



การแตกตัวพอลิสไตรีนใช้แล้ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด

อรดา วงศ์สกุลลักษณ์*

สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ

ราชบัณฑิต สำนักวิทยาศาสตร์

ราชบัณฑิตยสถาน

บทคัดย่อ

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ๓ ชนิด ได้แก่ ซีโอไลต์ชนิด HZSM-5, เหล็กบนถ่านกัมมันต์ และ Co-Mo บน Al_2O_3 นำตัวเร่งแต่ละชนิดมาผสมกับพอลิสไตรีนบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ขนาด ๗๕ มิลลิลิตร ทำการทดลองที่ อุณหภูมิ ๓๕๐-๔๐๐ องศาเซลเซียส เวลาทำปฏิกิริยา ๖๐-๑๘๐ นาที ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น ๑-๕ บาร์ ปริมาณของตัวเร่งที่ใช้ผสมมีดังนี้ HZSM-5 ๐.๑ ใช้ ๑.๐ เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก เหล็กบนถ่านกัมมันต์และ Co-Mo/ Al_2O_3 ๑-๕ เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันและองค์ประกอบที่ดีที่สุด โดยได้ออกแบบการทดลองเป็นแบบ แฟกทอเรียลสองระดับ

ผลจากการทดลองพบว่าภาวะที่เหมาะสมของการแตกตัวพอลิสไตรีนใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 คือ อุณหภูมิ ๓๗๐ องศาเซลเซียส เวลาทำปฏิกิริยา ๙๐ นาที ความดันไฮโดรเจน ๑ บาร์ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ๐.๑ เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันร้อยละ ๘๘.๓ ประกอบด้วยแกโซลีน เคโรซีน แก๊สออยล์เบา แก๊สออยล์ และกากน้ำมันเบา ร้อยละ ๒๘, ๓, ๔๐, ๓ และ ๒๖ ตามลำดับ ภาวะที่เหมาะสมของการแตกตัวพอลิสไตรีนใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ คือ อุณหภูมิ ๓๗๐ องศาเซลเซียส เวลาทำปฏิกิริยา ๑๒๐ นาที ความดันไฮโดรเจน ๑ บาร์ และตัวเร่งปฏิกิริยา ๕ เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันร้อยละ ๘๘.๗ ประกอบด้วยแกโซลีน เคโรซีน แก๊สออยล์เบา แก๊สออยล์ และกากน้ำมันเบา ร้อยละ ๒๔, ๑, ๔๕, ๒ และ ๒๘ ตามลำดับ ส่วนภาวะที่เหมาะสมของการแตกตัวพอลิสไตรีนใช้แล้วบนตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/ Al_2O_3 คือ อุณหภูมิ ๓๗๐ องศาเซลเซียส เวลาทำปฏิกิริยา ๙๐ นาที ความดันไฮโดรเจน ๑ บาร์ และตัวเร่งปฏิกิริยา ๕ เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ได้ผลิตภัณฑ์น้ำมันร้อยละ ๙๑.๒ ประกอบด้วยแกโซลีน แก๊สออยล์เบา แก๊สออยล์ และกากน้ำมันเบา ร้อยละ ๓๓, ๔๐, ๑ และ ๒๖ ตามลำดับ

คำสำคัญ : ตัวเร่งปฏิกิริยา, การแตกตัว, พอลิสไตรีน, HZSM-5, Co-Mo/ Al_2O_3

บทนำ

การกำจัดพลาสติกที่ใช้แล้วนั้น เป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมที่ทั่วโลกให้ความสำคัญมาก เนื่องจากพลาสติกนั้น ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ พลาสติกที่ใช้แล้วทั่วโลกมีปริมาณถึง

ร้อยละ ๙.๙ และเป็นพอลิสไตรีนร้อยละ ๑๒^๑ พลาสติกสามารถสลายตัวเองได้แต่ต้องใช้เวลาอันยาวนาน การเติมสารเติมแต่งโดยเฉพาะสารที่ทำให้พลาสติกเสถียรและใส่ผสมระหว่างการผลิตพลาสติกก็เป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำ

ให้ย่อยสลายยาก^{๒-๔} การนำขยะพลาสติกมาฝังกลบจึงไม่เหมาะสม นอกจากนี้ การฝังกลบนั้นต้องการพื้นที่ค่อนข้างมากอีกด้วย การเผาทิ้งเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ทำให้เกิดภาวะมลพิษทางอากาศ ดังนั้น การแปรใช้ใหม่หรือการรีไซเคิล

* วิศวกรโรงงาน บริษัทมิซูโฮอิน จำกัด จังหวัดระยอง



(recycle) จึงนับว่าเป็นวิธีที่จะสามารถกำจัดปัญหาดังกล่าว อีกทั้งยังประหยัดค่าใช้จ่ายและลดปริมาณพลาสติกที่ใช้แล้วได้ด้วย

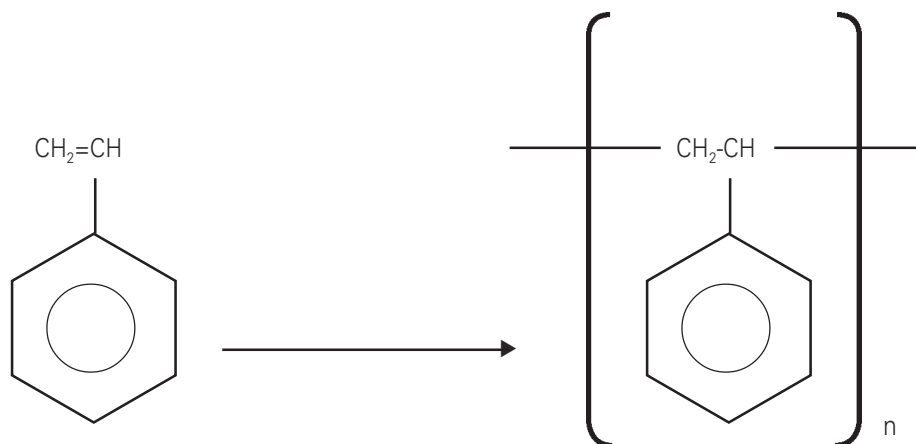
ปัจจุบันมีวิธีรีไซเคิลพลาสติกที่ใช้แล้ว กรณีของพอลิสไตรีนนั้นได้มีการนำไปหลอมแล้วขึ้นรูปใหม่ หรือแปรสภาพเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงหรือสารที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจ โดยพลังงานหรือผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแปรสภาพยังสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือวัตถุดิบในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี รวมทั้งใช้เป็นตัวทำละลายหรือสารเพิ่มค่าออกเทนในน้ำมันแกโซลีนได้อีกทางหนึ่ง เป็นการลดปริมาณการนำเข้าสารเคมีดังกล่าวจากต่างประเทศ วิธีนี้พลาสติกที่ใช้แล้วจะถูกแปรสภาพโดยใช้ความร้อน (thermal degradation)^๙ หรือใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic degradation)^{๙,๑๐} ให้เป็นแก๊สหรือน้ำมันซึ่งสามารถนำมาใช้ในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงหรือสารเคมี อย่างไรก็ตามการแปรสภาพด้วยความร้อนของพอลิโอเลฟินจำนวนมากจะให้ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยคาร์บอนอะตอมในช่วง

กว้างมาก ในทางตรงกันข้าม หากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมัน นั่นคือการกระจายของคาร์บอนอะตอมจะแคบลง ดังนั้น Rong Lin และคณะ^๙ จึงได้ศึกษาการแตกตัวพอลิสไตรีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา silica-alumina, HZSM-5 และ sulfated zirconia ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ องศาเซลเซียส ใช้ไซโคลเฮกเซนเป็นตัวทำละลาย พบว่า HZSM-5 มีประสิทธิภาพดีที่สุด โดยให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวร้อยละ ๙๔ ผลิตภัณฑ์หลักเป็น benzene, alkyl benzene และ indanes ตามลำดับ ต่อมา Kim J.S. และคณะ^{๑๑} ศึกษาการสลายพอลิสไตรีนใช้แล้วบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กชนิดต่าง ๆ พบว่า Fe-K/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์ที่ดีที่สุด ที่อุณหภูมิ ๔๐๐ องศาเซลเซียส เวลา ๙๐ นาที โดยมีผลิตภัณฑ์น้ำมันร้อยละ ๙๒.๒ ผลิตภัณฑ์หลักเป็นสไตรีน Arandes J.M. และคณะ^{๑๐} ศึกษาการรีไซเคิลพอลิสไตรีนโดยละลายใน light cycle oil พบว่าที่อุณหภูมิ ๕๕๐ องศาเซลเซียส ใน fluidized bed reactor พอลิสไตรีน

ใน light cycle oil ให้แกโซลีนร้อยละ ๕๖.๔ ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้เป็นสไตรีน งานวิจัยจึงมุ่งเน้นที่การนำพอลิสไตรีนที่ใช้แล้วกลับมาแปรสภาพให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง หรือเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจ โดยเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ๓ ชนิด คือ Fe/activated carbon, HZSM-5 และ Co-Mo/Al₂O₃^{๑๑,๑๒} ต่อการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ ผู้วิจัยได้ทำการทดลองนี้ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก มีตัวแปรที่ศึกษาคือ อุณหภูมิ ความดัน เวลาในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนของพอลิสไตรีนต่อตัวเร่งปฏิกิริยา

พอลิสไตรีน (polystyrene)

พอลิสไตรีนเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีการนำไปใช้อย่างหลากหลาย เนื่องจากพอลิสไตรีนนั้นมีราคาถูก และขึ้นรูปได้ง่าย อ่อนตัวเมื่อได้รับความร้อน และกลับสู่สภาพเดิมเมื่อเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของสไตรีนเป็นพอลิสไตรีน แสดงดังรูปที่ ๑



รูปที่ ๑ ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของสไตรีนเป็นพอลิสไตรีน^{๑๑}



สมบัติของพอลิสไตรีน

พอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะแบบอสัณฐานเกิดจากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของสไตรีนมอนอเมอร์ ผลึกพอลิสไตรีนจะมีลักษณะใส

ไม่มีสี มีความแข็งตึงสูง (high stiffness) เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี น้ำไม่ซึมผ่าน ทนต่อ กรดอ่อนแต่ไม่สามารถทนทานต่อ กรด ซัลฟูริกเข้มข้น และตัวออกซิไดซ์ที่แข็งแรง เช่น กรดไนตริก น้ำคลอรีน

น้ำโบรมีน และสารละลายโซเดียมไฮโปคลอไรต์ พองตัวในสารละลายอินทรีย์ พอลิสไตรีนมีสมบัติต่าง ๆ ดังนี้

ตารางที่ ๑ สมบัติของพอลิสไตรีน^{๔,๕}

ความหนาแน่น (density)	0.0376-0.0387	lb/in ³
ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity)	1.05	g/cm ³
ความต้านแรงดึง (tensile strength)	7,000	psi
ความยืดหยุ่น (flexural strength)	12,000	psi
ดัชนีการหลอมไหล (melt flow index)	1.2-28	g/10 min
จุดเริ่มอ่อนตัว (vicat softening)	110	°C
จุดเริ่มการแตกตัว (degradation point)	> 300	°C
มวลโมเลกุลเฉลี่ย (Mw)	200,000-300,000	

พอลิสไตรีนเป็นสารที่มีโมเลกุลใหญ่เกิดจากสไตรีนมอนอเมอร์ ๒,๐๐๐-๓,๐๐๐ หน่วย มาต่อกัน โดยทั่วไปพอลิสไตรีนที่ใช้ในทางการค้าแบ่งเป็น ๓ แบบ คือ แบบไหลง่าย (easy-flow) แบบไหลปานกลาง (intermediate-flow) และแบบใช้ความร้อนสูง (high heat) สมบัติทางกายภาพขึ้นกับมวลโมเลกุล การกระจายมวลโมเลกุล (molecular weight distribution) และการเติมสารเติมแต่ง

พอลิสไตรีนแบบไหลง่าย (easy-flow) เป็นเรซินที่มีมวลโมเลกุลต่ำที่สุด มีการเติมน้ำมันลงปรี้อยละ ๓-๔ เพื่อช่วยลดความหนืด (melt viscosity) และเพิ่มดัชนีการไหล (อัตราการหลอมไหลมากกว่า ๒๐ กรัม/๑๐ นาที ที่ ๓๙๒ องศาเซลเซียส) เมื่อความหนืดลดลงจะทำให้ขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น

ส่วนใหญ่จะใช้การขึ้นรูปแบบฉีด (injection molding)

พอลิสไตรีนแบบไหลปานกลาง (intermediate-flow) ได้จากการเติมน้ำมันธรรมชาติลงปรี้อยละ ๑-๒ ซึ่งจะทำให้พอลิสไตรีนประเภทนี้มีลักษณะการไหลและสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างแบบไหลง่ายและแบบใช้ความร้อนสูง

พอลิสไตรีนแบบใช้ความร้อนสูง (high-heat) เป็นพอลิสไตรีนที่มีมวลโมเลกุลสูงมาก ประกอบด้วยสารเติมแต่งน้อยที่สุด ไม่มีการเติมน้ำมันหรือสารเพิ่มการไหล ต้องใช้ความร้อนสูงในการขึ้นรูป อาจมีการเติมสารประเภทกรดสเตียริก ช่วยให้หลุดจากแม่พิมพ์ได้ง่าย พอลิสไตรีนประเภทนี้ทนต่อความร้อนได้สูงและแตกได้ง่ายกว่าพอลิสไตรีนประเภทอื่น

การประยุกต์ใช้พอลิสไตรีน^๕

ผลิตภัณฑ์คริสตัลพอลิสไตรีนมีลักษณะโปร่งใส สามารถนำมาฉีดใส่แบบพิมพ์ (mold) หรือนำมากดขึ้นรูปได้ พอลิสไตรีนที่นำมาฉีดใส่แบบพิมพ์นี้มีการนำไปใช้ทำเครื่องเสียง ตลับเทป กล้องใส่แผ่นบันทึก เครื่องใช้ในสำนักงาน เครื่องใช้ในบ้าน ของเล่น เป็นต้น

ผลิตภัณฑ์อิมแพกต์เกรดพอลิสไตรีน (impact polystyrene) มีลักษณะทึบแสง มีค่าความทนแรงกระแทก (impact strength) สูงกว่าเมื่อเทียบกับคริสตัลพอลิสไตรีน มีการเติมยางเพื่อเพิ่มค่าความทนแรงกระแทกและค่าการยืดตัว แต่จะทำให้ความใสและความแข็งตึง (stiffness) ลดลง อิมแพกต์และคริสตัลพอลิสไตรีนจะเสื่อมสลายลงอย่างรวดเร็วเมื่อโดนแสงอัลตรา



ไวโอเล็ต ดังนั้น จึงไม่เหมาะที่จะใช้งาน
กลางแจ้งถ้าไม่ได้เติมสารเติมแต่งที่
เหมาะสมเพื่อป้องกันแสง

อิมแพ็คต์พอลิสไตรีนสามารถ
นำมาฉีดใส่แบบพิมพ์ ทำเป็นชั้นวาง
เครื่องเสียง เครื่องใช้ภายในบ้าน แถบ
วีดิทัศน์ เฟอร์นิเจอร์ และนำมาขึ้นรูป
ทำกระเป๋าดูหนัง ที่บุรองประตูตู้เย็น
ภาชนะใส่อาหาร เป็นต้น

แผ่นพอลิสไตรีนประเภท extruded
non-foam นำมาใช้เป็นสารเคลือบเงา
กระจกและแผงควบคุม พอลิสไตรีน
ประเภทนี้อาจอยู่ในรูปฟิล์มหรือแผ่น
บางที่นำมาใช้ในการบรรจุอาหาร เช่น
ถาดคุกกี้ แผ่นฟิล์มถนอมอาหาร แผ่น
กันกระแทก

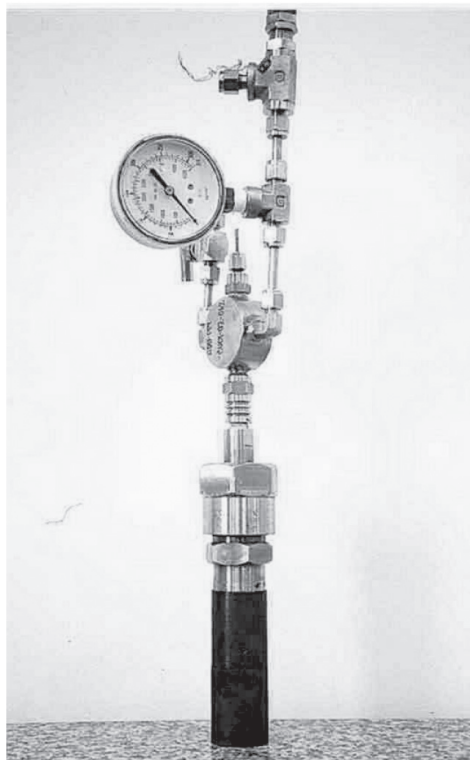
พอลิสไตรีนอีกชนิดที่นำมาทำ
เป็นผลิตภัณฑ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย
มากที่สุดก็คือฟีสโพลิม (PS foam)
เกิดจากการนำเม็ดพอลิสไตรีนเรซิน
ผ่านการเป่าให้ขยายตัว ในโครงสร้าง
ของโฟมนั้นจะมีสีขาวธรรมชาติ ฟีส
โพลิมแบ่งเป็น ๒ ประเภทหลัก คือ

expandable polystyrene หรือ
EPS ที่ใช้บรรจุสินค้ามีค่าต่าง ๆ เช่น
โทรทัศน์ ตู้เย็น เครื่องใช้ไฟฟ้า หมวก
กันน้ำ โฟมกล่องน้ำแข็ง โฟมแผ่น
โฟมก่อนที่ใช้ทำถนน

polystyrene paper หรือ PSP
หรือที่เรียกว่า polystyrene/XPS ใช้
สำหรับทำถาด หรือกล่องโฟมบรรจุ
อาหาร

เครื่องมือและวิธีการทดลอง เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก (micro-
reactor) รูปทรงกระบอก ปริมาตร ๗๕
มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไม่
เป็นสนิม SS 316 ด้านบนมีชุดฝาปิด
ทำจากเหล็กสเตนเลส มีชุดอุปกรณ์
สำหรับอัดแก๊สและวาล์วนิรภัย ทำการ
ทดลองในภาวะที่ทนความร้อนได้ถึง
๕๐๐ องศาเซลเซียส ความดัน ๑๐
เมกะพาสคัล มีเทอร์มอคัปเปิลทาง
ด้านบนสำหรับตรวจวัดอุณหภูมิภายใน
เครื่องปฏิกรณ์ระหว่างทำการทดลอง
ดังรูปที่ ๒



รูปที่ ๒ เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ปริมาตร ๗๕ มิลลิลิตร (micro-reactor)

**การทดลอง****๑. สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา**

พอลิสไตรีนใช้แล้วชนิดโฟม (expanded polystyrene waste: EPSW) ซึ่งใช้สำหรับบรรจุอาหาร ตัด

เป็นชิ้นขนาดประมาณ ๐.๕×๐.๕ เซนติเมตร สมบัติต่าง ๆ เป็นดังตารางที่ ๒ ตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/activated carbon ประกอบด้วย ๑% Fe มีพื้นที่ผิว ๕๕๙ ตารางเมตร/กรัม HZSM-5 ประกอบ

ด้วย Si/Al = ๑๘ พื้นที่ผิว ๓๗๔ ตารางเมตร/กรัม และ Co-Mo/Al₂O₃ พื้นที่ผิว ๒๒๙ ตารางเมตร/กรัม

ตารางที่ ๒ สมบัติพอลิสไตรีนใช้แล้วชนิด expanded polystyrene^a

feed material	element (wt.%)					GPC ^a	
	carbon	hydrogen	nitrogen	sulfur	oxygen	Mw	Mn
EPSW	89.56	7.83	0.02	0.00	0.95	219000	100100

^a Average molecular weight (Mw) and number of average molecular weight (Mn) were measured by gel permeation chromatography (GPC).

๒. เครื่องมือและขั้นตอนการทดลอง

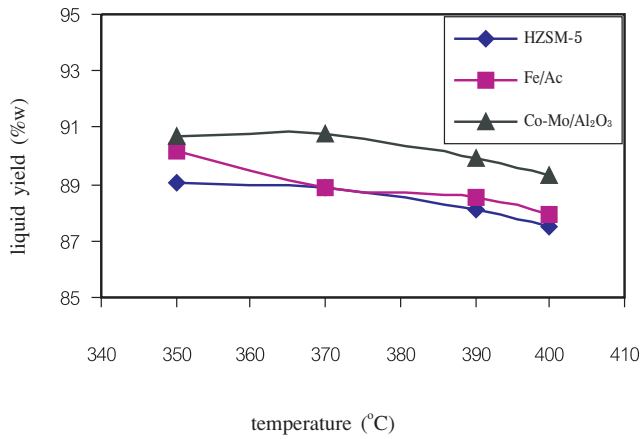
พอลิสไตรีนโฟมตัดเป็นชิ้นขนาดประมาณ ๐.๕×๐.๕ ซม. ชั่งน้ำหนักประมาณ ๕ กรัม ละลายในตัวทำละลายไซโคลเฮกเซน ๒๐ กรัม (๑ : ๔) ในเครื่องปฏิกรณ์ ประกอบเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับส่วนประกอบต่าง ๆ นำไปใส่อากาศที่อยู่ภายในออกโดยผ่านแก๊สไฮโดรเจน จากนั้นอัดแก๊สไฮโดรเจนจนได้ความดันที่ต้องการ นำเครื่องปฏิกรณ์ต่อเข้ากับชุดควบคุมเทอร์โมคัปเปิลและอุปกรณ์วัดอุณหภูมิและเวลาที่กำหนด ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้กลั่นแยกตัวทำละลายไซโคลเฮกเซนออกจากผลิตภัณฑ์น้ำมันด้วยเครื่อง rotary evaporator ที่

อุณหภูมิ ๗๐ องศาเซลเซียส ความดัน ๑๐๐ มิลลิบาร์ วิเคราะห์ค่าการกระจายขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันในช่วงคาบจุดเดือดที่อุณหภูมิต่าง ๆ และองค์ประกอบสารเคมีที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง simulated distillation gas chromatographer (DGC) และเครื่อง gas chromatography mass spectrometer (GC/MS)

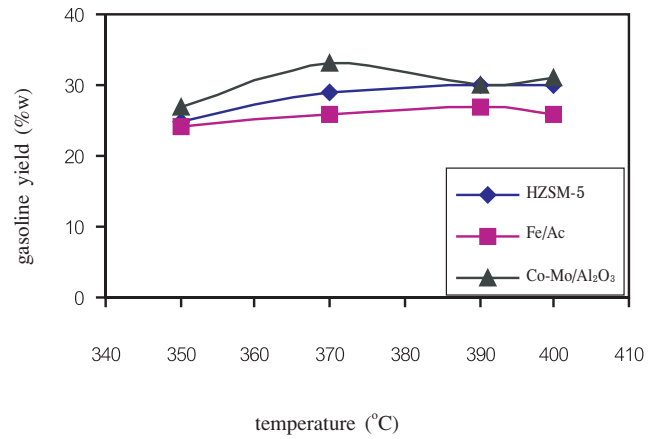
ผลการทดลอง**๑. ผลของอุณหภูมิ**

อุณหภูมิมีผลต่อการแตกตัวของพอลิสไตรีนใช้แล้ว พิจารณาจากรูปที่ ๓ และ ๔ ปริมาณน้ำมันมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ขณะที่น้ำมันแก๊สโซลีนมีแนวโน้มเพิ่ม

ขึ้นในช่วง ๓๕๐-๓๗๐ องศาเซลเซียส เนื่องจากเริ่มทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้น เป็นการแตกตัวของสารตั้งต้นเป็นสายโซ่โมเลกุลขนาดกลางช่วงแก๊ส ออยล์เบา จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเริ่มมีบทบาท โดยทำการแตกตัวโมเลกุลขนาดกลางให้เล็กลงได้ผลิตภัณฑ์จำพวกแก๊สโซลีนมากยิ่งขึ้น โดยมีแนวโน้มคงที่ในช่วง ๓๗๐-๔๐๐ องศาเซลเซียส อาจเนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมาก ทำให้เกิดแก๊สมาก ความดันภายในจึงสูงขึ้นจนถึงระดับที่สามารถไประงับหรือขัดขวางการเคลื่อนที่ของสารภายใน การแตกตัวของสายโซ่โมเลกุลเป็นโมเลกุลเล็กจึงทำได้ลำบาก^{๑๖}



รูปที่ ๓ ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์น้ำมัน



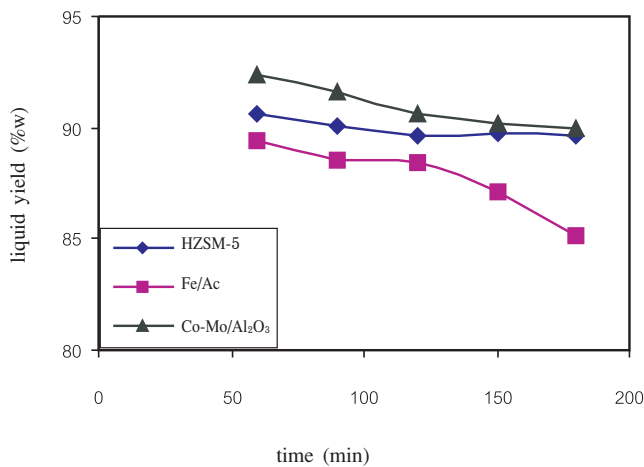
รูปที่ ๔ ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดขึ้นของแก๊สลิ้น

๒. ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

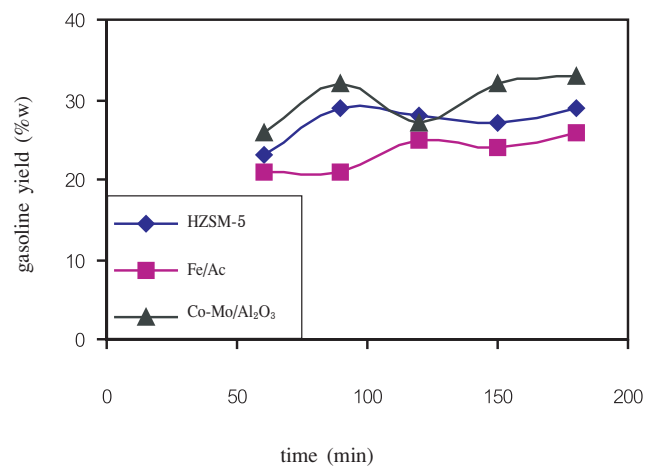
เวลาในการทำปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย โดยเปลี่ยนเป็นแก๊สเพิ่มขึ้น จากรูปที่ ๕ และ ๖ พบว่าในช่วงเวลา ๖๐-๙๐ นาทีนั้น ร้อยละแก๊สลิ้นเพิ่มขึ้นและมีแนวโน้มคงที่ในช่วง ๙๐-๑๘๐ นาที ทั้งนี้ เนื่องจาก

ในช่วงเวลาเริ่มต้นนั้นปริมาณพอลิสไตรีนมีอยู่มากทำให้เห็นความแตกต่างของแก๊สลิ้นที่เกิดขึ้น หลังจาก ๙๐ นาที การแตกตัวจะเริ่มด้วยการแตกตัวของสารโมเลกุลใหญ่ เช่น กากน้ำมันหนัก กลายเป็นโมเลกุลขนาดกลางและเล็ก และอาจมาจากการให้สารอยู่ในระบบเป็นเวลานาน สารไฮโดรคาร์-

บอนแตกตัวมาก ความดันภายในจึงสูงขึ้นจนถึงระดับที่สามารถไประงับหรือขัดขวางการเคลื่อนที่ของสารภายใน การแตกตัวของสายโซ่โมเลกุลเป็นโมเลกุลขนาดเล็กจึงทำได้ค่อนข้างยาก ดังนั้น ร้อยละแก๊สลิ้นที่ได้จึงไม่แตกต่างกันมากนัก



รูปที่ ๕ ผลของเวลาต่อการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์น้ำมัน



รูปที่ ๖ ผลของเวลาต่อการเกิดขึ้นของแก๊สลิ้น

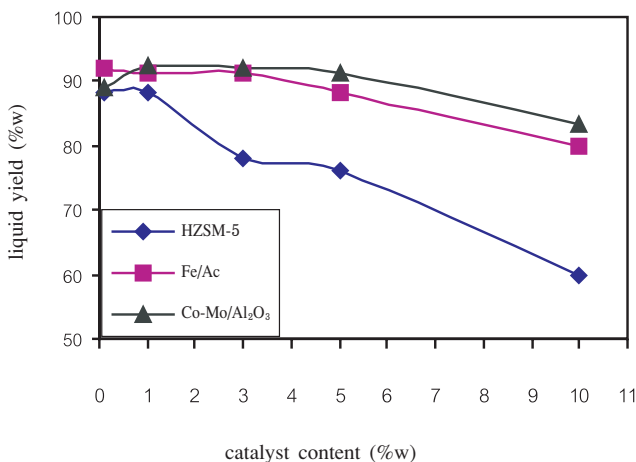


๓. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

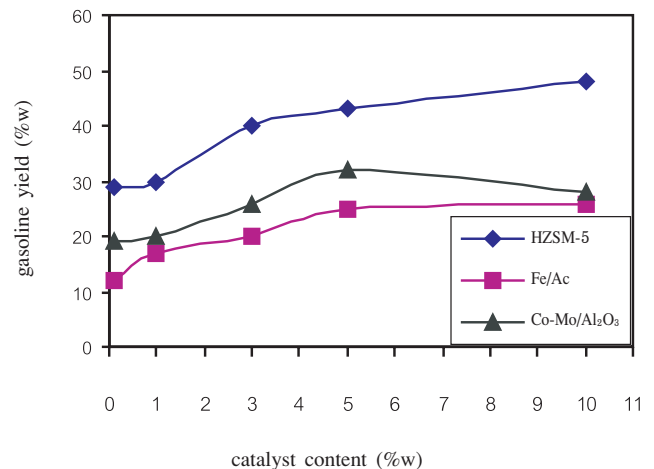
ตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาอีก ๒ ชนิดมากจากรูปที่ ๗ และ ๘ พบว่า เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จาก ๐.๑ ถึง ๑ เปอร์เซ็นต์นั้น ร้อยละผลิตภัณฑ์น้ำมันและการกระจายตัวของแกโซลีนที่ได้ไม่แตกต่างกัน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจนถึงร้อยละ ๑๐ โดยน้ำหนัก ร้อยละผลิตภัณฑ์น้ำมันลดลงอย่างมาก โดยการกระจายของร้อยละแกโซลีนกลับเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากที่ตัวเร่งปฏิกิริยา ๐.๑ และ ๑ เปอร์เซ็นต์นั้น พอลิสไตรีนไม่สามารถใช้ตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ของ HZSM-5 ได้อย่างเต็มที่ เนื่องจากลักษณะโครงสร้างรูพรุนของ HZSM-5 ที่มีลักษณะเป็น microporous ซึ่งมี

ขนาดรูพรุนเล็กมาก (~๐.๕๕ นาโนเมตร) อีกทั้งลักษณะโครงสร้างของพอลิสไตรีนที่มีความเกาะของวงเบนซีนทำให้ไม่สามารถเข้าไปภายในรูพรุนได้ ดังนั้น การเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้เพียงตำแหน่งกัมมันต์บนพื้นผิวภายนอกเท่านั้น^{๑๖} ที่ ๐.๑ และ ๑ เปอร์เซ็นต์ ปริมาณตำแหน่งกัมมันต์ที่ใช้เกิดการแตกตัวของพอลิสไตรีนจึงอาจมองไม่เห็นความแตกต่าง การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้นจึงเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวหรือตำแหน่งกัมมันต์ทำให้พอลิสไตรีนเกิดการแตกตัวมากยิ่งขึ้น ซึ่ง HZSM-5 นั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท strong acid site นั่นคือ มีความแข็งแรงในการแตกตัวสารตั้งต้นให้มีขนาดเล็กได้เป็นอย่างดี ดังนั้น จึงเห็นได้ว่าที่ตัวเร่งปฏิกิริยา ๓ และ ๕

เปอร์เซ็นต์ มีผลิตภัณฑ์แก๊สเกิดขึ้นมากกว่าที่ ๑ เปอร์เซ็นต์ค่อนข้างสูง แต่จากสมบัติข้อเดียวกันก็ส่งผลให้สารโมเลกุลใหญ่ เช่น กากน้ำมันหนักแตกตัวเป็นแกโซลีนและเคโรซีนซึ่งมีขนาดโมเลกุลเล็กลงได้ค่อนข้างสูงเช่นกัน เมื่อพิจารณาส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Fe/activated carbon และ Co-Mo/Al₂O₃ พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีแนวโน้มลดลง แกโซลีนเพิ่มขึ้น โดยมีแนวโน้มคงที่เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ ๕-๑๐ โดยน้ำหนัก เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง ๓ ชนิด พบว่า HZSM-5 มีผลต่อการแตกตัวมากที่สุด โดยได้น้ำมันต่ำสุดแต่แกโซลีนสูงสุด



รูปที่ ๗ ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดเรื่องขึ้นของผลิตภัณฑ์น้ำมัน



รูปที่ ๘ ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการขึ้นของแกโซลีน

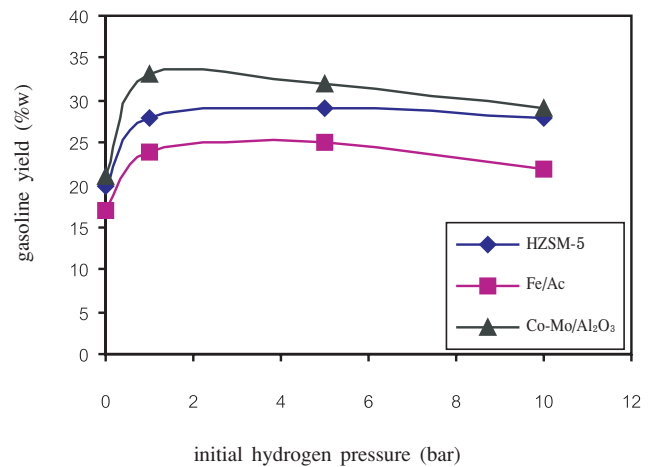
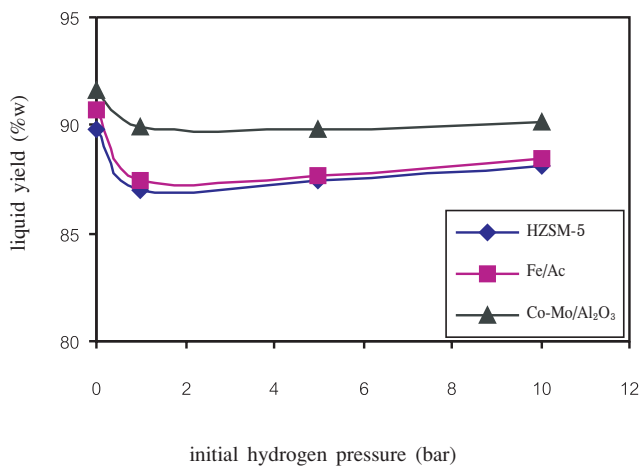


๕. ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น

ความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นในช่วงความดันต่ำ นั้นคือ ๑-๑๐ บาร์ มีผลค่อนข้างน้อยต่อการแตกตัวพอลิสไตรีน จากรูปที่ ๙ และ ๑๐ พบว่าเมื่อเพิ่มความดันจาก ๑ เป็น ๕ บาร์ ร้อยละผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ไม่แตกต่างกันมากนัก ที่ความดัน ๕ บาร์มีการกระจายตัวของแก๊ซซินมากกว่าที่ ๑ บาร์เล็กน้อย และ

เมื่อเพิ่มความดันเป็น ๑๐ บาร์ พบว่า ร้อยละผลิตภัณฑ์น้ำมันเพิ่มขึ้นเล็กน้อย การกระจายตัวของแก๊ซซินที่ได้มีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากเมื่อความดันสูงขึ้นทำให้ความหนืดของของเหลวภายในเพิ่มขึ้น การเคลื่อนที่ของของเหลวช้าลง การถ่ายโอนความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ไม่ดีเท่าที่ควร ส่งผลให้ได้รับพลังงานความร้อนน้อยลง

อัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือการแตกตัวของสารภายในจึงลดลง^{๑๗} และเมื่อทำการเปรียบเทียบการแตกตัวของพอลิสไตรีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง ๓ ชนิด พบว่าในช่วงความดันไฮโดรเจนเริ่มต้น ๑-๑๐ บาร์นั้น Co-Mo/Al₂O₃ ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์น้ำมันและแก๊ซซินดีที่สุดใน



รูปที่ ๙ ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์น้ำมัน

รูปที่ ๑๐ ผลของความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นต่อการเกิดของแก๊ซซิน

๕. องค์ประกอบสารเคมีจากการแตกตัวพอลิสไตรีนใช้แล้ว

การแตกตัวพอลิสไตรีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง ๓ ชนิด เมื่อนำมาวิเคราะห์ปริมาณสารเคมีที่ภาวะการทดลองที่เหมาะสม จากตารางที่ ๓ พบว่า ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลเบนซีน คิวมิน โทลูอิน และสไตรีน โดยการแตกตัวพอลิสไตรีนบน Co-Mo/Al₂O₃ ให้เอทิลเบนซีนและคิวมิน ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่สูงกว่า Fe/activated carbon และ HZSM-5 อาจเนื่องมาจาก Co-

Mo/Al₂O₃ นั้นมีโลหะทรานซิชัน Co²⁺ ซึ่งมีความสามารถรับและถ่ายเทอิเล็กตรอนจากสารตั้งต้นได้ดี เนื่องจากมีพลังงานการถ่ายเทอิเล็กตรอนค่อนข้างสูง (work function > 4.5 eV)^{๑๘} และสูงกว่า Fe³⁺ อีกทั้งยังมีตัวส่งเสริม (promotor) Mo³⁺ ที่จะช่วยในการรับอิเล็กตรอนจากสารตั้งต้นเพื่อนำมาเกิดปฏิกิริยาต่อไป ส่วนเหล็กบนถ่านกัมมันต์ให้ผลที่ดีกว่า HZSM-5 อาจเนื่องมาจากลักษณะรูพรุนของทั้ง ๒ ตัวที่แตกต่างกัน นั่นคือ HZSM-5

นั้นมีรูพรุนเล็กมาก (~๐.๕๕ นาโนเมตร)^{๑๖} พอลิสไตรีนไม่สามารถเข้าไปภายในได้ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์นั้นเกิดจากการเตรียมแบบฝังตัว (impregnation) ทำให้เหล็กเกิดบนพื้นผิวภายนอกจำนวนมาก ส่งผลให้พื้นที่ผิวหรือตำแหน่งกัมมันต์สำหรับการเกิดปฏิกิริยาบน HZSM-5 มีน้อยกว่าเหล็กบนถ่านกัมมันต์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงต่ำกว่าค่อนข้างมาก



ตารางที่ ๓ องค์ประกอบผลิตภัณฑ์หลักจากการแตกตัวพอลิสไตรีนใช้แล้ว

chemical products (%)	HZSM-5	Fe/activated carbon	Co-Mo/Al ₂ O ₃
ethylbenzene	38.04	45.58	53.77
cumene	14.42	21.66	22.73
toluene	18.60	18.58	14.54
styrene	5.28	3.72	0.72
other	23.66	10.46	8.25

สรุปผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยา Co-Mo/Al₂O₃ แสดงผลที่ดีในการแตกตัวพอลิสไตรีนใช้แล้ว (พอลิสไตรีนโฟม) ให้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันแก๊ซโซลีนมากกว่าร้อยละ ๓๐ ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลเบนซีน รองลงมาเป็นคิวมีน และโทลูอีน ตามลำดับ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ เวลาและ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันมีแนวโน้มลดลง ในทางตรงข้ามน้ำมันแก๊ซโซลีนกลับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วนความดันไฮโดรเจนเริ่มต้นกลับไม่ส่งผลต่อการแตกตัวพอลิสไตรีนมากนัก ดังนั้น การนำตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้ง ๓ ชนิดไปใช้จำเป็นต้องควบคุมปัจจัยทั้ง ๔ ชนิดให้เหมาะสมกับการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

เอกสารอ้างอิง

- Pearson W. **Plastics**. New York : McGraw-Hill, 1993 : 142.
- Kenneth H.C. **Recycling Chemistry & Industry**. 14 (1989) : 440-442.
- Mackey G.A., **Plastic Recycling**. New York : Hanser Publisher, 1992.
- Feldman D., Barbalata A. **Synthetic polymer**. London : Chapman & Hall, 1996.
- Casumano J.C. **Catalysis in Coal**. New York : Academics Press, 1978.
- Ehrig R.J. **Plastic Recycling**. New York : Hanser Publishers, 1992 : 42, 43.
- Setterfield C.N. **Heterogeneous Catalysis in Practice**. New York : McGraw-Hill Book Company, 1980 : 50-55.
- Lin R., White R.L. **J. Appl Polm Sci**. 63 (1997) : 1287.
- Kim J.S., Lee W.Y., Lee S.B., **Catalysis Today**. 87 (2003) : 59-68.
- Arandes J.M., Eren J., Azkoiti M.J., **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. 70 (2003) : 747-760.
- Breck D.W. **Zeolite Molecular Sieve: Structure, Chemistry and Use**. New York : Wiley, 1974.
- Dyer A. **An Introduction to Zeolites Molecular Sieve**. New York : John Wiley & Sons, 1988.
- Hagen J. **Industrial Catalysis**. New York : Wiley-VCH, 1999.
- Raseev S. **Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining**. New York : Marcel Dekker, 2003.
- Bansel R.C. **Active Carbon**. New York : Marcel Dekler, 1988.
- Serrano D.P., Aguado J., **Appl. Catalysis B : Environmental**. 25 (2000) : 181.
- Kelen T. **Polymer degradation**. New York : 1983 : 7-151.



Abstract **Cracking of Used Polystyrene Using Acid Catalysts**

Arada Wongsuppaluk

Somsak Damronglerd

Fellow of the Academy of Science, The Royal Institute, Thailand

The used polystyrene was mixed with one of three acid catalysts: HZSM-5, Fe/activated carbon and Co-Mo/Al₂O₃, in a micro reactor with a capacity of 70 ml. The cracking process was performed at a reaction temperature of 350-400 °C, reaction time 60-180 min, initial hydrogen pressure 1-5 bars and containing 0.1-1% w of HZSM-5, 1-5% wt of Fe/activated carbon and Co-Mo/Al₂O₃. A two-level factorial experimental design was done to produce the best product and components.

The optimum conditions for cracking used PS on HZSM-5 were 370 °C, 90 min, 1 bar and 0.1% w catalyst content. The oil yield was 88.3% wt and consisted of gasoline, kerosene, light gas oil, gas oil and long residue, with 28, 3, 40, 3 and 26% contents, respectively. The optimum conditions of cracking used PS on Fe/activated carbon were 370 °C, 120 min, 1 bar and 5% w catalyst content. The oil yield was 88.7% w and consisted of gasoline, kerosene, light gas oil, gas oil and long residue, with 24, 1, 45, 2 and 28% contents, respectively. The optimum conditions of cracking used PS on Co-Mo/Al₂O₃ were 370 °C, 90 min, 1 bar and 5% w catalyst content. The oil yield was 91.2% w and composed of gasoline, light gas oil, gas oil and long residue, with 33, 40, 1 and 26% contents, respectively.

Key words : catalytic, cracking, polystyrene, HZSM-5, Co-Mo/Al₂O₃