี่ยนแปลง $\ln(1-X_A)$

อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา (นาที)	สัดส่วนการเปลี่ยนแปลง (X_A)	$1-X_A$	$\ln(1-X_A)$	$X_A/(1-X_A)$
300	30	0.33	0.66	-0.42	0.50
	60	0.35	0.64	-0.44	0.54
	120	0.36	0.63	-0.46	0.58
	180	0.39	0.60	-0.50	0.65
	300	0.44	0.55	-0.58	0.79
325	30	0.40	0.59	-0.53	0.68
	60	0.44	0.55	-0.60	0.81
	120	0.51	0.48	-0.72	1.05
	180	0.53	0.46	-0.77	1.15
	300	0.60	0.39	-0.92	1.51
350	30	0.54	0.45	-0.78	1.18
	60	0.59	0.42	-0.89	1.40
	120	0.61	0.38	-1.06	1.59
	180	0.65	0.34	-1.22	1.91
	300	0.71	0.28	-1.55	2.45
390	30	0.60	0.39	-0.93	1.53
	60	0.63	0.36	-1.01	1.73
	120	0.70	0.34	-1.06	2.03
	180	0.70	0.29	-1.22	2.38
	300	0.78	0.21	-1.55	3.69

4.3.1.1 การหาอันดับปฏิกิริยาเคมี

การละลายพอลิเมอร์นี้ก็ป็นกระบวนการที่เกิดเป็นปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในการทำละลายสายโซ่ของพอลิเมอร์นั่นเองปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้จะเป็นอันดับใดขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นและสารที่ได้ซึ่งมีอิทธิพลต่ออัตราการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยามากน้อยอย่างไรจึงจำเป็นต้องศึกษาในเรื่องนี้อย่างละเอียดในการศึกษาความเข้มข้นของพอลิเมอร์เป็นปัจจัยหลักของปฏิกิริยาจึงได้ทำการศึกษาดังนี้

ขั้นตอนการหาอันดับของปฏิกิริยา (reaction order) หาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วของปฏิกิริยา (r_p) กับความเข้มข้นของพอลิสไตรีน (C_A) ตามสมการที่ 4.1

$$-r_p = (-dC_A/dt) = k_n C_A^n \quad (4.1)$$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$(-dC_A/dt) = k_1 C_A \quad (4.2)$$

$$-\int_0^{x_A} [1/(1-X_A)] dX_A = \int_0^t k_1 dt \quad (4.3)$$

$$-\int_0^{x_A} \frac{d(1-X_A)}{(1-X_A)} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\ln(1-X_A) = -k_1 t \quad (4.4)$$

โดยที่

$$X_A = C_A/C_{A0}$$

$$X_A = \text{ส่วนที่เปลี่ยนไปของพอลิสไตรีน}$$

$$(1-X_A) = \text{ส่วนที่เหลือในสารละลาย}$$

ถ้าเขียนกราฟของ $\ln(1-X_A)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ $-k_1$

ถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง

$$(-dC_p/dt) = k_2 C_p^2 = k_2 C_{p0}^2 (1-X_A)^2 \quad (4.5)$$

จัดรูปใหม่แล้วอินทิเกรตจะได้

$$(1/C_p) - (1/C_{p0}) = k_2 t \quad (4.6)$$

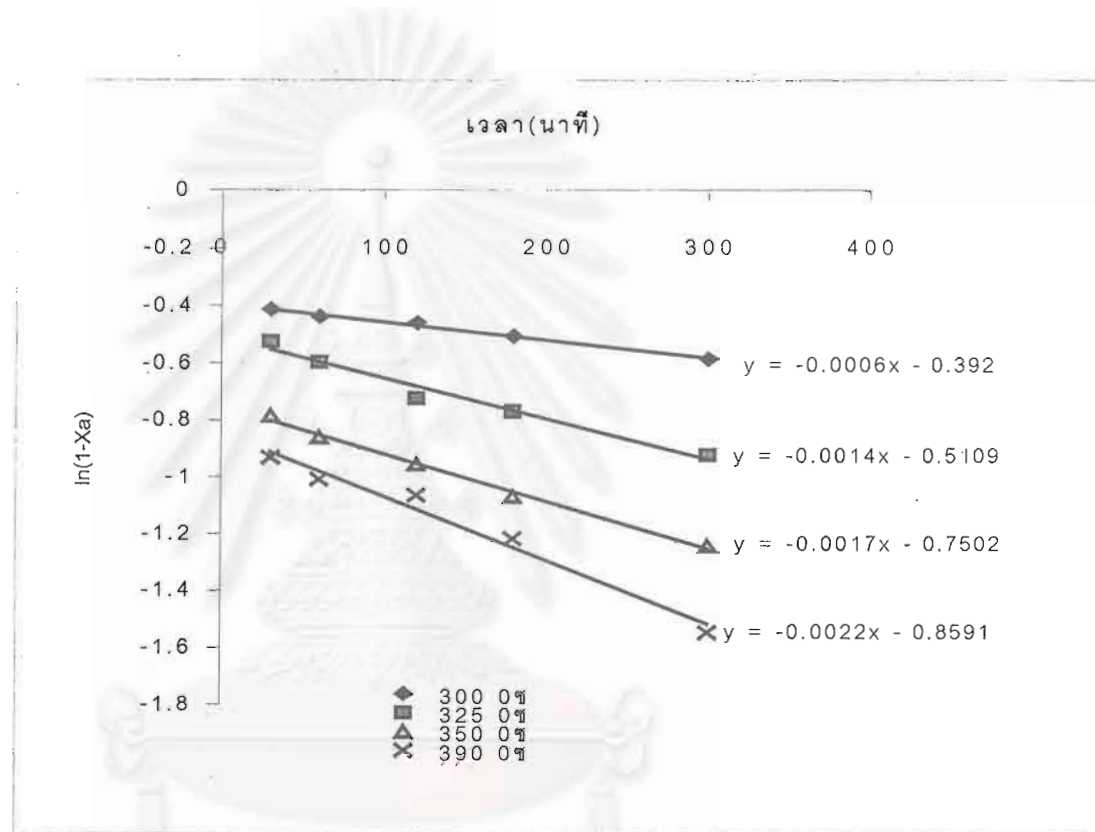
และ

$$X_A/C_{p0}(1-X_A) = k_2 t \quad (4.7)$$

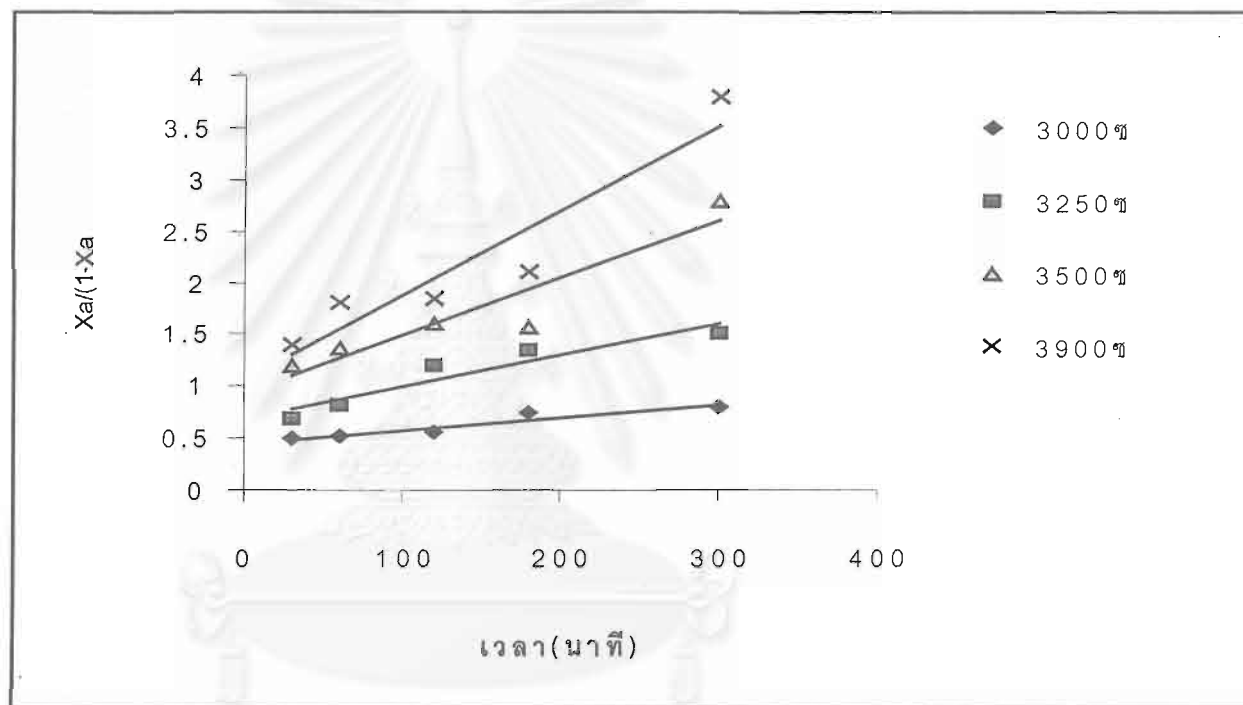
ถ้าเขียนกราฟของ $X_A/(1-X_A)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ $C_{p0}k_2$ การทดสอบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหรือสองนั้น ทำได้โดยเขียนกราฟระหว่าง $\ln(1-X_A)$ กับเวลา สำหรับอันดับหนึ่ง และ $X_A/(1-X_A)$ กับเวลาสำหรับอันดับสอง แล้วตรวจสอบดูว่าอันดับใดจะให้ค่าถูกต้องกว่ากัน โดยดูได้จากการเป็นเส้นตรงของกราฟ และพิจารณาค่ากำลังสองของสัมประสิทธิ์สหพันธ์ (R-square, R^2) จากการทดลองเมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟพบว่า ปฏิกิริยาโฟโรไลซิสพอลิสไตรีนเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เนื่องจากเขียนกราฟระหว่าง $\ln(1-X_A)$ กับ เวลา ให้ R^2 เข้าใกล้ 1 มากที่สุด ดังรูป ที่ 4.4 และ 4.5 โดยได้แสดงค่า R^2 เปรียบเทียบ ดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบค่า R^2 ระหว่างกราฟ $\ln(1-X_A)$ กับเวลา และ กราฟ $X_A/(1-X_A)$ กับเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ

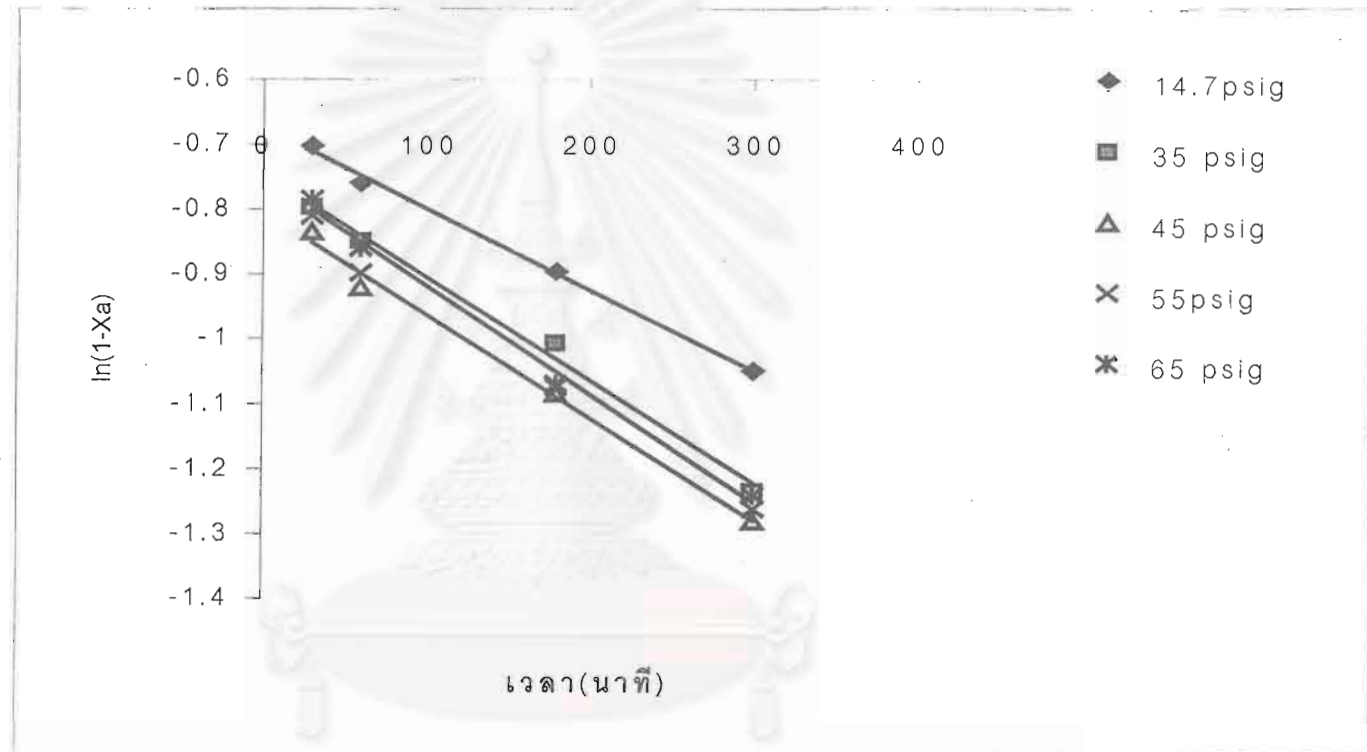
อุณหภูมิ (°ซ)	$\ln(1-X_A)$ R^2	$X_A/(1-X_A)$ R^2
300	0.9903	0.8867
325	0.9709	0.8875
350	0.9937	0.8811
390	0.9773	0.8922



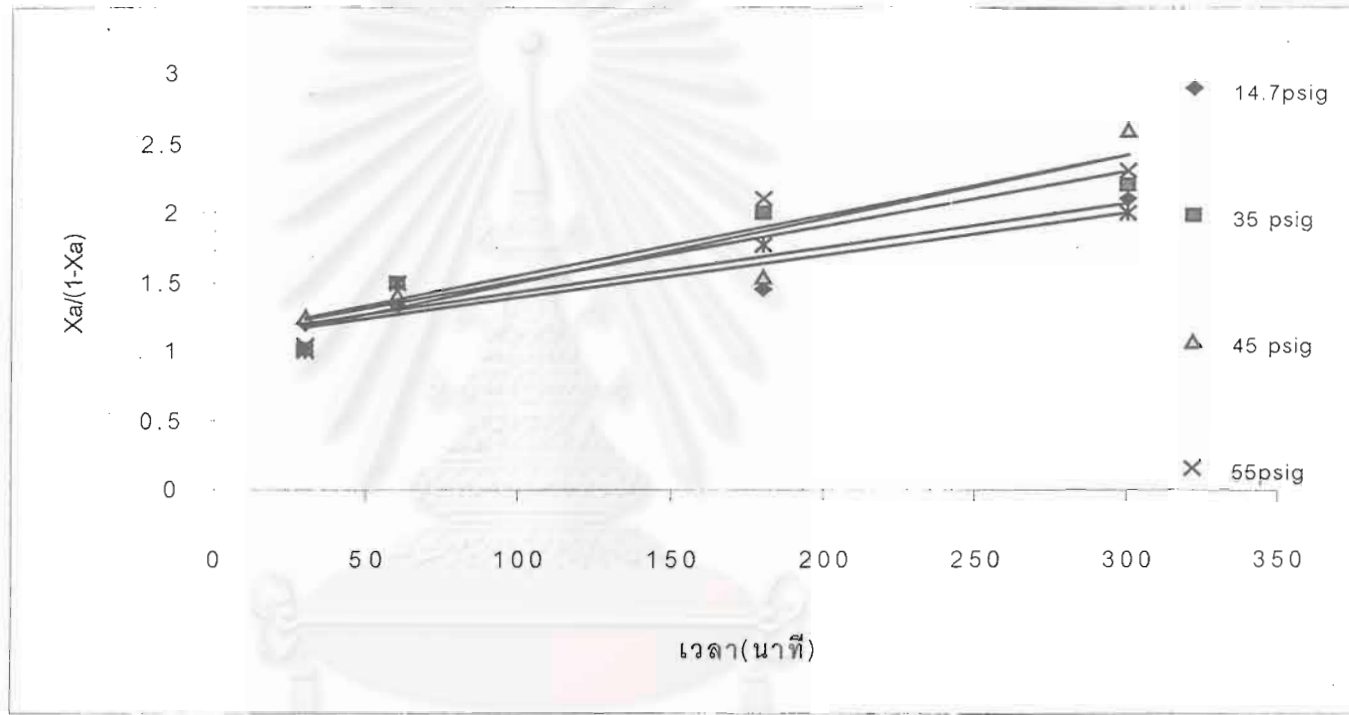
รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1-X_a)$ กับ เวลาที่อุณหภูมิ 300 325 350 390 °ซ ที่ความดัน 65 psig



รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $X_a/(1-X_a)$ กับ เวลาที่อุณหภูมิ 300 325 350 390 °C ที่ความดัน 65 psig



รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1-X_A)$ กับ เวลาที่ความดัน 14.7 35 45 55 65 psig ที่อุณหภูมิ 350 °C



รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $X_A/(1-X_A)$ กับ เวลา ที่ความดัน 14.7 35 45 55 65 psig ที่อุณหภูมิ 350°C

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบค่า R^2 ระหว่างกราฟ $\ln(1-X_A)$ กับเวลา และ กราฟ $X_A/(1-X_A)$ กับเวลา ที่ความดันต่างๆ

ความดัน (psig)	$\ln(1-X_A)$ R^2	$X_A/(1-X_A)$ R^2
14.7	0.9974	0.8958
35	0.9927	0.8720
45	0.9933	0.8657
55	0.9916	0.8862
65	0.9933	0.8313

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในปัจจุบันมีการใช้ภาชนะบรรจุอาหารที่เป็นกล่องโฟม แก้วพลาสติกเป็นจำนวนมากเมื่อใช้แล้วก็ทิ้งเป็นขยะ ของเหล่านี้เป็นสารที่ยากต่อการกำจัดหรือทำลาย การนำกลับมาใช้ใหม่โดยผ่านกระบวนการรีไซเคิลจึงเป็นวิธีที่ดีที่สุดในการจัดการกับกล่องโฟมหรือแก้วพลาสติกซึ่งทำมาจากพอลิสไตรีน โดยงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนโดยใช้กระบวนการทางเคมีและความร้อน งานวิจัยนี้สามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือ การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างตัวทำละลายกับพอลิสไตรีน การศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนเพื่อหาอันดับปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา และค่าพลังงานกระตุ้น.

5.1 การศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างสารละลายกับพอลิสไตรีน

จากการทดลองได้ใช้ตัวทำละลาย สองตัวที่เหมาะสม คือ ไชโคลเฮกเซนและเบนซีน โดยสังเกตการละลายของพอลิสไตรีนกับตัวทำละลายซึ่งต้องทำให้เป็นเนื้อเดียวกันเมื่อสารละลายพอลิสไตรีนเข้าทำปฏิกิริยาไพโรไลซิสตัวทำละลายจะเข้าไปปกคลุมพอลิเมอร์ในช่วงหนึ่งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในช่วงที่ทำให้พอลิเมอร์นั้นเกิดเป็นเจล จะทำให้ตัวทำละลายและพอลิเมอร์แยกจากกันหลังจากนั้นพอลิเมอร์จะเริ่มแตกตัว โดยอุณหภูมิในช่วงนั้นจะต้องไม่สูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของตัวทำละลายไม่เช่นนั้นจะทำให้ตัวถูกละลายเกิดการแตกตัวได้เป็นผลิตภัณฑ์อื่น มีผลทำให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนผิดไปจากความเป็นจริง และถ้าพอลิสไตรีนกับตัวทำละลายไม่เป็นเนื้อเดียวกันก่อนเข้าทำปฏิกิริยา พอลิสไตรีนในส่วนที่ไม่ละลายเมื่อทำปฏิกิริยาไพโรไลซิสจะเกิดเป็นโค้กทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นจึงทำการทดลองที่อุณหภูมิห้องและที่ 80 °ซ (จุดเดือดของตัวทำละลาย) สังเกตการละลายของพอลิสไตรีนในตัวทำละลายทั้งสองพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการละลายของพอลิสไตรีนในตัวทำละลายจะมากขึ้นด้วย ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าพอลิสไตรีนละลายในไชโคลเฮกเซนได้มากกว่าเบนซีนทั้งที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิที่ 80 °ซ โดยอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างพอลิสไตรีนกับไชโคลเฮกเซนเป็น 27 : 73.

5.2 การศึกษาภาวะที่เหมาะสมและตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน

5.2.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 300 นาที และ 360 นาที ค่าร้อยละการเปลี่ยนของพอลิสไตรีนมีค่าใกล้เคียงกัน เพราะฉะนั้นจะเห็นได้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาจะเสร็จสมบูรณ์เมื่อเวลามากกว่า 300 นาทีที่จะสังเกตได้ว่าร้อยละการเปลี่ยนจะเกิดได้ดีในช่วงแรกและเกิดช้าลงในช่วงหลังทั้งนี้เนื่องจากการที่สารละลาย พอลิสไตรีน-ไซโคลเฮกเซน อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์นานสารละลายจะได้รับพลังงานความร้อนเพิ่มขึ้นตามเวลา ดังนั้นการแตกตัวของพอลิสไตรีนจึงเกิดอย่างต่อเนื่องและเกิดอย่างรวดเร็วในช่วงแรกเพราะมีพอลิสไตรีนอยู่มาก แต่เมื่อถึงเวลาหนึ่งปฏิกิริยาใกล้จะสิ้นสุด ปริมาณพอลิสไตรีนมีอยู่น้อยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง การแตกตัวของพอลิสไตรีนก็จะเริ่มลดลงดังนั้นเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมจะอยู่ในช่วง 300 นาที.

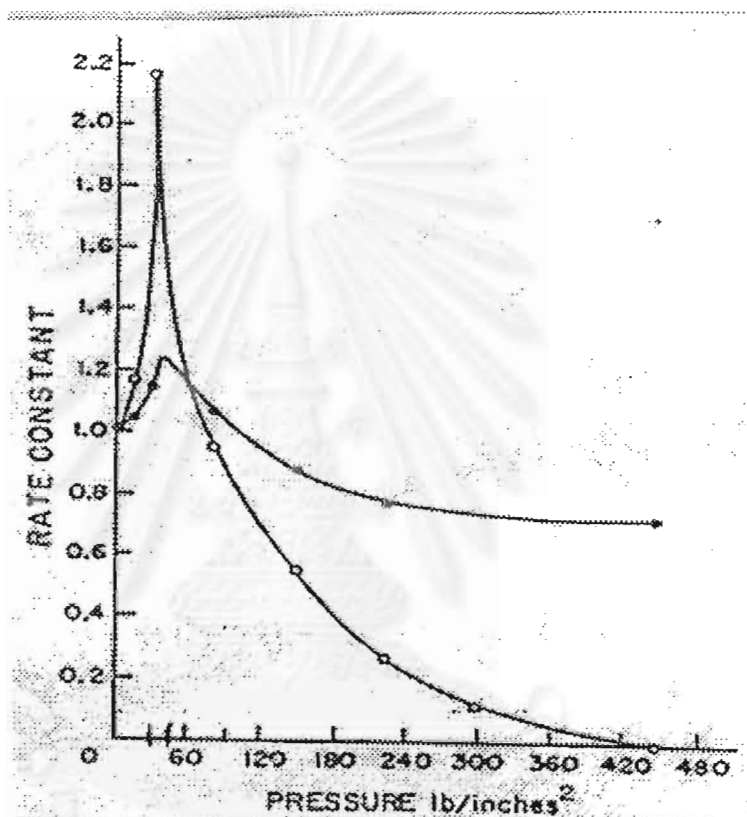
5.2.2 ผลของอุณหภูมิ

เมื่อพิจารณาจากผลการทดลองจะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นร้อยละการเปลี่ยนพอลิสไตรีนมีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สายโซ่ของพอลิสไตรีนถูกตัดออกด้วยพลังงานความร้อนที่เพิ่มขึ้นทำให้อัตราการเปลี่ยนพอลิสไตรีนสูงขึ้น และจากผลการทดลองที่อุณหภูมิ 390 °C จะได้อัตราการเปลี่ยนสูงถึงร้อยละ 78 แต่จากการวิเคราะห์ผล GC โครมาโทแกรมพบว่าปริมาณสารผลิตภัณฑ์หลัก ที่อุณหภูมิ 350 และ 390 °C ไม่ต่างกันมากนัก ที่เป็นเช่นนั้น เพราะ ที่อุณหภูมิ 390 °C จะเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำสูงขึ้น ดังเช่น ไอโซเมอร์ C₆ เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.53 ไปเป็นร้อยละ 9.31 และเบนซีน จากร้อยละ 0.87 ไปเป็น ร้อยละ 3.65 เป็นต้น เพราะฉะนั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีนคือ 350 °C.

5.2.3 ผลของความดัน

พบว่าช่วงความดันต่ำๆคือ 14.7-45 psig จะให้อัตราการเปลี่ยนของพอลิสไตรีนเพิ่มขึ้นทั้งนี้เนื่องจากความดันที่เพิ่มเข้าไปนี้จะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา การแตกตัวของพอลิสไตรีนสูงขึ้น ยังผลให้อัตราการเปลี่ยนที่ได้จากการทดลองสูงขึ้นในช่วงนี้ แต่เมื่อเพิ่มความดันเข้าไปมากขึ้นในช่วงความดัน 45-400 psig จะเห็นได้ว่าร้อยละการเปลี่ยนพอลิสไตรีน

เริ่มลดลง จากร้อยละ 72.17 ไปเป็น ร้อยละ 50.07 เนื่องจากความดันที่เพิ่มเข้าไปมากขึ้นๆ เริ่มไปมีผลต่อสมบัติทางกายภาพของสารละลายภายในเครื่องปฏิกรณ์คือจะทำให้ความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้นทำให้การเคลื่อนที่ของสารละลายน้อยลง การถ่ายโอนความร้อนก็จะไม่ดีเท่าที่ควร ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารละลายลดลงส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนพอลิสไตรีนลดลงด้วย ความดันที่เหมาะสมที่ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนพอลิสไตรีนสูงที่สุดเป็นร้อยละ 72.17 คือที่ 45 psig โดยความดันที่ได้นี้ได้สอดคล้องกับ หัวข้อที่ 2.7 ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่การแตกสลาย (การลดลงของความหนืด) กับ ความดันของพอลิสไตรีนในเบนซีน (19)

จากรูปจะเห็นได้ว่าช่วงความดันที่ทำให้เกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาของพอลิสไตรีนสูงที่สุด คือ ช่วงประมาณ 45-50 psig การแตกตัวของพอลิสไตรีนสูงขึ้นมีผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนพอลิสไตรีนสูงด้วย.

ภาวะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน :

ตัวทำละลาย-พอลิสไตรีน	ไซโคลเฮกเซน (73:27)
เวลาในการทำปฏิกิริยา	300 นาที
อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา	350 °ซ
ความดันไนโตรเจน	45 psig

5.3 ผลการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน

จากผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาไพโรไลซิสพอลิสไตรีน อันดับของปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่ง และสามารถหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (A) ได้เท่ากับ 2.044 ม³/กิโลโมล.วินาที ค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) ได้เท่ากับ 44.34x10⁶ กิโลจูล/กิโลโมล เขียนอยู่ในรูปความสัมพันธ์ของ Arrhenius ได้

$$k_1 = 2.044 \exp(-44.34 \times 10^6 / RT)$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 5.1 จลนพลศาสตร์ไพโรไลซิสพอลิสไตรีนโดยใช้แบบจำลองปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องเปรียบเทียบกับผลงานวิจัยที่ผ่านมา

ผู้วิจัย/ปี	ภาวะการทดลองที่ใช้				ร้อยละการเปลี่ยนแปลง	อันดับของปฏิกิริยา	ค่าพลังงานกระตุ้น (kJ/mol)
	เวลา (นาทีก)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (psig)	ตัวทำละลาย			
งานวิจัยนี้ /1999	300	350	45	ไซโคลเฮกเซน	72	อันดับที่หนึ่ง	44.34
Y.D.M Simard /1995	30	400	14.7	-	90	อันดับที่หนึ่ง	39.60
J. Wegner /1970	2000	325	14.7	โทลูอีน	100	อันดับที่หนึ่ง	48.00

จากตารางเปรียบเทียบจะเห็นได้ว่าภาวะการทดลองของ Y.D.M Simard ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยและได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงพอลิสไตรีนสูง อาจเป็นเพราะสารตั้งต้นที่เขาใช้นั้นเป็นพอลิสไตรีนบริสุทธิ์มีลักษณะเป็นผง (powder) และเมื่อเทียบกับสารตั้งต้นของงานวิจัยนี้เป็นพอลิสไตรีนที่เป็นกล่องโฟมที่เป็นบรรจุภัณฑ์ซึ่งไม่ได้เป็นพอลิสไตรีนบริสุทธิ์ แต่จะมีสารเติมแต่งรวมอยู่ด้วย และอุณหภูมิที่เขาใช้สูงกว่างานวิจัยนี้ มีผลทำให้เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของงานวิจัยนี้นานกว่า ส่วนภาวะการทดลองของ Wegner ถึงแม้ว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของพอลิสไตรีนจะเกิดเป็นร้อยละที่ต่ำก็ตามแต่เวลาที่เขาใช้นานถึง 2000 นาที ซึ่งจะทำให้เสียค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นด้วย และสารตั้งต้นที่ใช้เป็นพอลิสไตรีนเม็ดบริสุทธิ์ และจากการเปรียบเทียบการศึกษากลศาสตร์ทั้งงานวิจัยนี้ Simard และ Wegner เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้ใกล้เคียงกัน.

5.4 ข้อเสนอแนะ

1. พัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ให้เป็นแบบต่อเนื่องเพื่อกำจัดพอลิสไตรีนที่ใช้แล้วจำนวนมากได้อย่างต่อเนื่องและมีประสิทธิภาพ
2. เนื่องจากพอลิสไตรีนที่ใช้ในการศึกษานั้นเป็นบรรจุภัณฑ์ที่ใช้ตามท้องตลาด โดยไม่ได้ใช้พอลิสไตรีนร้อยเปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะมีการเติมสารเติมแต่ง (additives) ต่างๆเข้าไป จึงทำให้ร้อยละการเปลี่ยนที่ได้ต่างจากความเป็นจริง
3. ควรมีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาไพโรไลซิสเพื่อลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยา



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

1. ดาวรักษ์ ดิษยพันธ์. ภาวะพลาสติกโลก. ปีที่11. ฉบับที่2. 2537. หน้า 62.
2. ดาริน โกเมนตระการ. คะทาลิติกไฮโดรแครกกิงของพอลิสไตรีนที่ใช้แล้ว. วิทยานิพนธ์ปริญญา
มหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย. 2540.
3. ชัชวาลย์ สุรัสวดี. ภาวะพลาสติกโลก. ปีที่13. ฉบับที่1. 2539. หน้า27.
4. พัชรภรณ์ เพชรานนท์. จลนพลศาสตร์ของออกซิเดชันกัมมันตภาพรังสีของถ่านหินแม่เมาะใน
สารละลายทองแดง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิต
วิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2532.
5. มณฑิไล แห่งทรัพย์เจริญ. จลนพลศาสตร์การขจัดกัมมันตภาพรังสีในถ่านหินด้วยกระบวนการเมเยอร์ส.
วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย. 2535.
6. ASTM Standard, D3606. Benzene and Toluene in Finish Motor and Aviation Gasoline
by Gas Chromatography. U.S.A. 1987.
7. ASTM Standard, D4420. Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography.
U.S.A., 1989.
8. C.Kline. Chemistry&Industry V.14. 1989 : 440-442.
9. G.Audisio, F. Bertini. Polym. Degrad. Stab. V.9.1990 : 191.
10. G.A.Mackey, R.C. Westphal. Plastic Recycling Hanser Publisher. New York. 1992.
11. H.H.G. Jellinek. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers. New York :
Elesiver/North-Holland 1978 : 676.
12. H.Nanbu. Polym. Degrad. Stab. V.9. 1987 : 61.
13. J.Wegner and F.Patat.. J.Polym.Sci. V.31. 1970 :121-135.
14. M.Yamamoto, N.Takamiya. Bull. Sci. Eng. Res. Lab. Wareda Univ. V.11. 1995: 8.
15. Mc Graw-Hill. Handbook of Chemistry Ninth Edition : New York .1956.
16. P.H.Emmett. Catalysis V.6. 1958 : 80-85.
17. S.Matar, J.M.Manfred. Catalysis in Petrochemical Process. (n.p.) Academic
Publishers.1989.
18. T.Ogawa, T.Kurosi, K.Ide, T.Ikemura. J.Appl. Polym. Sci. V.27.1981: 857.

19. Tobor Kelen. Polymer Degradation. New York. 1983 : 7-154.
20. W.Zmierczak, X.Xiao, J.Shabtai. Fuel Processing Technology V.47. 1996 : 117-194.
21. Y.Uemichi. Polym. Sci. Technol. V.11. 1993 : 887.
22. Y.D.M.Simard. Thermolysis of Polystyrene. (n.p.) McGill University.1986.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

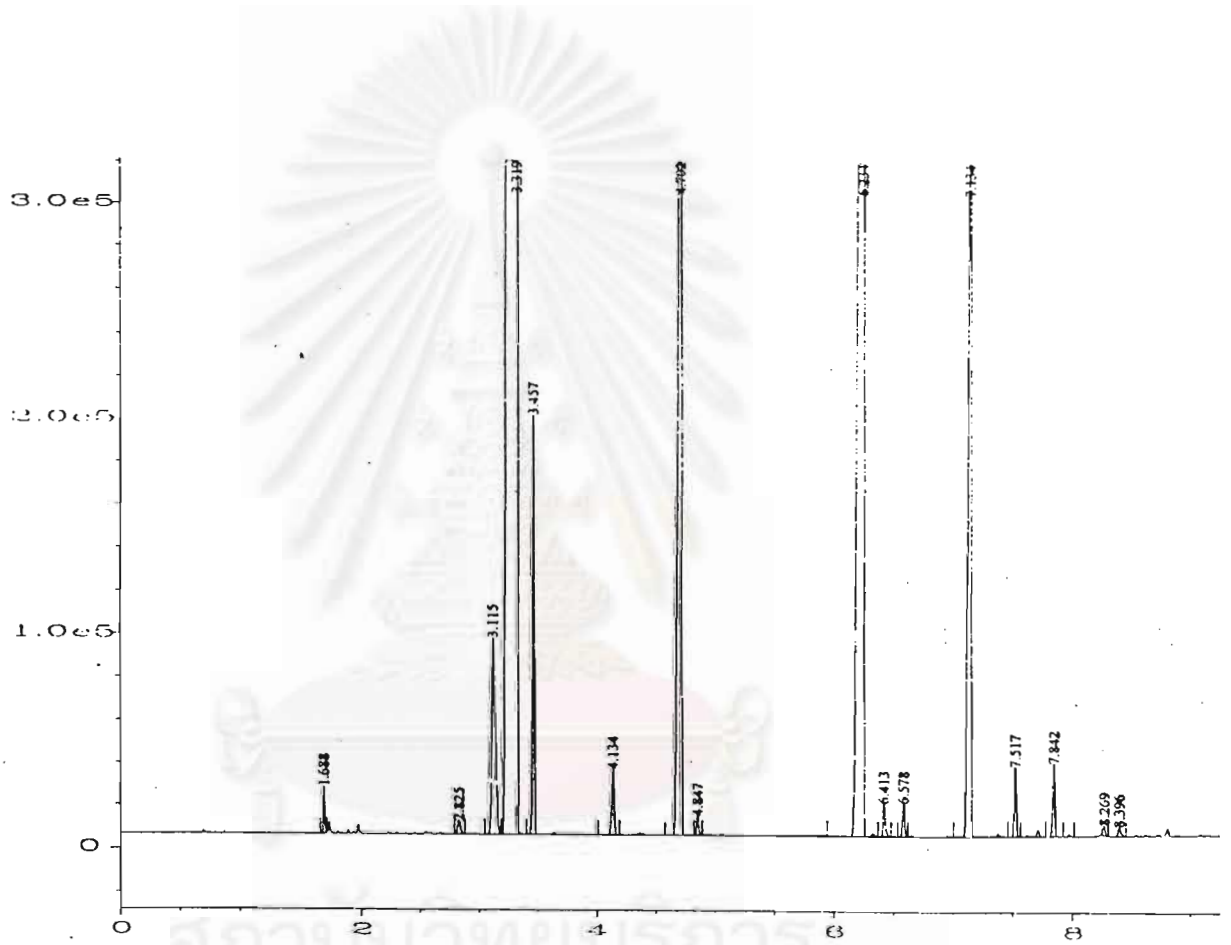


ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

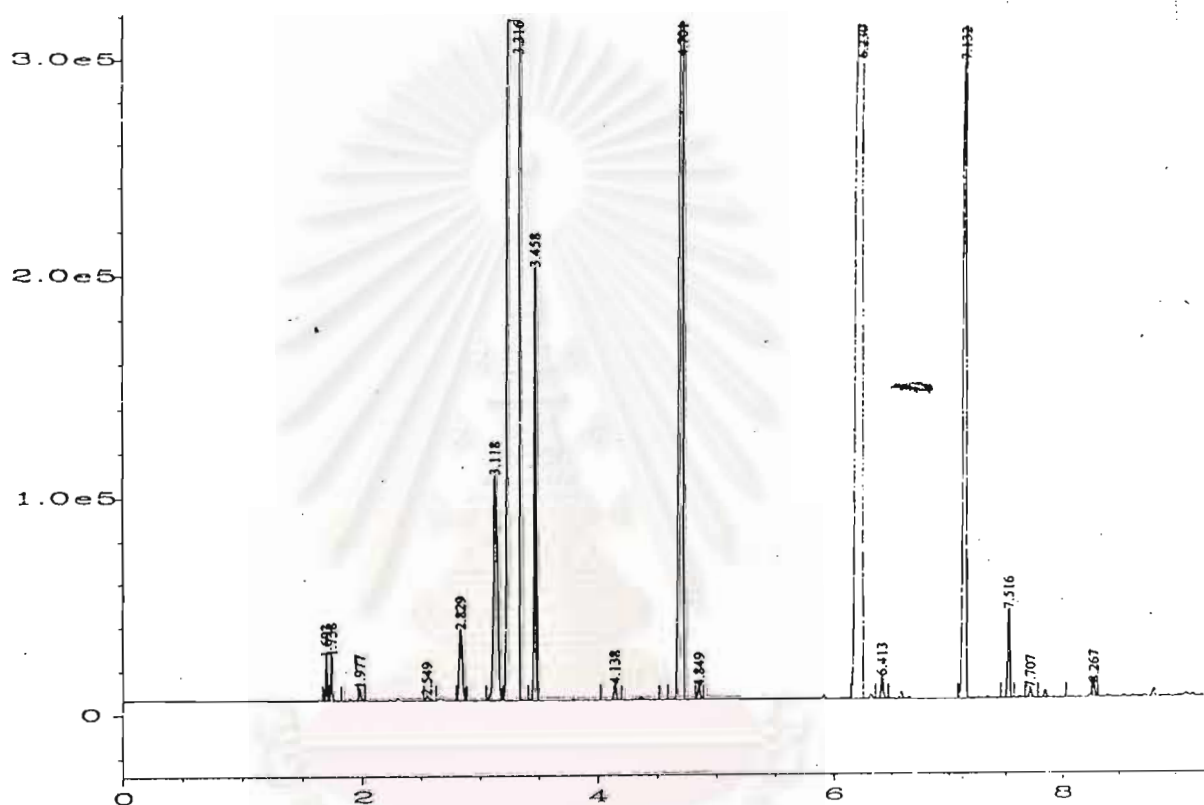
ภาคผนวก

รูปที่ ก1 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่เวลา 60 นาที อุณหภูมิ 350 °ซ ความดัน 65 psig



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ ก2 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่เวลา 300 นาที
อุณหภูมิ 350^oซ ความดัน 65 psig



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

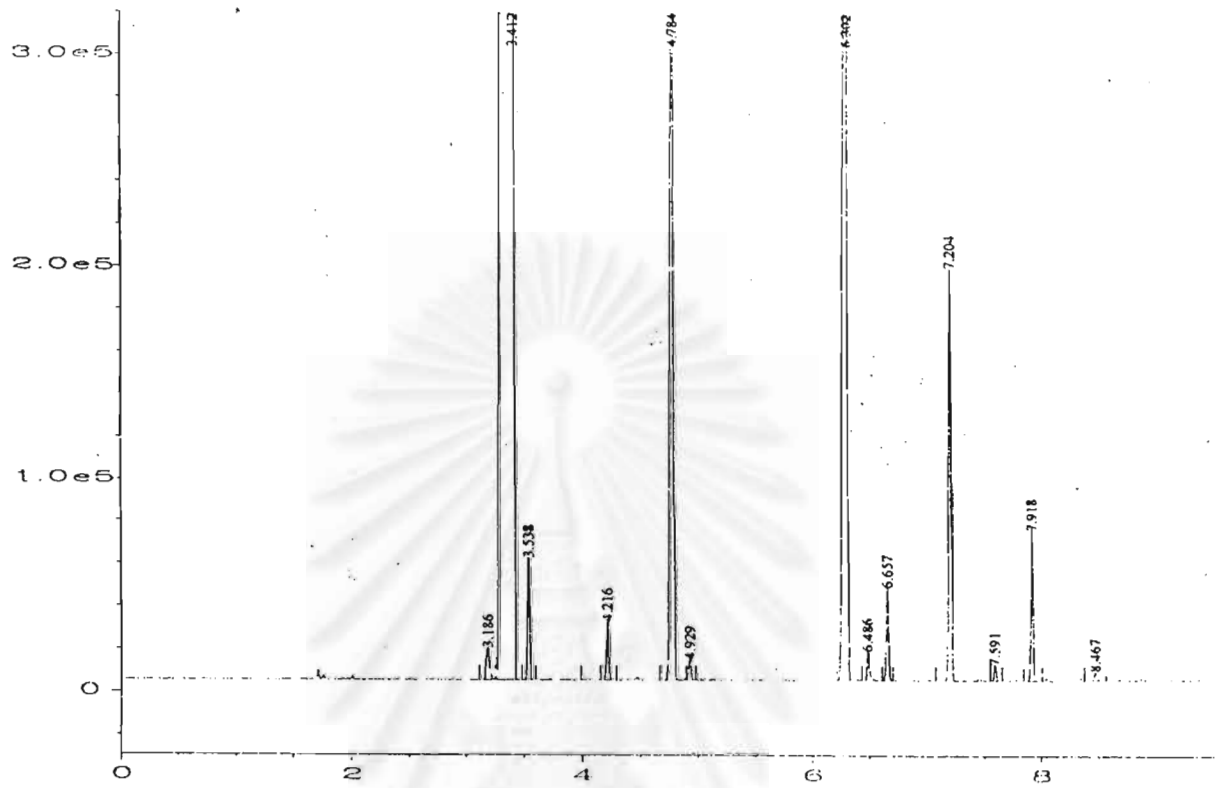
ตารางที่ ข1 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โคโรมาโทแกรมขององค์ประกอบที่เวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิ 350 °ซ ความดัน 65 psig

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยน	ร้อยละการเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก				
		ไอโซเมอร์ C ₆	เบนซีน	โทลูอีน	เอทิลเบนซีน	คิวมีน
30	54.32	-	1.01	12.05	27.20	7.13
60	57.63	1.37	1.63	13.07	29.93	7.60
120	61.45	1.61	1.91	14.16	31.12	8.01
180	65.66	2.04	2.10	15.08	33.11	8.84
300	71.06	2.50	2.34	15.95	35.57	9.77
360	71.98	3.87	3.70	16.96	35.75	9.75

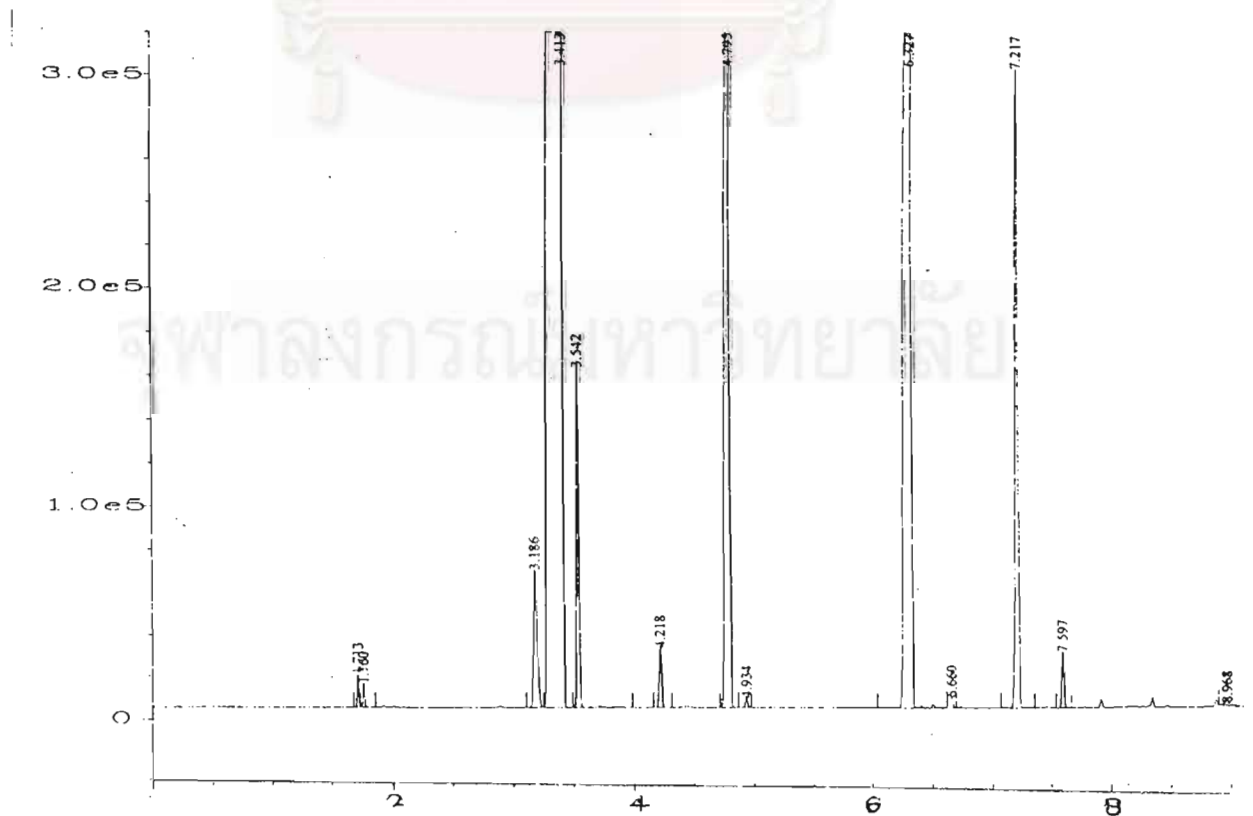
ตารางที่ ข2 แสดง Retention time ของสารผลิตภัณฑ์ในการวิเคราะห์ GC โคโรมาโทแกรมที่เวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิ 350 °ซ ความดัน 65 psig

องค์ประกอบ	Retention Time (นาที)	
	ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที	ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 300 นาที
ไอโซเมอร์ C ₆	3.115	3.118
เบนซีน	3.457	3.458
โทลูอีน	4.702	4.701
เอทิลเบนซีน	6.234	6.230
คิวมีน	7.134	7.132

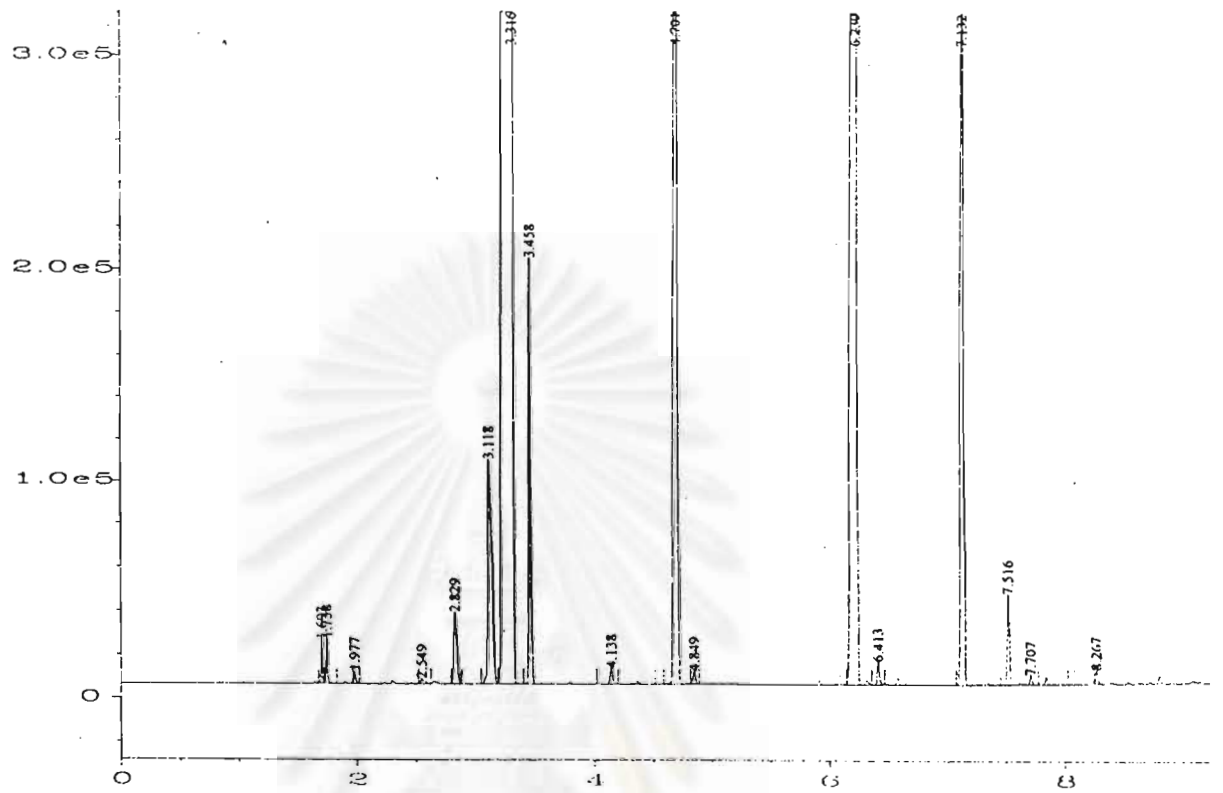
รูปที่ ก3 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่เวลา 300 นาที ที่อุณหภูมิ 300 °ซ ความดัน 65 psig



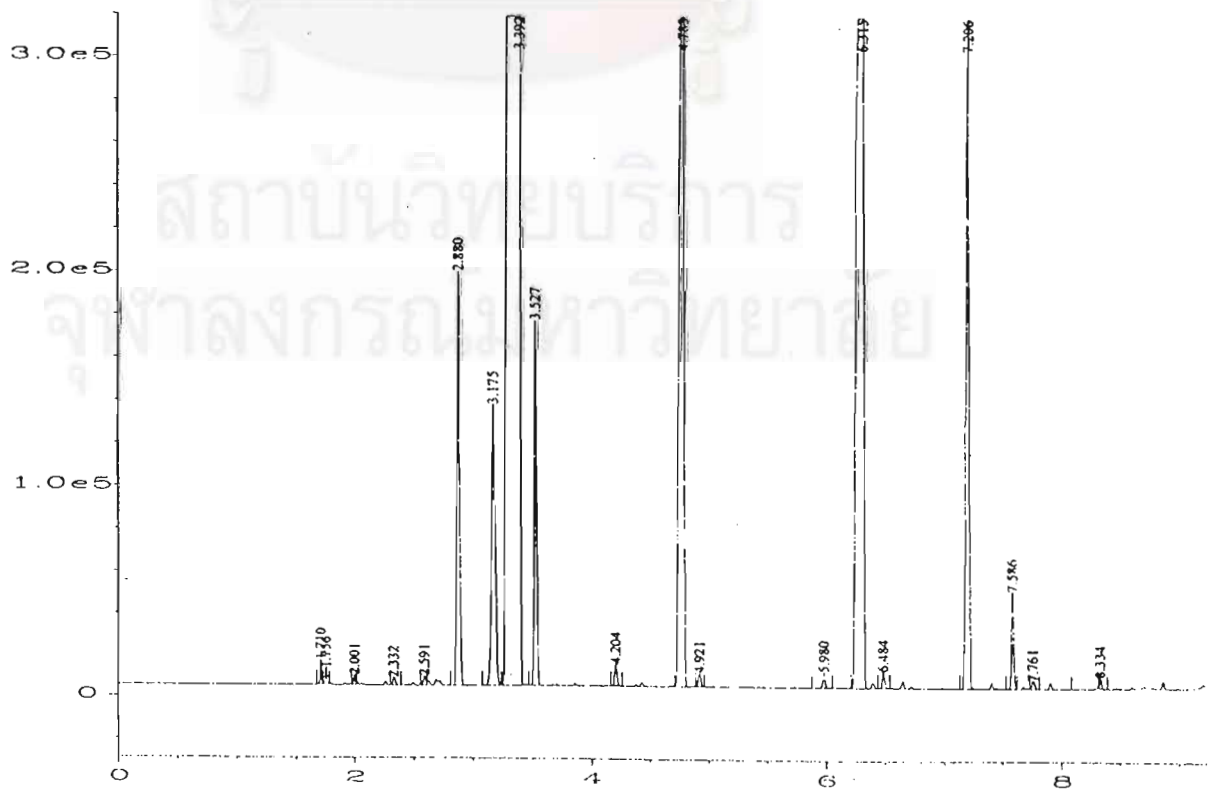
รูปที่ ก4 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่เวลา 300 นาที ที่อุณหภูมิ 325 °ซ ความดัน 65 psig



รูปที่ ก5 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่เวลา 300 นาที
ที่อุณหภูมิ 350 °ซ ความดัน 65 psig



รูปที่ ก6 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่เวลา 300 นาที
ที่อุณหภูมิ 390 °ซ ความดัน 65 psig



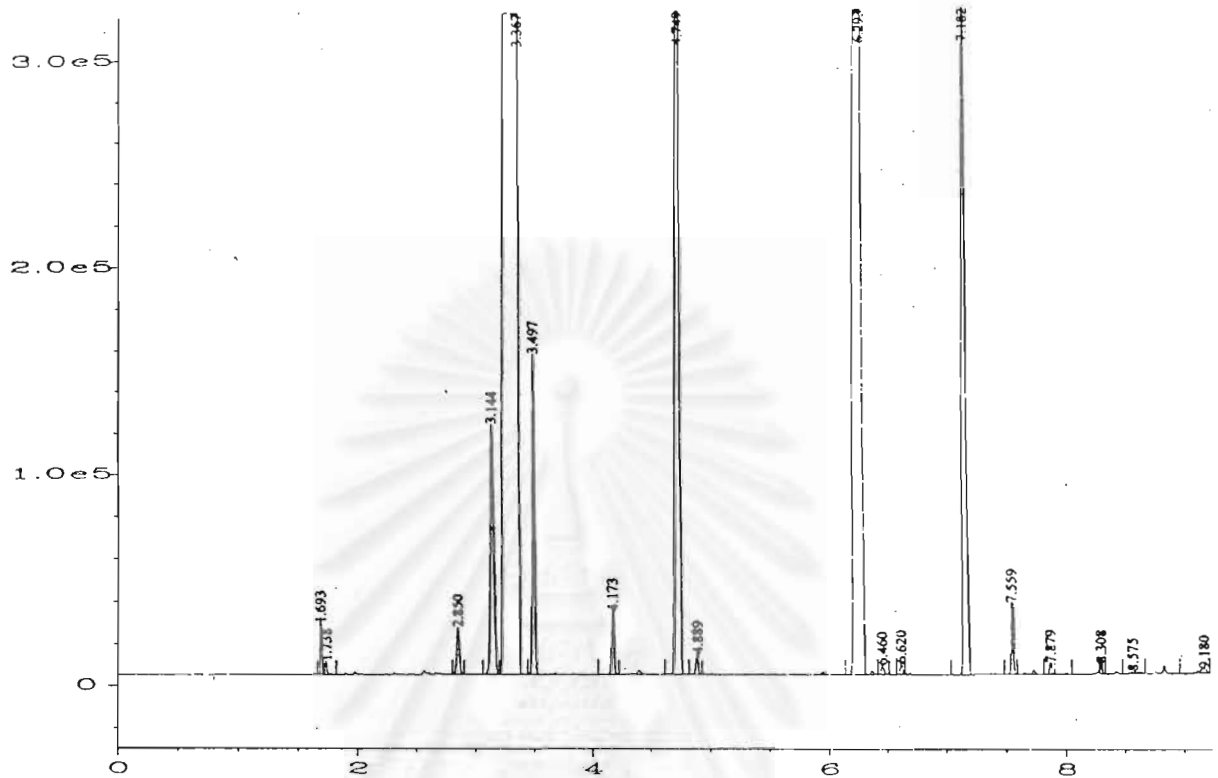
ตารางที่ ข3 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่อุณหภูมิต่างๆ ที่เวลา 300 นาที ความดัน 65 psig

อุณหภูมิ (°ซ)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง	ร้อยละการเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก				
		ไอโซเมอร์ C ₆	เบนซีน	โทลูอีน	เอทิลเบนซีน	คิวมีน
300	44.31	0.53	1.29	13.33	20.25	4.81
325	30.16	1.99	3.03	15.38	31.22	6.93
350	71.06	2.50	2.34	15.95	35.57	9.77
390	78.69	9.31	3.65	18.66	35.92	8.73

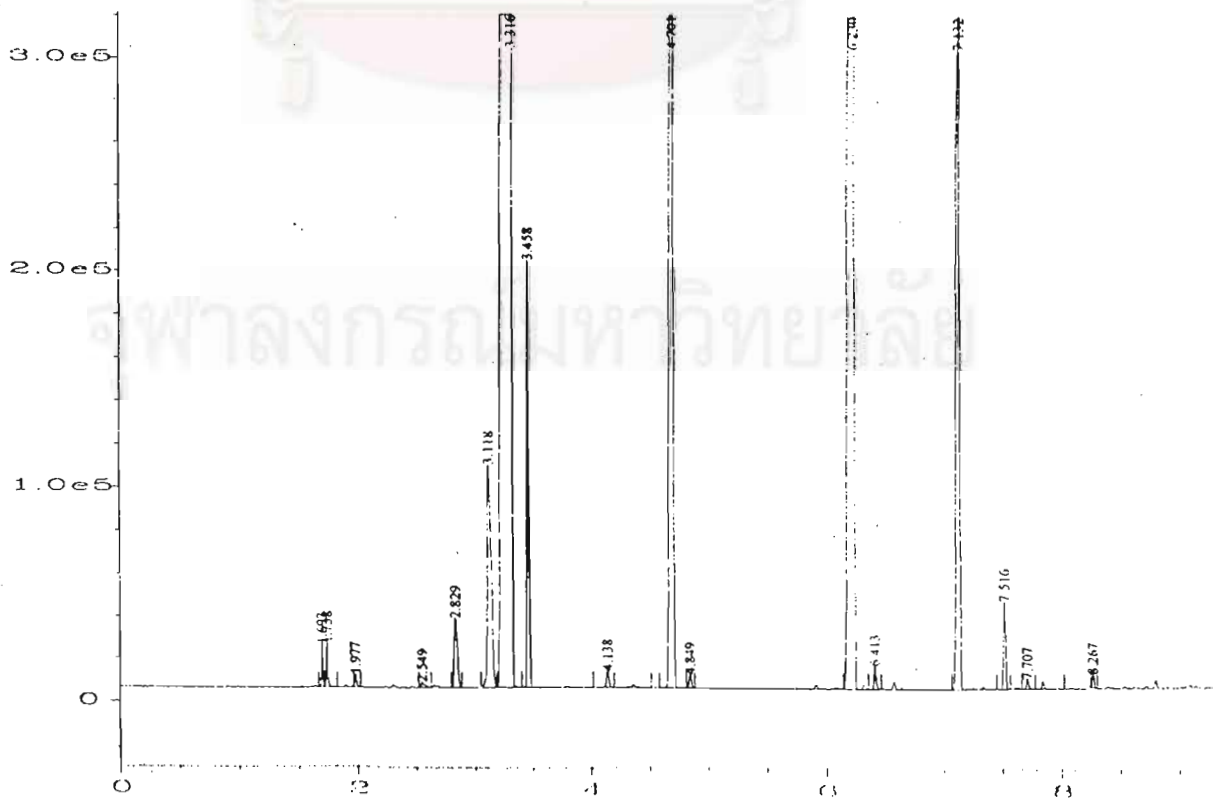
ตารางที่ ข4 แสดง Retention time ของสารผลิตภัณฑ์ ในการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมที่ อุณหภูมิต่างๆ ที่เวลา 300 นาที ความดัน 65 psig

องค์ประกอบ	Retention Time (นาที)			
	300 °ซ	325 °ซ	350 °ซ	390 °ซ
ไอโซเมอร์ C ₆	3.186	3.186	3.118	3.175
เบนซีน	3.538	3.542	3.458	3.527
โทลูอีน	4.784	4.795	4.701	4.783
เอทิลเบนซีน	6.302	6.327	6.230	6.319
คิวมีน	7.204	7.217	7.132	7.206

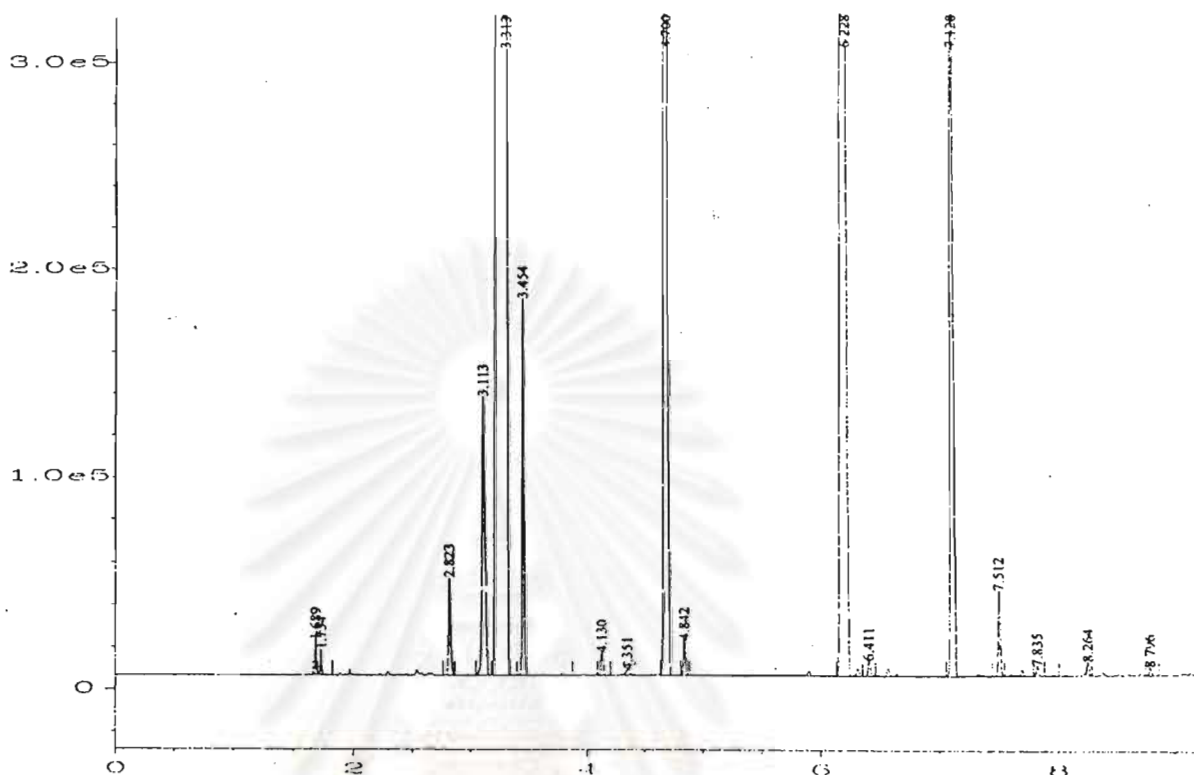
รูปที่ ก7 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่ความดัน 14.7 psig
เวลา 300 นาที อุณหภูมิ 350 °ซ



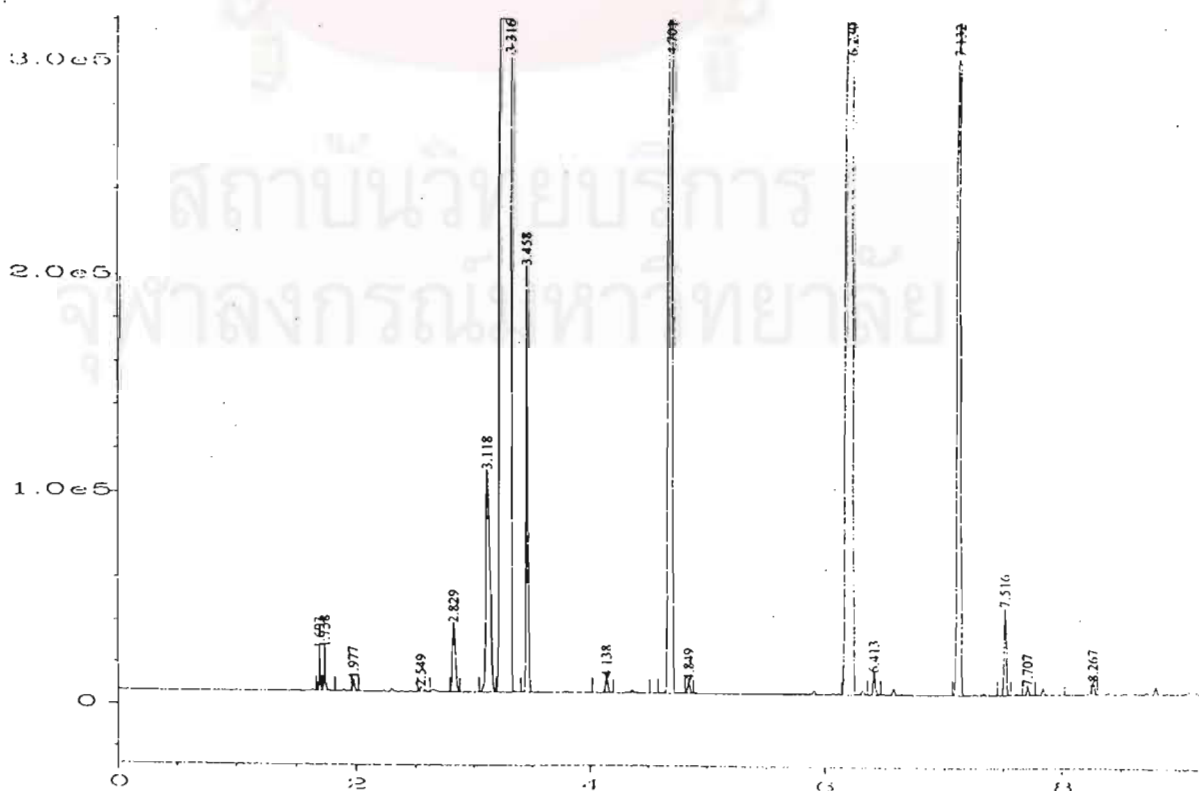
รูปที่ ก8 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่ความดัน 35 psig
เวลา 300 นาที อุณหภูมิ 350 °ซ



รูปที่ ก9 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่ความดัน 45 psig
เวลา 300 นาที อุณหภูมิ 350 °ซ



รูปที่ ก10 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่ความดัน 400 psig
เวลา 300 นาที อุณหภูมิ 350 °ซ



ตารางที่ ข5 แสดงผลการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมขององค์ประกอบที่ความดันต่างๆ ที่เวลา 300 นาที อุณหภูมิ 350 °ซ

ความดัน (psig)	ร้อยละการเปลี่ยน	ร้อยละการเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก				
		ไอโซเมอร์ C ₆	เบนซีน	โทลูอีน	เอทิลเบนซีน	คิวมีน
14.7	64.98	3.14	2.62	13.17	35.19	8.25
35	70.88	3.30	3.45	16.40	36.43	8.91
45	72.17	3.36	3.52	16.70	37.09	9.07
55	71.66	2.54	2.36	16.09	35.87	9.86
65	71.06	2.50	2.34	15.95	35.57	9.77
400	50.07	2.30	1.94	12.34	24.93	6.53

ตารางที่ ข6 แสดง Retention time ของสารผลิตภัณฑ์ ในการวิเคราะห์ GC โครมาโทแกรมที่ ความดันต่างๆ ที่เวลา 300 นาที อุณหภูมิ 350 °ซ

องค์ประกอบ	Retention Time (นาที)			
	14.7 psig	35 psig	45 psig	400 psig
ไอโซเมอร์ C ₆	3.144	3.160	3.118	3.113
เบนซีน	3.497	3.512	3.458	3.454
โทลูอีน	4.749	4.764	4.701	4.700
เอทิลเบนซีน	6.293	6.299	6.230	6.228
คิวมีน	7.182	7.192	7.132	7.128

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนฤภัทร ตั้งมั่นคงวรรณ เกิดเมื่อวันที่ 13 สิงหาคม พ.ศ. 2518 ที่จังหวัด นครสวรรค์ สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์ สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ในปีการศึกษา 2539 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหา บัณฑิต ที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2540.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย