วิทยานิพนธ์

การศึกษาอัตราการเกิดจลนพลศาสตร์ของคะตะไลติกแครกกิ้งของพอลิพรอพิลีน

KINETIC RATE OF POLYPROPYLENE CATALYTIC CRACKING

นายชัยนุรักษ์ พุ่มอิน

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พ.ศ. 2549

ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี	วิศวกรรมเคมี
สาขา	**ภาควิชา**

เรื่อง การศึกษาอัตราการเกิดจลนพลศาสตร์ของคะตะไลติกแครกกิ้งของพอลิพรอพิลีน

Kinetic Rate of Polypropylene Catalytic Cracking

นามผู้วิจัย นายชัยนุรักษ์ พุ่มอิน

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

ประธานกรรมการ .....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์เทอดไทย วัฒนธรรม, Ph.D.)

กรรมการ .....

(รองศาสตราจารย์สุนันท์ ลิ้มตระกูล, D.Sc.)

กรรมการ .....

(รองศาสตราจารย์วินัย เลียงเจริญสิทธิ์, D.Sc.)

หัวหน้าภาควิชา .....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ธำรงรัตน์ มุ่งเจริญ, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

.....

(รองศาสตราจารย์วินัย อาจคงหาญ, M.A.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่..... **เดือน**..... **พ.ศ.**.....

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การศึกษาอัตราการเกิดจลนพลศาสตร์ของคะตะไลติกแครกกิ้งของพอลิพรอพิลีน

Kinetic Rate of Polypropylene Catalytic Cracking

โดย

นายชัยนุรักษ์ พุ่มอิน

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)
พ.ศ. 2549

ISBN 974-16-2897-8

ชัยนุรักษ์ พุ่มอิน 2549: การศึกษาอัตราการเกิดจลนพลศาสตร์ของคะตะไลติกแครกกิ้ง
ของพอลิพรอพิลีน ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ประธานกรรมการที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์
เทอดไทย วัฒนธรรม, Ph.D. 133 หน้า
ISBN 974-16-2897-8

การศึกษาจลนพลศาสตร์การแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้ความดันบรรยากาศ ได้มีการใช้เทคนิคการวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมทริกในการกำหนดอุณหภูมิของการทดลองการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนสำหรับงานวิจัยนี้ ผลพบว่าที่ 400°ซ พอลิพรอพิลีนมีการแตกโมเลกุลอย่างรวดเร็ว อุปกรณ์การทดลองได้แบ่งกระบวนการออกเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนในปฏิกรณ์กึ่งเฉพาะงวดปริมาตร 1 ลิตร ที่ความดันบรรยากาศโดยมีการไหลของไนโตรเจนตลอดเวลา ณ 400-450°ซ ซึ่งมีการป้อนเม็ดพอลิพรอพิลีนลงไปในปฏิกรณ์นี้ ส่วนในขั้นตอนที่ 2 เป็นการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำในปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าหมุนขนาดเท่ากัน ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ความดันหนึ่งบรรยากาศในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในตะกร้าซึ่งหมุนอยู่ภายในปฏิกรณ์แบบถังกวน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ equilibrium fluid catalytic cracking catalyst (FCC E-cat) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในโรงกลั่นน้ำมันทำหน้าที่แตกโมเลกุลของน้ำมันเตาให้เป็นน้ำมันเบนซิน ไอจากการแตกโมเลกุลในปฏิกรณ์ตัวแรกจะถูกป้อนเข้าสู่ปฏิกรณ์ตัวที่ 2 ผลการทดลองปรากฏว่าการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจากปฏิกรณ์ตัวแรกให้ผลภัณฑ์ของเหลวประมาณ 81-85 % โดยน้ำหนัก ขณะที่หลังจากการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลภัณฑ์ของเหลวประมาณ 54-66 % โดยน้ำหนัก โดยที่การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลภัณฑ์แก๊สมากกว่า และได้ผลภัณฑ์ของเหลวน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว อย่างไรก็ตาม การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก๊สโซลีนประมาณ 29-33 % โดยน้ำหนัก ขณะที่การแตกโมเลกุลด้วยความร้อนได้แก๊สโซลีนประมาณ 15-20 % โดยน้ำหนัก ได้มีการเสนอแบบจำลองกลุ่มผลภัณฑ์ 2 แบบจำลอง ซึ่งมีค่าคงที่อัตรา 4 และ 5 ค่า ตามลำดับ และหาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์จากข้อมูลจากการทดลอง ซึ่งแบบจำลองกลุ่มของผลภัณฑ์ทั้ง 2 แบบที่ได้ มีความสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลที่ได้จากการทดลอง

_____ _____ ___/___/___

ลายมือชื่อนิสิต ลายมือชื่อประธานกรรมการ

Chainurak Pum-in 2006: Kinetic Rate of Polypropylene Catalytic Cracking. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Terdthai Vatanatham, Ph.D. 133 pages.
ISBN 974-16-2897-8

A kinetic study on the catalytic cracking of polypropylene over cracking catalyst under atmospheric pressure was studied. Thermal gravimetric analysis (TGA) technique was used to establish the polypropylene cracking temperature used in this work. The result shows that rapid polypropylene cracking occurs at 400^{o}C. In the experiment, cracking process was carried out in two stages. The first stage was thermal cracking in a semi-batch reactor of 1.0 dm^{3} volume at atmospheric pressure with continuously flow of N_2 and a temperature range of 400-450^{o}C. Polypropylene pellets were put inside the reactor. The second stage was a catalytic cracking done in a mixed flow reactor of the same size under N_2 at atmospheric pressure in the same temperature range. The catalyst was in 4 baskets rotating inside the mixed flow reactor. The catalyst used was an equilibrium fluid catalytic cracking catalyst (FCC E-cat). It is a common catalyst for cracking heavy vacuum gas oil to gasoline in refineries. Vapor from the first reactor was fed into this catalytic mixed flow reactor. Thermal cracking of polypropylene from the first reactor yields approximately 81-85 wt% of liquid products, while catalytic cracking produces approximately 54-66 wt% of liquid products. Catalytic cracking yields more of gaseous products and less of the liquid products compared to thermal cracking. However, catalytic cracking gives approximately 29-33 wt% of gasoline while thermal cracking produces approximately 15-20 wt%. Two lumped kinetic models were proposed including both thermal and catalytic cracking of polypropylene. They contain four and five kinetic constants respectively. Kinetic parameters were determined from the experimental data. Both lumped models show good agreement with the experimental results.

_____ _____ ___ / ___ / ___

Student's signature Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.เทอดไทย วัฒนธรรม ประธานกรรมการที่ปรึกษาที่ให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ รศ.ดร.สุนันท์ ลิ้มตระกูล กรรมการสาขาวิชาเอก รศ.ดร.วินัย เลียงเจริญสิทธิ์ กรรมการสาขาวิชารอง และ ดร.วิรัญญา แก้ววัฒนะ ผู้แทนบัณฑิตวิทยาลัย ที่สละเวลาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำปรึกษา และแนะนำแก้ไขข้อบกพร่องในการเขียนวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณโครงการพัฒนาบัณฑิตของบัณฑิตวิทยาลัย โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิศวกรรมเคมีในโครงการพัฒนาของธนาคารพัฒนาแห่งเอเชียที่ให้ทุนสนับสนุน และส่งเสริมการทำวิทยานิพนธ์ บริษัท ไทยออยล์ จำกัด (มหาชน) ที่ให้การสนับสนุนตัวเร่งปฏิกิริยา และบริษัท ทีพีไอโพลีน จำกัด (มหาชน) ที่ให้การสนับสนุนพลาสติกพอลิพรอพิลีนในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ คุณพีระชัยที่ให้คำปรึกษาเกี่ยวกับเครื่องมือวัด และเครื่องปฏิกรณ์ในงานวิจัย เจ้าหน้าที่ปฏิบัติการ และเจ้าหน้าที่ธุรการของภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ทุกท่านที่ช่วยในการติดต่อประสานงานต่าง ๆ จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี และขอขอบคุณนิสิตปริญญาโทภาควิชาวิศวกรรมเคมี และเพื่อน ๆ ที่รักทุกคนที่คอยให้กำลังใจ และให้ความช่วยเหลือเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ญาติพี่น้อง และเพื่อนที่มอบความเข้าใจ และกำลังใจที่ดีเสมอมา ทำให้ข้าพเจ้าแก้ไขปัญหาต่าง ๆ จนประสบความสำเร็จในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้

ชัยนุรักษ์ พุ่มอิน

กันยายน 2549

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(3)
สารบัญภาพ	(6)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(13)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	4
ขอบเขตการวิจัย	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
การตรวจเอกสาร	6
พอลิพรอพิลีน	6
อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี	9
แบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา	13
การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมทริก	14
กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว	23
กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	36
อุปกรณ์และวิธีการ	57
การทดลองเพื่อหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน	57
การพัฒนาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลพลาสติก	63
ผลและวิจารณ์	72
ผลการทดลองการแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีน โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โม กราวิเมทริก	72
ผลการทดลองการแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีน โดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียวในปฏิกรณ์กึ่งเฉพาะงวด	74
ผลการทดลองการแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat	80

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ผลการศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์การแตกโมเลกุล
ของพลาสติกพอลิพรอพิลีน 84
สรุปผลการทดลอง 92
เอกสารและสิ่งอ้างอิง 94
ภาคผนวก 97
ภาคผนวก ก เครื่องมือที่ใช้ในการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีน 98
ภาคผนวก ข หลักการทำงานของเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer 101
ภาคผนวก ค การสร้างกราฟมาตรฐานของแก๊สวิเคราะห์ปริมาณ 104
ภาคผนวก ง ข้อมูลผลการทดลอง 106
ภาคผนวก จ วิธีการคำนวณหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา 119
ประวัติการศึกษา และการทำงาน 133

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

1	ปริมาณขยะมูลฝอยของประเทศไทยในระหว่างปี พ.ศ. 2536-2546	2
2	องค์ประกอบหลักของขยะของแข็งทั่วไปในกรุงเทพมหานครในระหว่างปี พ.ศ. 2541-2545	2
3	คุณสมบัติของพอลิพรอพิลีน	7
4	ค่าที่ได้จากการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนที่อัตราการให้ความร้อนแตกต่างกัน	16
5	การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ของพอลิพรอพิลีน (400°ซ, 0.5 ชั่วโมง, พลาสติก/ตัวเร่งปฏิกิริยา = 50 w/w)	50
6	คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat (equilibrium catalyst) จากผู้ผลิต	60
7	ผลค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย ณ อุณหภูมิต่าง ๆ จากการทดลอง	85
8	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย ณ อุณหภูมิต่าง ๆ	88
9	ค่าแฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor, k_0) และค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy, E_a) ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนของแบบจำลองต่าง ๆ	90
10	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนของแบบจำลองต่าง ๆ กับอุณหภูมิตามกฎของอาร์รีเนียส	90
11	ค่าผลรวมของค่ากำลังสอง (sum of the squares of the residuals (or error), S_r หรือ $\sum R^2$) ของแบบจำลองต่าง ๆ	91

ตารางผนวกที่

ค1	สมการที่ได้จากการสร้างกราฟมาตรฐานของแก๊สวิเคราะห์ปริมาณ	105
ง1	น้ำหนักพอลิพรอพิลีน และอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนในเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ณ เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิ 400^0ซ	107
ง2	น้ำหนักพอลิพรอพิลีน และอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ณ เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิ 425^0ซ	107

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่ **หน้า**

ง3 น้ำหนักพอลิพรอพิลีน และอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน เครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ณ เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิ 450^0ซ 108

ง4 น้ำหนักผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ โดยป้อนพอลิพรอพิลีน 30 กรัม 109

ง5 น้ำหนักผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ โดยป้อนพอลิพรอพิลีน 40 กรัม 109

ง6 น้ำหนักผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ โดยป้อนพอลิพรอพิลีน 50 กรัม 110

ง7 น้ำหนักผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนหลังจากผ่านปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ โดยป้อนพอลิพรอพิลีน 30 กรัม ในปฏิกรณ์ไพโรไลเซอร์ 110

ง8 น้ำหนักผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนหลังจากผ่านปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ โดยป้อนพอลิพรอพิลีน 40 กรัม ในปฏิกรณ์ไพโรไลเซอร์ 111

ง9 น้ำหนักผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนหลังจากผ่านปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ โดยป้อนพอลิพรอพิลีน 50 กรัม ในปฏิกรณ์ไพโรไลเซอร์ 111

ง10 ส่วนประกอบของไฮโดรคาร์บอนในแก๊สที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ 112

ง11 ส่วนประกอบของไฮโดรคาร์บอนในแก๊สที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ 112

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่ **หน้า**

ง12 ปริมาณน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ 113

ง13 ปริมาณน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ 113

ง14 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยความร้อนเพียงอย่างเดียวที่อัตราการไหลของไนโตรเจนต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450°ซ ตามลำดับ 114

ง15 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ที่อัตราการไหลของไนโตรเจนต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450°ซ ตามลำดับ 114

จ1 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน ณ อุณหภูมิต่าง ๆ 127

จ2 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉี่ย ณ อุณหภูมิต่าง ๆ 131

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	พรอพิลีนมอนอเมอร์ และพอลิพรอพิลีนพอลิเมอร์	6
2	ไอโซแทกติก อะแทกติก และซินดิโอแทกติกพอลิพรอพิลีน	7
3	แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เคมีชนิด 5 กลุ่ม	13
4	แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เคมีชนิด 4 กลุ่ม	13
5	แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เคมีชนิด 5 กลุ่ม	14
6	การหายไปของน้ำหนักพลาสติกที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที	15
7	น้ำหนักที่หายไป การไหลของความร้อน และอัตราการหายไปของน้ำหนักของการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 เคลวินต่อนาที)	16
8	การแตกโมเลกุลด้วยความร้อนที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นของพอลิพรอพิลีนที่ใช้แล้วที่อัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ	17
9	การเปรียบเทียบการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15 % ของ MCM-41 ZSM-5 และ E-cat	18
10	การแตกโมเลกุลที่ได้จากการทดลองและการคำนวนของพอลิพรอพิลีนโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน	18
11	การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่มีอัตราการแตกโมเลกุลสูงสุดของพอลิพรอพิลีนที่มีปริมาณ MCM-41 แตกต่างกัน	19
12	การเปรียบเทียบการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมทริกในปริมาณ MCM-41 แตกต่างกัน กับที่ได้จากการทดลอง	20
13	การเปลี่ยนแปลงของ ln((dX/dt)/exp(-E/RT)) กับ ln(1-X) สำหรับการหาค่าอันดับปฏิกิริยาและค่าแฟกเตอร์ความถี่ของการแตกโมเลกุลพอลิเมอร์	21
14	อัตราการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง	22
15	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิของการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน	22

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
16	การเปลี่ยนแปลงของ ln((dX/dt)/exp(-E/RT)) กับ ln(1-X) สำหรับการหาค่าอันดับปฏิกิริยาและค่าแฟกเตอร์ความถี่ของการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน	22
17	การเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ของการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน	25
18	ปฏิกรณ์ชนิด gradient free reactor	29
19	โครมาโตแกรมแสดงผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนที่เวลา 0-30 และ 30-60 นาที	30
20	อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการวิเคราะห์แมสสเปกโตรมิเตอร์ของผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่	31
21	การลดลงของอัลคีนและอัลเคน และการเพิ่มขึ้นของไดอีนเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 20-406 องศาเซลเซียส	32
22	การเปลี่ยนสารตั้งต้นในการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่อุณหภูมิคงที่ ณ เวลาของปฏิกิริยาต่าง ๆ	32
23	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน ณ อุณหภูมิต่าง ๆ	33
24	อันดับของปฏิกิริยาที่ขึ้นกับอุณหภูมิสำหรับการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน	34
25	กลไกของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน	35
26	โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมเลกูลาร์ซีฟ	38
27	ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์	40
28	กลไกการเกิดปฏิกิริยาของการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	44
29	ปฏิกิริยาลูกโซ่ของคาร์โบเนียมไอออน	45
30	ปฏิกิริยาลำดับสอง	47
31	องค์ประกอบของผลภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจากการแตกโมเลกุลของพอลิเอธิลีนและพอลิพรอพิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา PZSM-5 และ HZSM-5 ตามลำดับ	49
32	ร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นของการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของ HDPE LDPE และ PP	50

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ **หน้า**

33 การกระจายตัวของผลภัณฑ์ต่อจำนวนคาร์บอนอะตอมในการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน 51

34 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลขยะพลาสติกหลายชนิดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา spent FCC catalyst ที่ 400 องศาเซลเซียส 51

35 ปริมาณสะสมของผลภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจากการแตกโมเลกุลขยะพลาสติกหลายชนิดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา spent FCC catalyst ที่ 400 องศาเซลเซียส 52

36 การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่มีอัตราการแตกโมเลกุลสูงสุดด้วยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน 54

37 แผนภาพแสดงระบบที่ใช้ในการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีน 59

38 การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 1 63

39 ความสัมพันธ์ระหว่าง log ($-dw_{PP}/dt$) กับ log w_{PP} 65

40 ความสัมพันธ์ระหว่าง –ln(1-Xpp) กับ เวลา t 66

41 การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 2 70

42 การหายไปของน้ำหนักของพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่เกิดการแตกโมเลกุลเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน 73

43 การหายไปของน้ำหนักพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่เกิดการแตกโมเลกุลเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน 73

44 การหายไปของน้ำหนักพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่เกิดการแตกโมเลกุลภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนในสภาวะอุณหภูมิคงที่ต่าง ๆ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น 74

45 อัตราการเพิ่มอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ในกระบวนการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนแบบกึ่งเฉพาะงวด และแบบตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา 76

46 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450 ^{O}ซ ตามลำดับ 76

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
47	สารไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากผลภัณฑ์แก๊สจากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ (ก) ปริมาณสารผลภัณฑ์แก๊สเป็นจำนวนโมล (ข) ปริมาณสารผลภัณฑ์แก๊สเป็นเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ	77
48	ผลภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนของผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ ตามลำดับ	78
49	ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียวที่อัตราการไหลของไนโตรเจนต่าง ๆ (ก) อุณหภูมิ 400^{O}ซ (ข) อุณหภูมิ 425^{O}ซ และ (ค) อุณหภูมิ 450^{O}ซ ตามลำดับ	79
50	ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ ตามลำดับ	81
51	สารไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากผลภัณฑ์แก๊สจากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ (ก) ปริมาณสารผลภัณฑ์แก๊สเป็นจำนวนโมล (ข) ปริมาณสารผลภัณฑ์แก๊สเป็นเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ	81
52	ผลภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนของผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ ตามลำดับ	82
53	ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ที่อัตราการไหลของไนโตรเจนต่าง ๆ (ก) อุณหภูมิ 400^{O}ซ (ข) อุณหภูมิ 425^{O}ซ และ (ค) อุณหภูมิ 450^{O}ซ ตามลำดับ	83
54	การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 1	85
55	การเปรียบเทียบสัดส่วนการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่เวลาต่าง ๆ (ก) ผลภัณฑ์แก๊ส และ (ข) ผลภัณฑ์ของเหลว ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิ 400^{O}ซ	86

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ **หน้า**

56 การเปรียบเทียบสัดส่วนการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่เวลาต่าง ๆ (ก) ผลภัณฑ์แก๊ส และ (ข) ผลภัณฑ์ของเหลว ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิ 425^{O}ซ 86

57 การเปรียบเทียบสัดส่วนการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่เวลาต่าง ๆ (ก) ผลภัณฑ์แก๊ส และ (ข) ผลภัณฑ์ของเหลว ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิ 450^{O}ซ 87

58 การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 2 87

59 การเปรียบเทียบสัดส่วนการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่เวลาต่าง ๆ (ก) ผลภัณฑ์แก๊ส และ (ข) ผลภัณฑ์ของเหลว ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิ 400^{O}ซ 88

60 การเปรียบเทียบสัดส่วนการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่เวลาต่าง ๆ (ก) ผลภัณฑ์แก๊ส และ (ข) ผลภัณฑ์ของเหลว ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิ 425^{O}ซ 89

61 การเปรียบเทียบสัดส่วนการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่เวลาต่าง ๆ (ก) ผลภัณฑ์แก๊ส และ (ข) ผลภัณฑ์ของเหลว ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิ 450^{O}ซ 89

ภาพผนวกที่

ก1 ภาพ (ก) อุปกรณ์ปรับอัตราการของแก๊สไนโตรเจน และ (ข) เครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer (SDT 2960, Perkin Elmer) ที่ใช้ทำการทดลองการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน ซึ่งใช้ร่วมกัน 99

ก2 ภาพ (ก) ปฏิกรณ์แบบเฉพาะงวด และ (ข) ปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำการทดลองการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน 99

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่ **หน้า**

ก3 ผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว 100

ก4 ผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat 100

ง1 การเปลี่ยนแปลงการไหลของความร้อนในการการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนในสภาวะอุณหภูมิคงที่ต่าง ๆ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น 108

ง2 โครมาโทแกรมมาตรฐานของไฮโดรคาร์บอนเหลวที่ประกอบด้วยคาร์บอนอะตอม 7 ถึง 44 อะตอม 115

ง3 โครมาโทแกรมของผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 400^{O}ซ 116

ง4 โครมาโทแกรมของผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 425^{O}ซ 117

ง5 โครมาโทแกรมของผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 450^{O}ซ 118

จ1 การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 1 120

จ2 การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักพอลิพรอพิลีนเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น โดยใช้การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมทริก ณ สภาวะอุณหภูมิคงที่ 400^{O}ซ 121

จ3 ความสัมพันธ์ระหว่าง log ($-dW_{pp}/dt$) กับ log W_{pp} ที่อุณหภูมิ 400^{O}ซ 121

จ4 ความสัมพันธ์ระหว่าง –ln (1-Xpp) กับ เวลา t ที่อุณหภูมิ 400^{O}ซ 122

จ5 การเปลี่ยนโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น 123

จ6 การเปลี่ยนแปลงของพอลิพรอพิลีนเริ่มต้น ผลภัณฑ์แก๊ส และของเหลวที่เกิดขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น 124

จ7 ความสัมพันธ์ระหว่าง ln k_1 กับ 1/T ที่อุณหภูมิ 400^{O}ซ 125

จ8 การเปรียบเทียบการเกิดผลภัณฑ์แก๊ส 2 ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลอง ณ อุณหภูมิ 400^{O}ซ 128

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่ **หน้า**

จ9	การเปรียบเทียบการเกิดผลภัณฑ์ของเหลว 2 ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลอง ณ อุณหภูมิ 400^{O}ซ	128
จ10	การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 2	129
จ11	การเปรียบเทียบการเกิดผลภัณฑ์แก๊ส 2 ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลอง ณ อุณหภูมิ 400^{O}ซ	132
จ12	การเปรียบเทียบการเกิดผลภัณฑ์ของเหลว 2 ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลอง ณ อุณหภูมิ 400^{O}ซ	132

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

$-r_A$	=	อัตราการหายไปของสาร A (mol dm^{-3} s^{-1})
$-r_{PP}$	=	อัตราการหายไปของพอลิพรอพิลีน (g s^{-1})
k_o	=	ค่าแฟกเตอร์ความถี่ (min^{-1})
k	=	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (min^{-1})
E_a	=	พลังงานกระตุ้น (kcal mol^{-1})
N	=	จำนวนโมล
R	=	ค่าคงที่ของแก๊ส (1.987 cal g-mol^{-1} K^{-1})
T	=	อุณหภูมิ (K)
w	=	น้ำหนักของสาร (g)
X	=	การเปลี่ยนโมเลกุลสารตั้งต้น
n	=	อันดับของปฏิกิริยา
t	=	เวลาการเกิดปฏิกิริยา (min)

ตัวห้อยล่าง (Subscripts)

t	=	การแตกโมเลกุลด้วยความร้อน
c	=	การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
PP	=	พอลิพรอพิลีน
0	=	เริ่มต้น
G	=	ผลภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส
L	=	ผลภัณฑ์ที่เป็นของเหลว
f	=	สุดท้าย

การศึกษาอัตราการเกิดจลนพลศาสตร์ของคะตะไลติกแครกกิ้งของพอลิพรอพิลีน

Kinetic Rate of Polypropylene Catalytic Cracking

คำนำ

ปัจจุบันได้มีการใช้พลาสติกกันอย่างแพร่หลายในรูปแบบของผลภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ มากมาย ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของพลาสติกว่าเหมาะที่จะนำไปใช้ในงานประเภทใดโดยเฉพาะพอลิพรอพิลีน เป็นพลาสติกที่มีคุณสมบัติการใช้งานได้หลากหลาย เนื่องจากมีน้ำหนักเบาและมีจุดหลอมเหลวสูงกว่าพลาสติกพวกพอลิเอทิลีน จึงเหมาะสำหรับการนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่าและเป็นพลาสติกที่มีความเหนียว ทนแรงกระแทกได้ดี สามารถนำไปผลิตเป็นผลภัณฑ์ต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์ในชีวิตประจำวันได้มากมาย

เมื่อมีการใช้พลาสติกกันมากขึ้นโดยสามารถนำไปใช้แทนวัสดุประเภทต่าง ๆ (โลหะ กระจก และไม้ เป็นต้น) ได้อย่างมีประสิทธิภาพสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ แต่ก็ก่อให้เกิดปัญหาต่างๆตามมาเช่นกัน คือ เมื่อมีการใช้พลาสติกมากขึ้น ปัญหาที่ตามมาก็คือ จะมีพลาสติกเหลือใช้หรือที่ใช้แล้วเป็นจำนวนมาก ดังแสดงในตารางที่ 1 และ 2 ซึ่งคิดเป็นขยะพลาสติกในกรุงเทพมหานครโดยเฉลี่ย 21.06 % ของขยะของแข็ง และคิดเป็นน้ำหนักเฉลี่ยระหว่างปี พ.ศ. 2541-2545 ประมาณ 1,918.31 ตันต่อวัน ซึ่งพลาสติกพวกนี้จะไม่สามารถย่อยสลายได้ง่ายทำให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

ตารางที่ 1 ปริมาณขยะมูลฝอยของประเทศไทยในระหว่างปี พ.ศ. 2536-2546(ที่มา: www.pcd.go.th)

พื้นที่	ปริมาณขยะมูลฝอยที่เกิดขึ้น (ตันต่อวัน)										
	2536	2537	2538	2539	2540	2541	2542	2543	2544	2545	2546
1. กรุงเทพมหานคร	7,050	7,000	7,192	8,098	8,949	8,497	8,990	9,130	9,317	9,617	9,340
2. เขตเทศบาลรวมเมืองพัทยา	3,422	5,618	6,311	6,658	8,196	7,414	12,328	11,785	11,930	11,976	12,100
3. เขตสุขาภิบาล	4,138	4,184	4,655	4,895	4,819	4,777	-	-	-	-	-
4. นอกเขตเทศบาลและสุขาภิบาล	16,030	16,206	16,334	16,378	15,138	16,558	16,561	17,170	17,423	17,632	17,800
รวม	30,640	33,008	34,492	36,029	37,102	37,246	37,879	38,170	38,643	39,225	39,240

หมายเหตุ ในปี พ.ศ. 2542 สุขาภิบาลได้รับการยกฐานะเป็นเทศบาลทั้งหมด

ตารางที่ 2 องค์ประกอบหลักขยะของแข็งทั่วไปในกรุงเทพมหานครในระหว่างปี พ.ศ. 2541-2545

องค์ประกอบของขยะ	2541	2542	2543	2544	2545
เผาไหม้ได้	93.9	97.4	95.1	93.8	90.4
เศษอาหาร(ผักและผลไม้)	35.5	35.4	46.9	46.9	34.2
พลาสติกและโฟม	19.8	25.8	19.5	19.4	20.8
กระดาษ	11.6	9.6	8.7	8.6	13.6
ไม้และใบไม้	14.5	7.9	6.7	7.5	6.6
ผ้าและเศษสิ่งทอ	3.7	11.0	6.4	4.0	4.5
หนังและยาง	0.8	2.2	0.1	0.8	2.1
อื่นๆ	7.9	5.5	6.8	6.6	8.6
เผาไหม้ไม่ได้	6.1	2.6	4.9	6.2	9.6
แก้ว	4.1	1.6	2.6	2.3	5.1
โลหะ	2.0	1.0	1.5	1.6	2.2
หินและเซรามิค	0.0	0.0	0.5	1.0	0.6
กระดูกและเปลือกหอย	0.0	0.0	0.3	1.3	1.7
รวม	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

ที่มา: สำนักงานสถิติแห่งชาติ กระทรวงเทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร (2547)

ที่ผ่านมาได้มีการนำพลาสติกที่ใช้แล้วไปเผาทิ้ง (incineration) หรือนำไปถมที่ดิน (landfill) แต่เนื่องจากพลาสติกที่ใช้แล้วมีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้ไม่สามารถจัดหาสถานที่ได้เพียงพอ และยังก่อให้เกิดปัญหาต่างๆตามมาภายหลังได้ ด้วยเหตุนี้ ปัจจุบันได้มีการหาทางลดปริมาณของขยะพลาสติกลง โดยการเปลี่ยนรูปพลาสติกที่ใช้แล้วให้เป็นผลภัณฑ์ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ กระบวนการนำพลาสติกที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ (นิพนธ์, 2543) สามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ประเภท ดังนี้

1. การนำพลาสติกที่ใช้แล้วมาทำการผลิตผลภัณฑ์เดิมหรือผลภัณฑ์ชนิดอื่นๆ ซึ่งมีสมบัติใกล้เคียงกับผลภัณฑ์เดิม เรียกว่า การนำกลับมาใช้ใหม่ของพลาสติกแบบปฐมภูมิ
2. การนำพลาสติกที่ใช้แล้วมาทำการผลิตผลภัณฑ์ชนิดอื่นที่ต้องการสมบัติด้อยกว่าผลภัณฑ์เดิม เรียกว่า การนำกลับมาใช้ใหม่ของพลาสติกแบบทุติยภูมิ
3. การเปลี่ยนพลาสติกที่ใช้แล้วให้เป็นสารเคมี เนื่องจากไม่สามารถนำไปแปรรูปใหม่ได้ เรียกว่า การนำกลับมาใช้ใหม่ของพลาสติกแบบตติยภูมิ
4. การเปลี่ยนพลาสติกที่ใช้แล้วให้เป็นพลังงานความร้อน เนื่องจากไม่สามารถนำไปแปรรูปใหม่ได้ เรียกว่า การนำกลับมาใช้ใหม่ของพลาสติกแบบจตุรภูมิ

ปัจจุบันกระบวนการนำพลาสติกที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่แบบปฐมภูมิและทุติยภูมิเป็นกระการที่ได้รับความสนใจมากเนื่องจากสามารถดำเนินการในเชิงการค้าได้ ส่วนกระบวนการแบบตติยภูมิและจตุรภูมิเป็นกระบวนการที่มุ่งเน้นในการแก้ไขปัญหาสิ่งแวดล้อมเป็นหลัก ในการนำกลับมาใช้ใหม่ของพลาสติกแบบตติยภูมิเพื่อให้ได้สารเคมี โดยสามารถผลิตได้จากกระบวนการแตกโมเลกุลหรือไพโรไลซิส (cracking หรือ pyrolysis) ซึ่งเป็นการสลายตัวโดยใช้ความร้อนภายใต้บรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจน ทำให้ได้ผลภัณฑ์ที่สามารถนำไปเป็นสารเคมีหรือเชื้อเพลิงได้ แม้ว่าผลภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแตกโมเลกุลของพลาสติกที่ใช้แล้วจะไม่สามารถเปรียบเทียบได้โดยตรงกับผลภัณฑ์จากกระบวนการแตกตัวของน้ำมันปิโตรเลียมก็ตาม เนื่องจากต้องนำไปปรับปรุงคุณภาพก่อนนำไปใช้ แต่ก็เป็นการเพิ่มมูลค่าของพลาสติกที่ใช้แล้ว นอกจากนี้ยังสามารถนำผลภัณฑ์ที่ได้ไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลายกว่าการนำไปกำจัดทิ้งโดยวิธีอื่นๆ เช่น การนำไปเผาทิ้งซึ่งสามารถนำพลังงานความร้อนไปใช้ประโยชน์ได้เพียงอย่างเดียวเท่านั้น เป็นต้น และเป็นการช่วยแก้ไขปัญหาสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการนำพอลิพรอพิลีนกลับมาใช้ใหม่โดยการทำการแตกโมเลกุล (cracking) โดยมีอยู่ด้วยกัน 2 วิธี คือ

1. การแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อน (thermal cracking)
2. การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking)

ในการแตกโมเลกุลทั้ง 2 วิธีนี้สามารถเปลี่ยนรูปพอลิพรอพิลีนซึ่งมีโมเลกุลขนาดใหญ่ให้มีขนาดเล็กลงได้เหมือนกัน แต่การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมนั้นทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลที่อุณหภูมิต่ำกว่า และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วกว่ารวมถึงสามารถควบคุมทำให้ได้ผลภัณฑ์ที่ต้องการในปริมาณที่มากกว่าการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อน ซึ่งในการแตกโมเลกุลทั้ง 2 วิธีนี้ทำให้ได้ผลภัณฑ์ที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ โดยสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม ได้แก่ แก๊ส (C_1-C_4) ของเหลว (C_5-C_{44}) และกากที่เหลือ (C_{45} ขึ้นไป) ซึ่งนอกจากเป็นการเพิ่มมูลค่าของผลภัณฑ์แล้วยังเป็นการช่วยลดปริมาณขยะพลาสติกที่ใช้แล้วอีกด้วย

วัตถุประสงค์

ในงานวิจัยนี้มีจุดประสงค์ดังต่อไปนี้

1. ศึกษาการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนของพอลิพรอพิลีนเพื่อให้ได้น้ำมันเชื้อเพลิง
2. ศึกษาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้น้ำมันเชื้อเพลิงปริมาณเพิ่มมากขึ้น
3. สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อใช้อธิบายการเกิดผลภัณฑ์ที่ต้องการในกระบวนการการแตกโมเลกุล

ขอบเขตการวิจัย

ในงานวิจัยนี้มีขอบเขตในการศึกษาดังต่อไปนี้

1. ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเฉพาะงวด (batch reactor) และปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา(basket-type mixed flow reactor) ในการศึกษาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน

2. ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนในช่วง 400-450 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่พอลิพรอพิลีนมีการแตกโมเลกุล

3. ใช้พลาสติกพอลิพรอพิลีนใหม่ที่ไม่ได้ผ่านการใช้งานอื่นมาก่อน

4. ทำการทดลองที่ความดันบรรยากาศ

5. ใช้แก๊ส N_2 เป็นแก๊สตัวพา(carrier gas)

6. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ Equilibrium catalyst(E-cat) ที่ได้มาจากบริษัท ไทยออยล์ จำกัด (มหาชน) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โดยทั่วไปในการแตกโมเลกุลน้ำมันเตา (heavy vacuum gas oil) ให้เป็นแก๊สโซลีนในกระบวนการกลั่นน้ำมัน

7. สร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Equilibrium catalyst (E-cat)

8. คำนวณหาค่าของตัวแปรในแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Equilibrium catalyst (E-cat)

<u>ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ</u>

ประโยชน์ที่ได้รับจากการทำการวิจัยมีดังต่อไปนี้

1. ได้ผลภัณฑ์ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้

2. นำวิธีการทดลองไปใช้ในการปรับปรุงขั้นตอนการทดลองให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น และเพื่อให้ได้ผลภัณฑ์ที่ต้องการเพิ่มขึ้น รวมทั้งใช้พลังงานอย่างคุ้มค่า

3. เพิ่มมูลค่าของผลภัณฑ์ที่ได้จากพลาสติกที่ใช้แล้ว

4. เป็นแนวทางในการศึกษาโดยใช้พลาสติกชนิดอื่นได้

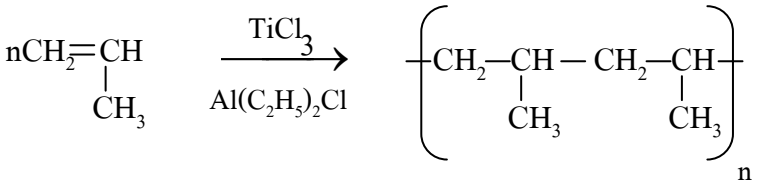
5. แบบจำลองจลนพลศาสตร์ที่ได้สามารถนำไปหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน

6. นำแบบจำลองจลนพลศาสตร์ที่ได้ไปทำนายผลภัณฑ์ที่ต้องการในกระบวนการที่ใหญ่ขึ้น เช่น ในโรงงานอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เป็นต้น ซึ่งงานวิจัยนี้สามารถนำไปเป็นแนวทางสำหรับผู้ที่สนใจศึกษาด้านนี้ต่อไป

การตรวจเอกสาร

1. พอลิพรอพิลีน

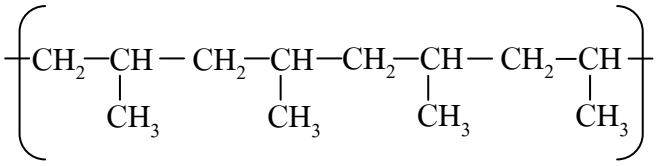
พอลิพรอพิลีนเป็นพลาสติกประเภทเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) ในปี ค.ศ. 1954 ได้มีการผลิตพอลิพรอพิลีนขึ้นครั้งแรกโดยนัททา (Natta) ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-นัททา ที่ประกอบด้วยไทเทเนียมไตรคลอไรด์ ($TiCl_3$) กับอลูมิเนียมไดเอทิลคลอไรด์ ($Al(C_2H_5)_2Cl$) จากนั้นทำการพอลิเมอไรซ์พรอพิลีนที่อุณหภูมิ 70-80 องศาเซลเซียส และความดัน 100 บรรยากาศได้พอลิพรอพิลีนดังแสดงในภาพที่ 1 ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างที่เป็นไอโซแทกติก (isotactic), ซินดิโอแทกติก (syndiotactic) และอะแทกติก (atactic) ดังแสดงในภาพที่ 2 โดยที่ส่วนใหญ่จะเป็นไอโซแทกติกประมาณ 90-95 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีความเป็นผลึกสูง (Richardson and Lokensgard, 1997)



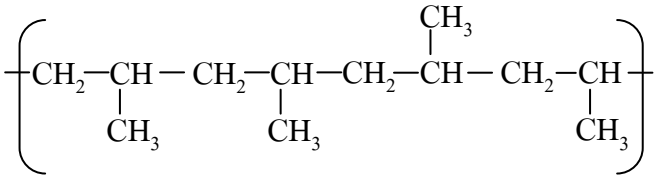
พรอพิลีน พอลิพรอพิลีน

ภาพที่ 1 พรอพิลีนมอนอเมอร์ และพอลิพรอพิลีนพอลิเมอร์

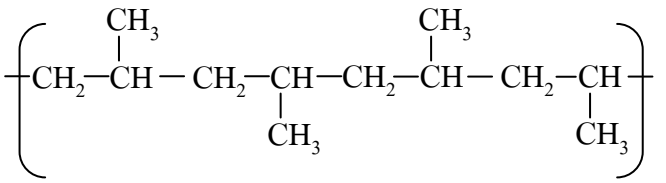
ไอโซแทกติก



อะแทกติก



ซินดิโอแทกติก



<u>ภาพที่ 2</u> ไอโซแทกติก อะแทกติก และซินดิโอแทกติกพอลิพรอพิลีน

คุณสมบัติของพอลิพรอพิลีน มีดังแสดงในตารางที่ 3

<u>ตารางที่ 3</u> คุณสมบัติของพอลิพรอพิลีน

คุณสมบัติ	หน่วย	พอลิพรอพิลีน
ความหนาแน่น (density)	กรัม/ลูกบาศก์เมตร	9.1
มอดูลัสของสภาพยืดหยุ่น(modulus of elasticity, 1 mm min^{-1})	เมกกะปาสคาล	1350
ความทนแรงดึง(yield of tensile strength, 50 mm min^{-1})	เมกกะปาสคาล	27
จุดหลอมเหลว(melting point)	องศาเซลเซียส	163
อุณหภูมิกลายเปลี่ยนเนื้อแก้ว(glass-transition temperature, 10 K min^{-1})	องศาเซลเซียส	(-13)-0
ค่าการนำความร้อน(heat conductivity),(Bockhorn, 1999)	วัตต์/เมตร.เคลวิน	0.17

ที่มา: Marcilla *et al.* (2003)

พอลิพรอพิลีนเป็นพลาสติกที่เบาที่สุดและมีจุดหลอมเหลวสูง จึงเหมาะสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิถึง 140 องศาเซลเซียส ซึ่งพอลิพรอพิลีนเป็นพลาสติกที่มีความเหนียว ทนแรงกระแทกได้ดี พอลิพรอพิลีนที่ผลิตขึ้นส่วนใหญ่นำไปใช้ในการทำผลภัณฑ์โดยวิธีฉีดแบบ (mold injection) เช่น ทำชิ้นส่วนรถยนต์ ตู้วิทยุหรือโทรทัศน์ ภาชนะเครื่องครัว เป็นต้น และมีการนำไปผลิตเป็นเส้นใย (filament) เพื่อทำแปรง เชือก พรม ผ้าห่ม นอกจากนั้นยังใช้ในการทำฟิล์ม ถุงพลาสติก หลอดกาแฟ และลังใส่ขวด

1.1 ข้อดีของพอลิพรอพิลีน (Richardson and Lokensgard, 1997)

พอลิพรอพิลีนมีข้อดีในการใช้งานเมื่อเทียบกับพลาสติกอื่นโดยทั่วไปดังนี้

1. มีสัมประสิทธิ์การเสียดทานต่ำ
2. เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม
3. มีความต้านทานความล้า(fatigue)ดี
4. มีความต้านทานความชื้นดีเยี่ยม
5. มีความต้านทานการขัดสี(abrasion)ดี
6. มีความต้านทานสารเคมีดีมาก
7. สามารถทนแรงกระทบได้ดี

1.2 ข้อเสียของพอลิพรอพิลีน (Richardson and Lokensgard, 1997)

พอลิพรอพิลีนมีข้อเสียในการใช้งานเมื่อเทียบกับพลาสติกอื่นโดยทั่วไปดังนี้

1. สามารถสลายตัวด้วยรังสี Ultraviolet ,UV
2. สามารถติดไฟได้ง่าย
3. เกิดพันธะได้ยาก
4. ถูกกัดด้วยตัวทำละลายคลอรีนและอะโรเมติกส์

2. <u>อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี</u>

2.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction rate) (ไพศาล, 2537; Levenspiel, 1999) สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

2.1.1 ปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (homogeneous reaction)

สารทุกตัวที่ทำปฏิกิริยาจะอยู่ภายใต้วัฏภาคเดียวกัน สำหรับปฏิกิริยาวัฏภาคเดียว

$$aA + bB \longrightarrow rR + sS$$

ซึ่งอัตราการหายไปของ A ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรต่อเวลา ดังนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับสารตั้งต้น A คือ

$$-r_A = -\frac{1}{V}\left(\frac{dN_A}{dt}\right)_{by_reaction} = \frac{(\text{moles of A which disappear by reaction})}{(\text{unit volume})(\text{time})}$$

$-r_A$ คือ อัตราการหายไปของสารตั้งต้น

นอกจากนี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารทั้งหมดสัมพันธ์กันโดย

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s}$$

2.1.2 ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous reaction)

สารตั้งต้นและสารผลภัณฑ์อยู่คนละเฟสกัน เช่น ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สกับของแข็ง เป็นต้น เนื่องจากมีมากกว่าหนึ่งเฟสที่เกี่ยวข้อง ฉะนั้นปัญหาจึงซับซ้อนกว่า โดยสารจะถ่ายเทจากเฟสหนึ่งไปยังอีกเฟสหนึ่งระหว่างปฏิกิริยา ดังนั้น อัตราการถ่ายเทมวลจึงมีความสำคัญ ตัวอย่างเช่น การเผาถ่านหินจะมีการแพร่ของออกซิเจนผ่านฟิล์มแก๊สรอบ ๆ อนุภาคและผ่านชั้นเถ้าที่ผิวของอนุภาค ซึ่งมีบทบาทสำคัญต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

2.2 ปฏิกิริยาเดี่ยว และปฏิกิริยาทวีคูณ (single and multiple reaction)

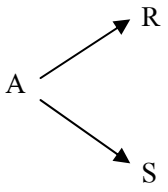
2.2.1 ปฏิกิริยาเดี่ยว (single reaction) คือ ปฏิกิริยาแสดงการเกิดปฏิกิริยาด้วยสมการมวลสารสัมพันธ์ (stoichiometric equation) และสมการอัตรา (rate equation) อย่างละสมการ

2.2.2 ปฏิกิริยาทวีคูณ (multiple reaction) คือ ปฏิกิริยาแสดงการเกิดปฏิกิริยาด้วยสมการมวลสารสัมพันธ์และสมการอัตรา อย่างละ 2 สมการขึ้นไป ซึ่งแบ่งได้ดังนี้

ก) ปฏิกิริยาอนุกรม (series reaction)

$$A \longrightarrow R \longrightarrow S$$

ข) ปฏิกิริยาขนาน (parallel reaction) ซึ่งแบ่งเป็น 2 แบบ คือ



competitive

และ

$$A \longrightarrow R$$
$$B \longrightarrow S$$

side by side

และปฏิกิริยาที่ซับซ้อนกว่า ได้แก่

$$A + B \longrightarrow R$$

$$R + B \longrightarrow S$$

เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดแบบขนาน ถ้ายึด B เป็นหลักในการพิจารณา แต่ถ้ายึดที่ A R และ S จะเกิดแบบอนุกรม

2.3 กฎของอาร์รีเนียส (arrhenius law)

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งหมายความว่า ค่าคงที่อัตราจะสูงขึ้นด้วย (Fogler, 1986)

สมการการเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้น ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา(k) มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิตามกฎของอาร์รีเนียส ดังนี้

$$k(T) = k_0 e^{-E_a/RT} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

เมื่อ k_0 = ค่าแฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor)

E_a = พลังงานกระตุ้น (activation energy)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature)

สมการอาร์รีเนียสเป็นสมการเริ่มต้นที่สำคัญ ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี และสำหรับการทดลองเพื่อพลังงานกระตุ้นสามารถทำได้ง่ายขึ้น เมื่อเปลี่ยนรูปของสมการที่ (1) ให้อยู่ในรูปของลอการิทึม ดังแสดงในสมการที่ (2)

$$\ln k = \ln k_0 - E_a / RT \quad \text{..... (2)}$$

จากข้อมูลการทดลองจะทำการสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า ln k กับค่า 1/T ซึ่งเป็นสมการเส้นตรงที่มีความชันเป็นสัดส่วนของพลังงานกระตุ้นกับค่าคงที่ของแก๊ส นอกจากนั้นยังสามารถหาค่าปัจจัยความถี่ได้อีกด้วย

2.4 เครื่องปฏิกรณ์เคมี (Reactor) (ไพศาล, 2537; Levenspiel, 1999)

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้กันอยู่อาจแบ่งชนิดตามลักษณะการป้อนสารตั้งต้นและการนำสารผลภัณฑ์ที่ได้ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ แบ่งได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

2.4.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเฉพาะงวด (batch reactor, BR)

เริ่มแรกสารตั้งต้นถูกป้อนเข้าสู่ถังปฏิกรณ์พร้อมกัน และทำปฏิกิริยากัน ที่เวลาใดๆองค์ประกอบทั้งหมดในถังปฏิกรณ์จะเหมือนกัน ซึ่งเหมาะกับงานที่มีขนาดเล็ก ใช้ในการผลิตผลภัณฑ์ที่มีราคาแพง เช่นในอุตสาหกรรมยา ข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์แบบเฉพาะงวดคือ ให้ค่าการเปลี่สนโมเลกุลสารตั้งต้นของปฏิกิริยาสูง แต่มีข้อเสียคือ ค่าใช้จ่ายในการผลิตสูง และไม่เหมาะกับการผลิตในปริมาณมาก ๆ

2.4.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (continuous reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้จะป้อนสารตั้งต้นเข้าเครื่องตลอดเวลา และขณะเดียวกันสารผลภัณฑ์ก็จะออกจากเครื่องปฏิกรณ์ตลอดเวลาเช่นกัน ซึ่งอาจแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

ก) เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (tubular หรือ plug flow reactor, PFR)

เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีลักษณะพิเศษคือ การเคลื่อนของสารผ่านเครื่องปฏิกรณ์อย่างเป็นระเบียบไม่มีการผสมกับสารข้างหน้าและข้างหลัง ซึ่งค่าการแปลงผันที่ได้จะสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบอื่น ๆ แต่มีข้อเสียคือ ควบคุมอุณหภูมิได้ยาก อาจเกิดจุดที่มีอุณหภูมิสูง (hot spot) ภายในเครื่องได้ ถ้าปฏิกิริยาเป็นแบบคายความร้อน (exothermal reaction) เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้สามารถใช้งานในลักษณะเป็นท่อยาวท่อเดียว หรือท่อสั้นหลายท่อจัดเรียงตัวกันเป็นกลุ่ม

ข) เครื่องปฏิกรณ์แบบ CSTR (constant stirred tank reactor)

เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่เนื้อสารถูกกวนผสม เป็นเนื้อเดียวกันตลอด ดังนั้นสารที่ออกจากปฏิกรณ์นี้ จะมีองค์ประกอบเหมือนกับสารในปฏิกรณ์

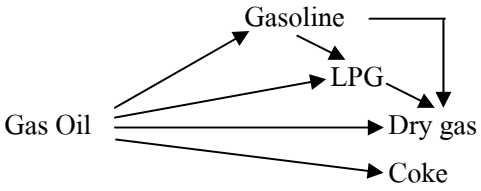
2.4.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด (semi-batch reactor)

เริ่มแรกสารตั้งต้นถูกป้อนเข้าสู่ถังปฏิกรณ์พร้อมกัน และทำปฏิกิริยากันเช่นเดียวกับเครื่องปฏิกรณ์แบบเฉพาะงวด แต่เครื่องปฏิกรณ์ประเภทนี้จะมีการป้อนสารตั้งต้นเพิ่มเข้าไปหรือมีการดึงสารผลภัณฑ์บางส่วนออกในระหว่างการทำงาน ข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้คือสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบเฉพาะงวด ตัวอย่างเช่น การแตกโมเลกุลด้วยความร้อน(thermal cracking) และ การแตกโมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) ตลอดจนการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนในปฏิกรณ์กึ่งเฉพาะงวดที่มีการกวนผสม (semi batch stirred reactor) ที่อุณหภูมิ 340-380 องศาเซลเซียส (Cardona and Corma, 2002) และนอกจากนี้การศึกษาการแตกโมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (spent FCC catalyst) ของพลาสติกที่ใช้แล้ว (HDPE,LDPE,PP และ PS) ที่ความดันบรรยากาศในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 400 องศาเซลเซียส (Lee *at el.*, 2002)

3. <u>แบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา</u>

การใช้แบบจำลองกลุ่มผลภัณฑ์ของปฏิกิริยา (lump model) จะช่วยให้การหาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแตกโมเลกุลของพลาสติกเป็นไปได้สะดวกขึ้น เนื่องจากสามารถใช้แทนปฏิกิริยาจริงซึ่งจะเกิดปฏิกิริยานับร้อยปฏิกิริยา และเกิดผลภัณฑ์เป็นจำนวนมากชนิดได้

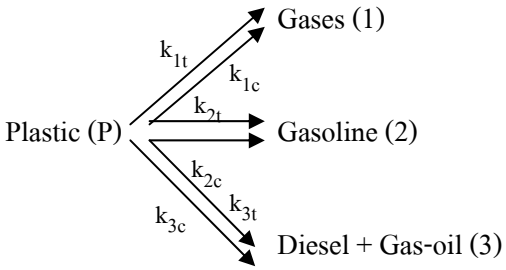
จากการศึกษาการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแก๊สออยล์ (gas-oil) พบว่าเป็นปฏิกิริยาไม่ผันกลับ และมีการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอาจเขียนเป็นแบบจำลองกลุ่มผลภัณฑ์ของปฏิกิริยา 5 กลุ่ม (5-Lump kinetic model) ได้ (Ancheyta-Juarez *at el.*, 1999) ดังแสดงในภาพที่ 3 ซึ่งข้อดีของแบบจำลองนี้คือ สามารถทำนายผลภัณฑ์ที่เป็น LPG (C_3-C_4) และ dry gas (C_2 และสารที่เบากว่า) แยกกัน



<u>ภาพที่ 3</u> แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เคมีชนิด 5 กลุ่ม

ที่มา: Ancheyta-Juarez *at el.* (1999)

ในส่วนของงานวิจัยเกี่ยวกับการแตกโมเลกุลของพลาสติกด้วยความร้อน และการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตลอดจนการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนในปฏิกรณ์กึ่งเฉพาะงวดที่มีการกวนผสมที่ 340-380 องศาเซลเซียส โดยมีการแบ่งผลภัณฑ์ที่ได้เป็น 3 กลุ่ม คือ แก๊ส แก๊สโซลีน และดีเซลรวมกับแก๊สออยล์ ซึ่งแบบจำลองกลุ่มผลภัณฑ์ของปฏิกิริยา (Cardona and Corma, 2002) ดังแสดงในภาพที่ 4

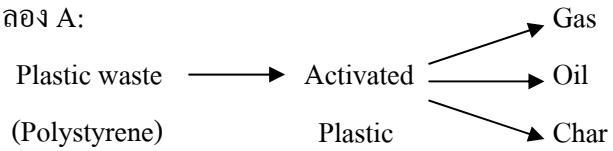


<u>ภาพที่ 4</u> แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เคมีชนิด 4 กลุ่ม

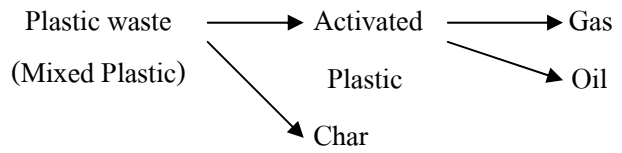
ที่มา: Cardona and Corma (2002)

จากนั้นมีการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ สำหรับการแตกโมเลกุลพลาสติกผสมที่ใช้แล้ว (พอลิเอทธิลีน (PE) และพอลิสไตรีน (PS) ได้ทำเป็นแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลที่มีอันดับปฏิกิริยาเป็นหนึ่ง และเป็นปฏิกิริยาไม่ผันกลับ ในสภาวะอุณหภูมิคงที่ สามารถแสดงแบบจำลองของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุล 2 รูปแบบ (Koo and Kim, 1993) ซึ่งใช้ในการทำนายผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลของพอลิเอทธิลีนบริสุทธิ์หรือพอลิสไตรีนบริสุทธิ์ดังแบบจำลอง A ส่วนแบบจำลอง B สามารถใช้ในการทำนายผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลของพลาสติกผสม ดังแสดงในภาพที่ 5

แบบจำลอง A:



แบบจำลอง B:



ภาพที่ 5 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์เคมีชนิด 5 กลุ่ม

ที่มา: Koo and Kim (1993)

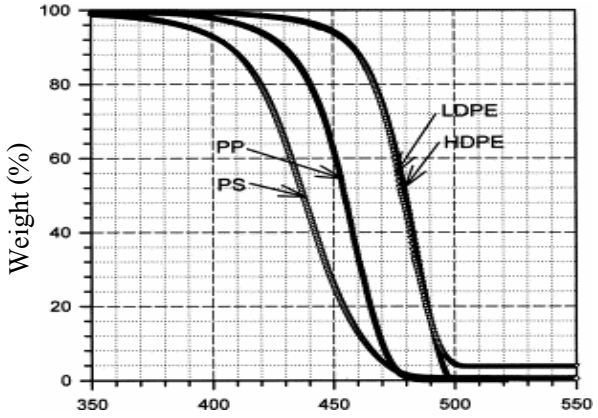
4. การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมทริก

การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมทริก (thermogravimetric analysis, TGA) (Campbell and White, 1989) มวลของสารตัวอย่างจะถูกวิเคราะห์อย่างต่อเนื่องขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วยอัตราคงที่ น้ำหนักของสารตัวอย่างที่หายไปเกิดจากสารที่ระเหยได้ที่อยู่ในพอลิเมอร์ถูกไล่ออกไป และที่อุณหภูมิสูงเมื่อการแตกตัวของพอลิเมอร์ทำให้เกิดผลภัณฑ์ที่ระเหยได้ การออกแบบเครื่องมือนั้นต้องการความละเอียดสูง ไม่เพียงเพราะว่าน้ำหนักของสารที่หายไปในปริมาณที่น้อยมาก ยังต้องการความแม่นยำในกลไกการชั่ง เนื่องจากต้องการหลีกเลี่ยงการพาความร้อน (convective force) ที่เกิดขึ้นภายในภาชนะที่ร้อน และเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของแก๊สที่ล้อมรอบอีกด้วย ซึ่งมีความสำคัญที่จะมั่นใจว่าสารที่ระเหยไปนั้นจะไม่ควบแน่นกลับไปบนเครื่องชั่งอีก

เครื่องนี้สามารถทำการวัดได้ทั้งการวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมทริก และเทอร์มอลดิฟเฟอเรนเทียล (differential thermal analysis, DTA) ในเวลาเดียวกัน โดยให้ข้อมูลที่ครอบคลุมในการทดสอบเพียงครั้งเดียว นอกจากนี้ยังสามารถใช้ร่วมกับเครื่องมืออื่นๆ เช่น การใช้การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมทริกร่วมกับแมสสเปกโตรสโคปี

4.1 การวิเคราะห์การแตกโมเลกุลพลาสติกโดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริก

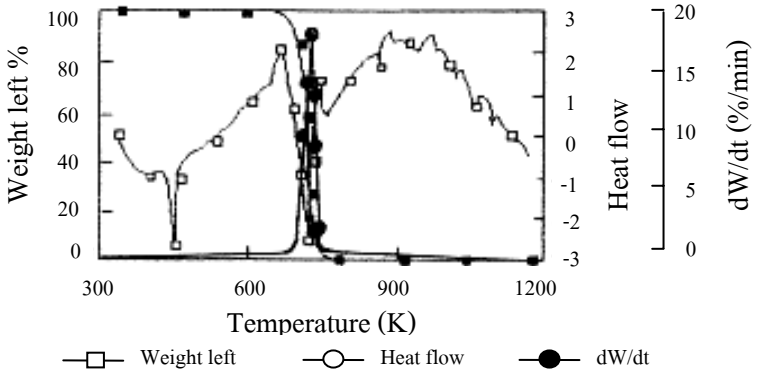
การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมทริก ถูกใช้อย่างกว้างขวางในการศึกษาการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนของพลาสติก และจากการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนซึ่งใช้การวิเคราะห์ปริมาณความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 350 ถึง 500 องศาเซลเซียส (Lee *at el.*, 2002) ดังแสดงในภาพที่ 6 พบว่าน้ำหนักที่หายไป (50 %) ของพลาสติกชนิดต่างๆ พบว่า พอลิสไตรลีนเกิดที่ประมาณ 440 องศาเซลเซียส พอลิพรอพิลีนเกิดที่ประมาณ 455 องศาเซลเซียส ส่วนพอลิเอธิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอธิลีนความหนาแน่นต่ำเกิดที่ประมาณ 480 องศาเซลเซียส แสดงว่าอุณหภูมิการแตกโมเลกุลของพลาสติกชนิดต่าง ๆ เรียงตามลำดับได้ดังนี้ PS<PP<LDPE และ HDPE



<u>ภาพที่ 6</u> การหายไปของน้ำหนักพลาสติกที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที
ที่มา: Lee *at el.* (2002)

จากนั้น Gersten *at el.*(2000) ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนของพอลิพรอพิลีนโดยใช้การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมทริก พบว่าการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนจะเกิดขึ้นในขั้นตอนเดียวสังเกตจากน้ำหนักที่หายไปของสาร ส่วน 2 พีคที่เกิดขึ้นในเส้นกราฟของการไหลของความร้อน (Heat flow) ซึ่งเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาดูดความร้อน พีคแรกจะ

แสดงถึงจุดหลอมเหลวของพอลิพรอพิลีน ส่วนพีคที่สองจะแสดงถึงปฏิกิริยาการแตกโมเลกุล ขณะที่เส้นกราฟแสดงอัตราการหายไปของน้ำหนักจะแสดงอุณหภูมิที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาและสิ้นสุดปฏิกิริยารวมถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดอีกด้วย ดังแสดงในภาพที่ 7



ภาพที่ 7 น้ำหนักที่หายไป การไหลของความร้อน และอัตราการหายไปของน้ำหนักของการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 เคลวินต่อนาที)

ที่มา: Gersten *at el.* (2000)

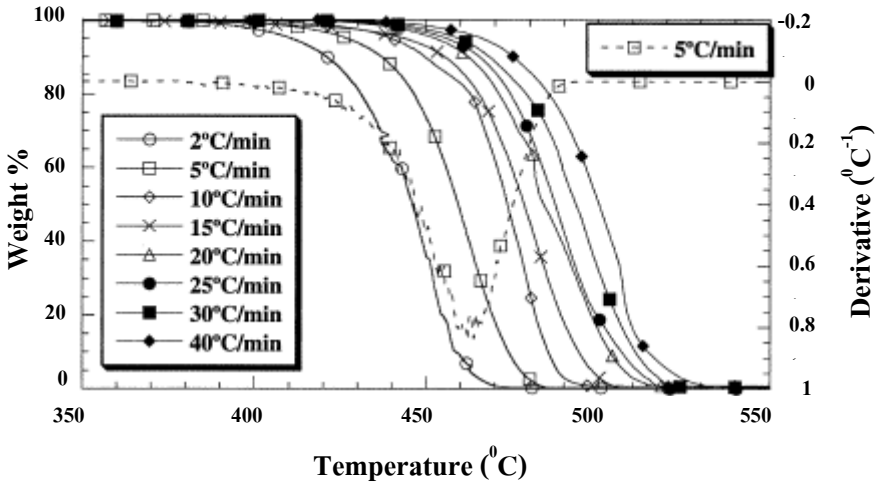
น้ำหนักของพอลิพรอพิลีนที่เหลือเกือบจะคงที่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 613-644 เคลวิน (อุณหภูมิจริงขึ้นอยู่กับอัตราการให้ความร้อน) และที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมินี้น้ำหนักจะเริ่มลดลง และลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงกว่า 673 เคลวิน จนถึงอุณหภูมิ 753-768 เคลวิน (ช่วงอุณหภูมินี้ยังเป็นฟังก์ชันของอัตราการให้ความร้อนอีกด้วย) น้ำหนักที่เหลืออยู่ที่ 773 เคลวินประมาณ 0.2 เปอร์เซนต์ ถ้าอัตราการให้ความร้อนเพิ่มขึ้น เส้นกราฟจะขยับไปทางด้านขวา ด้วยอุณหภูมิการแตกโมเลกุลสูงที่สุด (T_m) และอัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสูงสุดเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ค่าที่ได้จากการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนที่อัตราการให้ความร้อนแตกต่างกัน

อัตราการให้ความร้อน (เคลวินต่อนาที)	อุณหภูมิที่เริ่มมีการแตกโมเลกุล (เคลวิน)	อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสูงสุด (เปอร์เซ็นต์ต่อนาที)	อุณหภูมิที่อัตราการแตกโมเลกุลสูงสุด (T_m) (เคลวิน)	อุณหภูมิการแตกโมเลกุลสุดท้าย (เคลวิน)
5	613	18.9	729	754
10	627	32.9	742	762
15	644	42.9	750	767

ที่มา: Gersten *at el.* (2000)

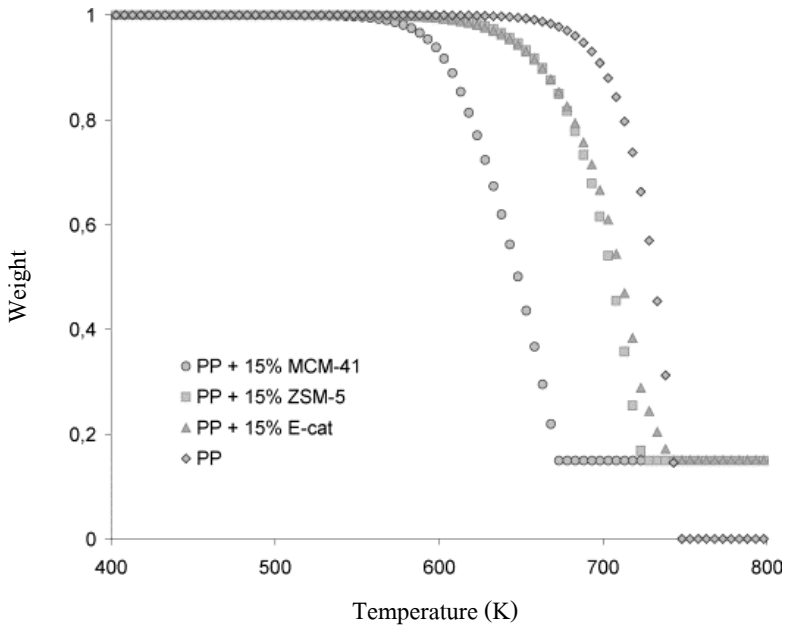
ต่อมาได้มีการทดสอบพฤติกรรมการหายไปของน้ำหนักของพอลิพรอพิลีนที่ใช้แล้วที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ (Navarro *at el.*, 2003) ซึ่งผลการทดลองได้ถูกนำเสนอในรูปของเปอร์เซนต์น้ำหนักที่หายไปเช่นเดียวกันกับอัตราการเปลี่ยนแปลงที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ เป็นที่คาดว่าเส้นกราฟการแตกโมเลกุลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นไปที่อุณหภูมิสูงกว่า และที่อัตราการให้ความร้อนที่สูงกว่า แม้ว่ารูปร่างของกราฟค่อนข้างจะคล้ายกัน และการที่ไม่มีกากของแข็งที่เหลือตอนสิ้นสุดกระบวนการทดลอง แสดงว่าการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนของพอลิพรอพิลีนที่ใช้แล้วจะเกิดปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวซึ่งเห็นได้จากพีคที่มีอยู่พีคเดียว ดังแสดงในภาพที่ 8



<u>ภาพที่ 8</u> การแตกโมเลกุลด้วยความร้อนที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นของพอลิพรอพิลีนที่ใช้แล้วที่อัตราการให้ความร้อนต่าง ๆ

ที่มา: Navarro *at el.* (2003)

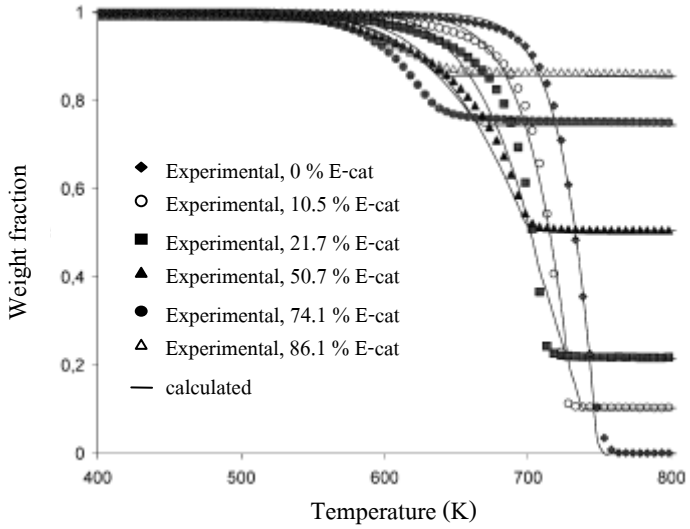
เมื่อเปรียบเทียบการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยการใช้ความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในภาพที่ 9 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการใช้ MCM-41 สามารถแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่อุณหภูมิต่ำกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ คือ ซีโอไลต์ (ZSM-5) และ equilibrium fluid catalytic cracking (FCC) (Marcilla *at el.*, 2003)



ภาพที่ 9 การเปรียบเทียบการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15 % ของ MCM-41 ZSM-5 และ E-cat

ที่มา: Marcilla *at el.* (2003)

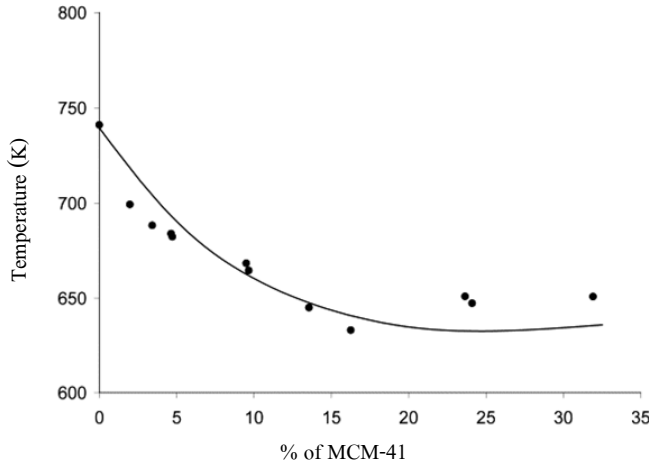
เมื่อเปลี่ยนมาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat เพียงชนิดเดียว พบว่าการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นมีผลทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการแตกโมเลกุลลดลง ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 10



ภาพที่ 10 การแตกโมเลกุลที่ได้จากการทดลองและการคำนวนของพอลิพรอพิลีนโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

ที่มา: Marcilla *at el.* (2003)

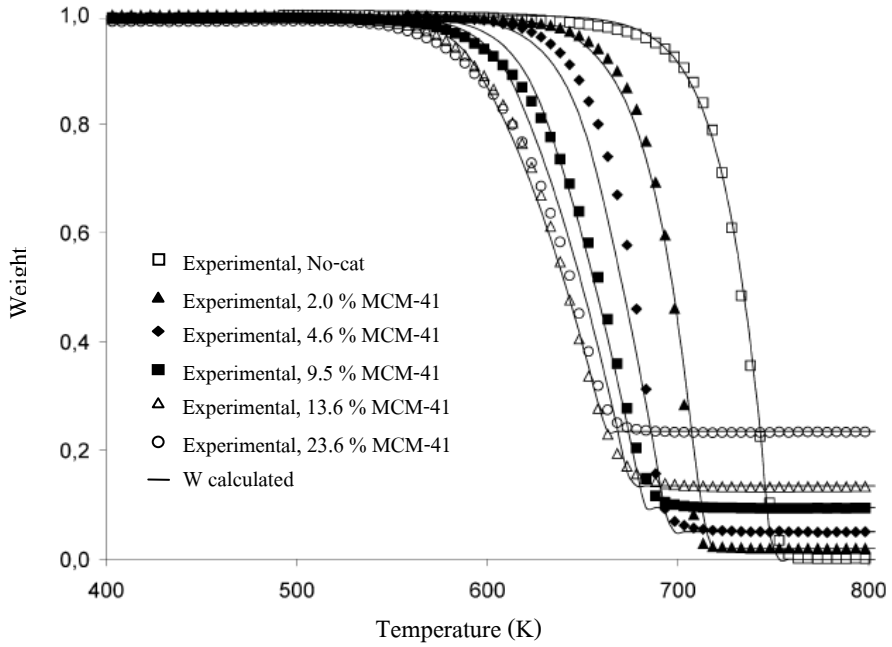
ในส่วนของการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยการใช้ความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ที่เป็นกรดในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริกด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 เคลวินต่อนาที ภายใต้ความดันบรรยากาศและในบรรยากาศของไนโตรเจน (Marcilla *at el.*, 2003) ดังแสดงในภาพที่ 11 แสดงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่มีอัตราการแตกโมเลกุลสูงสุดกับ MCM-41 ที่ปริมาณแตกต่างกัน ทำให้ทราบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยลดอุณหภูมิของการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนประมาณ 100 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 15 เปอร์เซ็นต์ เทียบกับการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วย



ที่มา: Marcilla at el., 2003

ภาพที่ 11 การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่มีอัตราการแตกโมเลกุลสูงสุดของพอลิพรอพิลีนที่มีปริมาณ MCM-41 แตกต่างกัน

และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MCM-41 ในการแตกโมเลกุลเพียงชนิดเดียว เปรียบเทียบกับการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งมีผลทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการแตกโมเลกุลลดลงจนถึงปริมาณที่ใช้เป็น 23.6 % อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นอีกครั้ง ดังแสดงในภาพที่ 12



ภาพที่ 12 การเปรียบเทียบการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมทริกในปริมาณ MCM-41 แตกต่างกัน กับที่ได้จากการทดลอง

ที่มา: Marcilla *at el.* (2003)

4.2 แบบจำลองจลนพลศาสตร์การแตกโมเลกุลจากการวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมทริก

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนของพอลิพรอพิลีนโดยใช้การวิเคราะห์แบบเทอร์โมกราวิเมทริก แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้อธิบายจลนพลศาสตร์ของระบบที่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีโดยทั่วไป (Gersten *at el.*, 2000) เป็นดังนี้

$$\frac{dX}{dt} = f(X)k(T) \qquad \text{..... (3)}$$

การแตกโมเลกุลของพอลิเมอร์ส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ ซึ่ง f(X) คือ ค่าการเปลี่ยนโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เป็นเทอมไร้หน่วย ซึ่งสอดคล้องกันกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ

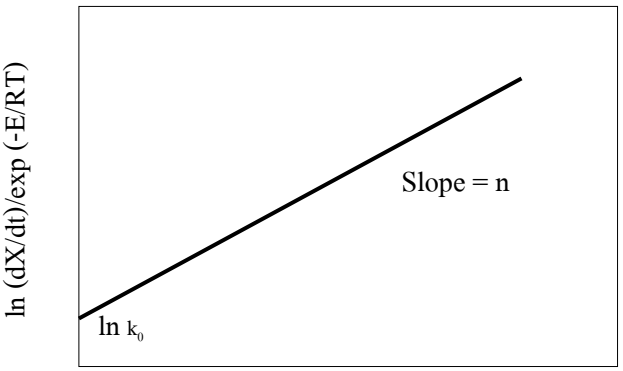
ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิสมบูรณ์ตามสมการอาร์รีเนียส แบบจำลองนี้ถูกใช้อย่างกว้างขวางเพื่อแสดงค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาที่ขึ้นกับอุณหภูมิและถูกกำหนดเป็น

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad \text{..... (4)}$$

อันดับของปฏิกิริยาสามารถหาได้โดยวิธีของ Coats-Red-Fern หรือ Piloyan-Novikova มีสมการกฎอัตราเป็นดังนี้

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-X)^n \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

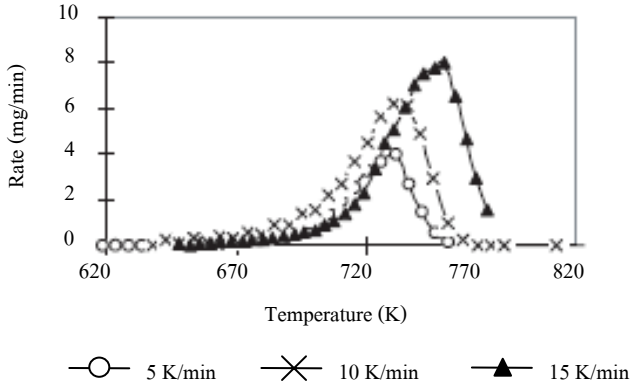
เมื่อเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln(dX/dt)/exp (-E/RT) กับ ln(1-X) จะได้กราฟเป็นเส้นตรง ซึ่งมีค่าความชันเท่ากับ n และจุดตัดแกนเท่ากับ ln A ดังแสดงในภาพที่ 13



ภาพที่ 13 การเปลี่ยนแปลงของ ln((dX/dt)/exp(-E/RT)) กับ ln(1-X) สำหรับการหาค่าอันดับปฏิกิริยาและค่าแฟกเตอร์ความถี่ของการแตกโมเลกุลพอลิเมอร์

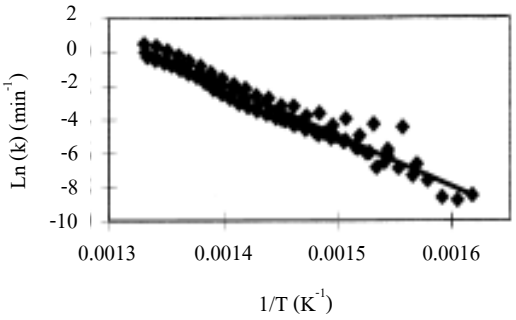
ที่มา: Gersten *at el.* (2000)

ซึ่งการศึกษาจลนพลศาสตร์การแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนอัตราการแตกโมเลกุลจะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิสำหรับอัตราการให้ความร้อนทั้งสามค่า คือ 5 10 และ 15 เคลวินต่อนาที (Gersten *at el.*, 2000) ดังแสดงในภาพที่ 14 อัตราการสลายตัวเป็น 0.8 มิลลิกรัมต่อนาทีที่อุณหภูมิ 700 เคลวิน และเข้าใกล้อัตราการสลายตัวสูงสุดประมาณ 4-8 มิลลิกรัมต่อนาที ที่อุณหภูมิ 730-750 เคลวิน ตัวแปรของอาร์รีเนียสแสดงในภาพที่ 15 ซึ่งแสดงค่าพลังงานกระตุ้นประมาณ 250 กิโลจูลต่อโมล ค่าความชันและจุดตัดแกนของเส้นตรงดังแสดงในภาพที่ 16 ค่าอันดับของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลเป็น 0.99 และมีค่าใกล้เคียงกันกับอัตราการให้ความร้อนอื่น ๆ



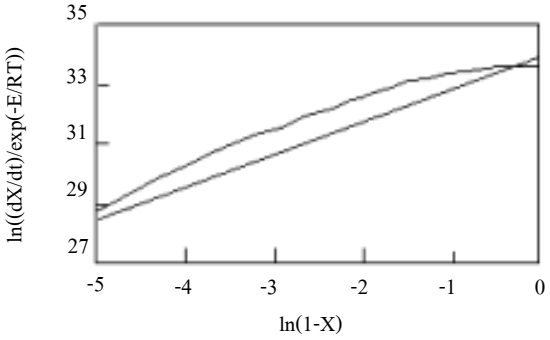
ภาพที่ 14 อัตราการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง

ที่มา: Gersten *at el.* (2000)



ภาพที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิของการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน

ที่มา: Gersten *at el.* (2000)



ภาพที่ 16 การเปลี่ยนแปลงของ ln((dX/dt)/exp(-E/RT)) กับ ln(1-X) สำหรับการหาค่าอันดับปฏิกิริยาและค่าแฟกเตอร์ความถี่ของการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน

ที่มา: Gersten *at el.* (2000)

5. <u>กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว</u>

5.1 กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน (thermal cracking) ของน้ำมันปิโตรเลียม

ผลของความร้อนที่ทำให้โมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนสลายตัวเป็นที่รู้จักกันมานานแล้ว และ Silliman ได้เสนอวิธีนี้ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1871 กระบวนการที่นำมาใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการแรก คือ Burton Process ได้ใช้กันอย่างแพร่หลายในช่วงปี ค.ศ. 1910-1920 (ปราโมทย์ และ นุรักษณ์, 2543) หลังจากนั้นได้มีกระบวนการอื่น ๆ เกิดขึ้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ เช่นกระบวนการ Dubbs เป็นต้น ซึ่งต่อมาได้มีกระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาแทนที่ ดังนั้นกระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจึงเปลี่ยนบทบาทไป คือ ใช้สำหรับการผลิตน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้นจากน้ำมันหนัก หรือกากน้ำมัน ซึ่งเรียกว่า Thermal Gas Oil Unit แทน

5.1.1 ปฏิกิริยาที่สำคัญ และขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาที่สำคัญ คือการเปลี่ยนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็ก ๆ ที่อุณหภูมิสูง การแตกโมเลกุลถ้าเกิดขึ้นอย่างเหมาะสมจะทำให้ได้ผลภัณฑ์ตามต้องการ คือ ไม่แตกเป็นโมเลกุลเล็กจนเกินไป และกลายเป็นแก๊สซึ่งไม่เป็นที่ต้องการ การแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจะได้ผลภัณฑ์ที่ไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะส่วนที่มีแขนโอเลฟินและไดโอเลฟิน ทำให้ผลภัณฑ์เหล่านี้ทำปฏิกิริยากันเองต่อไป โดยเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน และคอนเดนเซชัน กากน้ำมันที่ได้จากกระบวนการนี้จึงไม่ค่อยอยู่ตัว ทำให้เกิดตะกอนน้ำมันได้ง่าย และมีความหนืดเพิ่มขึ้น นอกจากนั้นยังทำให้เกิดโค้กขึ้นด้วย

ปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเป็นปฏิกิริยาประเภทอนุมูลอิสระ (free radical) แบบเป็นห่วงโซ่ ประกอบด้วยปฏิกิริยา 3 ขั้น คือ

1) การเริ่มปฏิกิริยา (initiation) คือการเกิดอนุมูลอิสระนั่นเอง ซึ่งปฏิกิริยานี้จะทำให้พันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนแตกออกจากกันและเกิดเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งเป็นต้นกำเนิดของปฏิกิริยาอื่น ๆ ต่อไป

2) การเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นลูกโซ่ (chain-carrying) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อเนื่อง คือ การเกิดการเปลี่ยนรูปไอโซเมอร์ และแตกตัวออกเป็นโมเลกุลย่อยต่อไป พร้อมกับการเกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้น เช่นเดียวกันอนุมูลอิสระอาจทำปฏิกิริยากับไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น เกิดเป็นอนุมูลอิสระตัวใหม่และไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กลง ปฏิกิริยาเหล่านี้จะเกิดต่อเนื่องกันไปเรื่อย ๆ

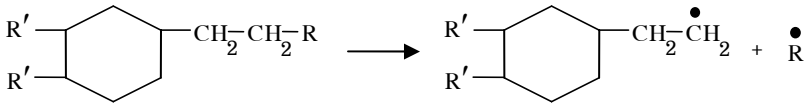
3) การสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination) อนุมูลอิสระจะหยุดปฏิกิริยาต่อเนื่องข้างบน โดยการทำปฏิกิริยากันเอง รวมเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ขึ้น ซึ่งอาจเกิดเป็นโมเลกุลใหญ่โมเลกุลเดียว หรือเป็นโมเลกุลย่อย 2 โมเลกุลก็ได้

ความว่องไวต่อปฏิกิริยานั้น ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของโมเลกุลที่ป้อนเข้าทำปฏิกิริยา โดยทั่วไปโมเลกุลใหญ่จะแตกตัวเกิดโมเลกุลใหม่ได้ง่าย และเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องอื่น ๆ ตามมา ดังนั้นสารป้อนหนัก เช่น กากน้ำมันจะแตกตัวได้เร็ว โดยไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูง แต่ถ้าเป็นสารป้อนเบาจะต้องใช้อุณหภูมิสูงมากจึงจะได้ปฏิกิริยาที่ต้องการ (การแตกตัวกากของน้ำมันทำที่อุณหภูมิประมาณ 430 องศาเซลเซียส แต่การแตกตัวของอีเทนต้องใช้อุณหภูมิ 830 องศาเซลเซียส)

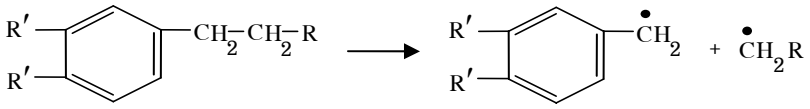
การเกิดปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนมีขั้นตอนดังนี้

ก) การเริ่มปฏิกิริยา เกิดอนุมูลอิสระขึ้น เช่น

พาราฟิน/แนฟธีน (paraffin/napthene)



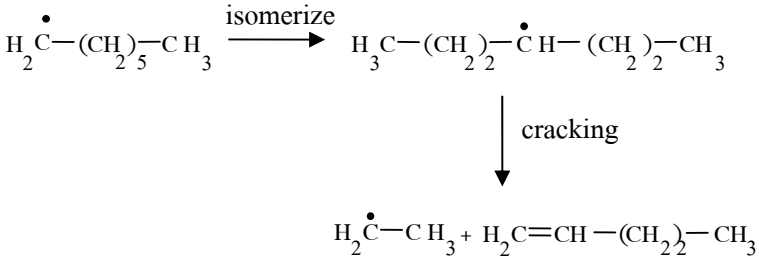
อะโรมาติก (aromatic)



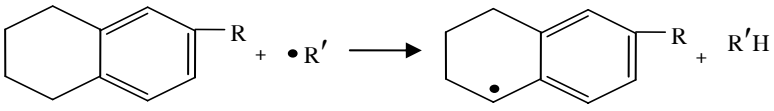
ปฏิกิริยานี้ทำให้พันธะของคาร์บอน-คาร์บอน(C-C bond) แตกออกจากกัน

ข) การเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นลูกโซ่ เป็นปฏิกิริยาต่อเนื่องซึ่งอนุมูลอิสระจะทำปฏิกิริยาดังนี้

ไอโซเมอร์ไรเซชัน (isomerization) และการแตกโมเลกุล (cracking)



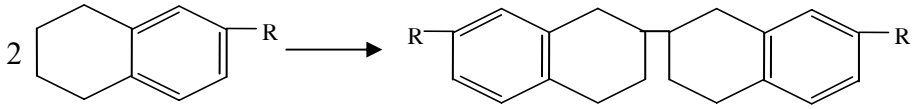
การถ่ายโอนสายโซ่ (chain transfer)



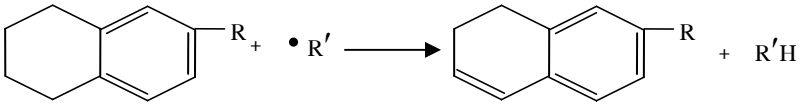
<u>ภาพที่ 17</u> การเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ของการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน

ค) การสิ้นสุดปฏิกิริยาลูกโซ่จะหยุดโดย

การรวมตัว (coupling)



การแบ่งส่วนต่าง (disproportionation)



ภาพที่ 17(ต่อ)
ที่มา: ปราโมทย์ และ นุรักษณ์ (2543)

5.1.2 คุณสมบัติของผลภัณฑ์จากกระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน

กระบวนการแตกโมเลกุลพบว่าโมเลกุลเล็ก และเบากว่าที่เกิดขึ้นจะมีไฮโดรเจนอยู่มากกว่าสารที่ป้อนเข้า ทำให้ส่วนที่เป็นกากหรือโมเลกุลหนักที่ออกจากกระบวนการมีไฮโดรเจนน้อยลง ดังนั้นผลภัณฑ์หนักที่ได้จะเป็นสารไม่อิ่มตัว ทำให้ไม่อยู่ตัวในการเก็บ และผลภัณฑ์เบาจะเป็นสารอิ่มตัวซึ่งเมื่อนำมากลั่นแยกส่วนจะสามารถแบ่งส่วนของผลภัณฑ์ได้ดังนี้

1) แก๊ส

เป็นส่วนที่ได้จากยอดหอแยก จะประกอบไปด้วย H_2 ไฮโดรคาร์บอน C_1-C_4 และมีพวกแก๊สเฉื่อยเล็กน้อย (N_2, CO, CO_2) ไฮโดรคาร์บอนที่ได้จะมีโอเลฟินมากน้อยขึ้นอยู่กับความดันที่ใช้ แก๊สที่ได้นี้จะมี C_3 และ C_4 อยู่มากกว่า 60-65 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งนำไปใช้เป็นแก๊สหุงต้มได้

2) แก๊สโซลีน (gasoline)

แก๊สโซลีนหรือน้ำมันเบนซินที่ได้จากกระบวนการนี้ โดยทั่วไปกล่าวว่ามีสมบัติไม่ดีกล่าวคือ ส่วน C_5-C_{12} มีจุดเดือดเป็น 35-215 องศาเซลเซียส (มอก. ๕00-๒๕๒๖,

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม น้ำมันเบนซิน กระทรวงอุตสาหกรรม) จะมีโอเลฟินอยู่ 40-50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นอกจากนั้น ยังมีไดโอเลฟินอยู่ด้วยมาก ซึ่งไดโอเลฟินเป็นตัวสำคัญที่ทำให้ไม่อยู่ตัวและเกิดยางเหนียวในระหว่างเก็บ น้ำมันเบนซินจากการแตกโมเลกุลนี้จะมีค่าออกเทนสูงกว่าน้ำมันเบนซินที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบโดยตรง กล่าวคือ จะมีค่าออกเทนทดสอบโดยวิธีวิจัย (octane number research method, RON) อยู่ประมาณ 60-70 และมี H_2S รวมทั้งมีกรดอินทรีย์ติดมาด้วย นอกจากนี้มีสารประกอบกำมะถันอื่น เช่น เมอร์แคพแทน จึงต้องนำมาผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพก่อน เพื่อให้เหมาะสมแก่การผสมเป็นน้ำมันเบนซินสำเร็จรูป พร้อมกันนั้นก็ต้องเติมตัวหน่วงของปฏิกิริยาการเติมออกซิเจน เพื่อกันการเกิดยางเหนียว

3) แก๊สออยล์ (gas oil)

ส่วนแก๊สออยล์มีทั้งโอเลฟิน และอะโรมาติก แต่จะมีไดโอเลฟินน้อยมาก ซึ่งมักจะไม่คงตัวเกิดยางเหนียวและตะกอนน้ำมันได้ แม้จะไม่มากเท่าเบนซินก็ตาม นอกจากนั้นสีจะเปลี่ยนเร็วมาก คือสีจะเปลี่ยนเป็นสีดำหากทิ้งไว้ในอากาศเพียง 24 ชั่วโมง โดยที่มีอะโรมาติกและโอเลฟินอยู่จึงมักมีความหนาแน่นสูงกว่าแก๊สออยล์ที่ได้จากน้ำมันดิบและมีค่าซีเทนต่ำ (ประมาณ 40) จึงต้องนำไปผสมกับแก๊สออยล์ชนิดอื่นๆ เพื่อให้ได้น้ำมันดีเซลคุณภาพดี โดยต้องนำแก๊สออยล์นี้ไปผ่านกระบวนการลดซัลเฟอร์ด้วย เมื่อเติมไฮโดรเจนแล้วจะคงตัวและมีคุณภาพดีขึ้น แก๊สออยล์นี้นอกจากจะใช้ในการผสมน้ำมันดีเซลแล้ว ยังเหมาะสำหรับผสมน้ำมันเตาด้วย เพราะมีอะโรมาติกอยู่ด้วย และมีความหนืดที่เหมาะสม สามารถลดความหนืดของน้ำมันเตาได้อย่างมีประสิทธิภาพ

4) กากน้ำมัน

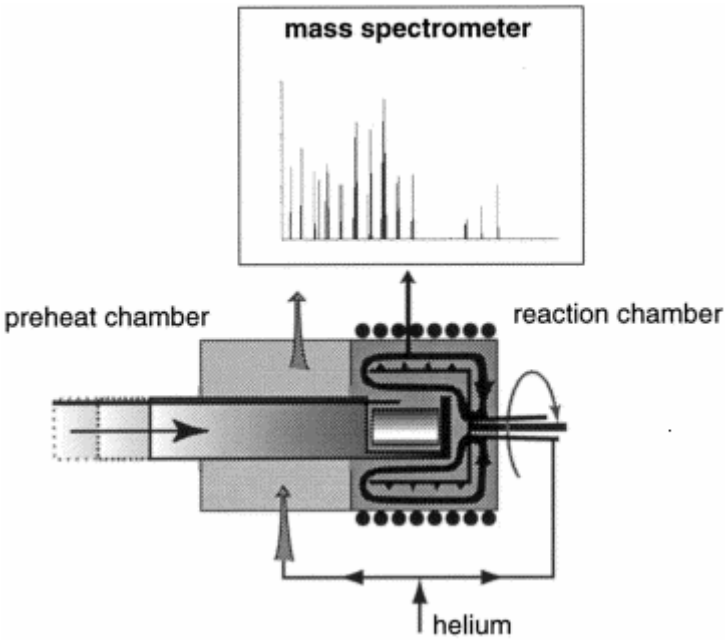
ปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว จะให้กากน้ำมันที่มีปริมาณของแอสฟัลทีน (asphaltene) สูงขึ้น ซึ่งถ้ามากเกินไปจะทำให้เกิดตะกอนน้ำมันแยกตัวตกลงมาเนื่องจากไม่อยู่ตัว ทำให้เกิดปัญหาตะกอนในถัง อุดตันท่อกรอง และท่อน้ำมัน ทำให้เครื่องมือสกปรกและเสื่อมสภาพ จึงเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการ ดังนั้นจึงต้องควบคุมความร้อนที่ใช้ในการแตกโมเลกุลสำหรับสารป้อนชนิดหนึ่งๆ ในการอธิบายปรากฏการณ์นี้อาจกล่าวได้ว่า กากน้ำมันเป็นสารละลายประเภทคอลลอยด์ ซึ่งมีแอสฟัลทีนแขวนตัวกระจายอยู่ในเนื้อน้ำมันนี้ แอสฟัลทีนเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลค่อนข้างใหญ่ (น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 1,000) ประกอบด้วยวงแหวนอะโรมาติกที่ติดกันแน่น ส่วนเนื้อน้ำมันเรียกว่า มัลทีน (maltene) ตามปกติแอสฟัลทีนกับมัลทีนจะอยู่ใน

สมดุลกันทำให้ไม่เกิดตะกอนขึ้น แต่เมื่อผ่านกระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน แอสฟัลทีนจะไม่แตกตัวออกแต่อาจรวมตัวกันใหญ่ขึ้นได้ ส่วนมัลทีนนั้นจะแตกตัวออกไป ผลก็คือปริมาณของมัลทีนจะน้อยลง และเมื่อถึงจุดหนึ่งจะไม่สามารถอุ้มแอสฟัลทีนไว้ได้ปล่อยให้ตะกอนออกมา ซึ่งการอยู่ตัวของกากน้ำมันนี้ จะเป็นตัวกำหนดความรุนแรงของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน และมีวิธีการทดสอบการอยู่ตัวนี้หลายวิธี เช่น วิธีทดสอบด้วยการกรองร้อน (hot filtration test) ซึ่งเป็นการวัดปริมาณของตะกอนที่เกิดขึ้นหลังจากเอาตัวอย่างน้ำมันไปทำให้ร้อนเป็นเวลานาน ซึ่งจะถือว่าอยู่ตัวก็ต่อเมื่อเกิดตะกอนขึ้นไม่เกิน 0.15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

5.2 การแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนของพอลิพรอพิลีน (thermal cracking of polypropylene)

5.2.1 เครื่องปฏิกรณ์ และสภาวะที่ใช้ในการทดลองของการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนของพอลิพรอพิลีน

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนของพอลิพรอพิลีน ภายใต้อุณหภูมิคงที่ในช่วง 410-460 องศาเซลเซียส ซึ่งใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 20 นาที ถึง 5 ชั่วโมง (Bockhorn *et al.*, 1999) ทำการทดลองโดยใช้ gradient free reactor (ดังแสดงในภาพที่ 18) ซึ่งเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ประกอบไปด้วยถ้วยแพลตินัมบรรจุสารตัวอย่างวางอยู่ในส่วนที่เลื่อนได้โดยที่ส่วนนี้ได้มีการให้ความร้อนขั้นต้นก่อนด้วยจากนั้นส่วนนี้เคลื่อนที่อย่างรวดเร็วเข้าไปในส่วนที่ทำปฏิกิริยา ซึ่งมีใบพัดขนาดเล็กใช้สำหรับพัดพาเอาแก๊สที่ได้จากการแตกโมเลกุลเข้าไปในเครื่องวิเคราะห์แมสสเปกโตรมิเตอร์



ภาพที่ 18 ปฏิกรณ์ชนิด gradient free reactor
ที่มา: Bockhorn *et al.* (1999)

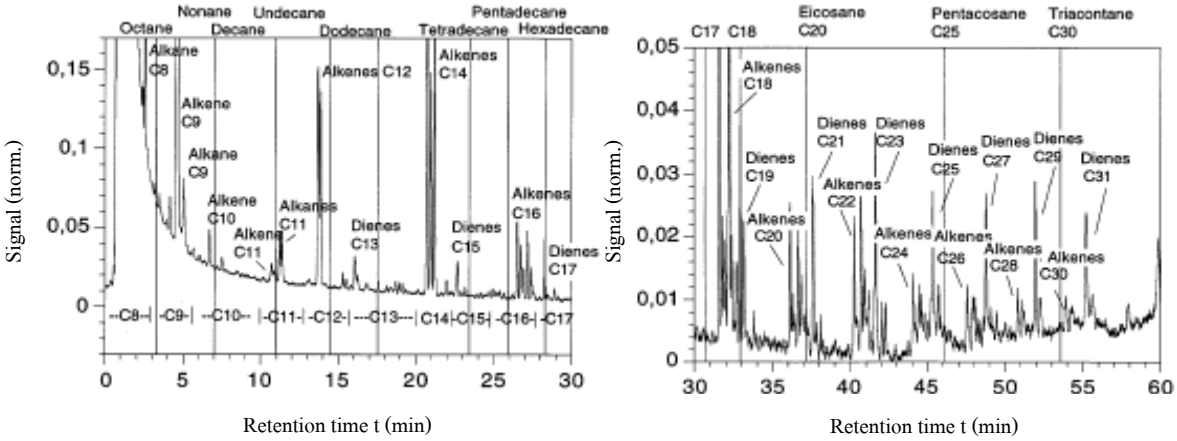
5.2.2 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนของพอลิพรอพิลีน

พอลิพรอพิลีนสามารถแตกตัวไปเป็นสารประกอบอะลิฟาติกจำนวนมากได้ โดยไม่มีกากของแข็ง ผลภัณฑ์ที่ได้มีความซับซ้อนกว่าการแตกโมเลกุลของพอลิเอทิลีน (Bockhorn *et al.*, 1999) การแตกโมเลกุลแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม ดังนี้

ก) กลุ่มสารประกอบอิ่มตัว เป็นกลุ่มที่ถูกแยกออกจากสารประกอบไม่อิ่มตัว เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นกิ่งทำให้เกิดเป็นไอโซเมอร์ ซึ่งเกิดกับโมเลกุลที่มีคาร์บอนมากกว่า 11 อะตอม ได้แก่ 4, 6-dimethylnonane ที่มีคาร์บอน 11 อะตอม และมี 2 ไอโซเมอร์

ข) กลุ่มสารประกอบไม่อิ่มตัว เช่น อัลคีน (alkene) ไดอีน (diene) และผลภัณฑ์ที่มีคาร์บอนไม่เกิน 31 อะตอม ซึ่งองค์ประกอบของผลภัณฑ์ประกอบด้วยไดอีนประมาณ 7.6 เปอร์เซ็นต์ อัลเคนประมาณ 7.6 เปอร์เซ็นต์ และอัลคีน ประมาณ 84.8 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีสารประกอบส่วนใหญ่คือ 2, 4, 6-trimethyl-1-nonene ที่มีคาร์บอน 12 อะตอม และ 2,4,6,8-tetramethyl-1-decene ที่มีคาร์บอน 14 อะตอม

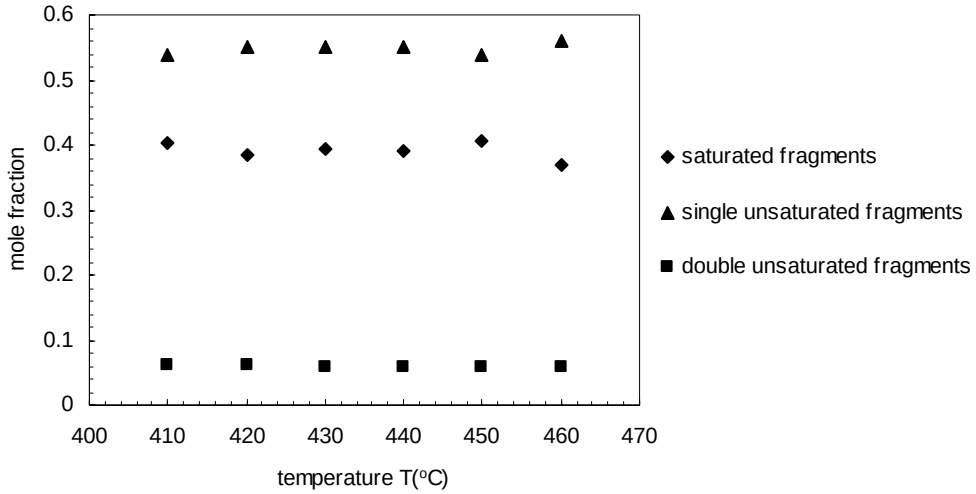
จากภาพที่ 19 พบว่าการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนนั้นได้ผลภัณฑ์ที่หลากหลายและซับซ้อนมากซึ่งหากพิจารณาเปรียบเทียบกับผลการแตกโมเลกุลของพอลิเอทิลีนแล้วพอลิพรอพิลีนได้ผลภัณฑ์ที่หลากหลายกว่าการแตกโมเลกุลของพอลิเอทิลีน



<u>ภาพที่ 19</u> โครมาโตแกรมแสดงผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนที่เวลา 0-30 และ 30-60 นาที

ที่มา: Bockhorn *et al.* (1999)

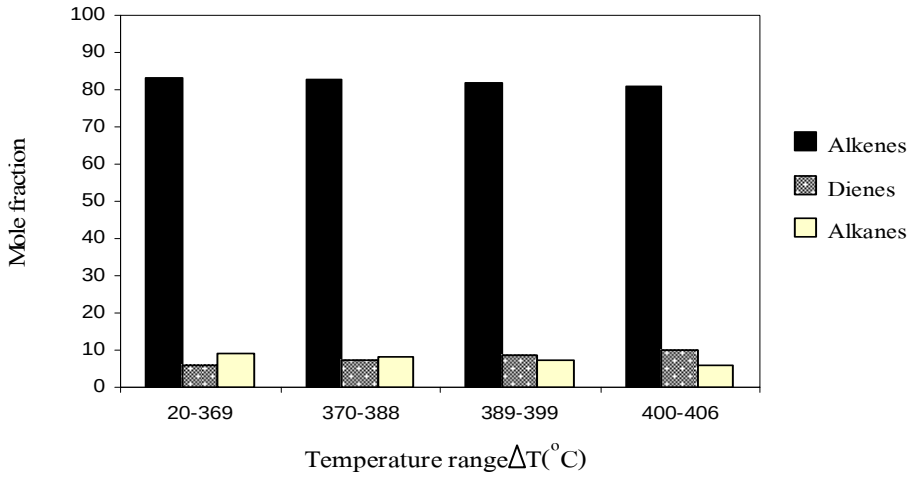
ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลมีองค์ประกอบคงที่ ถูกตรวจวัดภายในช่วงอุณหภูมิ 410-460 องศาเซลเซียส ได้ผลการทดลองซึ่งนำมาวิเคราะห์ส่วนประกอบของโมเลกุล (โดยใช้เครื่องวิเคราะห์แมสสเปกโตรมิเตอร์) ได้มีลักษณะคงที่ แสดงดังในภาพที่ 20 โดยแยกส่วนของโมเลกุลเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนสารประกอบอิ่มตัว ส่วนสารประกอบไม่อิ่มตัว 1 พันธะ และส่วนสารประกอบไม่อิ่มตัว 2 พันธะ) ซึ่งไม่เท่ากับความเข้มข้นของอัลเคน อัลคีน และไดอีน)



ภาพที่ 20 อัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการวิเคราะห์แมสสเปกโตรมิเตอร์ของผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่

ที่มา: Bockhorn *et al.* (1999)

ในภาพที่ 21 แสดงสัดส่วนโดยมวลของผลภัณฑ์ที่ได้ในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ ในช่วงอุณหภูมิต่ำระหว่าง 20-400 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการแตกโมเลกุล พบว่าปริมาณของอัลคีนและอัลเคนลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่ำนี้ ในขณะที่ปริมาณของไดอีนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในส่วนของการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส จะมีองค์ประกอบคล้ายกับสัดส่วนโดยมวลของผลภัณฑ์ที่ได้ในช่วงอุณหภูมิ 400-406 องศาเซลเซียส องค์ประกอบที่คงที่ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า 400 องศาเซลเซียส จะสอดคล้องกันกับการทดลองที่อุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 410 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 20

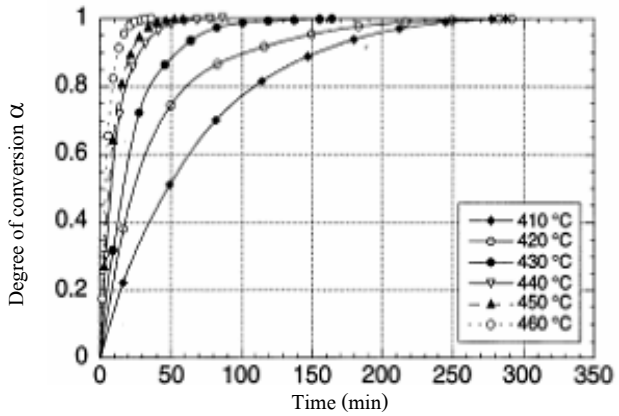


ภาพที่ 21 การลดลงของอัลคีนและอัลเคน และการเพิ่มขึ้นของไดอีนเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 20-406 องศาเซลเซียส

ที่มา: Bockhorn *et al.* (1999)

5.2.3 แบบจำลองจลนพลศาสตร์การแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนของพอลิพรอพิลีน

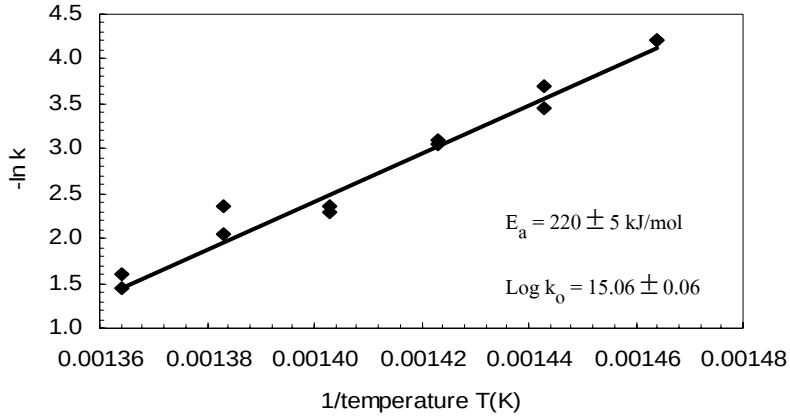
ภาพที่ 22 แสดงการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนเริ่มต้นในการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนที่อุณหภูมิคงที่ ณ เวลาของปฏิกิริยาต่าง ๆ ซึ่งได้ข้อมูลมาจากแมสสเปกโตรมิเตอร์



ภาพที่ 22 การเปลี่ยนสารตั้งต้นในการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่อุณหภูมิคงที่ ณ เวลาของปฏิกิริยาต่าง ๆ

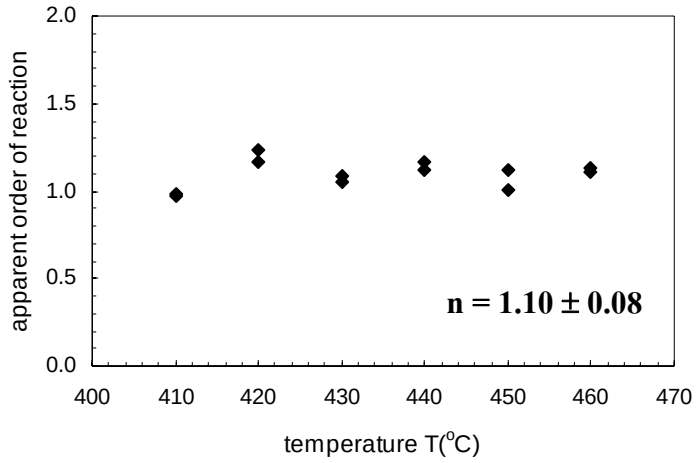
ที่มา: Bockhorn *et al.* (1999)

จากภาพที่ 22 นำไปหาค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นสามารถหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองนี้ได้ ดังแสดงภาพที่ 23



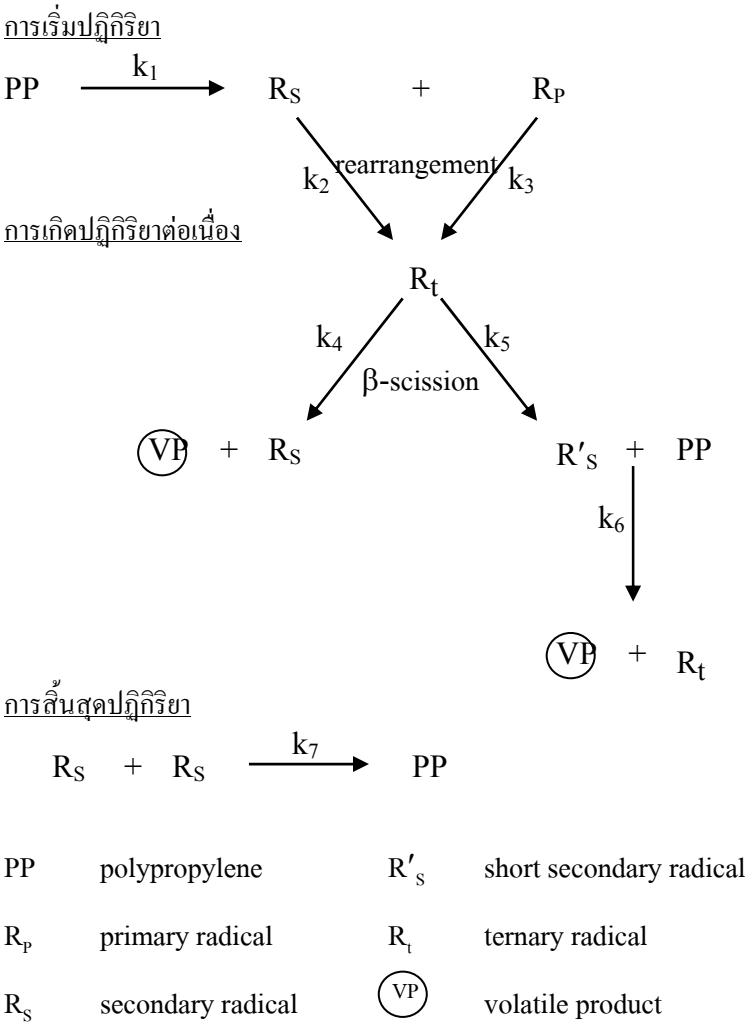
ภาพที่ 23 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน ณ อุณหภูมิต่าง ๆ
ที่มา: Bockhorn *et al.* (1999)

จากภาพที่ 23 สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้น (apparent energy of activation) ของการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว เท่ากับ 220 ± 5 กิโลจูลต่อโมล และค่าแฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor, k_0) log k_0 (min^{-1}) เท่ากับ 15.06 ± 0.06 ในขณะที่การวิเคราะห์โดยใช้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริก มีพลังงานกระตุ้นมีค่าเท่ากับ 223 ± 1.6 กิโลจูลต่อโมล และค่าแฟกเตอร์ความถี่ เท่ากับ 15.9 ± 0.20 โดยมีอันดับปฏิกิริยา (apparent order of reaction) เท่ากับ 0.77 ดังนั้น อันดับของปฏิกิริยาที่คงที่ของการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน ณ อุณหภูมิคงที่ในช่วงอุณหภูมิ 410-460 องศาเซลเซียส เป็น 1.1 ± 0.08 ดังแสดงในภาพที่ 24



ภาพที่ 24 อันดับของปฏิกิริยาที่ขึ้นกับอุณหภูมิสำหรับการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน
ที่มา: Bockhorn *et al.* (1999)

ซึ่งจากผลที่ได้สอดคล้องกับกลไกของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนดังแสดงในภาพที่ 25 ซึ่งคล้ายกับพอลิเอทิลีน โดยพอลิพรอพิลีนเกิด bond scission ได้ primary, R_P และ secondary radical, R_S จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่ได้เป็น tertiary radical, R_t ต่อมาเกิด β-scission ได้ไอของอัลคีน(VP) และ R_S ซึ่งเป็นสายโซ่ที่สามารถทำปฏิกิริยาต่อได้ นอกจากนั้นยังเกิด shot secondary radical, R'_S และสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีพันธะคู่อยู่ท้ายสุด โดยที่ shot secondary radical ถูกทำให้อิ่มตัวโดยการถ่ายโอนไฮโดรเจนภายในโมเลกุลได้เป็นอัลเคน(VP)



ภาพที่ 25 กลไกของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน
ที่มา: Bockhorn *et al.* (1999)

อัตราการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน ซึ่งทำให้ได้ผลภัณฑ์ที่เป็นไอ(VP) ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ดังแสดงในภาพที่ 25 และมีสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

$$\frac{d(VP)}{dt} = -\frac{d(PP)}{dt} = k_4(R_t) + k_6(R'_s)(PP) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

(PP) เป็นความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในถังปฏิกรณ์

- อนุมูลปฐมภูมิ ที่สภาวะคงตัว

$$\frac{d(R_p)}{dt} = k_1(PP) - k_3(R_p) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

- อนุมูลทุติยภูมิ

$$\frac{d(R_s)}{dt} = k_1(PP) - k_2(R_s) + k_4(R_t) - 2k_7(R_s)^2 \quad \text{..... (8)}$$

$$\frac{d(R_s')}{dt} = k_5(R_t) - k_6(PP)(R_s') \quad \text{..... (9)}$$

- อนุมูลตติยภูมิ ที่สภาวะคงตัว

$$\frac{d(R_t)}{dt} = k_2(R_s) + k_3(R_p) - (k_4 + k_5)(R_t) + k_6(PP)(R_s') = 0 \quad \text{..... (10)}$$

ซึ่งความเข้มข้นของอนุมูลทุติยภูมิ ตติยภูมิ และทุติยภูมิโมเลกุลสั้น แสดงได้ดังนี้

$$(R_s) = \left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{0.5} (PP)^{0.5} \quad \text{..... (11)}$$

$$(R_t) = \frac{k_2}{k_4}\left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{0.5} (PP)^{0.5} + \frac{k_1}{k_4}(PP) \quad \text{..... (12)}$$

$$(R_s') = \frac{k_5 k_2}{k_6 k_4}\left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{0.5} (PP)^{-0.5} + \frac{k_5 k_1}{k_6 k_4} \quad \text{..... (13)}$$

จากนั้นแทนความเข้มข้นของอนุมูล ในสมการที่ (6) อัตราการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนสามารถแสดงเป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของพอลิพรอพิลีนที่มีกำลังเป็น 0.5 และ 1 แสดงได้ดังนี้

$$-\frac{d(PP)}{dt} = \left[k_2\left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{0.5} + \frac{k_5 k_2}{k_4}\left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{0.5}\right](PP)^{0.5} + \left(k_1 + \frac{k_5 k_1}{k_4}\right)(PP) \quad \text{..... (14)}$$

6. <u>กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา</u>

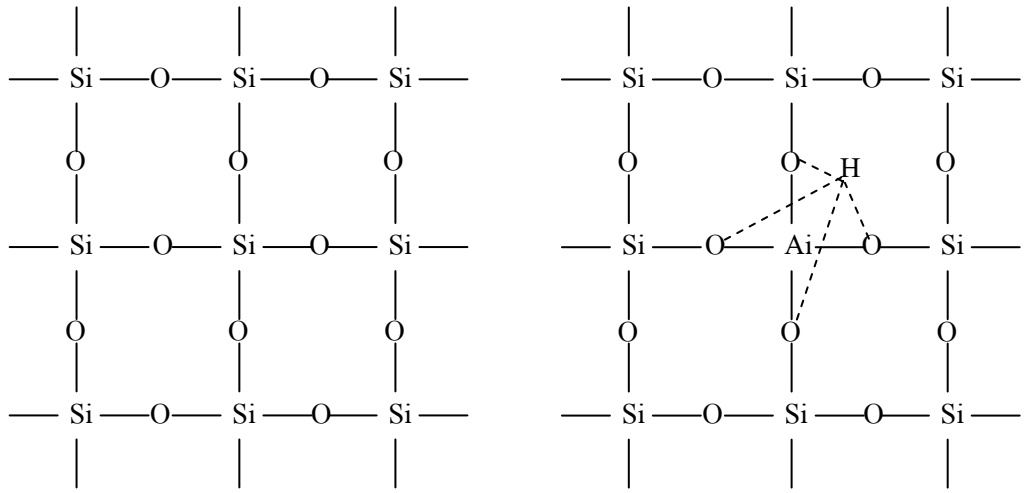
6.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือคะตะลิสต์ (catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการแตกโมเลกุล ได้รับการพัฒนาตลอดพร้อมกับการออกแบบปฏิกิริยาโดยตรง ตัวเร่งปฏิกิริยาแรกที่ใช้เป็นสารซิลิกา-อลูมินาที่บดเป็นผงละเอียด อาจ

นำมาจากธรรมชาติโดยตรงหรือสังเคราะห์ขึ้นแล้วนำมาบดก็ได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีความไวต่อปฏิกิริยาต่ำ เสื่อมสลายได้ค่อนข้างเร็ว และมีสมบัติการเป็นของไหลได้ไม่ดีนัก ในปี ค.ศ.1946 เริ่มผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกา-อลูมินาสังเคราะห์ ซึ่งมีอลูมินาอยู่ 10-13 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ฉีดออกมาเป็นฝุ่นผง หลังจากนั้นก็ปรับปรุงมาเรื่อยจนใกล้ ค.ศ.1960 จึงได้มีตัวเร่งปฏิกิริยาอลูมินาสูง (25 เปอร์เซ็นต์อลูมินา) ซึ่งให้ความไวต่อปฏิกิริยาดีมากและอยู่ตัวดี รวมทั้งมีคุณสมบัติการเป็นของไหลดีขึ้นด้วย (ปราโมทย์ และ นุรักษณ์, ๒๕๔๓) ความก้าวหน้าที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดหลังจากนี้ไม่นาน เมื่อมีการนำเอาสารโมเลกูลาร์ซีฟ (molecularsieve) เข้ามาใช้ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงมาก และอยู่ตัวมาก เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเดิม ตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่นี้มีลักษณะเป็นผลึกเหมาะสำหรับการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลในท่อส่งตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนเข้าตัวเครื่องปฏิกรณ์และให้การเลือกเกิดที่ดีเยี่ยม ทำให้สามารถผลิตน้ำมันเบนซินได้มากเป็นพิเศษ

โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา มีรากฐานมาจากโมเลกุลของซิลิกา ซึ่งอยู่ในรูปของเตตระฮีดอน (tetrahedon) ดังแสดงในภาพที่ 26(ก) เมื่ออะตอมซิลิกอนตรงกลางเปลี่ยนไปเป็นอลูมินัมที่มีวาเลนซีน้อยกว่าก็จะเกิดการไม่สมดุลขึ้น โดยออกซิเจนสี่อะตอมจะร่วมกันดึงไฮโดรเจนอะตอมของไฮโดรคาร์บอนไว้ ดังแสดงในภาพที่ 26(ข) และไฮโดรเจนอะตอมนี้จะแตกตัวเป็นไอออนเกิดสภาวะความเป็นกรดที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาให้โปรตอนหลุดออกไปทำให้เกิดคาร์โบเนียมไอออนขึ้น

ถ้าเปลี่ยนไฮโดรเจนไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปเป็นโซเดียมก็จะได้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาชนิดซีโอไลท์ และถ้าเปลี่ยนไปเป็นไอออนอื่นที่วาเลนซีสูง เช่น Rare Earths จะเกิดเตตระฮีดอนหลายอันต่อเข้าเป็นโครงสร้างใหม่ ซึ่งเรียกว่า โมเลกูลาร์ซีฟ ขนาดของโครงสร้างเหล่านี้ปรับปรุงได้ตามความต้องการ จึงมีตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นมากมาย



(ก) (ข)

ภาพที่ 26 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโมเลกูลาร์ซีฟ
ที่มา: ปราโมทย์ และ นุรักษณ์ (2543)

คุณสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่

1) พื้นที่ผิว (surface area) มีหน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม โดยที่อะลูมินาจะมีพื้นที่ผิว 400-500 ตารางเมตรต่อกรัม ซีโอไลท์มีพื้นที่ผิวประมาณ 200 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วจะมีพื้นที่ผิวลดลงอย่างมาก วัดโดยใช้วิธีดูดซับไนโตรเจน

2) ขนาดของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา (particle size distribution) โดยทั่วไป 50-60 เปอร์เซ็นต์ของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีขนาดในช่วง 40-80 ไมครอน ถ้ามีขนาดใหญ่มากเกินไปจะทำให้การไหลไม่ดี แต่ถ้ามีขนาดเล็ก 0-20 ไมครอน เป็นจำนวนมากเกินไปจะทำให้สูญหายออกทางปล่องได้ง่าย ขนาดของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาวัดได้จากการร่อนตะแกรงมาตรฐาน

3) ปริมาตรของรูพรุน (pore volume) เป็นการวัดปริมาตรของที่ว่างที่เป็นรูพรุนในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา มีหน่วยเป็นมิลลิลิตรต่อกรัม ซึ่งมีค่าประมาณ 0.6-0.9 มิลลิลิตรต่อกรัม

4) ความหนาแน่นปรากฏกองใหญ่ (apparent bulk density) ซึ่งวัดได้จากการเอาเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งเม็ด (หนึ่งเม็ด) มาชั่งและหาปริมาตร จากนั้นหาออกมาเป็นความหนาแน่นรวม ซึ่งมีค่าประมาณ 0.5 กรัมต่อมิลลิลิตร

5) ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา (activity) ทำการวัดโดยการใช้หน่วยที่ตั้งขึ้นมาเป็นมาตรฐานของห้องทดลองเอง นิยมวัดเป็นค่ายูพีโอไมโครแอคติวิตี้เทสต์

6) ปริมาณโลหะหนักที่ติดอยู่ ซึ่งเป็นเครื่องวัดปริมาณของสารพิษที่เกาะติดตัวเร่งปฏิกิริยานี้ โดยหาปริมาณของนิเกิล วานาเดียม ทองแดง และเหล็ก

หน้าที่หลักของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ต้องการ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานี้มี 2 แบบ คือ แบบที่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันกับสารป้อน (homogeneous catalyst) และแบบที่ไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันเป็นที่นิยมใช้ทั่วไปในทางอุตสาหกรรม เนื่องจากสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลภัณฑ์ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบที่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันโดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่พื้นผิว ณ แหล่งไวปฏิกิริยา (active site) ซึ่งเป็นบริเวณจุดที่มีแรงเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาสูง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจะเป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาเดียวหรือหลายปฏิกิริยาก็ได้ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดจะทำหน้าที่สองอย่าง (dual function catalyst)

สาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมมีดังนี้

1) การเกิดโค้ก และตะกอนน้ำมันขึ้น ซึ่งโค้ก คือไฮโดรคาร์บอนที่มีไฮโดรเจนอยู่เพียง 4-8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีลักษณะเหนียวเคลือบผิวตัวเร่งปฏิกิริยาไว้ (คล้ายยางมะตอย) สารตั้งต้นเข้าไปสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ยาก

2) การเสื่อมสภาพ โดยพิษเกิดจากสารเคมีที่ปนเปื้อนติดไปกับสารป้อนทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอาจเป็นปฏิกิริยาประเภทย้อนกลับหรือไม่ย้อนกลับก็ได้ มีผลทำให้สารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมความไวในการเข้าทำปฏิกิริยา

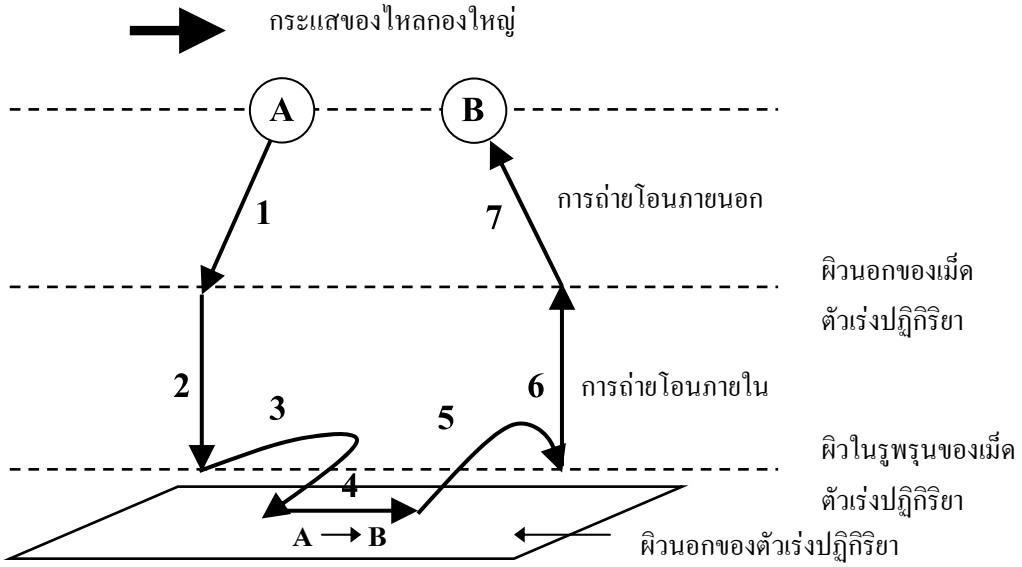
3) การเสื่อมสภาพ โดยพิษจากสารอื่นทำให้ได้ผลภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เช่น เมื่อโลหะบางชนิดเคลือบลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการแตกโมเลกุลน้ำมัน ทำให้เกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลอีกแบบหนึ่งได้แก๊ส H_2 และ CH_4 ซึ่งเป็นผลภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ

4) การเสื่อมสภาพ จากการที่มีสารมาทำให้เจือจางหรือมีสิ่งอื่นมาอุดรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลวถูกเจือจางด้วยน้ำ และฝุ่นสนิมเหล็กอุดตันรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

เพื่อลดอัตราการเสื่อม ซึ่งเกิดจากการเกิดโค้ก หรือตะกอนน้ำมัน ได้มีการใช้สารที่ลดปฏิกิริยาการเกิดโค้กย้อนกลับ เช่น hydrogen recycle ในกรณีของ hydroprocesses หรือ isobutane recycle ในกรณีของ alkylation และโดยการทำให้ความดันไอหรือความเข้มข้นของสารที่จะทำปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ยังมีการป้องกันไม่ให้สารพิษเข้าไปถูกตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยการเตรียมสารที่จะส่งเข้าไปทำปฏิกิริยาให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสะอาด ในบางกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เสื่อมแล้วสามารถนำมาปรับปรุงคุณภาพใหม่ (regenerate) ได้ โดยการเผาเอาโค้กออก แต่การเผาต้องควบคุมไม่ให้อุณหภูมิสูงจนเกินไปและอาจต้องมีขั้นตอนอื่นอีกเพื่อปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

<u>จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง</u>

กลไกการปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ดังแสดงในภาพที่ 27 โดยพิจารณาขั้นตอนเป็นอนุกรมได้ 7 ขั้นตอน ดังนี้ (Fogler, 1986)



<u>ภาพที่ 27</u> ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

ที่มา: Fogler (1986)

1. โมเลกุลของสารมีการถ่ายโอนมวลสาร (mass transfer) โดยการแพร่ไปที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. โมเลกุลของสารแพร่เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

3. โมเลกุลของสารถูกดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

4. เกิดปฏิกิริยาเคมีที่พื้นผิวระหว่างโมเลกุลของสารกับตัวเร่งปฏิกิริยา

5. ผลภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกปล่อยออกมา

6. ผลภัณฑ์จะแพร่เข้าไปรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาและแพร่ออกสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

7. ผลภัณฑ์จะแพร่ออกจากพื้นผิวเข้าสู่กระแสของไหลกองใหญ่ (bulk fluid)

โดยที่ขั้นตอน 1 2 6 และ 7 เป็นขั้นตอนการแพร่ของโมเลกุลของสาร และเนื่องจากทั้ง 7 ขั้นตอนเกิดเป็นอนุกรมกัน ดังนั้น ขั้นตอนที่ช้าที่สุดจะเป็นขั้นตอนที่ควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate control step)

6.2 กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking) ของน้ำมันปิโตรเลียม

การค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยในการแตกโมเลกุลของน้ำมันที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ให้เป็นโมเลกุลขนาดที่ต้องการ นับเป็นความก้าวหน้าที่สำคัญมากในอุตสาหกรรมน้ำมัน เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่ปรับปรุงการแตกโมเลกุลของน้ำมันให้เป็นไปตามแนวทางที่ต้องการ สามารถควบคุมและปรับแต่งให้โมเลกุลที่ได้เหมาะสมกับการใช้งาน โดยเฉพาะในการผลิตน้ำมันเบนซิน ซึ่งกระบวนการนี้มีความยืดหยุ่นสูงในการปฏิบัติงานและมีการใช้วิชาทางวิศวกรรมเคมีมาพัฒนากระบวนการ(ปราโมทย์ และ นุรักษณ์, 2543) เช่น การใช้ Fluidization Technique ซึ่งเป็นการเคลื่อนไหวตัวเร่งปฏิกิริยาจากเครื่องปฏิกรณ์มายังเครื่องปรับคุณภาพตัวเร่งปฏิกิริยาให้คืนสู่สภาพเดิม แล้วป้อนกลับไปใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ใหม่ ทำให้กระบวนการมีประสิทธิภาพสูง นอกจากนี้ยังได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้ว่องไวและมีประสิทธิภาพดีขึ้น รวมถึงเครื่องปฏิกรณ์เองก็ได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง การปรับปรุงดังกล่าวทำให้ได้ผลภัณฑ์ได้หลากหลายและหนักขึ้นกว่าเดิมมาก

ผลภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้ ได้แก่ แก๊สที่มีโอเลฟินอยู่มาก กลุ่มน้ำมันเบนซินที่มีค่าออกเทนสูง เพราะมีสารอะโรมาติกและโอเลฟินในน้ำมันมาก กลุ่มน้ำมันดีเซลซึ่งมีค่าซีเทนต่ำ

กากน้ำมันชนิดใส และโค้กซึ่งเกาะติดอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดการอุดตันพื้นผิวที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา

โค้กจำเป็นต้องกำจัดออกไปโดยการเผาด้วยอากาศ เพื่อทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคืนสู่สภาพเดิมซึ่งขั้นตอนนี้มีความยุ่งยากในการออกแบบกระบวนการเป็นอย่างมาก เพราะนอกจากจะต้องกันไม่ให้น้ำมันกับอากาศมาพบกันแล้ว ยังมีปัญหาในการถ่ายเทความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้อีกด้วย เพื่อแก้ปัญหานี้ กระบวนการจึงได้รับการออกแบบให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเคลื่อนที่ตลอดเวลาจากส่วนที่เป็นเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งเป็นบริเวณที่มีไอน้ำมันหนักเข้ามาทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยานี้ และเกิดโค้กขึ้น เรียกว่า กระบวนการ Fluid Catalytic Cracking (FCC)

<u>ปฏิกิริยาที่สำคัญ และขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา</u>

กระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้น ด้วยปฏิกิริยาของคาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion) ซึ่งตรงกันข้ามกับปฏิกิริยาที่เกิดในกระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนอย่างเดียวที่อาศัยอนุมูลอิสระ (free radical) โดยที่อนุมูลอิสระของไฮโดรคาร์บอนเกิดจากการที่ไฮโดรคาร์บอนสูญเสียไฮโดรเจนอะตอมไป แต่ยังมีสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า ส่วนคาร์โบเนียมไอออนเกิดจากการที่ไฮโดรคาร์บอนสูญเสียไฮโดรไอออนที่มีประจุลบไป จึงมีสภาพเป็นบวกทางไฟฟ้า

ในการศึกษาวิธีการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างละเอียดโดยใช้ซีเทนเป็นสารป้อน และวิเคราะห์ผลที่ได้นำมาเทียบกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปรากฏว่าทฤษฎีคาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion theory) สามารถอธิบายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ดีมาก ขั้นตอนต่าง ๆ ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นไปตามลำดับดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การเกิดคาร์โบเนียมไอออน (ภาพที่ 28) ซึ่งโปรตอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีส่วนสำคัญ คาร์โบเนียมไอออนอาจเกิดจากโอเลฟิน พาราฟิน หรืออะโรมาติก โดย

ก) โปรตอน รวมตัวกับพันธะคู่ของโอเลฟินเกิดคาร์โบเนียมไอออนขึ้น

ข) พาราฟิน จะแตกตัวออกเป็นคาร์โบเนียมไอออนและไฮไดรไอออน

ค) โปรตอน รวมตัวกับโมเลกุลอะโรมาติก ก่อให้เกิดอะโรมาติกคาร์โบเนียมไอออนขึ้น

ขั้นตอนที่ 2 ปฏิกิริยาลูกโซ่ (chain reaction) ของคาร์โบเนียมไอออน (ภาพที่ 29) เมื่อคาร์โบเนียมไอออนเกิดขึ้นแล้วจะทำปฏิกิริยาลูกโซ่ของไฮโดรคาร์บอนดังต่อไปนี้ คือ

ก) การแตกตัวออก (cracking) จะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเบต้าของพันธะนับจากจุดที่ประจุบวก ทำให้เกิดโอเลฟินและคาร์โบเนียมไอออนที่เล็กลง หลังจากนั้นอาจเกิดการแตกตัวต่อไปอีกหรือเกิดคาร์โบเนียมไอออนใหม่ขึ้นอีก

ข) เกิดการเปลี่ยนรูปไอโซเมอร์ขึ้น (isomerization) ซึ่งเกิดขึ้นได้สองวิธี คือ วิธีแรกเปลี่ยนที่ระหว่างประจุบวกกับไฮโดรเจน หรือเรียกว่าเปลี่ยนตำแหน่งไฮโดรเจน และวิธีที่สองเปลี่ยนที่ระหว่างประจุบวกกับกลุ่มเมทธิล หรือเรียกว่าเปลี่ยนตำแหน่งเมทธิลปฏิกิริยานี้จะเกิดกับคาร์บอนตำแหน่งแรกมากที่สุด สำหรับตำแหน่งที่สองหรือสามจะเกิดขึ้นน้อยลง และเป็นเหตุให้เกิดพาราฟินโซ่กิ่ง (isoparaffin) มากกว่าพาราฟินโซ่ตรง (n-paraffin) ซึ่งต่างกับปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน

ค) การเกิดโมเลกุลวงแหวน (cyclization) ซึ่งเป็นต้นกำเนิดสารอะโรมาติกต่อไป

ง) การเกิดโมเลกุลโอเลฟินขึ้น (olefin formation) และปล่อยโปรตอนออกมา

จ) การรวมตัวขึ้นเป็นพอลิเมอร์ (polymerization)

ฉ) การแลกเปลี่ยนคาร์โบเนียมไอออนระหว่างโมเลกุล (intermolecular exchange)

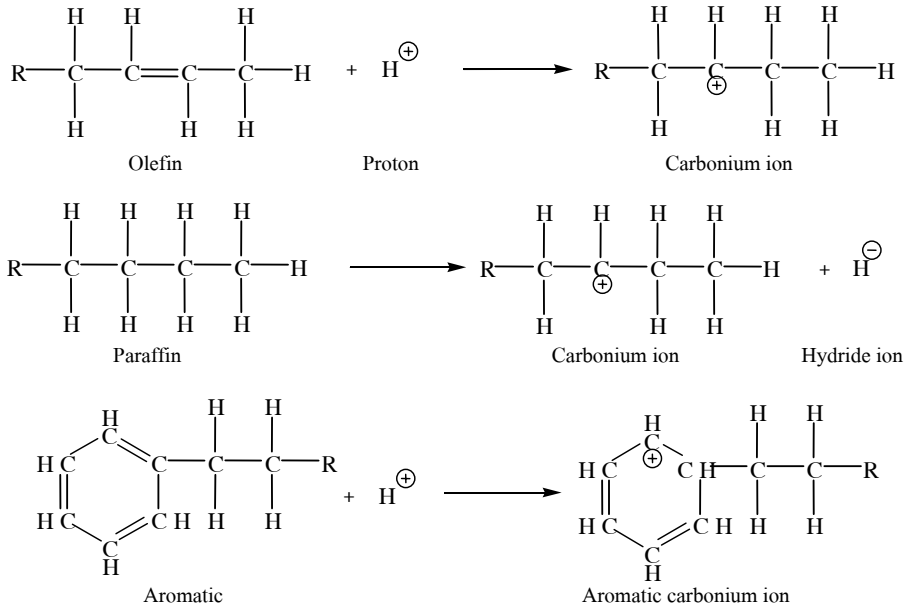
ขั้นตอนที่ 3 การสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination) คาร์โบเนียมไอออนจะหยุดปฏิกิริยาลูกโซ่ได้ โดยการทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเองเป็นการหยุดปฏิกิริยาต่อไป

ขั้นตอนที่ 4 เกิดปฏิกิริยาลำดับที่สอง (ภาพที่ 30) ผลภัณฑ์จากขั้นตอนที่ 2 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่อาจทำปฏิกิริยาต่อไปอีก คือ

ก) การดึงไฮโดรเจน (dehydrogenation) ในแนฟทีนให้เป็นอะโรมาติก

ข) การเกิดโค้ก ซึ่งเป็นปฏิกิริยายุ่งยากหลายขั้นตอนดังแสดงในภาพที่ 30(B)

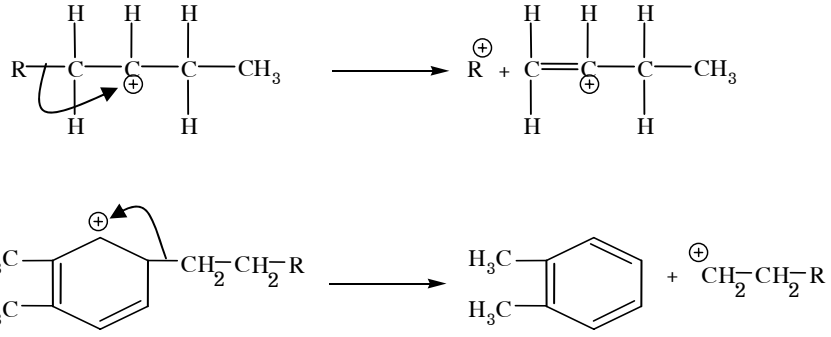
carbonium ion formation



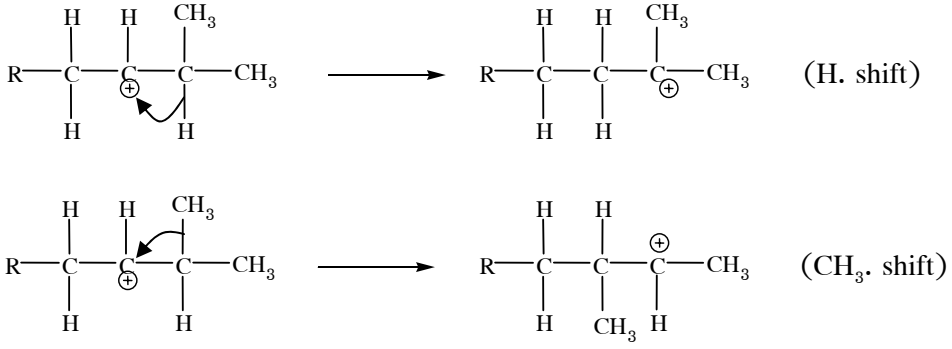
<u>ภาพที่ 28</u> กลไกการเกิดปฏิกิริยาของการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่มา: ปราโมทย์ และ นุรักษณ์ (2543)

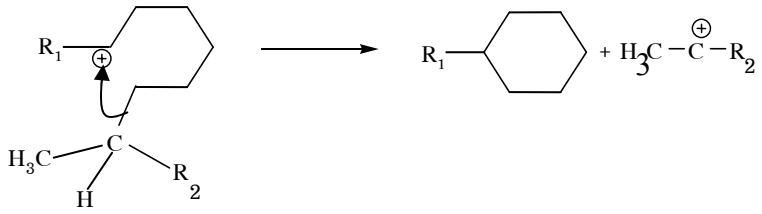
ก. cracking



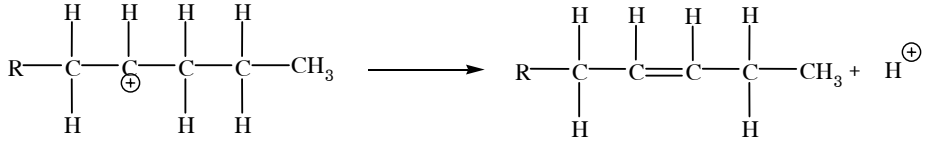
ข. isomerization



ค. cyclization

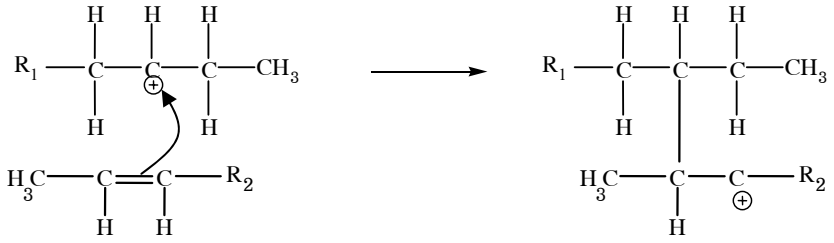


ง. olefin formation

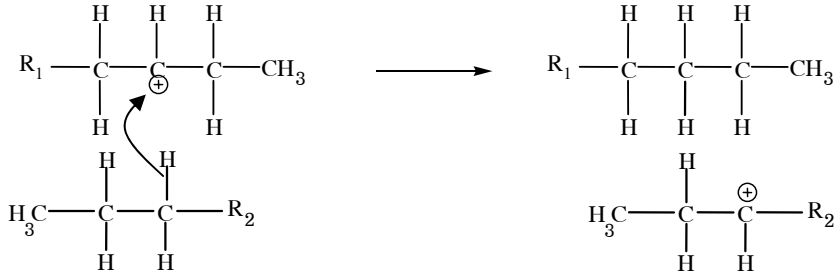


<u>ภาพที่ 29</u> ปฏิกิริยาลูกโซ่ของคาร์โบเนียมไอออน

จ. polymerization



ฉ. intermolecular exchange

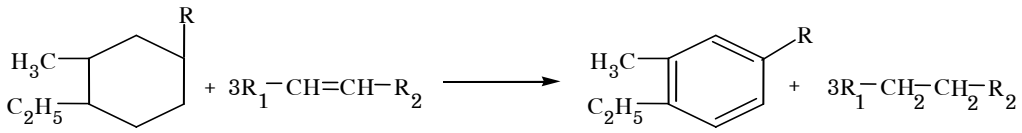


<u>ภาพที่ 29(ต่อ)</u>

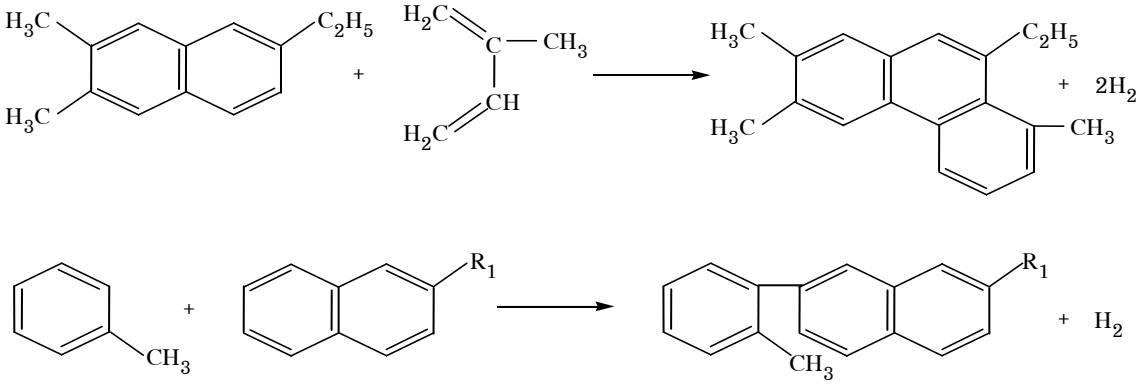
ที่มา: ปราโมทย์ และ นุรักษณ์ (2543)

ปฏิกิริยาลำดับสอง

ก. dehydrogenation of naphthenes



ข. coke formation



<u>ภาพที่ 30</u> ปฏิกิริยาลำดับสอง
ที่มา: ปราโมทย์ และ นุรักษณ์ (2543)

6.3 การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิพรอพิลีน (catalytic cracking of polypropylene)

6.3.1 เครื่องปฏิกรณ์ และสภาวะที่ใช้ในการทดลองของการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิพรอพิลีน

ในศึกษาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนที่เสนอโดย Onu *at el.* (1999) ได้แบ่งการทดลองออกเป็นเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรก เป็นการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อน ทำที่อุณหภูมิ 440-450 องศาเซลเซียส และมีการไหลอย่างต่อเนื่อง จากนั้นนำผลภัณฑ์ที่ได้เข้าสู่ปฏิกรณ์ตัวที่สองซึ่งเป็นปฏิกรณ์เบดนิ่ง (fixed bed) ที่อุณหภูมิ 460-480 องศาเซลเซียส เป็นการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา PZSM-5 หรือ HZSM-5 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสภาพเป็นกรด โดยที่ทั้ง 2

ขั้นตอน ทำในเครื่องมือที่เป็นโลหะภายใต้ความดันบรรยากาศ ดังนั้น ผลภัณฑ์ที่เป็นแก๊สที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนแรกจะถูกป้อนให้สัมผัสโดยตรงกับตัวเร่งปฏิกิริยา PZSM-5 หรือ HZSM-5

ต่อมาได้มีการศึกษาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน พอลิเอธิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอธิลีนความหนาแน่นต่ำ (PP HDPE และLDPE) โดยเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นซีโอไลท์เบต้า (zeolite beta) (Aguado *at el.*, 2000) ทำในปฏิกรณ์แบบเฉพาะงวด ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ และอัตราการไหลของไนโตรเจน 25 มิลลิลิตร (สภาวะมาตรฐาน STP) ต่อนาที

จากนั้นยังมีการศึกษาการแตกโมเลกุลของพลาสติกที่ใช้แล้ว เช่น พอลิเอธิลีน (HDPE และLDPE) พอลิพรอพิลีน (PP) และพอลิสไตรลีน (PS) โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา spent fluid catalytic cracking (FCC) และทำการทดลองที่ความดันบรรยากาศในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดที่มีการกวนผสมที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (Lee *at el.*, 2002)

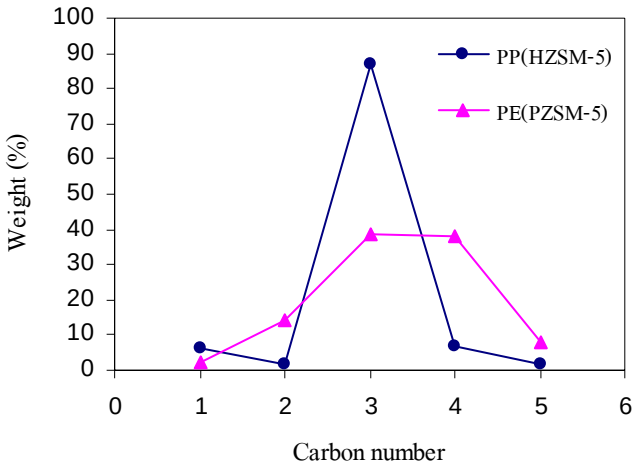
ต่อมา Sakata *at el.* (1999) ได้เปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น silica-alumina (SA-1) ซึ่งมีอัตราส่วน SiO_2/Al_2O_3 เป็น 83.3/16.7 และ silica-alumina (SA-2) ซึ่งมีอัตราส่วน SiO_2/Al_2O_3 เป็น 21.1/78.9

นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น silica-alumina แล้วยังมีการใช้ซีโอไลต์ (ZSM-5) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรด และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น mesoporous silica ซึ่งไม่เป็นกรด อันได้แก่ silicalite mesoporous, silica gel และ mesoporous folded silica (FSM) เพื่อศึกษาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเฉพาะงวด

6.3.2 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิพรอพิลีน

ผลภัณฑ์แก๊สที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา PZSM-5 หรือ HZSM-5 (Onu *at el.*, 1999) ดังแสดงในภาพที่ 31 โดยแสดงองค์ประกอบทางเคมีของไฮโดรคาร์บอนที่เป็นแก๊ส ซึ่งเป็นผลจากการแตกโมเลกุลของพอลิเอทธิลีน และพอลิพรอพิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา PZSM-5 และ HZSM-5 ตามลำดับ ผลภัณฑ์ที่ได้จะเป็นชนิดเดียวกันแต่มี

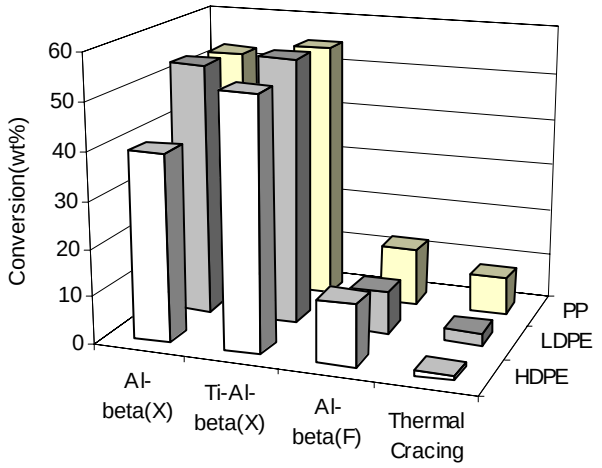
สัดส่วนที่แตกต่างกัน โดยแก๊สที่ได้จากการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนจะประกอบด้วย C_3 เป็นส่วนใหญ่ (86.48 % โดยน้ำหนัก) และมี C_4 เพียง 6.86 % โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 31 องค์ประกอบของผลภัณฑ์ที่เป็นแก๊สจากการแตกโมเลกุลของพอลิเอธิลีน และพอลิพรอพิลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา PZSM-5 และ HZSM-5 ตามลำดับ

ที่มา: Onu *at el.* (1999)

เมื่อเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นซีโอไลท์เบต้า (zeolite beta) นำมาแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน พอลิเอธิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอธิลีนความหนาแน่นต่ำ (PP HDPE และ LDPE) (Aguado *at el.*, 2000) ปรากฏว่าซีโอไลท์เบต้าที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีฟลูออไรด์ คือ Al-beta(F) จะมีความว่องไวต่ำในการแตกโมเลกุลของพอลิโอลิฟิน เมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลท์เบต้าที่สังเคราะห์จากเซอโรเจล (xerogel) เนื่องจากขนาดที่ใหญ่ (12 ไมครอน) และการรวมตัวของอลูมิเนียมไม่ดี ซึ่งซีโอไลท์เบต้าที่สังเคราะห์จากเซอโรเจลมีโครงสร้างเป็นอสัญฐาณ ได้แก่ Al-beta(X) และ Ti-Al-beta(X) จะมีขนาดเล็กกว่า (น้อยกว่าหรือเท่ากับ 200 นาโนเมตร) ซึ่งสามารถแตกโมเลกุลพอลิโอลิฟินได้ค่าการเปลี่ยนโมเลกุลพลาสติกตั้งต้นสูงเป็น 40-60 เปอร์เซ็นต์ โดยได้ผลภัณฑ์ C_5-C_{12} มีปริมาณ 60-70 เปอร์เซ็นต์ ส่วนผลภัณฑ์ที่หนักกว่ามีน้อยกว่า 6 เปอร์เซ็นต์ การเติมไททาเนียมลงไปจะช่วยเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 32 และตารางที่ 5



ภาพที่ 32 ร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นของการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของ HDPE LDPE และ PP

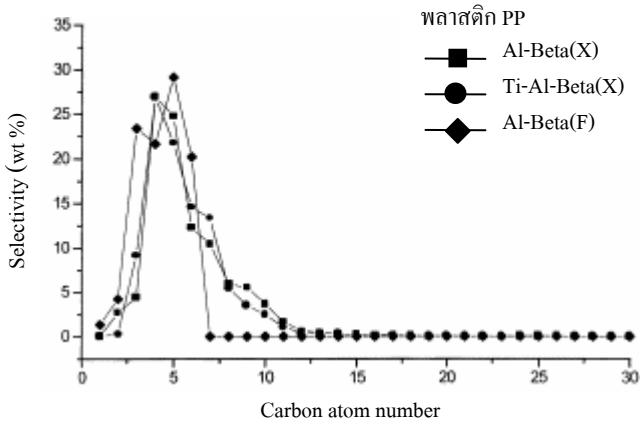
ที่มา: Aguado *at el.* (2000)

ตารางที่ 5 การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ของพอลิพรอพิลีน (400°ซ, 0.5 ชั่วโมง, พลาสติก/ตัวเร่งปฏิกิริยา = 50 w/w)

ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์	การเปลี่ยนสารตั้งต้น (% น.น.)	การเลือกเกิดผลภัณฑ์ (% น.น.)			
		C_1-C_4 Gases	C_5-C_{12} Gasoline	C_{13}-C_{22} Gas-oil	C_{23}-C_{40} Gas-oil
Al-beta(X)	52.2	34.04	64.77	1.08	0.11
Ti-Al-beta(X)	55.2	36.35	62.53	1.05	0.07
Al-beta(F)	11.8	50.63	49.37	-	-

ที่มา: Aguado *at el.* (2000)

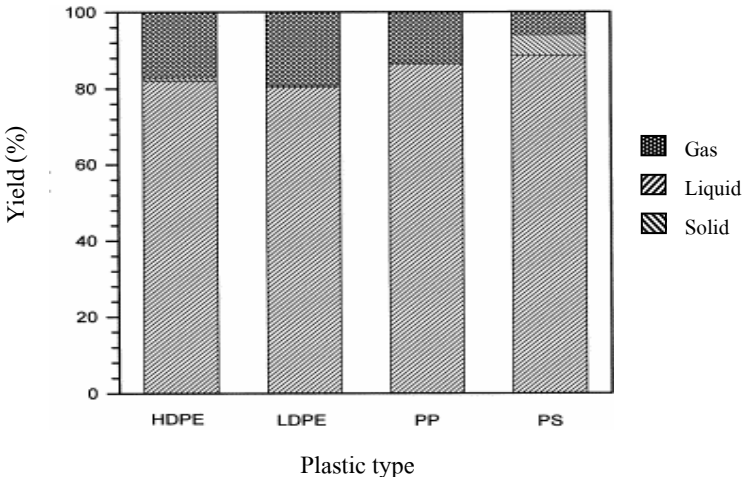
ในภาพที่ 33 ได้แสดงการกระจายของผลภัณฑ์ต่อจำนวนคาร์บอนอะตอมในการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน พบว่าผลภัณฑ์ส่วนใหญ่มีการกระจายอะตอมคาร์บอนอยู่ในช่วง 0 ถึง 10 อะตอม



ภาพที่ 33 การกระจายตัวของผลภัณฑ์ต่อจำนวนคาร์บอนอะตอมในการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน

ที่มา: Aguado *at el.* (2000)

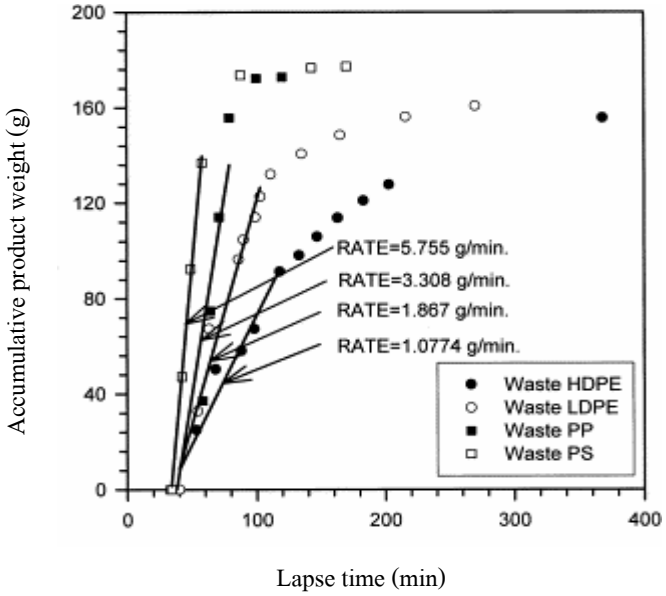
ต่อมาได้เปลี่ยนมาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา spent fluid catalytic cracking (FCC) ทำการศึกษาผลของชนิดพลาสติกที่มีต่ออัตราการเกิด และการกระจายตัวของผลภัณฑ์ที่เป็นของเหลว (Lee *at el.*, 2002) พบว่าผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิเอทิลีน และพอลิพรอพิลีนเป็นของเหลว 80-85 % และของแข็งต่ำกว่า 1 % ขณะที่พอลิสไตรลีนได้ของเหลวและของแข็งมากกว่าแต่จะได้แก๊สน้อยกว่า ดังแสดงในภาพที่ 34



ภาพที่ 34 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลขยะพลาสติกหลายชนิดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา spent FCC catalyst ที่ 400 องศาเซลเซียส

ที่มา: Lee *at el.* (2002)

และในภาพที่ 35 ได้แสดงอัตราการแตกโมเลกุลของพลาสติกชนิดต่าง ๆ ที่เวลาเริ่มต้นพบว่าพลาสติกต่างชนิดกันจะมีอัตราการแตกโมเลกุลที่เวลาเริ่มต้นแตกต่างกัน โดยที่พอลิสไตรลีน มีอัตราการแตกโมเลกุลที่เวลาเริ่มต้นสูงที่สุด ตามด้วยพอลิพรอพิลีน พอลิเอธิลีนความหนาแน่นต่ำ และพอลิเอธิลีนความหนาแน่นสูง ตามลำดับ



ภาพที่ 35 ปริมาณสะสมของผลภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจากการแตกโมเลกุลขยะพลาสติกหลายชนิด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา spent FCC catalyst ที่ 400 องศาเซลเซียส

ที่มา: Lee *at el.* (2002)

ส่วนผลภัณฑ์ที่เป็นของเหลวจะมีการกระจายตัวในช่วงกว้างสำหรับพอลิเอทิลีนและพอลิพรอพิลีน คือมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 80 ถึง 220 ส่วนพอลิสไตรลีนได้ต่ำกว่า 150 ทำให้ได้ผลภัณฑ์ของเหลวที่เบากว่า

ส่วนการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ silica-alumina (SA-1) ซีโอไลต์ (ZSM-5) และ mesoporous silica (silicalite mesoporous silica gel และ mesoporous folded silica (FSM)) (Sakata *at el.*, 1999) ซึ่งในงานนี้ได้ศึกษาผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน จากการใช้ SA-1 ทำให้ได้ผลภัณฑ์ที่เป็นของเหลว 69%โดยน้ำหนัก และแก๊สต่ำกว่า 54 %โดยน้ำหนัก ส่วนการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนโดยใช้ซีโอไลต์ (ZSM-5) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรดอย่างแรง (strong acid site)

ได้ผลภัณฑ์ที่เป็นแก๊สมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นแต่ได้ของเหลวในปริมาณน้อยเป็น 47 % โดยน้ำหนัก สำหรับการใช้ mesoporous folded silica (FSM) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เป็นกรด พบว่าได้ผลภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมากกว่า 86 %โดยน้ำหนัก ซึ่งมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น

ต่อมา Marcilla *at el.* (2003) ได้ทำการศึกษาผลของการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (ZSM-5) และ equilibrium fluid catalytic cracking (FCC) ในการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนที่อัตราการให้ความร้อน 10 เคลวินต่อนาที และมีไนโตรเจนเป็นแก๊สพาที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งมีการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

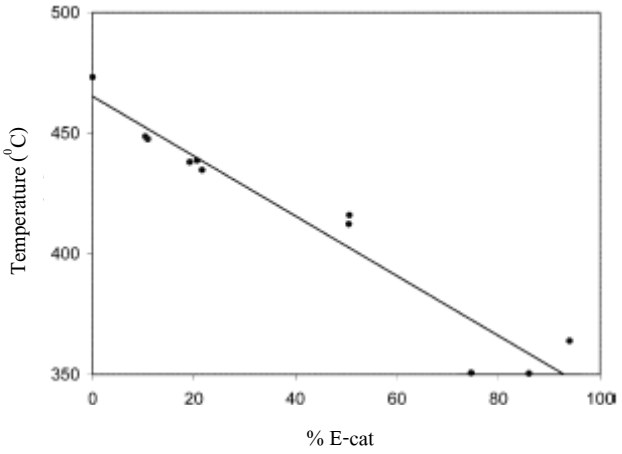
โดยที่ Fluid catalytic cracking (FCC) เป็นกระบวนการที่ใช้ในโรงกลั่นน้ำมันเพื่อปรับปรุงส่วนของน้ำมันดิบชนิดหนักให้ได้ผลภัณฑ์ที่มีคุณค่าเพิ่มมากขึ้น เช่น แก๊สปิโตรเลียมเหลว (liquefied petroleum gases, LPG) แนฟทา (naphthas) และน้ำมันดีเซล นอกจากนี้ ในแง่ของปิโตรเคมี FCC จะมีความสำคัญมากเนื่องจากได้ผลภัณฑ์ที่มีโอเลฟินอยู่สูงในแก๊สปิโตรเลียมเหลวและแนฟทา ตัวอย่างเช่น commercial grade ethylene propylene และ butane เป็นต้น เพื่อนำไปใช้ในกระบวนการต่างๆ เช่น alkylation และ synthesis เป็นต้น

โรงกลั่นน้ำมันที่มีหน่วยเพิ่มคุณค่าผลภัณฑ์ (Upgrading Unit) (บริษัท ไทยออยล์ จำกัด (มหาชน)) จะสามารถเพิ่มปริมาณน้ำมันเบนซิน น้ำมันก๊าดและน้ำมันดีเซล ซึ่งน้ำมันเหล่านี้จะมีมูลค่ามากกว่าน้ำมันเตา ดังนั้น โรงกลั่นน้ำมันที่มีหน่วยเพิ่มคุณค่าผลภัณฑ์ (Upgrading Unit) มากก็จะมีกำไรสูงขึ้นด้วย ซึ่งหน่วยแตกโมเลกุลด้วยสารเร่งปฏิกิริยา (Fluidized Catalytic Cracking Unit) ใช้น้ำมันเตา (Heavy Vacuum Gas Oil) เป็นวัตถุดิบ และมีผลภัณฑ์หลักที่ได้ คือ แก๊สปิโตรเลียมเหลว น้ำมันเบนซิน น้ำมันดีเซล น้ำมันเตา

ตัวเร่งปฏิกิริยา FCC สามารถใช้ในการแตกโมเลกุลของพลาสติก โดยมีส่วนประกอบของซีโอไลต์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถสูงมากเนื่องจากมีตำแหน่งลิวอิส (Lewis site) และบรอนสเตด(Bronsted site) เช่นเดียวกับ มีการเลือกเกิดที่ดีเยี่ยม เนื่องจากรูปร่างทางเรขาคณิต และขนาดของรูพรุนในอีกแง่หนึ่งอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วในปริมาณมาก แต่ยังมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาซึ่งสามารถนำไปใช้ในกระบวนการอื่น กระบวนการ FCC เป็นกระบวนการที่ทำงานอย่างต่อเนื่อง และต้องรักษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

รวมถึงความว่องไวในการทำปฏิกิริยาให้คงที่ ดังนั้น กระบวนการที่มีการป้อนตัวเร่งปฏิกิริยา equilibrium catalyst (E-cat) ใหม่ซึ่งยังไม่ผ่านการใช้งานคงที่และมีการดึงออกที่คงที่

ในขณะที่ภาพที่ 36 แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่มีอัตราการแตกโมเลกุลสูงสุดที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ต่าง ๆ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ในปริมาณ 50 % โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับพอลิพรอพิลีนบริสุทธิ์ มีผลทำให้อุณหภูมิที่มีอัตราการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนสูงสุดลดลงเกือบ 60 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 36 การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่มีอัตราการแตกโมเลกุลสูงสุดด้วยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน

ที่มา: Marcilla *at el.* (2003)

6.3.2 แบบจำลองจลนพลศาสตร์การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิพรอพิลีน

การแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนอาจสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์เป็นแบบขนานระหว่างการแตกโมเลกุลโดยใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบอนุกรมซึ่งมีสารกลางทาง (Marcilla *at el.*, 2003) แสดงได้ดังต่อไปนี้

$$PP \xrightarrow{k_1} G_1 \qquad \text{(R1)}$$

$$PP + c.C \xrightarrow{k_2} (1+c).PP - C \xrightarrow{k_3} G_2 + c.C \qquad \text{(R2, R3)}$$

PP เป็น พอลิพรอพิลีนเริ่มต้น

C เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา

PP-C เป็น สารกลางทาง (intermediate) ในปฏิกิริยา

G_1, G_2 เป็น ผลภัณฑ์ที่เป็นไอ

C เป็น น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยน้ำหนักของพอลิพรอพิลีน

โดยมีสมการอนุพันธ์ (อันดับ n) แสดงดังนี้

$$-\frac{d[PP]}{dt} = k_1[PP]^{n_1} + k_2[PP]^{n_2}[C]^{n_3} \quad \text{..... (15)}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -ck_2[PP]^{n_2}[C]^{n_3} + ck_3[PP-C]^{n_4} \quad \text{..... (16)}$$

$$\frac{d[PP-C]}{dt} = (1+c)k_2[PP]^{n_2}[C]^{n_3} - (1+c)k_3[PP-C]^{n_4} \quad \text{..... (17)}$$

$$\frac{d[G_1]}{dt} = k_1[PP]^{n_1} \quad \text{..... (18)}$$

$$\frac{d[G_2]}{dt} = k_3[PP-C]^{n_4} \quad \text{..... (19)}$$

โดยที่ n_1, n_2, n_3, n_4 คืออันดับของปฏิกิริยา

k_1, k_2, k_3 คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate constant)

จากกฎของอาร์รีเนียส ได้ความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิเป็น

$$k_i = k_{o,i}\exp\left(-E_i / RT\right) \quad \text{..... (20)}$$

เปลี่ยนแปลงของน้ำหนักสารปฏิกิริยาในระบบจะเป็น $\frac{dw}{dt}$ ซึ่งสามารถหาค่าของ $\frac{dw}{dt}$ ได้โดยนำสมการที่ (15) ถึง (17) บวกกัน หรือแทนค่าสมการที่ (18) และ (19) ลงในสมการที่ (21) จะได้

$$\frac{dw}{dt} = -\frac{d[PP]}{dt} - \frac{d[C]}{dt} - \frac{d[PP-C]}{dt} = \frac{d[G_1]}{dt} + \frac{d[G_2]}{dt} \quad \text{..... (21)}$$

$$\frac{dw}{dt} = -k_1[PP]^{n_1} - k_3[PP-C]^{n_4} \quad \text{..... (22)}$$

โดยที่ w คือ สัดส่วนน้ำหนักของสารตั้งต้นเทียบกับน้ำหนักเมื่อเริ่มปฏิกิริยา

$$w = \frac{PP + C}{PP_0 + C_0}$$

ระบบปฏิกิริยามีสภาวะขอบเขตเริ่มต้นที่เวลา t = 0 คือ

$$w = [PP] + [C] = 1 \text{ และ } [PP - C] = 0$$

ดังนั้นสามารถหาค่าสัดส่วนของน้ำหนักที่ยังเหลืออยู่ได้

อุปกรณ์และวิธีการ

งานวิจัยนี้แบ่งเป็น 2 ส่วน คือ

ก. การทดลองเพื่อหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน
ข. การพัฒนาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน

ในแต่ละส่วนมีรายละเอียดการดำเนินงาน ดังนี้

1. การทดลองเพื่อหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน

1.1 การศึกษาการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนด้วยความร้อน

เทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมทริก (thermogravimetric analysis, TGA) โดยใช้เครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer เป็นการศึกษาการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวของพลาสติกพอลิพรอพิลีน ในงานวิจัยนี้จะทำการทดลองทั้งแบบการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่ และแบบอุณหภูมิคงที่ เพื่อศึกษาการหายไปของน้ำหนักพอลิพรอพิลีนในสภาวะต่าง ๆ ซึ่งภาพของอุปกรณ์ปรับอัตราการของแก๊สไนโตรเจน และเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ดังแสดงในภาคผนวก ก1(ก) และ ก1(ข) และหลักการทำงานของเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ดังแสดงในภาคผนวก ข

การออกแบบการทดลองสำหรับศึกษาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน

1. ทำการทดลองแบบเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่เป็น 20 องศาเซลเซียสต่อนาที
2. ทำการทดลองแบบอุณหภูมิคงที่ ณ 400 425 และ 450 องศาเซลเซียส
3.ใช้พอลิพรอพิลีนน้ำหนัก 10-20 มิลลิกรัม

ศึกษาน้ำหนักและอัตราการหายไปของน้ำหนักพอลิพรอพิลีน ณ เวลากับอุณหภูมิต่าง ๆ ตลอดจนปริมาณความร้อนที่ป้อน

1.2 การศึกษาการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด และเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีน โดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียวจะใช้ปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด ส่วนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้ทั้งปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดและปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งภาพปฏิกรณ์ทั้งสอง ดังแสดงในภาคผนวก ก ระบบของเครื่องมือที่ใช้ในการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีน มีอุปกรณ์และวิธีการทดลอง แสดงได้ดังนี้

1.2.1 อุปกรณ์การทดลอง

การทดลองมีอุปกรณ์ที่นำมาประกอบกัน ได้แก่

1) เครื่องปฏิกรณ์ 2 ชุด ประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด และปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งสองชุดควบคุมอุณหภูมิได้

2) ถังไนโตรเจน

3) เครื่องกวนสารปรับอัตราเร็วได้ (stirrer) สำหรับหมุนตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา

4) ชุดควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)

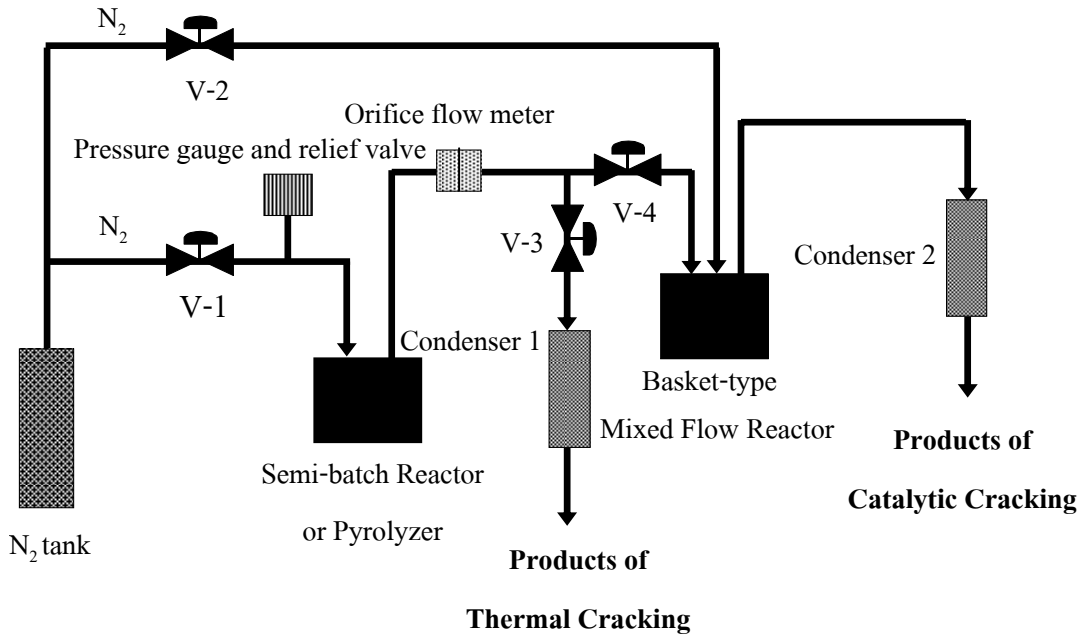
5) อุปกรณ์วัดความดัน และชุดป้องกันความดันสูง (relief valve)

6) เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊สแบบออริฟิส (orifice flow meter)

7) เครื่องควบแน่น และอุปกรณ์เก็บสารผลภัณฑ์ (gas sampling bulbs และ gas sampling bags)

8) เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีสำหรับวิเคราะห์ผลภัณฑ์แก๊สและของเหลว

สำหรับระบบติดตั้งอุปกรณ์การทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 37



<u>ภาพที่ 37</u> แผนภาพแสดงระบบที่ใช้ในการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีน

1.2.2 สารเคมี

1) เม็ดพลาสติกชนิดพอลิพรอพิลีน บริษัท ทีพีไอโพลีน จำกัด (มหาชน)

2) ตัวเร่งปฏิกิริยา equilibrium catalyst (E-cat) สำหรับ fluid catalytic cracking (FCC) ลักษณะสมบัติ ดังแสดงในตารางที่ 6

3) แก๊สไนโตรเจน(N_2) IND. บริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด (มหาชน)

4) สารละลายอะซิโตน เกรด commercial บริษัท เอส.อาร์.แลป. จำกัด

5) สารละลายโทลูอีน เกรด commercial บริษัท เอส.อาร์.แลป. จำกัด

6) น้ำยาตรวจรอยรั่ว (liquid leak detector)

ตารางที่ 6 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat (equilibrium catalyst) จากผู้ผลิต

คุณสมบัติ		ค่า
Chemical composition (wt. %)		
	SiO_2	64.49
	Al_2O_3	32.10
	Re_2O_3	2.08
	Na_2O	0.48
	C	0.38
	Fe	0.47
PSD (particle size distribution) (wt. %)		
	< 40 (microns)	2
	< 50 (microns)	12
	< 60 (microns)	26
	< 70 (microns)	43
	< 80 (microns)	57
	< 105 (microns)	84
APS (Average particle size) (microns)		75
Physical properties		
	SA(surface area) (m^2/g)	130
	PV(pore volume)(ml/g)	27
	ABD(apparent bulk density)(g/ml)	0.95
ASTM micro activity		70.1

1.2.3 วิธีการทดลอง

ก. การแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว (thermal cracking)

มีการทดลองการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนที่อุณหภูมิต่าง ๆ ทำดังนี้

1) นำเม็ดพลาสติกพอลิพรอพิลีนน้ำหนัก 30 กรัม ใส่ลงในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด ปิดฝาให้เรียบร้อย ติดตั้งอุปกรณ์การทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 37

2) เปิดวาล์วแก๊สไนโตรเจน อ่านค่ามานอมิเตอร์จากอุปกรณ์วัดอัตราการไหลได้เท่ากับ 5 มิลลิเมตรของน้ำ ทิ้งไว้ 15 นาที เพื่อไล่อากาศออกจากระบบให้หมดเพื่อป้องกันการเผาไหม้แบบใช้ออกซิเจน

3) ตรวจดูข้อต่อต่าง ๆ ภายในระบบ เพื่อป้องกันการรั่วของแก๊ส หากพบว่ามีการรั่วของแก๊สให้ทำการแก้ไขให้เรียบร้อย

4) เปิดเตาให้ความร้อนตัวที่มีปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดอยู่ และทำการปรับอุณหภูมิเตาที่ชุดควบคุมอุณหภูมิให้เท่ากับ 400 องศาเซลเซียส

5) เมื่ออุณหภูมิในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดคงที่อยู่ ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ให้ทำการเก็บแก๊สของการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่ไม่ควบแน่นเป็นของเหลวไปทำการวิเคราะห์

6) รอจนปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์(ไม่มีผลภัณฑ์ที่เป็นควันไอออก) และเก็บผลภัณฑ์ที่เป็นของเหลวไปชั่งน้ำหนัก และทำการวิเคราะห์

7) เมื่อสิ้นสุดการทดลองปิดเตาให้ความร้อน และน้ำหล่อเย็น

8) ปล่อยแก๊สไนโตรเจนให้ไหลต่อไปเป็นเวลา 20 นาที เพื่อไล่แก๊สที่ตกค้างอยู่ภายในระบบออกให้หมด จากนั้นให้ปิดวาล์วถังแก๊สไนโตรเจน

9) ปล่อยทิ้งไว้จนระบบเย็นตัวลง ทำการเก็บกากของแข็งที่เหลืออยู่ในปฏิกรณ์แบบเฉพาะงวดไปชั่งน้ำหนัก

10) ทำความสะอาดอุปกรณ์ต่าง ๆ ของระบบด้วยสารละลายโทลูอีน และสารละลายอะซิโตน

11) จากนั้นทำการทดลองเช่นเดียวกัน แต่เปลี่ยนน้ำหนักของพลาสติกพอลิพรอพิลีนเป็น 40 และ 50 กรัม รวมทั้งเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 425 และ 450 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ข. การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic cracking)

การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ปฏิกรณ์สองตัว ตัวแรกทำให้โมเลกุลแตกตัวแล้วใช้แก๊สไนโตรเจนพาเข้าไปยังปฏิกรณ์ตัวที่สอง ซึ่งมี E-cat อยู่ด้วยภายในตะกร้าหมุน และมีวิธีการทดลองดังนี้

1) นำเม็ดพลาสติกพอลิพรอพิลีน น้ำหนัก 30 กรัม ใส่ลงในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด และตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat น้ำหนัก 4 กรัม ใส่ลงในตะกร้าที่อยู่ในปฏิกรณ์ตัวที่สองซึ่งเป็นแบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี 4 ตะกร้า ตะกร้าละ 1 กรัม จากนั้นปิดฝาให้เรียบร้อย

2) ติดตั้งอุปกรณ์การทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 37

3) เปิดวาล์วแก๊สไนโตรเจน อ่านค่ามานอมิเตอร์จากอุปกรณ์วัดอัตราการไหลได้เท่ากับ 5 มิลลิเมตรของน้ำ ทิ้งไว้ 15 นาที เพื่อไล่อากาศออกจากระบบให้หมดเพื่อป้องกันการเผาไหม้แบบใช้ออกซิเจน

4) ตรวจดูข้อต่อต่าง ๆ ภายในระบบ เพื่อป้องกันการรั่วของแก๊ส หากพบว่ามีการรั่วของแก๊สให้ทำการแก้ไขให้เรียบร้อย

5) เปิดเตาให้ความร้อนตัวที่มีปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการปรับอุณหภูมิที่ชุดควบคุมอุณหภูมิให้เท่ากับ 400 องศาเซลเซียส รอจนอุณหภูมิคงที่ ณ 400 องศาเซลเซียส จากนั้นเปิดเตาให้ความร้อนตัวที่มีปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดอยู่ และทำการปรับอุณหภูมิเตาที่ชุดควบคุมอุณหภูมิให้เท่ากับ 400 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกัน

6) จากนั้นเปิดเครื่องกวนสารด้วยอัตราเร็ว 600 รอบต่อนาที เมื่อมีควันไอออกให้รอสักครู่ และทำการเก็บแก๊สที่ไม่ควบแน่นเป็นของเหลวไปทำการวิเคราะห์

7) รอจนปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ (ไม่มีผลภัณฑ์ที่เป็นควันไอออก) และเก็บผลภัณฑ์ที่เป็นของเหลวไปชั่งน้ำหนัก และทำการวิเคราะห์

8) เมื่อสิ้นสุดการทดลองปิดเตาให้ความร้อน และน้ำหล่อเย็น

9) ปล่อยแก๊สไนโตรเจนให้ไหลต่อไปเป็นเวลา 20 นาที เพื่อไล่แก๊สที่ตกค้างอยู่ภายในระบบออกให้หมด จากนั้นให้ปิดวาล์วถังแก๊สไนโตรเจน

10) ปล่อยทิ้งไว้จนระบบเย็นตัวลง ทำการเก็บกากของแข็งที่เหลืออยู่ในปฏิกรณ์แบบเฉพาะงวดไปชั่งน้ำหนัก

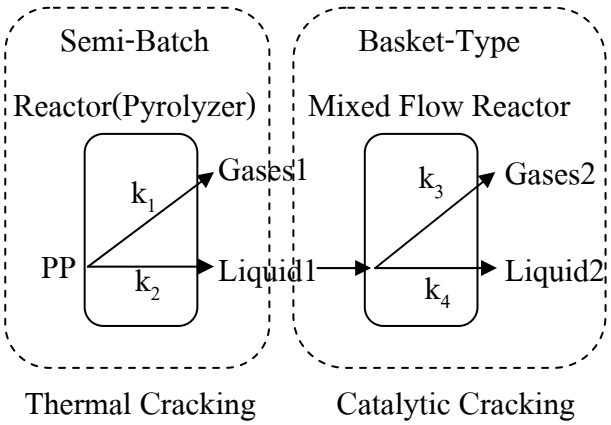
11) ทำความสะอาดอุปกรณ์ต่าง ๆ ของระบบสารละลายโทลูอีน และสารละลายอะซิโตน

12) จากนั้นทำการทดลองเช่นเดียวกัน แต่เปลี่ยนน้ำหนักของพลาสติกพอลิพรอพิลีนเป็น 40 และ 50 กรัม รวมทั้งเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 425 และ 450 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

2. <u>การพัฒนาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลพลาสติก</u>

ในงานวิจัยนี้ จะทำการพัฒนาแบบจำลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน โดยใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยในการแตกโมเลกุล ซึ่งมีการนำเสนอแบบจำลองที่ใช้ในงานวิจัยนี้ 2 แบบจำลอง ตามภาพอุปกรณ์การทดลองดังกล่าวมาแล้วข้างต้น แสดงได้ดังนี้

2.1 การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 1



<u>ภาพที่ 38</u> การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 1

แบ่งการพิจารณาออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ

ก. การแตกโมเลกุลด้วยความร้อนในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด

ข. การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้ทั้งปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด และปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาอุปกรณ์การทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 37 ข้างต้นจะได้กลไกการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในภาพที่ 38 คือ การแตกโมเลกุลดวยความร้อนในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดจะเกิดปฏิกิริยาได้ผลภัณฑ์เป็นแก๊ส 1 (Gases 1) และของเหลว 1 (Liquid 1) ส่วนการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้ทั้งปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด และปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะมีผลภัณฑ์ของเหลว 1 ป้อนเข้าสู่ปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำปฏิกิริยาแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลภัณฑ์เป็นแก๊ส 2 (Gases 2) และของเหลว 2 (Liquid 2)

<u>ขั้นตอนที่ 1</u> การแตกโมเลกุลด้วยความร้อนในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด

ให้อันดับของการเกิดปฏิกิริยา (reaction order, n) ของการเกิดแก๊ส 1 และของเหลว 1 มีค่าเท่ากับ n_{11} และ n_{12} ตามลำดับ ($n_{11} \neq n_{12}$)
ทำให้อัตราการหายไปของพอลิพรอพิลีนโดยทั่วไป แสดงได้ดังนี้

$$-r_{pp} = -\frac{dw_{pp}}{dt} = k_1 w_{pp}^{n_{11}} + k_2 w_{pp}^{n_{12}} \quad \text{..... (23)}$$

โดยที่ $-r_{pp}$ คือ อัตราการหายไปของพลาสติกพอลิพรอพิลีน
w คือ น้ำหนักของสาร
pp คือ พลาสติกพอลิพรอพิลีน
k คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารผลภัณฑ์แต่ละชนิด
n คือ อันดับของการเกิดปฏิกิริยา
t คือ เวลา

ซึ่งมีอัตราการเกิดของแก๊ส 1 แสดงได้ดังนี้

$$r_{G1} = \frac{dw_{G1}}{dt} = k_1 w_{pp}^{n_{11}} \quad \text{..... (24)}$$

และอัตราการเกิดของของเหลว 1 แสดงได้ดังนี้

$$r_{L1} = \frac{dw_{L1}}{dt} = k_2 w_{pp}^{n_{12}} \quad \text{..... (25)}$$

การเปลี่ยนโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนเริ่มต้น (conversion, X_{pp})

$$X_{pp} = \frac{w_{pp,0} - w_{pp}}{w_{pp,0}}$$

$$w_{pp} = w_{pp,0}(1 - X_{pp})$$

$$-dw_{pp} = w_{pp,0}\, dX_{pp}$$

ซึ่งสามารถแบ่งการพิจารณาออกเป็น 3 กรณี ดังนี้

<u>กรณีที่ 1</u> อันดับของการเกิดปฏิกิริยา (reaction order, n) ของการเกิดแก๊ส 1 และของเหลว 1 มีค่าเท่ากับ n_{11} และ n_{12} ตามลำดับ ($n_{11} \neq n_{12} \neq 1$)

จะได้ความสัมพันธ์อัตราการเกิดปฏิกิริยาดังกรณีทั่วไป ตามสมการที่ (23) (24) และ (25)

<u>กรณีที่ 2</u> อันดับของการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดแก๊ส 1 และของเหลว 1 มีค่าเท่ากัน ซึ่งเท่ากับ n_1 ซึ่งไม่เท่ากับ 1 ($n_{11} \neq n_{12} = n_1 \neq 1$)

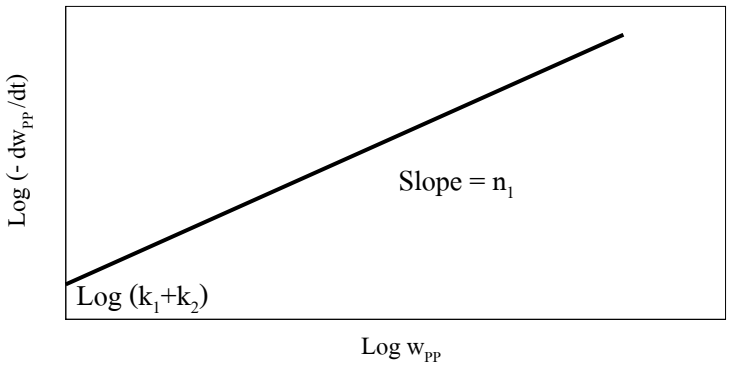
จากสมการที่ (23) อัตราการหายไปของพอลิพรอพิลีนแสดงได้ดังนี้

$$-r_{pp} = -\frac{dw_{pp}}{dt} = (k_1 + k_2) w_{pp}^{n_1} \qquad \text{..... (26)}$$

เมื่อทำเป็นลอการิทึม จะได้

$$\log\left(-\frac{dw_{pp}}{dt}\right) = \log(k_1 + k_2) + n_1 \log w_{pp} \qquad \text{..... (27)}$$

จากสมการที่ (27) เมื่อพล๊อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log ($-dw_{PP}/dt$) กับ log w_{PP} จะได้ค่าจุดตัดแกน y เป็น log ($k_1 + k_2$) และค่าความชันเป็น n_1 ดังแสดงในภาพที่ 39



<u>ภาพที่ 39</u> ความสัมพันธ์ระหว่าง log ($-dw_{PP}/dt$) กับ log w_{PP}

ซึ่งมีอัตราการเกิดของแก๊ส 1 แสดงได้ดังนี้

$$r_{G1} = \frac{dw_{G1}}{dt} = k_1 w_{pp}^{n_1}$$

ดังนั้น

$$w_{G1,f} = k_1 \int_0^t w_{pp}^{n_1} dt \qquad \text{..... (28)}$$

และอัตราการเกิดของของเหลว 1 แสดงได้ดังนี้

$$r_{L1} = \frac{dw_{L1}}{dt} = k_2 w_{pp}^{n_1}$$

นั่นคือ $$w_{L1,f} = k_2 \int_0^t w_{pp}^{n_1} dt \qquad \text{..... (29)}$$

<u>กรณีที่ 3</u> อันดับของการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดแก๊ส 1 และของเหลว 1 มีค่าเท่ากัน ซึ่งเท่ากับ n_1 โดยมีค่าเท่ากับ 1 ($n_1 = 1$)

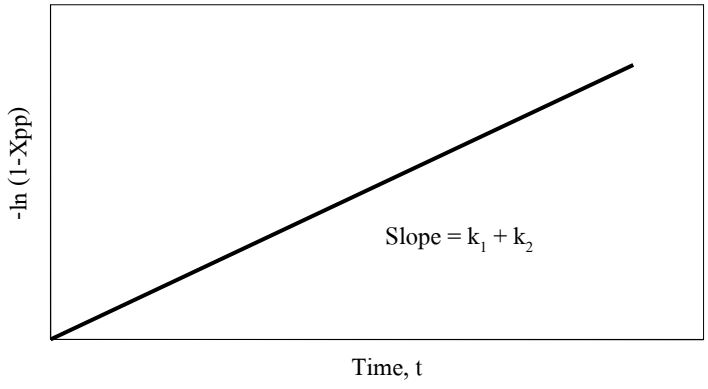
จากสมการที่ (26) ในรูปของการเปลี่ยนโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนจะเขียนได้เป็น

$$\frac{dX_{pp}}{dt} = (k_1 + k_2)(1 - X_{pp})$$

หรือ $$\int_0^{X_{pp}} \frac{dX_{pp}}{(1-X_{pp})} = (k_1 + k_2) \int_0^t dt$$

ซึ่งจะได้ $$-\ln(1-X_{pp}) = (k_1 + k_2)t \qquad \text{..... (30)}$$

จากสมการที่ (30) ทำการพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง –ln (1-Xpp) กับเวลา t จะได้ค่าความชัน ซึ่งเป็นค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของการเกิดผลภัณฑ์แก๊ส 1 และของเหลว 1 คือ k_1 และ k_2



<u>ภาพที่ 40</u> ความสัมพันธ์ระหว่าง –ln(1-Xpp) กับ เวลา t

ซึ่งมีอัตราการเกิดของแก๊ส 1 แสดงได้ดังนี้

$$r_{G1} = \frac{dw_{G1}}{dt} = k_1 w_{pp}$$

หรือ $$w_{G1,f} = k_1 \int_0^t w_{pp} dt \quad \text{..... (31)}$$

และอัตราการเกิดของของเหลว 1 แสดงได้ดังนี้

$$r_{L1} = \frac{dw_{L1}}{dt} = k_2 w_{pp}$$

ดังนั้น $$w_{L1,f} = k_2 \int_0^t w_{pp} dt \quad \text{..... (32)}$$

จากสมการที่ (31) และ (32) สามารถหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา k_1 และ k_2 ได้เมื่อทราบน้ำหนักของแก๊ส 1 (w_{G1}) และของเหลว 1 (w_{L1}) ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกโมเลกุลด้วยความร้อน ซึ่งอาจวัดได้จากการทดลอง

<u>ขั้นตอนที่ 2</u> การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ทั้งปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด และปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปฏิกรณ์กึ่งเฉพาะงวดเหมือนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน ฉะนั้นกลไกและอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเหมือนกับขั้นตอนที่ 1

ในปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบถังกวน (CSTR) โดยสารป้อนเป็นแก๊ส 1 และของเหลว 1 โดยที่เฉพาะของเหลว 1 เท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยาต่อไป ส่วนแก๊ส 1 อาจเกิดหรือไม่เกิดปฏิกิริยาก็ได้ แต่ผลภัณฑ์จากแก๊ส 1 นี้จะรวมเป็นผลภัณฑ์แก๊สร่วมกับแก๊ส 2 ซึ่งเป็นส่วนที่เกิดมาจากของเหลว 1 ซึ่งพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นกรณีทั่วไปได้ดังนี้

ให้อันดับของการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดแก๊ส 2 และของเหลว 2 โดยทั่วไปมีค่าเท่ากับ n_{21} และ n_{22} ตามลำดับ ซึ่งมีค่าไม่เท่ากัน

อัตราการเกิดของแก๊ส 2 (Gases 2) จากของเหลว 1 แสดงได้ดังนี้

$$r_{G2} = \frac{dw_{G2}}{dt} = k_3 w_{L1}^{n_{21}} \quad \text{..... (33)}$$

อัตราการเกิดของของเหลว 2 (Liquid 2) แสดงได้ดังนี้

$$r_{L2} = \frac{dw_{L2}}{dt} = k_4 w_{L1}^{n_{22}} \quad \text{..... (34)}$$

จากสมการที่ (33) และ (34) แยกการพิจารณาออกเป็น 2 กรณี ได้ดังนี้

<u>กรณีที่ 1</u> อันดับของการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดแก๊ส 2 และของเหลว 2 มีค่าเท่ากัน ซึ่งเท่ากับ n_2 ($n_{21} \neq n_{22} = n_2 \neq 1$)

อัตราการเกิดของแก๊ส 2 จากของเหลว 1 แสดงได้ดังนี้

$$r_{G2} = \frac{dw_{G2}}{dt} = k_3 w_{L1}^{n_2}$$

หรือ $$w_{G2,f} = k_3 \int_0^t w_{L1}^{n_2} dt \quad \text{..... (35)}$$

อัตราการเกิดของของเหลว 2 (Liquid 2) แสดงได้ดังนี้

$$r_{L2} = \frac{dw_{L2}}{dt} = k_4 w_{L1}^{n_2}$$

นั่นคือ $$w_{L2,f} = k_4 \int_0^t w_{L1}^{n_2} dt \quad \text{..... (36)}$$

<u>กรณีที่ 2</u> อันดับของการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดแก๊ส 2 และของเหลว 2 มีค่าเท่ากัน ซึ่งเท่ากับ n_2 โดยมีค่าเท่ากับ 1 ($n_{21} = n_{22} = n_2 = 1$)

จากอัตราการเกิดของผลภัณฑ์ของเหลว 1 สามารถหาค่า w_{L1} เมื่อ $n_1 = 1$ ได้ดังสมการที่ (32) คือ

$$w_{L1} = k_2 \int_0^t w_{pp} dt \quad \text{..... (32)}$$

อัตราการเกิดของแก๊ส 2 แสดงได้จากสมการที่ (33) โดยที่ $n_{21} = 1$ คือ

$$r_{G2} = \frac{dw_{G2}}{dt} = k_3 w_{L1}$$

หรือ $$w_{G2,f} = k_3 \int_0^t w_{L1} dt \quad \text{..... (37)}$$

อัตราการเกิดของของเหลว 2 แสดงได้จากสมการที่ (34) โดยที่ $n_{22} = 1$ คือ

$$r_{L2} = \frac{dw_{L2}}{dt} = k_4 w_{L1}$$

$$w_{L2,f} = k_4 \int_0^t w_{L1} dt \quad \text{..... (38)}$$

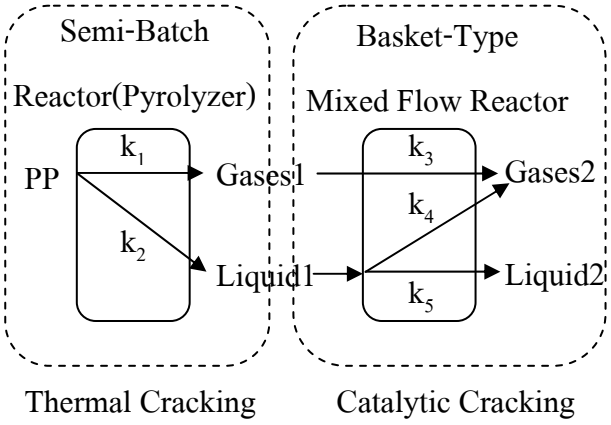
นำค่า w_{L1} ที่ได้ที่ได้จากสมการที่ (32) ไปแทนค่าในสมการอัตราการเกิดของแก๊ส 2 และอัตราการเกิดของของเหลว 2 ในสมการที่ (37) และ (38) ได้เป็น

$$w_{G2,f} = k_3 \int_0^t \left[k_2 \int_0^t w_{pp} dt \right] dt \quad \text{..... (39)}$$

และ $$w_{L2,f} = k_4 \int_0^t \left[k_2 \int_0^t w_{pp} dt \right] dt \quad \text{..... (40)}$$

ค่าน้ำหนักของแก๊ส 2 ($w_{G2,f}$) และของเหลว 2 ($w_{L2,f}$) จะหาได้จากการทราบค่า w_{pp} ณ เวลาต่าง ๆ ซึ่งจะวัดได้จากการทดลอง ทำให้สามารถหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดของแก๊ส 2 และของเหลว 2 ได้แก่ k_3 และ k_4 ได้

2.2 การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 2



<u>ภาพที่ 41</u> การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 2

แบ่งการพิจารณาออกเป็น 2 ขั้นตอน เช่นเดียวกันกับการเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 1 โดยในขั้นตอนแรกเป็นการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวนั้นจะใช้กรณีที่อันดับของการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดแก๊ส 1 และของเหลว 1 มีค่าเท่ากัน คือ n_1 และมีค่าเท่ากับ 1 จากแบบจำลองนี้จะได้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา k_1 และ k_2 ที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทริกซึ่งมีการคำนวณเช่นเดียวกันกับแบบจำลองแรก และในขั้นตอนที่ 2 เป็นการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงได้ดังนี้

<u>ขั้นตอนที่ 1</u> การแตกโมเลกุลด้วยความร้อนในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด

อัตราการเกิดของผลภัณฑ์แก๊ส 1 กรณี $n_1 = 1$ แสดงได้ดังนี้

$$w_{G1} = k_1 \int_0^t w_{pp}\, dt \qquad \text{..... (31)}$$

อัตราการเกิดของผลภัณฑ์ของเหลว 1 กรณี $n_1 = 1$ แสดงได้ดังนี้

$$w_{L1} = k_2 \int_0^t w_{pp}\, dt \qquad \text{..... (32)}$$

<u>ขั้นตอนที่ 2</u> การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ทั้งปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด และปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา

อัตราการเปลี่ยนแปลงของผลภัณฑ์แก๊ส 1 ซึ่งเป็นการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่ออันดับของปฏิกิริยา เท่ากับ 1 แสดงได้ดังนี้

$$\frac{dw_{G1}}{dt} = k_1 w_{PP} - k_3 w_{G1}$$

หรือ $$w_{G1,f} - w_{G1,0} = k_1 \int_0^t w_{pp}\,dt - k_3 \int_0^t \left[k_1 \int_0^t w_{pp}\,dt \right] dt \quad \text{..... (41)}$$

อัตราการเกิดของผลภัณฑ์แก๊ส 2 เมื่ออันดับของปฏิกิริยา เท่ากับ 1 แสดงได้ดังนี้

$$r_{G2} = \frac{dw_{G2}}{dt} = k_3 w_{G1} + k_4 w_{L1}$$

หรือ $$w_{G2,f} = k_3 \int_0^t \left[k_1 \int_0^t w_{pp}\,dt \right] dt - k_4 \int_0^t \left[k_2 \int_0^t w_{pp}\,dt \right] dt \quad \text{..... (42)}$$

อัตราการเกิดของผลภัณฑ์ของเหลว 2 เมื่ออันดับของปฏิกิริยา เท่ากับ 1 แสดงได้ดังนี้

$$r_{L2} = \frac{dw_{L2}}{dt} = k_5 w_{L1}$$

นั่นคือ $$w_{L2,f} = k_5 \int_0^t \left[k_2 \int_0^t w_{pp}\,dt \right] dt \quad \text{..... (43)}$$

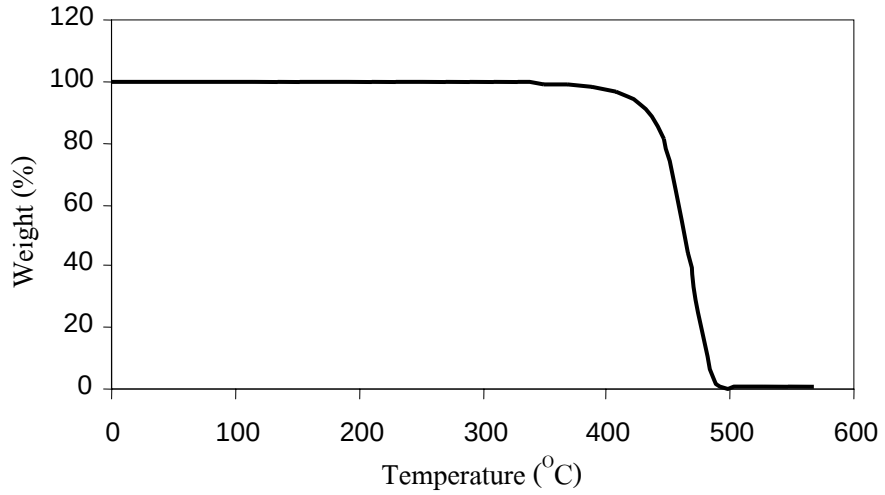
นำค่า w_{G1} และ w_{L1} ที่ได้จากสมการที่ (31) และ (32) ไปแทนค่าในสมการอัตราการเปลี่ยนแปลงของผลภัณฑ์แก๊ส 1 อัตราการเกิดของแก๊ส 2 และอัตราการเกิดของของเหลว 2 ในสมการที่ (41) (42) และ (43) โดยใช้น้ำหนักของแก๊ส 2 (w_{G2}) และของเหลว 2 (w_{L2}) ที่ได้จากการทำการทดลอง ทำให้สามารถหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดของแก๊ส 2 และของเหลว 2 ได้แก่ k_3 k_4 และ k_5 ได้

ผลและวิจารณ์

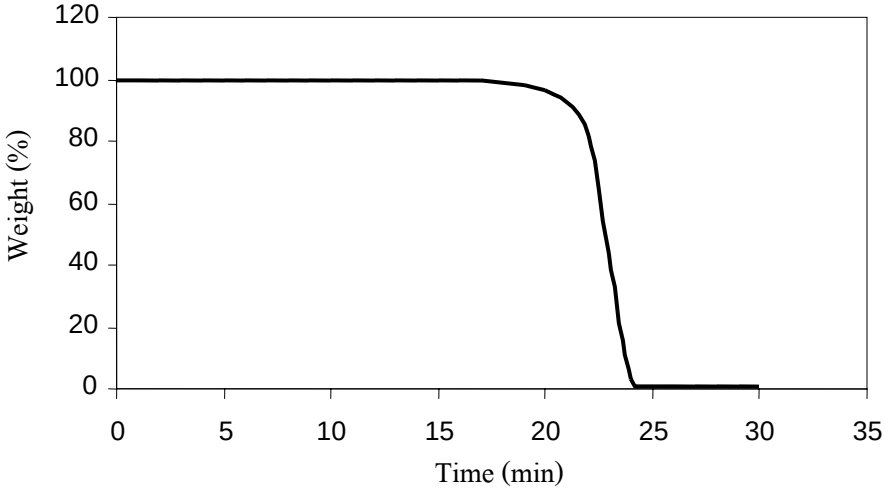
การศึกษาการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมทริก โดยใช้เครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ในการทดลองการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียวของพลาสติกพอลิพรอพิลีน ทั้งแบบการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่ และแบบอุณหภูมิคงที่ จากนั้นจะศึกษาการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด และปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ เพื่อศึกษาการหายไปของน้ำหนักพอลิพรอพิลีนในสภาวะต่าง ๆ โดยการชั่งน้ำหนักพอลิพรอพิลีนส่วนที่เหลือ

1. ผลการทดลองการแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมทริก

จากภาพที่ 42 แสดงน้ำหนักของพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่หายไปจากการแตกโมเลกุลที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20^{O}ซต่อนาที พบว่ามีการหายไปของน้ำหนักพอลิพรอพิลีนจากการแตกโมเลกุลอยู่ในช่วง 350 ถึง 500^{O}ซ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วงแรกที่ 0 ถึง 350^{O}ซ น้ำหนักของพอลิพรอพิลีนยังไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอีก พบว่าน้ำหนักของพอลิพรอพิลีนเริ่มลดลงอย่างช้า ๆ ตามลำดับ และลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 400 ^{O}ซ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 500^{O}ซ จะไม่พบน้ำหนักของพอลิพรอพิลีนที่เหลืออยู่ ซึ่งการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนที่ใช้เวลาทั้งหมดประมาณ 25 นาที และช่วงที่มีการแตกโมเลกุลสูงสุดคือ 17 ถึง 25 นาทีดังแสดงในภาพที่ 43



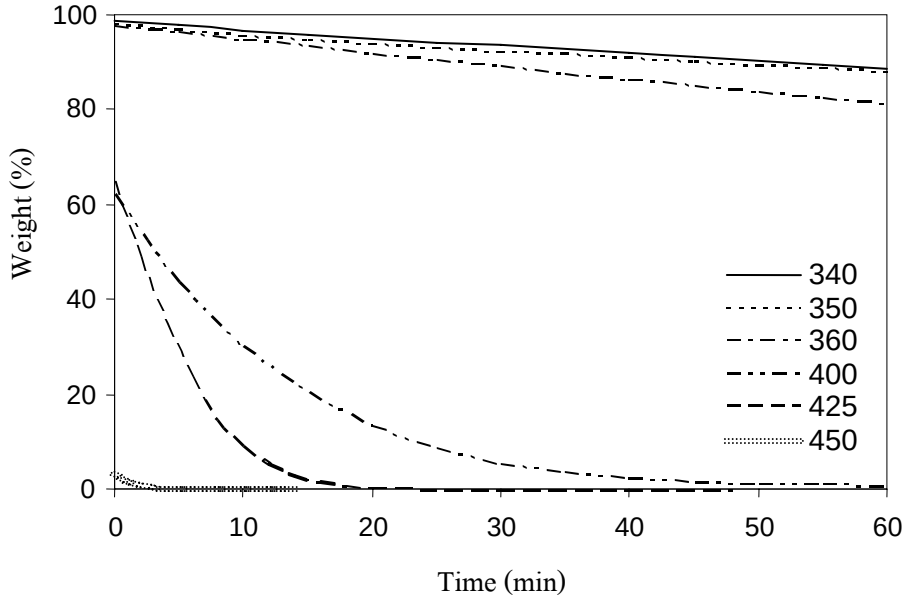
ภาพที่ 42 การหายไปของน้ำหนักของพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่เกิดการแตกโมเลกุล เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



ภาพที่ 43 การหายไปของน้ำหนักพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่เกิดการแตกโมเลกุล เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

น้ำหนักของพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่หายไปจากการแตกโมเลกุล ณ สภาวะอุณหภูมิคงที่ พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำ ได้แก่ 340 ถึง 360°ซ ซึ่งเป็นช่วงที่มีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักค่อนข้างน้อย ทำให้การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักลดลงค่อนข้างคงที่ ซึ่งมีลักษณะเป็นเชิงเส้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 400°ซ ขึ้นไป จากภาพที่ 44 จะเป็นช่วงของอุณหภูมิที่มีการลดลงของน้ำหนักอย่างรวดเร็วจะเป็น 400 ถึง 450°ซ อัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักจะไม่คงที่ และมีลักษณะเป็นเอ็ก

โพเนนเทียลเข้าใกล้ศูนย์เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น รวมทั้งใช้เวลาในการแตกโมเลกุลน้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำ ดังแสดงในภาพที่ 44



ภาพที่ 44 การหายไปของน้ำหนักพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่เกิดการแตกโมเลกุลภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนในสภาวะอุณหภูมิคงที่ต่าง ๆ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น

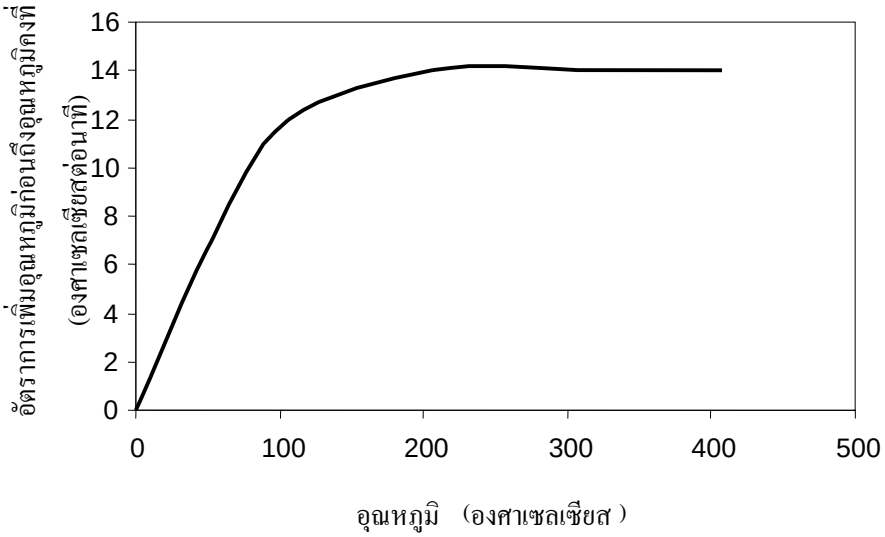
2. ผลการทดลองการแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียวในปฏิกรณ์กึ่งเฉพาะงวด

การแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดเป็นการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ภายในปฏิกรณ์บรรจุเม็ดพลาสติกลงไปจากนั้นมีการให้ความร้อนโดยเตาที่ประกบอยู่ด้านนอก ซึ่งมีหลักการการทดลองคล้ายกับการแตกโมเลกุลของพลาสติกโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมทริก โดยที่ต้องทำการทดลองภายใต้สภาวะปราศจากออกซิเจนเพื่อป้องกันการเกิดผลภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น สารที่ไม่ต้องการนี้เป็นผลภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของสารไฮโดรคาร์บอนจากพลาสติกกับแก๊สออกซิเจน

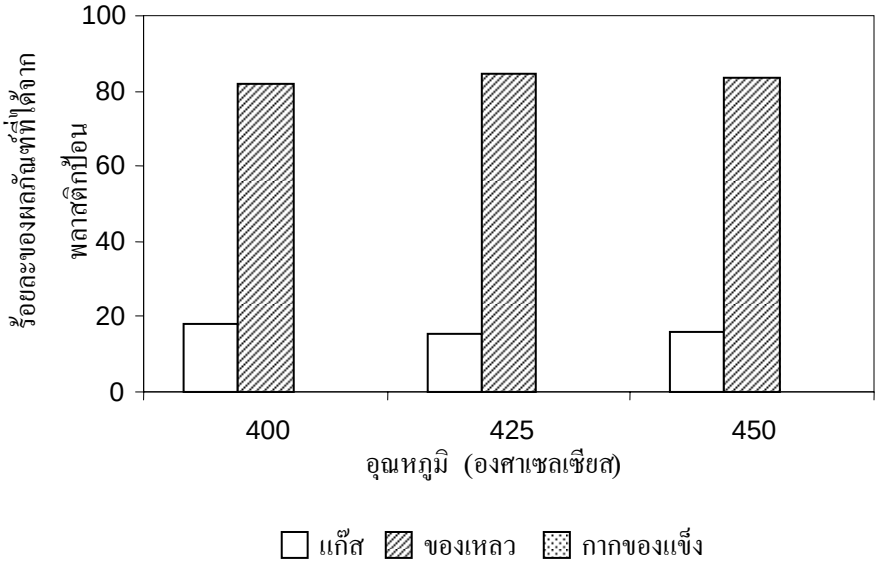
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการควบคุมอุณหภูมิปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดให้คงที่ ซึ่งเมื่อดูจากผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมทริก ดังแสดงในภาพที่ 42 จะเห็นว่าช่วงอุณหภูมิที่มี

การแตกโมเลกุล คือ 350 ถึง 500^{O}ซ โดยที่อุณหภูมิ 350^{O}ซ อัตราการแตกโมเลกุลมีค่าน้อย และที่ 500^{O}ซ อัตราการแตกโมเลกุลเร็วมากจนวัดน้ำหนักที่หายไปเป็นฟังก์ชันกับเวลาไม่ได้ ดังนั้น อุณหภูมิที่ใช้ในการแตกโมเลกุลในการทดลองจะเป็น 400 425 และ 450^{O}ซ ตามลำดับ โดยมีอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (heating rate) ของเตาปฏิกรณ์จากอุณหภูมิห้อง ดังแสดงในภาพที่ 45 เมื่อทำการเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการแตกโมเลกุลจาก 400 ^{O}ซ เป็น 425 และ 450^{O}ซ ผลภัณฑ์แก๊สที่ได้เป็นร้อยละผลได้เทียบกับน้ำหนักพลาสติกเริ่มต้นเป็นร้อยละ 18.23 15.30 และ 16.20 ตามลำดับ ส่วนผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้คิดเป็นร้อยละผลได้เทียบกับน้ำหนักพลาสติกเริ่มต้นเป็นร้อยละ 81.67 84.65 และ 83.67 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 46 ซึ่งจะเห็นว่าผลภัณฑ์ที่ได้ของทั้ง 3 อุณหภูมิมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้น อุณหภูมิมีผลต่อการแตกโมเลกุลของพลาสติกน้อยมาก

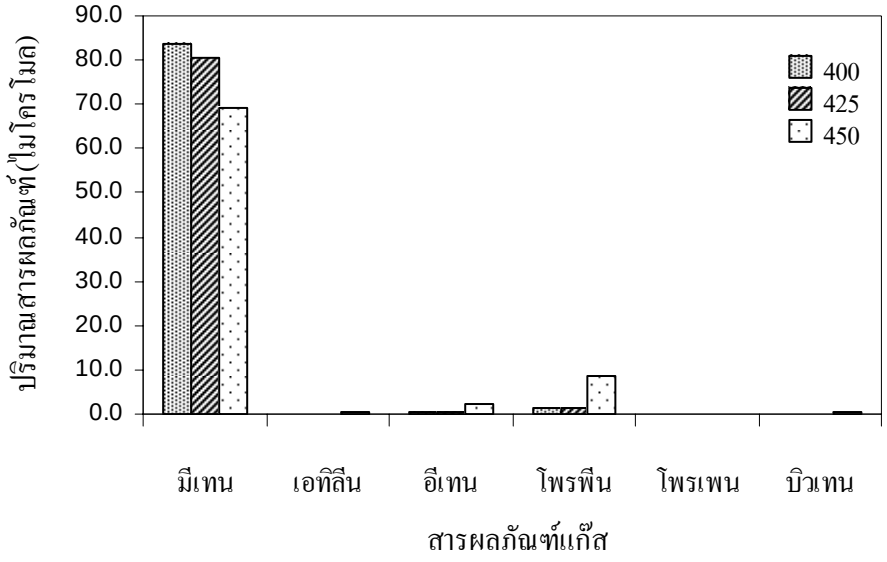
ความร้อนที่ให้แก่พลาสติกจะไปทำปฏิกิริยาแตกโมเลกุลของพลาสติก ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ให้มีขนาดเล็กลงทำให้ได้ผลภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส ของเหลว และของแข็ง ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนนี้ จะประกอบไปด้วยของเหลวเป็นส่วนใหญ่ รองลงมาเป็นแก๊ส และของแข็ง ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 46 ผลภัณฑ์แก๊สที่ได้ประกอบไปด้วยไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็ก ได้แก่ แก๊สมีเทน อีเทน เอทิลีน โพรเพน โพรพีน และบิวเทน ตามลำดับ ซึ่งแก๊สส่วนใหญ่ที่ได้เป็นแก๊สมีเทนปริมาณ 83.77 80.45 และ 69.37 ไมโครโมล คิดเป็นร้อยละ 97.49 97.19 และ 85.74 % ที่อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ ตามลำดับ โดยที่แก๊สชนิดอื่นมีปริมาณน้อยมาก ดังแสดงในภาพที่ 47(ก) และ 47(ข) ตามลำดับ ส่วนผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้คิดเป็นร้อยละผลได้เทียบกับน้ำหนักพลาสติกเริ่มต้นเป็นร้อยละ 80 นั้นค่อนข้างมีความหนืดสูงเนื่องจากมีไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่อยู่ในปริมาณมากดูจากปริมาณแก๊สโซลีนที่พบในผลภัณฑ์ของเหลวมีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับปริมาณผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลทั้งหมด ดังแสดงในภาพที่ 48



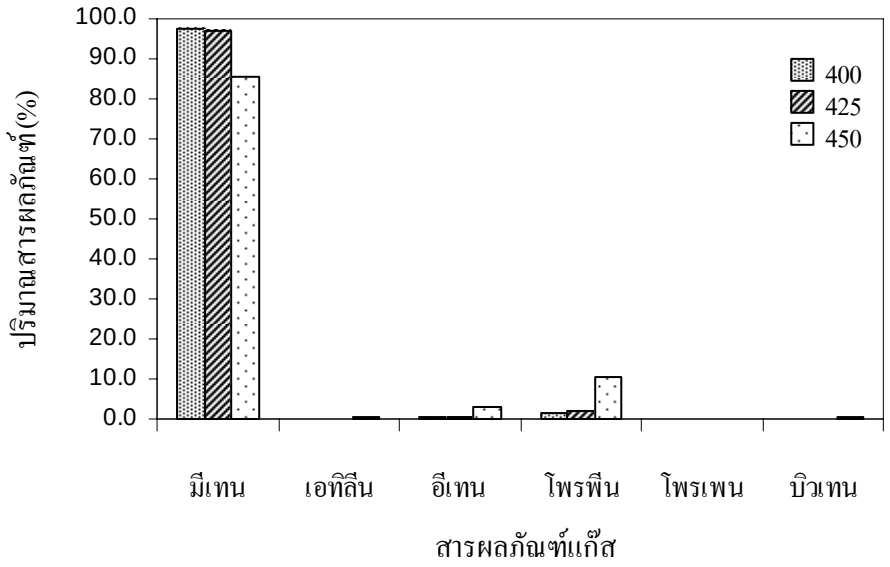
ภาพที่ 45 อัตราการเพิ่มอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ในกระบวนการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนแบบกึ่งเฉพาะงวด และแบบตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 46 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450 ^{O}ซ ตามลำดับ



(ก)

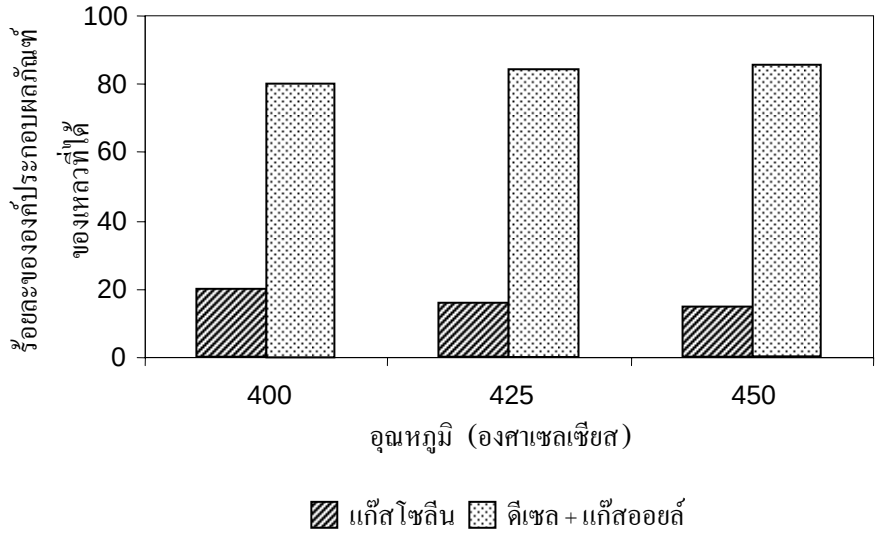


(ข)

<u>ภาพที่ 47</u> สารไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากผลภัณฑ์แก๊สจากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ (ก) ปริมาณสารผลภัณฑ์แก๊สเป็นจำนวนโมล (ข) ปริมาณสารผลภัณฑ์แก๊สเป็นเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

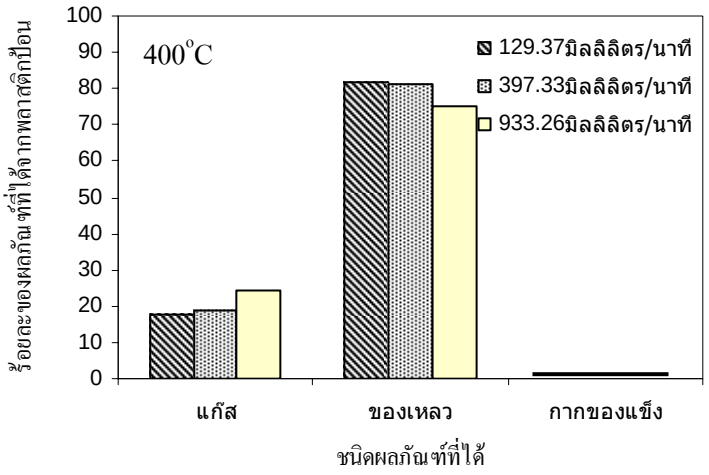
จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลทำให้ผลภัณฑ์ที่ได้จากพลาสติกที่ป้อนเปลี่ยนแปลงไปไม่มากนัก ส่วนผลภัณฑ์ที่เป็นของแข็งที่เหลืออยู่ในปฏิกรณ์มี

ปริมาณน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับผลภัณฑ์แก๊สที่มีอยู่ประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์ และของเหลวที่มีอยู่ประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เมื่อนำผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้นำไปกลั่นลำดับส่วน (ASTM D 86) ปรากฏว่า มีปริมาณแก๊สโซลีนซึ่งเป็นของเหลวที่ต้องการนำไปเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงมีจุดเดือดอยู่ในช่วง 35 ถึง 215^{O}ซ ในปริมาณใกล้เคียงกัน คือ 19.73 15.91 และ 14.77 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 48

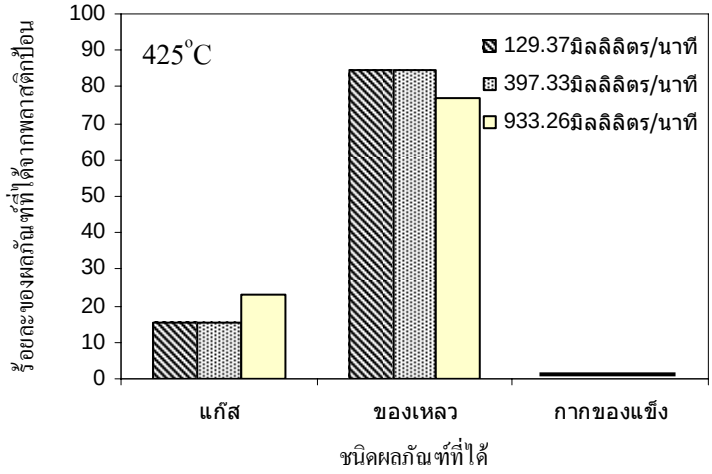


ภาพที่ 48 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนของผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450 ^{O}ซ ตามลำดับ

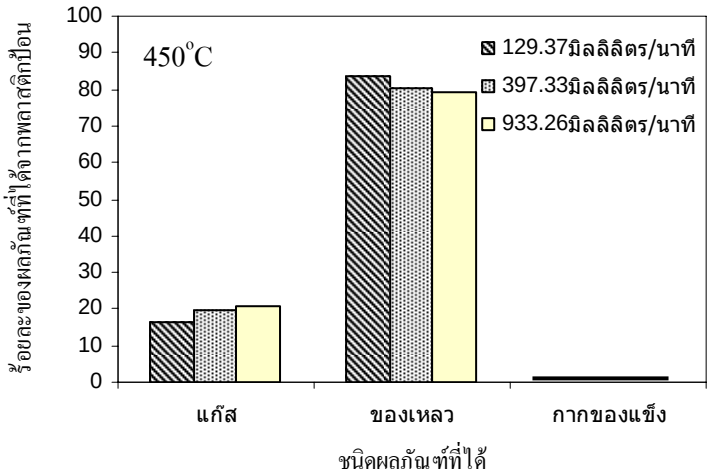
เมื่อเปลี่ยนอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนจาก 129.37 เป็น 397.33 และ 933.26 มิลลิลิตรต่อนาที ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{o}ซ ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 49(ก) 49(ข) และ 49(ค) ตามลำดับ พบว่า ทั้ง 3 อุณหภูมิ มีปริมาณผลภัณฑ์แก๊ส และผลภัณฑ์ของเหลวเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย คือที่อุณหภูมิ 400^{o}ซ ผลภัณฑ์แก๊สเปลี่ยนจาก 17.90 เป็น 18.66 และ 24.52% และผลภัณฑ์ของเหลวเปลี่ยนจาก 82.02 เป็น 81.26 และ 75.39 % เมื่ออัตราการไหลเพิ่มขึ้น ซึ่งที่อุณหภูมิอื่นก็เช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังมีลักษณะเดียวกันกับการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ดังจะกล่าวต่อไปในหัวข้อผลของการแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ส่วนกากของแข็งนั้นมีปริมาณน้อยมาก ซึ่งสรุปได้ว่าอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนไม่มีผลต่อการเกิดผลภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ



(ก)



(ข)

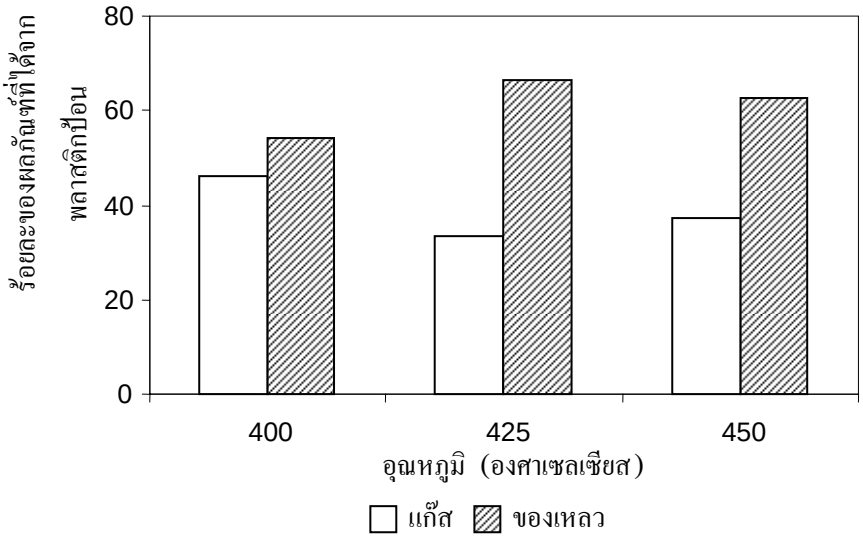


(ค)

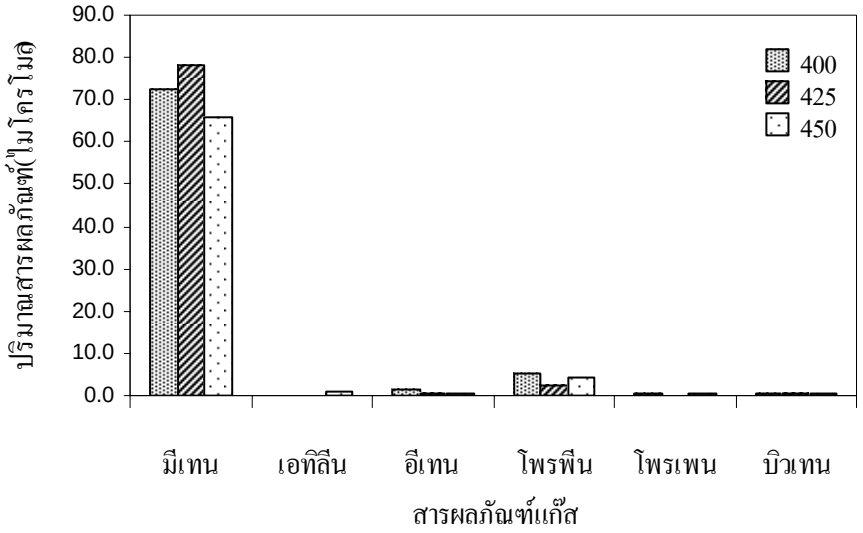
ภาพที่ 49 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียวที่อัตราการไหลของไนโตรเจนต่าง ๆ (ก) อุณหภูมิ 400°ซ (ข) อุณหภูมิ 425°ซ และ (ค) อุณหภูมิ 450°ซ ตามลำดับ

3. <u>ผลการทดลองการแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat</u>

การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นกระบวนการที่สำคัญมากในอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันเพราะเป็นการเพิ่มปริมาณของแก๊สโซลีน หรือน้ำมันเบนซิน ซึ่งการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น และได้ผลภัณฑ์ตามที่ต้องการ ในขั้นตอนนี้จะทำการทดลองโดยใช้ปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดร่วมกับปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการควบคุมอุณหภูมิของปฏิกรณ์ทั้งสองให้เท่ากัน ซึ่งปฏิกรณ์แบบเฉพาะงวดจะทำปฏิกิริยาแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียวได้ไอของไฮโดรคาร์บอน จากนั้นจะป้อนเข้าสู่ปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ไว้ภายในแล้วทำการกวนด้วยอัตราเร็ว 600 รอบต่อนาที พบว่าแก๊สที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีปริมาณเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยาโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว คือ เพิ่มจาก 18.23 เป็น 45.95 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 400^{O}ซ ดังแสดงในภาพที่ 50 ผลภัณฑ์แก๊สที่ได้หลังจากพลาสติกแตกโมเลกุลหมดแล้ว(ไม่มีควันไอ และของเหลวของไฮโดรคาร์บอนออกมาจากอุปกรณ์ควบแน่นตัวที่ 2) ประกอบไปด้วยไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็ก ได้แก่ แก๊สมีเทน อีเทน เอทิลีน โพรเพน โพรพีน และบิวเทน ตามลำดับ ซึ่งแก๊สส่วนใหญ่ที่ได้เป็นแก๊สมีเทนปริมาณ 72.52 78.34 และ 65.97 ไมโครโมล คิดเป็นร้อยละ 90.66 95.84 และ 80.44 % ที่อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ ตามลำดับ โดยที่แก๊สชนิดอื่นมีปริมาณน้อยมาก ดังแสดงในภาพที่ 51(ก) และ 51(ข) ตามลำดับ เช่นเดียวกับปริมาณแก๊สโซลีนที่เพิ่มขึ้น คือ เพิ่มจาก 19.73 เป็น 29.65 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 400^{O}ซ ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกันกับอุณหภูมิ 425 และ 450^{O}ซ ดังแสดงในภาพที่ 52 ซึ่งผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้ประกอบไปด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอมตั้งแต่ 9 อะตอม จนถึง 44 อะตอมทั้ง 3 อุณหภูมิ และมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอะตอม 10 อะตอมเป็นส่วนใหญ่ ดังแสดงเป็นโครมาโตแกรมในภาพผนวกที่ ง3 ถึง ง5 ที่อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ ตามลำดับ

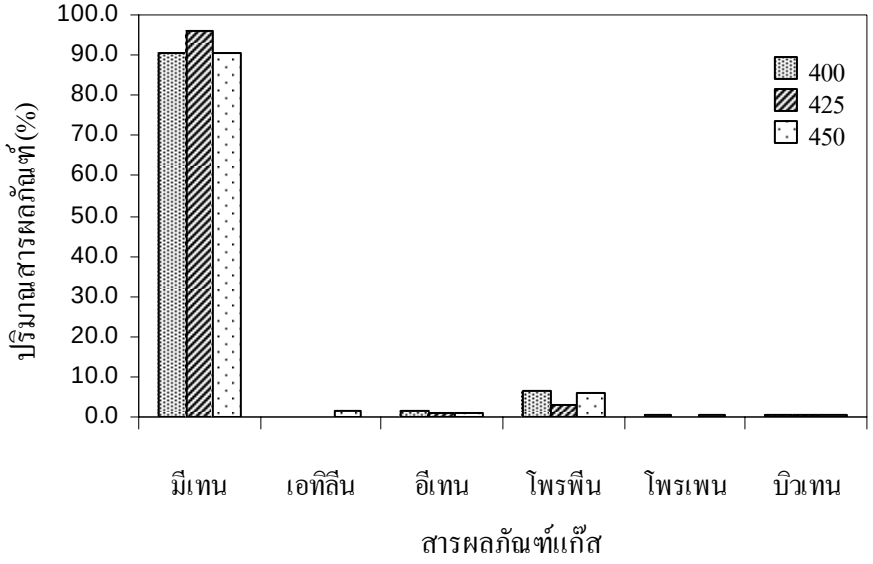


ภาพที่ 50 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ ตามลำดับ



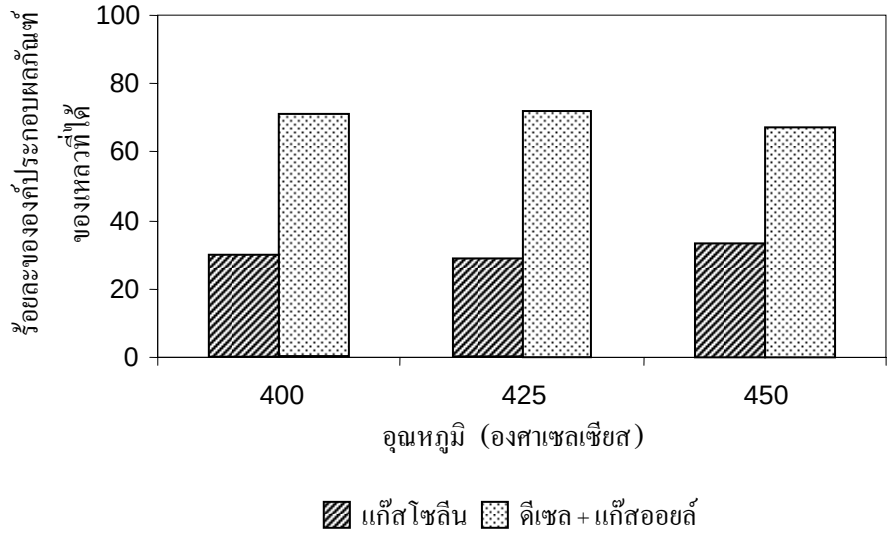
(ก)

ภาพที่ 51 สารไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากผลภัณฑ์แก๊สจากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ (ก) ปริมาณสารผลภัณฑ์แก๊สเป็นจำนวนโมล (ข) ปริมาณสารผลภัณฑ์แก๊สเป็นเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ



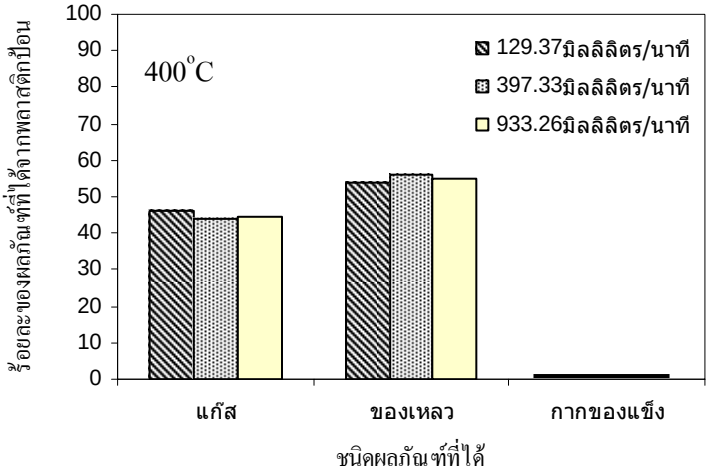
(ข)

ภาพที่ 51(ต่อ) สารไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากผลภัณฑ์แก๊สจากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ (ก) ปริมาณสารผลภัณฑ์แก๊สเป็นจำนวนโมล (ข) ปริมาณสารผลภัณฑ์แก๊สเป็นเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

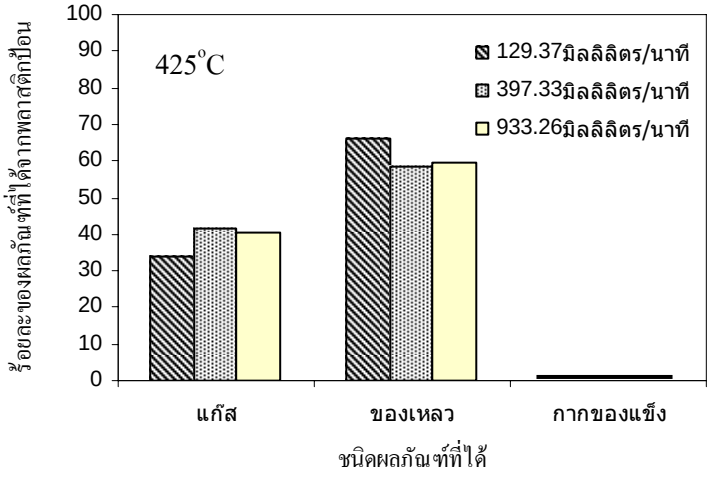


ภาพที่ 52 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนของผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ ตามลำดับ

และเมื่อเปลี่ยนอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนจาก 129.37 เป็น 397.33 และ 933.26 มิลลิลิตรต่อนาที ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450°ซ ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 53(ก) 53(ข) และ 53(ค) ตามลำดับ พบว่า ทั้ง 3 อุณหภูมิ มีปริมาณผลภัณฑ์แก๊ส และผลภัณฑ์ของเหลวเปลี่ยนแปลงน้อยมาก คือที่อุณหภูมิ 400°ซ ผลภัณฑ์แก๊สเปลี่ยนจาก 46.00 เป็น 43.80 และ 44.71 % และผลภัณฑ์ของเหลวเปลี่ยนจาก 53.90 เป็น 56.12 และ 55.21 % เมื่ออัตราการไหลเพิ่มขึ้น ซึ่งที่อุณหภูมิอื่นก็เช่นเดียวกัน ซึ่งมีลักษณะเดียวกันกับการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียวดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น จึงสรุปได้ว่าอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนไม่มีผลต่อการเกิดผลภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ



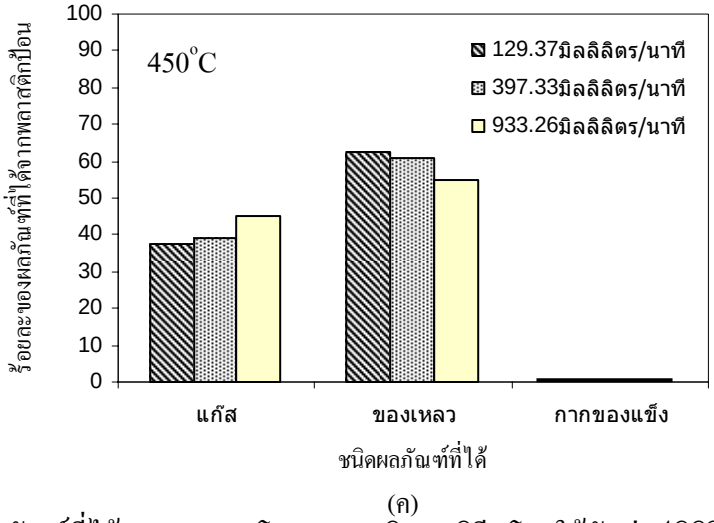
(ก)



(ข)

ภาพที่ 53 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ที่อัตรา

การไหลของไนโตรเจนต่าง ๆ (ก) อุณหภูมิ 400^{O}ซ (ข) อุณหภูมิ 425^{O}ซ และ (ค) อุณหภูมิ 450^{O}ซ ตามลำดับ



(ค)

ภาพที่ 53(ต่อ) ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ที่อัตราการไหลของไนโตรเจนต่าง ๆ (ก) อุณหภูมิ 400^{O}ซ (ข) อุณหภูมิ 425^{O}ซ และ (ค) อุณหภูมิ 450^{O}ซ ตามลำดับ

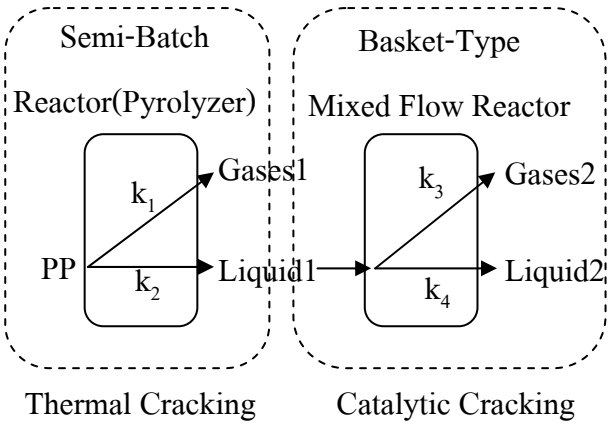
4. ผลการศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์การแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีน

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีน และหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา สำหรับแบบจำลองทั้ง 2 แบบนี้ มีสมมุติฐาน คือ ไม่มีผลกระทบของการถ่ายโอนมวลภายนอกและภายในเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองนี้ คือ 75 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กมาก และตะกร้าที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีการกวนด้วยความเร็วสูง รวมทั้งไม่มีการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลองจากห้องปฏิบัติการ ดังแสดงในตารางผนวกที่ ง4 ถึง ง9 สามารถนำไปหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450^{O}ซ ของทั้ง 2 แบบจำลองได้ เมื่อนำค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้ไปหาค่าผลภัณฑ์แก๊ส และของเหลว ทำให้ได้ค่าผลภัณฑ์ที่มาจากการคำนวณดังวิธีการคำนวณในภาคผนวก จ ซึ่งแบบจำลองจลนพลศาสตร์การแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีน แสดงได้ดังนี้

การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 1

ในแบบจำลองนี้ ดังแสดงในภาพที่ 38 ซึ่งแสดงซ้ำในภาพที่ 54 มีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา 4 ค่า การแตกโมเลกุลด้วยความร้อนในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดได้ผลภัณฑ์ คือ แก๊ส 1 และของเหลว 1 โดยที่ของเหลว 1 (อยู่ในรูปไอของไฮโดรคาร์บอน) เป็นผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดจะถูกป้อนเข้าสู่ปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat บรรจุอยู่ และทำปฏิกิริยาได้ผลภัณฑ์เป็นแก๊ส 2 และของเหลว 2 โดยที่ของเหลว 1 ทำปฏิกิริยาเกิดเป็นแก๊ส 2 และของเหลว 2 และมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่ได้จากการทดลองซึ่งคำนวณตามวิธีการในภาคผนวก จ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 7 ซึ่งผลภัณฑ์แก๊ส 1 และแก๊ส 2 ประกอบด้วยแก๊สมีเทนเป็นส่วนใหญ่เช่นเดียวกัน



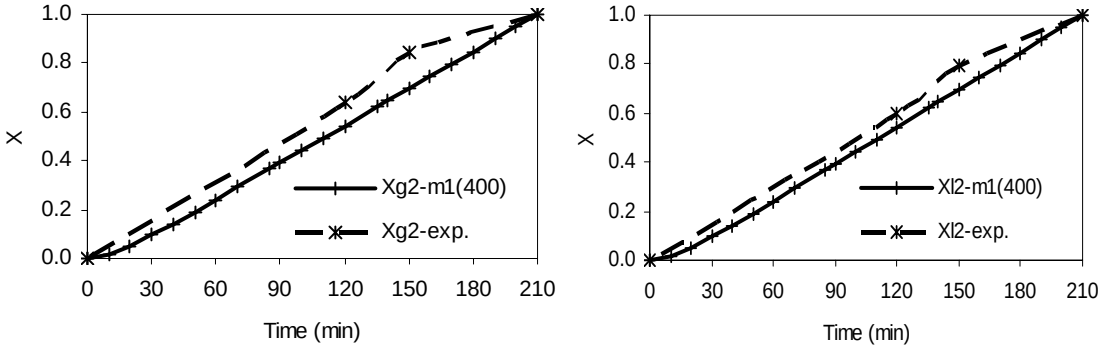
ภาพที่ 54 การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 1

ตารางที่ 7 ผลค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย ณ อุณหภูมิต่าง ๆ จากการทดลอง

ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา,	อุณหภูมิที่ใช้ทำการทดลอง(องศาเซลเซียส)		
k (นาที$^{-1}$)	400	425	450
k_1	0.0138	0.0302	0.0914
k_2	0.0670	0.1640	0.4732
k_3	0.0017	0.0018	0.0023

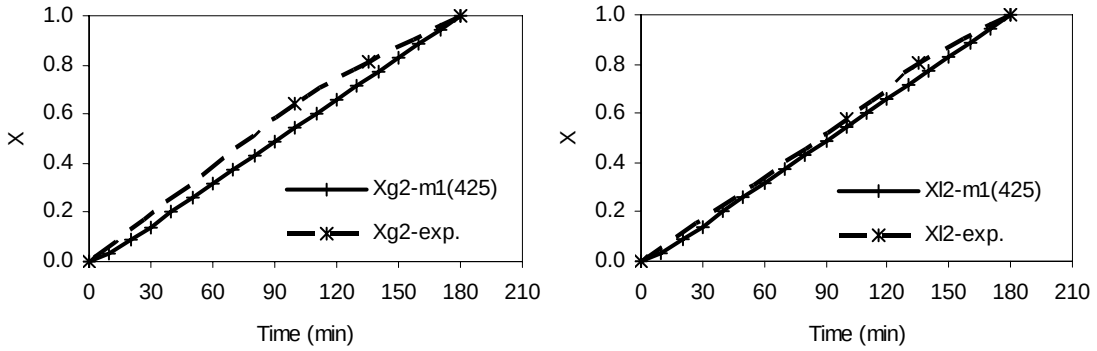
k_4	0.0047	0.0061	0.0069

จากค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน สามารถหาปริมาณผลภัณฑ์แก๊ส และของเหลวที่ได้จากการคำนวณโดยใช้แบบจำลองที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังสมการที่ (39) และ (40) เมื่อนำค่าผลภัณฑ์แก๊ส และของเหลวที่ได้จากการจำลองแบบไปเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 55 ถึง 57



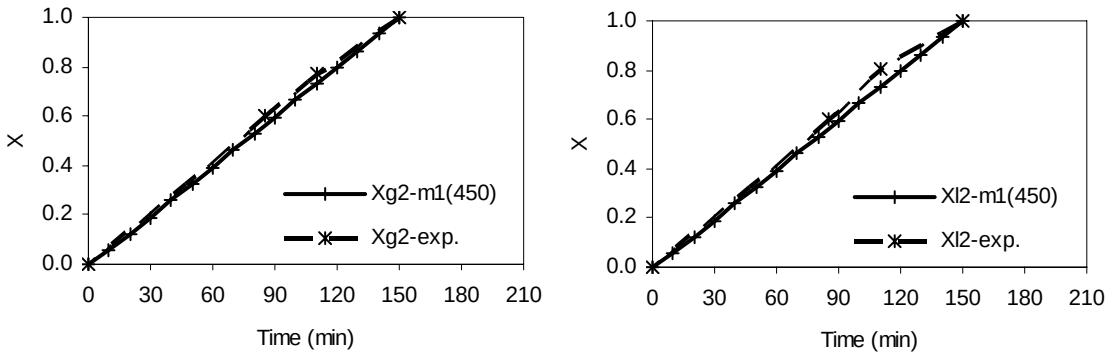
(ก) (ข)

ภาพที่ 55 การเปรียบเทียบสัดส่วนการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่เวลาต่าง ๆ (ก) ผลภัณฑ์แก๊ส และ (ข) ผลภัณฑ์ของเหลว ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิ 400^0ซ



(ก) (ข)

ภาพที่ 56 การเปรียบเทียบสัดส่วนการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่เวลาต่าง ๆ (ก) ผลภัณฑ์แก๊ส และ (ข) ผลภัณฑ์ของเหลว ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิ 425^0ซ

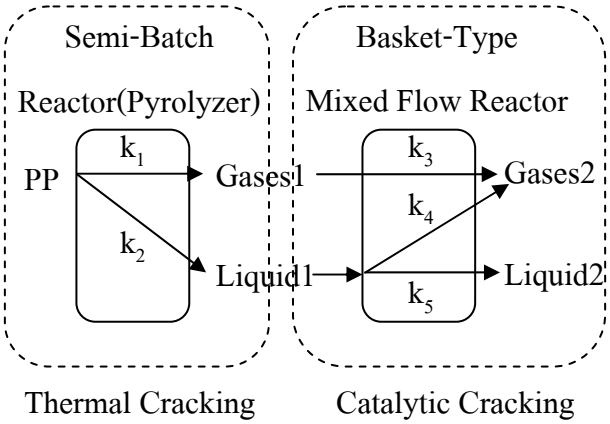


(ก) (ข)

ภาพที่ 57 การเปรียบเทียบสัดส่วนการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่เวลาต่าง ๆ (ก) ผลภัณฑ์แก๊ส และ (ข) ผลภัณฑ์ของเหลว ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิ 450^0ซ

การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 2

ในแบบจำลองนี้มีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา 5 ค่า การแตกโมเลกุลด้วยความร้อนในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวดได้ผลภัณฑ์ คือ แก๊ส 1 และของเหลว 1 (ผลภัณฑ์ทั้ง 2 อยู่ในรูปไอของไฮโดรคาร์บอน) และถูกป้อนเข้าสู่ปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat บรรจุอยู่ และทำปฏิกิริยาได้ผลภัณฑ์เป็นแก๊ส 2 และของเหลว 2 โดยที่แก๊ส 1 ทำปฏิกิริยาเกิดเป็นแก๊ส 2 และของเหลว 1 ทำปฏิกิริยาเกิดเป็นแก๊ส 2 และของเหลว 2 ดังแสดงในภาพที่ 58 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 8 ซึ่งผลภัณฑ์แก๊ส 1 และแก๊ส 2 ประกอบด้วยแก๊สมีเทนเป็นส่วนใหญ่เช่นเดียวกัน

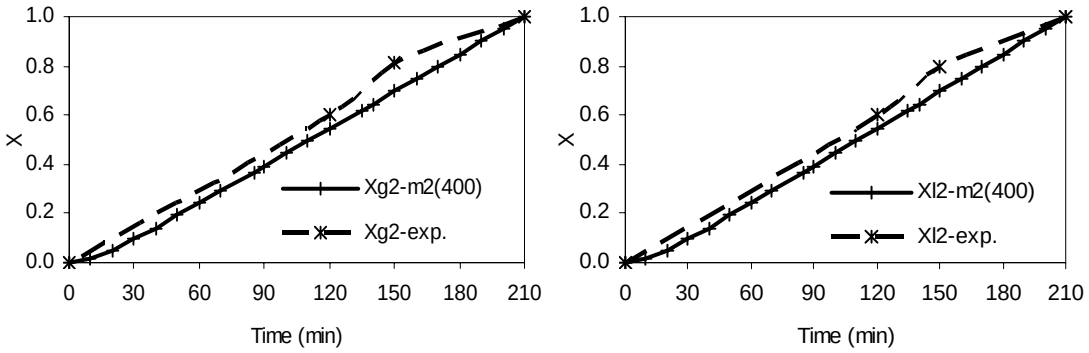


ภาพที่ 58 การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 2

ตารางที่ 8 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย ณ อุณหภูมิต่าง ๆ

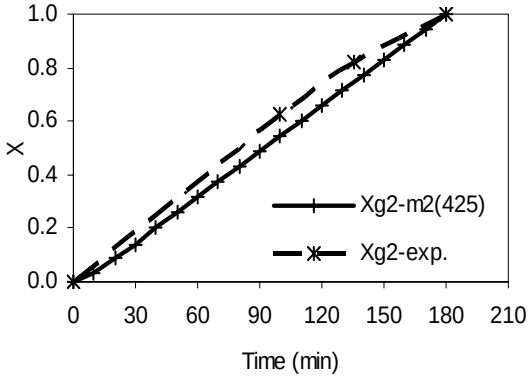
ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย, k(นาที$^{-1}$)	อุณหภูมิที่ใช้ทำการทดลอง(^{0}ซ)		
	400	425	450
k_1	0.0138	0.0302	0.0914
k_2	0.0670	0.1640	0.4732
k_3	0.0072	0.0080	0.0092
k_4	0.0017	0.0018	0.0023
k_5	0.0047	0.0061	0.0069

จากค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน สามารถหาปริมาณผลภัณฑ์แก๊ส และของเหลวที่ได้จากการคำนวณโดยใช้แบบจำลองที่อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อนำค่าผลภัณฑ์แก๊ส และของเหลวที่ได้จากการจำลองแบบไปเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 59 ถึง 61

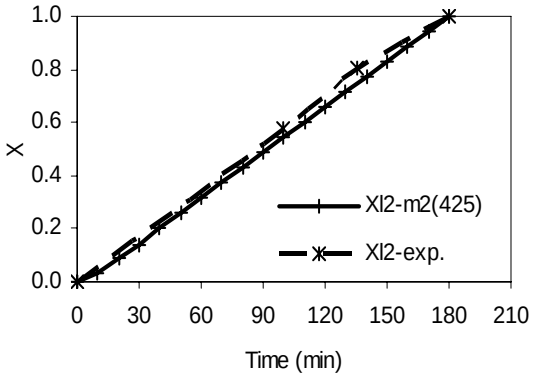


(ก) (ข)

ภาพที่ 59 การเปรียบเทียบสัดส่วนการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่เวลาต่าง ๆ (ก) ผลภัณฑ์แก๊ส และ (ข) ผลภัณฑ์ของเหลว ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิ 400^{0}ซ

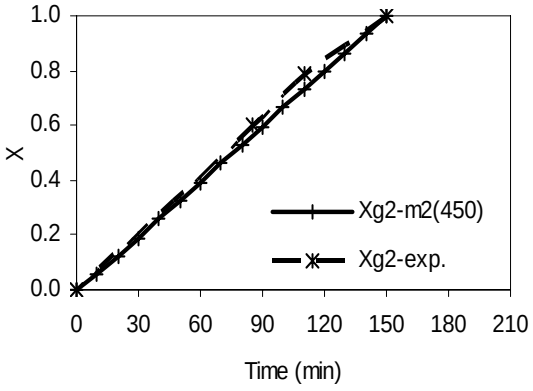


(ก)

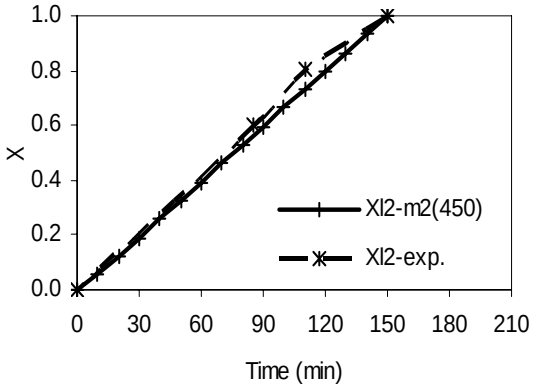


(ข)

ภาพที่ 60 การเปรียบเทียบสัดส่วนการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่เวลาต่าง ๆ (ก) ผลภัณฑ์แก๊ส และ (ข) ผลภัณฑ์ของเหลว ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิ 425^0ซ



(ก)



(ข)

ภาพที่ 61 การเปรียบเทียบสัดส่วนการเปลี่ยนโมเลกุลพอลิพรอพิลีนที่เวลาต่าง ๆ (ก) ผลภัณฑ์แก๊ส และ (ข) ผลภัณฑ์ของเหลว ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิ 450^0ซ

ตารางที่ 9 แสดงค่าแฟกเตอร์ความถี่ และค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของสารในแบบจำลองที่ 1 และ 2 พบว่าค่าแฟกเตอร์ความถี่ และค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จาก แบบจำลองทั้ง 2 มีค่าใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 9 ค่าแฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor, k_0) และค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy, E_a) ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนของแบบจำลองต่าง ๆ

ค่าแฟกเตอร์ความถี่, $k_{0,i}$	แบบจำลองที่ 1	แบบจำลองที่ 2	ค่าพลังงานกระตุ้น, $E_{a,i}$ (กิโลแคลลอรี่ต่อโมล)	แบบจำลองที่ 1	แบบจำลองที่ 2
$k_{0,1}$	9.08×10^9	9.08×10^9	$E_{a,1}$	36.48	36.48
$k_{0,2}$	1.18×10^{11}	1.18×10^{11}	$E_{a,2}$	37.76	37.76
$k_{0,3}$	0.1	0.2	$E_{a,3}$	5.80	4.73
$k_{0,4}$	1.3	0.1	$E_{a,4}$	7.46	5.80
$k_{0,5}$	-	1.3	$E_{a,5}$	-	7.46

จากนั้นนำค่าแฟกเตอร์ความถี่ และค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จากตารางที่ 9 ไปหาสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนของแบบจำลองต่าง ๆ กับอุณหภูมิตามกฎของอาร์รีเนียส ดังแสดงในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนของแบบจำลองต่าง ๆ กับอุณหภูมิตามกฎของอาร์รีเนียส

ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา, k (นาที$^{-1}$)	แบบจำลองที่ 1	แบบจำลองที่ 2
k_1	$9.08 \times 10^9 \exp(-36.48/RT)$	$9.08 \times 10^9 \exp(-36.48/RT)$
k_2	$1.18 \times 10^{11} \exp(-37.76/RT)$	$1.18 \times 10^{11} \exp(-37.76/RT)$
k_3	$0.1 \exp(-5.80/RT)$	$0.2 \exp(-4.73/RT)$
k_4	$1.3 \exp(-7.46/RT)$	$0.1 \exp(-5.80/RT)$
k_5	-	$1.3 \exp(-7.46/RT)$

ส่วนในตารางที่ 11 แสดงค่าความคลาดเคลื่อนเป็นค่าผลรวมของค่ากำลังสอง (sum of the squares of the residuals (or error), S_r or $\sum R^2$) ของแบบจำลองต่าง ๆ ซึ่งเป็นค่าที่แสดงถึงผลรวมของค่ากำลังสองของผลต่างระหว่างค่า W_{G2} และ W_{L2} ที่ได้จากแบบจำลองกับค่าที่ได้จากการ

ทดลอง พบว่า ค่า S_r ที่คำนวณได้จากแบบจำลองทั้ง 2 แบบที่ผลภัณฑ์ และอุณหภูมิเดียวกันมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้น สรุปได้ว่าแบบจำลองทั้ง 2 แบบมีความเหมาะสมในการอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน

ตารางที่ 11 ค่าผลรวมของค่ากำลังสอง (sum of the squares of the residuals (or error), S_r หรือ $\sum R^2$) ของแบบจำลองต่าง ๆ

แบบจำลองที่	ค่าผลรวมของค่ากำลังสอง (S_r)					
	400^0ซ		425^0ซ		450^0ซ	
	W_{G2}	W_{L2}	W_{G2}	W_{L2}	W_{G2}	W_{L2}
1	0.0301	0.0126	0.0151	0.0031	0.0019	0.0083
2	0.0165	0.0126	0.0132	0.0031	0.0023	0.0083

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการแตกโมเลกุล และสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่สภาวะการทดลองต่าง ๆ ซึ่งสรุปผลได้ดังต่อไปนี้

1. <u>ผลการศึกษาการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมทริก</u>

จากการใช้เครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ศึกษาการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนพบว่าช่วงอุณหภูมิที่มีการแตกโมเลกุล คือ 350 ถึง 500^{O}ซ และมีการแตกโมเลกุลอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 400 ^{O}ซ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 500^{O}ซ

เมื่อทำการทดลอง ณ สภาวะอุณหภูมิคงที่ พบว่าที่อุณหภูมิต่ำการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักลดลงมีอัตราค่อนข้างคงที่ และมีการลดน้ำหนักเป็นเส้นตรงกับเวลา แต่ที่อุณหภูมิสูงอัตราการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักจะไม่คงที่ และมีลักษณะการลดน้ำหนักเป็นเอ็กซ์โพเนนเทียลกับเวลา

2. <u>ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีน</u>

เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วง 400 ถึง 450^{O}ซ พบว่าผลภัณฑ์ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันทั้ง 3 อุณหภูมิ ทั้งการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่เป็นของเหลว รองลงมาเป็นแก๊ส และกากของแข็งซึ่งมีปริมาณน้อยมาก ซึ่งมีค่าเฉลี่ยเป็นร้อยละ 83.33 16.58 และ 0.09 ตามลำดับ สำหรับการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน และมีค่าเฉลี่ยเป็นร้อยละ 61.00 38.94 และ 0.06 ตามลำดับ สำหรับการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

3. <u>ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีน</u>

เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ในการแตกโมเลกุลมีผลทำให้ผลภัณฑ์แก๊สที่ได้ส่วนใหญ่เป็นแก๊สมีเทนเช่นเดียวกับการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว โดยเป็นมีเทนกว่าร้อยละ 85 ส่วนผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้นั้นมีปริมาณลดลงจากผลได้เฉลี่ยของของเหลวร้อยละ 83.33

สำหรับการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน และเป็นร้อยละ 61.00 สำหรับการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ปริมาณแก๊สโซลีนที่ได้มีปริมาณมากกว่าที่ได้จากการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว คือเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 20.17 เป็น 49.75 เทียบกับน้ำหนักพลาสติกเริ่มต้น หรือเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 16.80 เป็น 30.35 เทียบกับผลภัณฑ์ของเหลวก่อนเข้าปฏิกรณ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

4. <u>ผลของอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนที่มีต่อการแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีน</u>

เมื่อทำการเปลี่ยนอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนซึ่งเป็นแก๊สพา พบว่า ทั้ง 3 อุณหภูมิ ปริมาณผลภัณฑ์ที่เกิดขึ้นชนิดต่าง ๆ ทั้งการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว และการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat มีปริมาณเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการเปลี่ยนอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนไม่มีผลต่อปริมาณผลภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น ส่วนกากของแข็งมีปริมาณน้อยมาก

5. <u>ผลการศึกษาการหาแบบจำลองจลนพลศาสตร์การแตกโมเลกุลของพลาสติกพอลิพรอพิลีน</u>

จากการสร้างแบบจำลองจลนพลศาสตร์การแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน พบว่า เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าผลภัณฑ์แก๊ส และของเหลวที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของทั้ง 2 แบบจำลอง มีค่าผลรวมของค่ากำลังสองใกล้เคียงกัน สรุปได้ว่าแบบจำลองทั้ง 2 แบบมีความเหมาะสมในการอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

ปราโมทย์ ไชยเวช และ นุรักษณ์ กฤษดานุรักษ์. 2543. **ปิโตรเลียมเทคโนโลยี.** ครั้งที่ 1.ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ไพศาล คงคาฉุยฉาย. 2537. **จลนพลศาสตร์สำหรับวิศวกรรมเคมี.** ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น. ขอนแก่น.

นิพนธ์ วงศ์วิเศษสิริกุล. 2541. **การใช้และการเปลี่ยนสภาพพอลิเมอร์.** คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. กรุงเทพฯ.

สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. 2526. **มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมน้ำมันเบนซิน.** มอก. 500-2526.

สำนักงานสถิติแห่งชาติ. 2547. กระทรวงเทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร.

Aguado, J., D.P. Serrano, J.M.Escola, E. Garagorri and J.A. Fernandez. 2000. Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta. **Polymer Degradation and Stability** 69: 11-16.

Ancheyta-Juarez, J., F. Lopez-Isunza and E. Aguilar-Rodriguez. 1999. 5-lump kinetic model for gas oil catalytic cracking. **Applied catalysis A: General.** 177: 227-235.

Available Source: www.pdc.go.th, August 8, 2000.

Bockhorn, H., A. Hornung, U. Hornung and D. Schawaller. 1999. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 48: 93-109.

Campbell, D. and J.R. White. 1989. **Polymer characterization physical techniques.** Chapman and Hall, New York.

Cardona, S.C. and A. Corma. 2002. Kinetic study of catalytic cracking of polypropylene in a semibatch stirred reactor. **Catalysis Today** 75: 239-246.

Fogler, H.S. 1986. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** Prentice-Hall International Inc, New Jersey.

Gersten, J., V. Fainberg, G. Hetsroni and Y. Shindler. 2000. Kinetic study of the thermal decomposition of polypropylene, oil shale, and their mixture. **Fuel** 79: 1679-1686.

Lee, K.-H., N.-S. Noh, D.-H. Shin and Y. Seo. 2002. Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst. **Polymer Degradation and Stability** 78: 539-544.

Levenspiel, O. 1999. **Chemical reaction engineering.** 3 rd ed. John willey & Sons, Inc., Singapore.

Koo, J.-K. and S.-W. Kim. 1993. Reaction kinetic model for optimal pyrolysis of plastic waste Mixtures. **Waste Management and Research** 11: 515-529.

Marcilla, A., A. Gomez, J.A. Reyes-Labarta , A. Giner and F. Hernandez. 2003. Kinetic study of polypropylene pyrolysis using ZSM-5 and an equilibrium fluid catalytic cracking catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 68-69: 467-480.

Marcilla, A., A. Gomez, J.A. Reyes-Labarta and A. Giner. 2003. Catalytic pyrolysis of polypropylene using MCM-41: kinetic model. **Polymer Degradation and Stability** 80: 233-240.

Navarro, R., L. Torre, J.M. Kenny and A. Jimenez. 2003. Thermal degradation of recycled polypropylene toughened with elastomers. **Polymer Degradation and Stability** 82: 279-290.

Onu, P., C. Vasile, S. Ciocilteu, E. Iojoiu and H. Darie. 1999. Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 49: 145-153.

Richardson, T.L. and E. Lokensgard. 1997. **Industrial Plastics Theory and Application.** 3 rd ed., Delmar Publishers, Inc., Washington.

Sakata, Y., M.A. Uddin and A. Muto. 1999. Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 51: 135-155.

ภาคผนวก

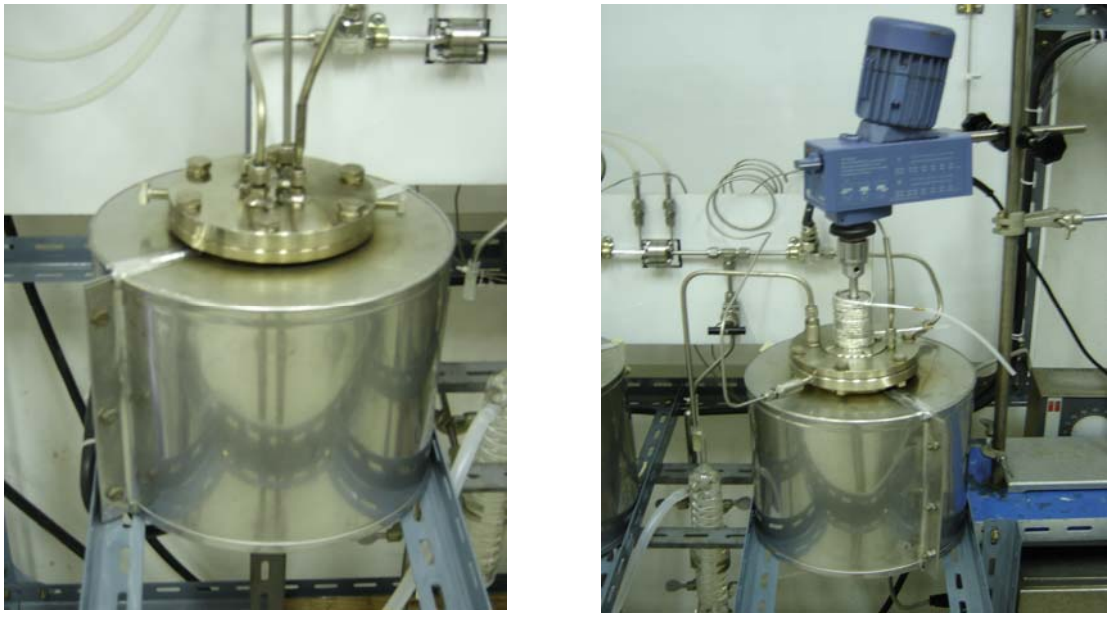
ภาคผนวก ก

เครื่องมือที่ใช้ในการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีน

<u>เครื่องมือที่ใช้ในการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีน</u>

(ก) (ข)

<u>ภาพผนวกที่ ก1</u> ภาพ (ก) อุปกรณ์ปรับอัตราการของแก๊สไนโตรเจน และ (ข) เครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer (SDT 2960, Perkin Elmer) ที่ใช้ทำการทดลองการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน ซึ่งใช้ร่วมกัน



(ก) (ข)

<u>ภาพผนวกที่ ก2</u> ภาพ (ก) ปฏิกรณ์แบบเฉพาะงวด และ (ข) ปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทำการทดลองการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน

ภาพผนวกที่ ก3 ผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว

ภาพผนวกที่ ก4 ผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat

ภาคผนวก ข

หลักการทำงานของเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer

<u>หลักการทำงานของเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer</u>

เครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ที่ใช้ในการทดลองการแตกโมเลกุลด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว มีส่วนประกอบของเครื่องที่สำคัญ หลักการทำงานของเครื่อง การเชื่อมต่อกับระบบการทำงาน สารตัวอย่าง และวิธีการบำรุงและดูแลรักษา แสดงดังต่อไปนี้

1. ส่วนประกอบของเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ประกอบด้วย

2) เตาให้ความร้อน (furnace)

3) ตัวตรวจวัดน้ำหนัก (balance)

4) แขนของตัวตรวจวัดน้ำหนัก 2 แขน(beams) ต้องระมัดระวังไม่สัมผัสกับส่วนนี้

2. หลักการทำงานของเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer

1) เตาให้ความร้อนใช้ให้ความร้อนแก่ตัวอย่างสามารถวัดอุณหภูมิ และปริมาณการไหลของความร้อน

2) ระบบของแก๊สที่ใช้ ซึ่งแก๊สที่ใช้ ได้แก่ ไนโตรเจน (N_2) อาร์กอน (Ar) ออกซิเจน (O_2) และฮีเลียม (He) โดยที่ฮีเลียมเป็นแก๊สที่ดีที่สุด เนื่องจากจะให้ค่า base line ที่นิ่งที่สุด แต่มีราคาสูง

3) ระบบอุปกรณ์ส่งสัญญาณที่ไวต่อแสงหรืออุณหภูมิ (sensor) ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่เป็นหัวใจของเครื่องประกอบด้วยจาน 2 จาน (จานที่อยู่ด้านหลังเป็นจานอ้างอิง (reference) ส่วนจานที่อยู่ด้านหน้าเป็นจานที่ใส่สารตัวอย่าง)

4) ตัวตรวจวัดและแสดงผล ใช้วัดน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลง (weight change) อัตราการเปลี่ยนอุณหภูมิ (ΔT) และอัตราการไหลของความร้อน(heat flow) เปลี่ยนแปลงไปและแสดงผลข้อมูลเป็นกราฟ

3. ระบบที่เชื่อมต่อกับตัวเครื่อง

3.1) แก๊ส (ความดันที่ใช้มีค่าระหว่าง 5-20 ปาสคาล ซึ่งในการทดลองนี้จะใช้ที่ 10 ปาสคาล)

3.1.1) แก๊สที่ใช้ทำปฏิกิริยา (reaction gas) ได้แก่ อากาศ และออกซิเจน

3.1.2) แก๊สเฉื่อย (inert gas) ได้แก่ ไนโตรเจน และฮีเลียม

3.1.3) ข้อควรระวัง ไม่ควรใช้แก๊สที่มีการกัดกร่อน (corrosion gas) และแก๊สที่ลุกไหม้ได้เอง (explosion gas) ในการกำจัดแก๊สที่ตกค้างในระบบ

3.2) การทำให้เย็นลงด้วยการปล่อยอากาศเข้าไปในระบบ (air cool) โดยใช้ระบบปั๊มลม ความดันที่ใช้เป็น 25-120 ปาสคาล โดยที่อากาศที่ใช้ต้องเป็นอากาศสะอาดไม่มีน้ำ น้ำมัน และฝุ่นละอองมาเจือปน ซึ่งก่อนทำการทดลองต้องทำความสะอาดก่อนใช้ 2 จุด คือ

3.2.1) เปิดวาล์วใต้เครื่องปั๊มลมเพื่อไล่ความชื้นทุกครั้งก่อนทำการทดลอง

3.2.2) เปิดวาล์วใต้ตัวกรองความชื้นเพื่อไล่ความชื้นก่อนและหลังใช้เครื่องปั๊มลม ซึ่งก่อนการทดลองควรเปิดไล่น้ำก่อนทำการทดลองเป็นเวลา 15 นาที เครื่องปั๊มลมจะเริ่มปล่อยอากาศเข้าไปในระบบ เมื่ออุณหภูมิมีค่าต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส โดยที่ก่อนหน้านั้นพัดลมในเครื่องจะทำงานก่อน

3.3) ระบบควบคุม (controller) ได้แก่ คอมพิวเตอร์มีหน้าที่ในการสั่งงานเครื่อง

3.4) สวิตช์แก๊ส (gas switching) ใช้ทำการสลับสายแก๊สในกรณีที่ต้องการใช้แก๊สมากกว่า 1 ชนิดในการทดสอบ

3.5) เครื่องมือวัดอัตราการไหล (flow meter) ใช้สำหรับปรับอัตราการไหลของแก๊สก่อนเข้าเครื่อง โดยใช้อัตราการไหลเป็น 100 มิลลิลิตรต่อนาที

4. สารตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง

สารตัวอย่าง ควรมีน้ำหนักระหว่าง 10-20 มิลลิกรัม โดยที่ไม่ควรให้เลยครึ่งถ้วย (ทำจากอลูมินา)

5. การบำรุงและดูแลรักษา (maintenance)

เมื่อมีการทดลองถึง 10 ครั้ง หรือมีสิ่งสกปรกติดอยู่ในถ้วย ให้ทำการทดลองโดยใช้ถ้วยเปล่าที่อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ไปจนถึงอุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส

ภาคผนวก ค

การสร้างกราฟมาตรฐานของแก๊สวิเคราะห์ปริมาณ

การสร้างกราฟมาตรฐานของแก๊สวิเคราะห์ปริมาณ

การสร้างกราฟมาตรฐานเพื่อวิเคราะห์ผลภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ การสร้างกราฟมาตรฐานมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ฉีดแก๊สมาตรฐาน (แก๊สที่ทราบปริมาณ และองค์ประกอบของแก๊สที่แน่นอน) เข้าเครื่องวิเคราะห์แก๊สที่ปริมาตร 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 มิลลิลิตร ตามลำดับ ที่สภาวะกำหนดในการเดินเครื่อง

2. นำค่าพื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐานที่อ่านได้จากโครมาโทแกรมในแต่ละปริมาตรไปสร้างกราฟมาตรฐานของแก๊สวิเคราะห์หาปริมาณแก๊ส ซึ่งกราฟมาตรฐานจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพื้นที่ใต้กราฟกับปริมาณเนื้อสารเป็นจำนวนโมลในรูปแบบของสมการคณิตศาสตร์ ดังแสดงในตารางผนวกที่ 1

3. นำพื้นที่ใต้กราฟจากผลการทดลองไปหาปริมาณสารผลภัณฑ์จากกราฟมาตรฐานที่สร้างขึ้น

ตารางผนวกที่ ค1 สมการที่ได้จากการสร้างกราฟมาตรฐานของแก๊สวิเคราะห์ปริมาณ

สารประกอบ	สมการที่ได้จากการสร้างกราฟมาตรฐาน
มีเทน(CH_4)	$Y = 7 \times 10^{-11}X + 1 \times 10^{-8}$
อีเทน(C_2H_6)	$Y = 5 \times 10^{-11}X + 9 \times 10^{-9}$
เอทิลีน(C_2H_4)	$Y = 5 \times 10^{-11}X + 8 \times 10^{-9}$
โพรเพน(C_3H_8)	$Y = 3 \times 10^{-11}X + 2 \times 10^{-8}$
โพรพีน(C_3H_6)	$Y = 4 \times 10^{-11}X + 4 \times 10^{-8}$
บิวเทน(C_4H_{10})	$Y = 6 \times 10^{-12}X + 9 \times 10^{-8}$

หมายเหตุ กำหนดให้ X คือ ค่าพื้นที่ใต้กราฟที่อ่านได้จากเครื่องวิเคราะห์แก๊ส

Y คือ จำนวนโมลของสารผลภัณฑ์

ภาคผนวก ง

ข้อมูลผลการทดลอง

ข้อมูลผลการทดลอง

1. ผลการทดลองการแตกโมเลกุลในเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer

ตารางผนวกที่ ง1 น้ำหนักพอลิพรอพิลีน และอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนในเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ณ เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิ 400^{0}ซ แสดงได้ดังนี้

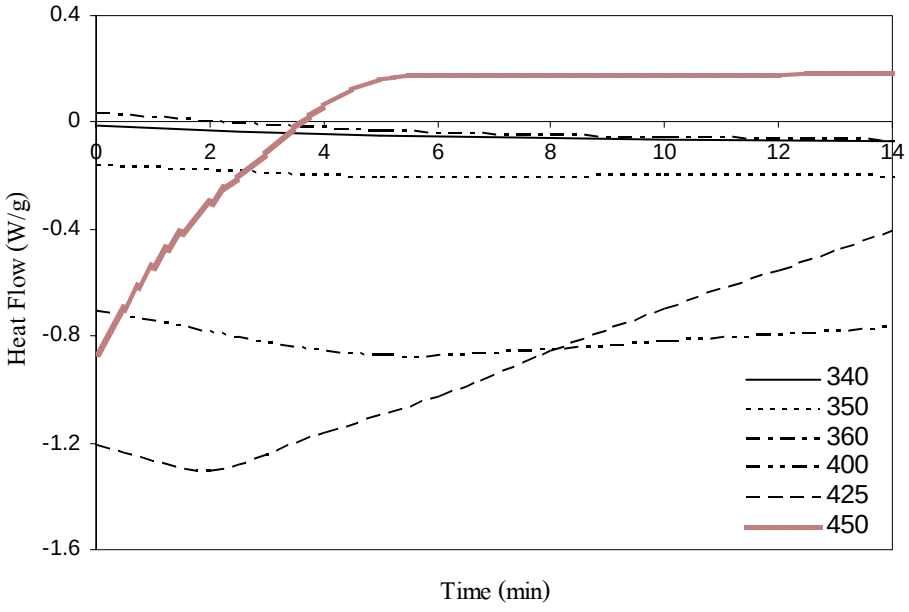
เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	น้ำหนักของพอลิพรอพิลีน (มิลลิกรัม)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (มิลลิกรัมต่อนาที)
3.00	8.198	0.58120
12.00	4.169	0.32810
25.00	1.344	0.12970
40.00	0.3436	0.02793

ตารางผนวกที่ ง2 น้ำหนักพอลิพรอพิลีน และอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ณ เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิ 425^{0}ซ แสดงได้ดังนี้

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	น้ำหนักของพอลิพรอพิลีน (มิลลิกรัม)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (มิลลิกรัมต่อนาที)
1.00	10.72	1.5180
4.00	6.546	1.1910
8.00	2.896	0.6921
13.00	0.8430	0.2030

ตารางผนวกที่ ง3 น้ำหนักพอลิพรอพิลีน และอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน เครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ณ เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิ 450^{0}ซ แสดงได้ดังนี้

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	น้ำหนักของพอลิพรอพิลีน (มิลลิกรัม)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (มิลลิกรัมต่อนาที)
0.30	0.4620	0.3478
1.10	0.2592	0.1844
2.20	0.1151	0.0908
3.50	0.0380	0.0328



ภาพผนวกที่ ง1 การเปลี่ยนแปลงการไหลของความร้อนในการการแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนในสภาวะอุณหภูมิคงที่ต่าง ๆ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น

2. <u>ผลการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์</u>

ข้อมูลที่ได้จากการทำการทดลองการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่อุณหภูมิ 400 425 และ 450 องศาเซลเซียส และมีการป้อนพอลิพรอพิลีนที่น้ำหนัก 30 40 และ 50 กรัม ซึ่งทำการแตกโมเลกุลทั้ง 2 แบบ คือ การแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat

<u>ตารางผนวกที่ ง4</u> น้ำหนักผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ โดยป้อนพอลิพรอพิลีน 30 กรัม แสดงได้ดังนี้

ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว (กรัม)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง (^{O}ซ)		
	400	425	450
น้ำหนักพลาสติกเริ่มต้น	30.02	30.07	30.03
แก๊ส	4.84	4.62	4.85
ของเหลว	25.15	25.43	25.15
กากของแข็ง	0.03	0.02	0.03

<u>ตารางผนวกที่ ง5</u> น้ำหนักผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ โดยป้อนพอลิพรอพิลีน 40 กรัม แสดงได้ดังนี้

ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว (กรัม)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง (^{O}ซ)		
	400	425	450
น้ำหนักพลาสติกเริ่มต้น	40.01	39.95	40.10
แก๊ส	6.83	6.38	6.49
ของเหลว	33.14	33.55	33.57
กากของแข็ง	0.04	0.02	0.04

ตารางผนวกที่ ง6 น้ำหนักผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ โดยป้อนพอลิพรอพิลีน 50 กรัม แสดงได้ดังนี้

ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว (กรัม)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง (^{O}ซ)		
	400	425	450
น้ำหนักพลาสติกเริ่มต้น	49.90	49.96	49.60
แก๊ส	8.93	7.66	8.03
ของเหลว	40.92	42.27	41.52
กากของแข็ง	0.05	0.03	0.05

ตารางผนวกที่ ง7 น้ำหนักผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนหลังจากผ่านปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ โดยป้อนพอลิพรอพิลีน 30 กรัม ในปฏิกรณ์ไพโรไลเซอร์ แสดงได้ดังนี้

ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat (กรัม)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง (^{O}ซ)		
	400	425	450
น้ำหนักพลาสติกเริ่มต้น	30.06	30.10	30.10
แก๊ส	13.83	10.69	11.27
ของเหลว	16.20	19.40	18.81
กากของแข็ง	0.03	0.01	0.02

ตารางผนวกที่ ง8 น้ำหนักผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนหลังจากผ่านปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ โดยป้อนพอลิพรอพิลีน 40 กรัม ในปฏิกรณ์ไพโรไลเซอร์ แสดงได้ดังนี้

ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat (กรัม)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง (^{O}ซ)		
	400	425	450
น้ำหนักพลาสติกเริ่มต้น	40.05	40.10	40.93
แก๊ส	18.65	14.06	14.65
ของเหลว	21.36	26.02	26.26
กากของแข็ง	0.04	0.02	0.02

ตารางผนวกที่ ง9 น้ำหนักผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนหลังจากผ่านปฏิกรณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ โดยป้อนพอลิพรอพิลีน 50 กรัม ในปฏิกรณ์ไพโรไลเซอร์ แสดงได้ดังนี้

ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat (กรัม)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง (^{O}ซ)		
	400	425	450
น้ำหนักพลาสติกเริ่มต้น	49.96	50.20	49.78
แก๊ส	22.98	17.10	18.64
ของเหลว	26.93	33.08	31.11
กากของแข็ง	0.05	0.02	0.03

ตารางผนวกที่ ง10 ส่วนประกอบของไฮโดรคาร์บอนในแก๊สที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ แสดงได้ดังนี้

อุณหภูมิ (^{O}ซ)	จำนวนโมลของผลภัณฑ์ต่าง ๆ (ไมโครโมล)					
	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
400	83.77 (97.49 %)	0.08 (0.09 %)	0.36 (0.42 %)	1.50 (1.75 %)	0.06 (0.07 %)	0.16 (0.19 %)
425	80.45 (97.19 %)	0.14 (0.17 %)	0.47 (0.57 %)	1.48 (1.79 %)	0.06 (0.07 %)	0.18 (0.22 %)
450	69.37 (85.74 %)	0.35 (0.43 %)	2.26 (2.79 %)	8.52 (10.53 %)	0.10 (0.12 %)	0.31 (0.38 %)

ตารางผนวกที่ ง11 ส่วนประกอบของไฮโดรคาร์บอนในแก๊สที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ แสดงได้ดังนี้

อุณหภูมิ (^{O}ซ)	จำนวนโมลของผลภัณฑ์ต่าง ๆ (ไมโครโมล)					
	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
400	72.52 (90.66 %)	0.14 (0.18 %)	1.34 (1.68 %)	5.26 (6.58 %)	0.28 (0.35 %)	0.45 (0.56 %)
425	78.34 (95.84 %)	0.08 (0.10 %)	0.61 (0.75 %)	2.37 (2.90 %)	0.08 (0.10 %)	0.26 (0.32 %)
450	65.97 (90.44 %)	1.17 (1.60 %)	0.69 (0.95 %)	4.24 (5.81 %)	0.35 (0.48 %)	0.52 (0.71 %)

ตารางผนวกที่ ง12 ปริมาณน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ แสดงได้ดังนี้

ปริมาณผลภัณฑ์แต่ละชนิด (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง (^{O}ซ)		
	400	425	450
แก๊สโซลีน	19.73	19.73	19.73
ดีเซล + แก๊สออยล์	80.27	80.27	80.27

ตารางผนวกที่ ง13 ปริมาณน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองต่าง ๆ แสดงได้ดังนี้

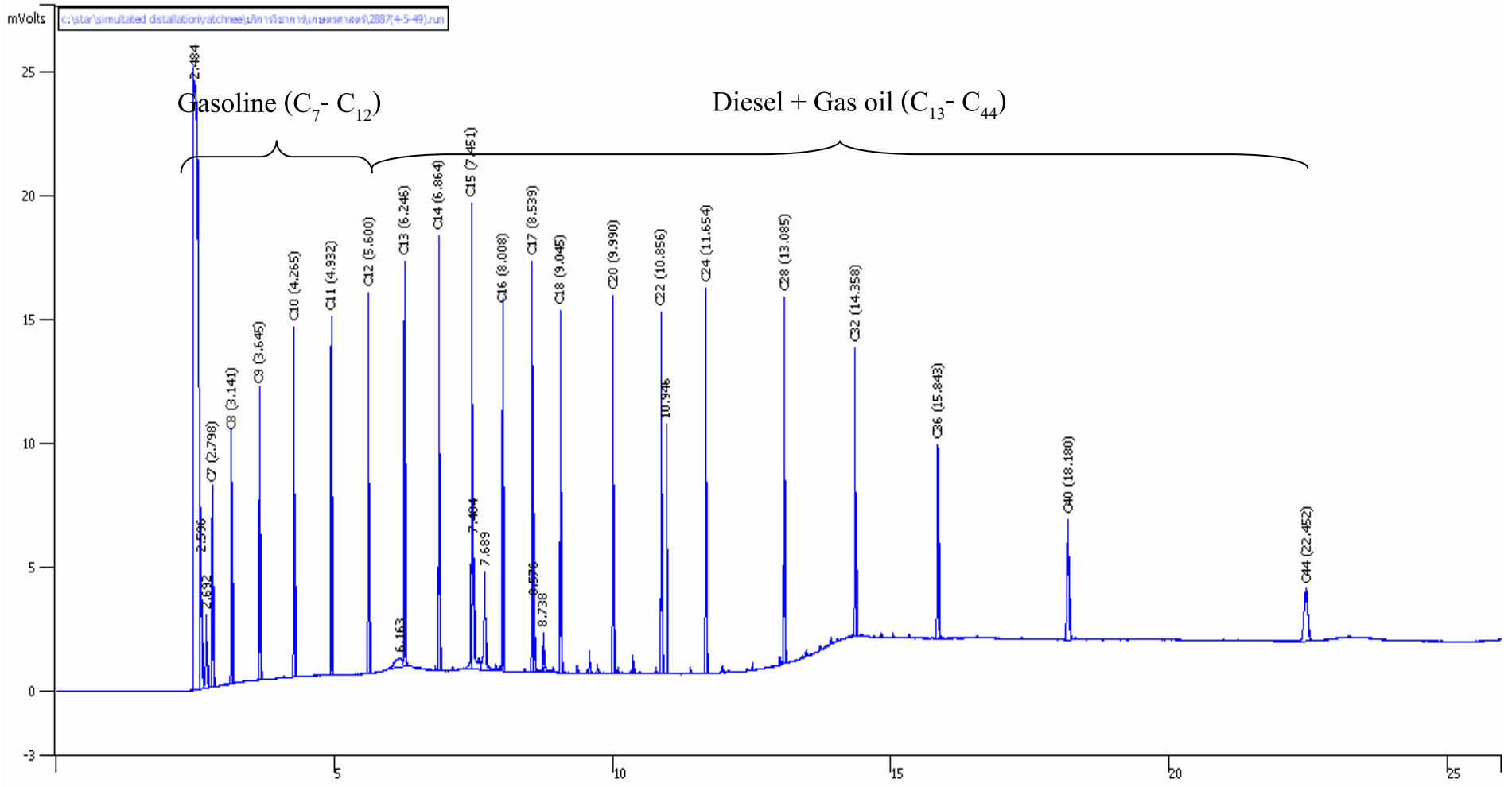
ปริมาณผลภัณฑ์แต่ละชนิด (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง (^{O}ซ)		
	400	425	450
แก๊สโซลีน	29.65	29.65	29.65
ดีเซล + แก๊สออยล์	70.35	70.35	70.35

ตารางผนวกที่ ง14 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยความร้อนเพียงอย่างเดียวที่อัตราการไหลของไนโตรเจนต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450°ซ ตามลำดับ แสดงได้ดังนี้

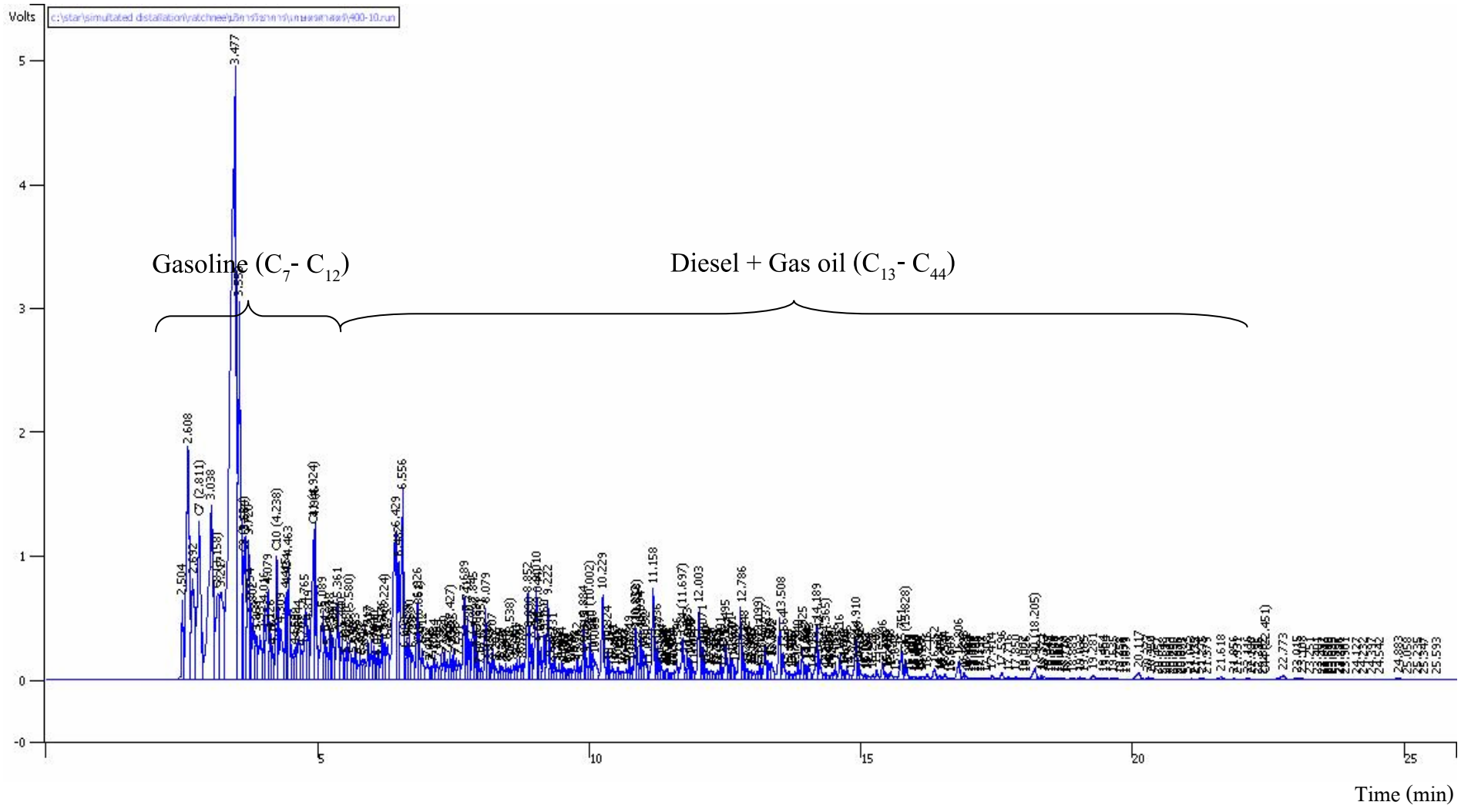
ผลภัณฑ์ที่ได้ (%โดยน้ำหนัก)	129.37 มิลลิลิตรต่อนาที			397.33 มิลลิลิตรต่อนาที			933.26 มิลลิลิตรต่อนาที		
	400°ซ	425°ซ	450°ซ	400°ซ	425°ซ	450°ซ	400°ซ	425°ซ	450°ซ
แก๊ส	17.8970	15.3379	16.1817	18.6616	15.5273	19.8243	24.5194	23.1329	20.6636
ของเหลว	82.0162	84.5954	83.7041	81.2647	84.4195	80.1224	75.3939	76.8207	79.2829
กากของแข็ง	0.1002	0.0667	0.1008	0.0604	0.0532	0.0532	0.0868	0.0463	0.0534

ตารางผนวกที่ ง15 ผลภัณฑ์ที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ที่อัตราการไหลของไนโตรเจนต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 400 425 และ 450°ซ ตามลำดับ แสดงได้ดังนี้

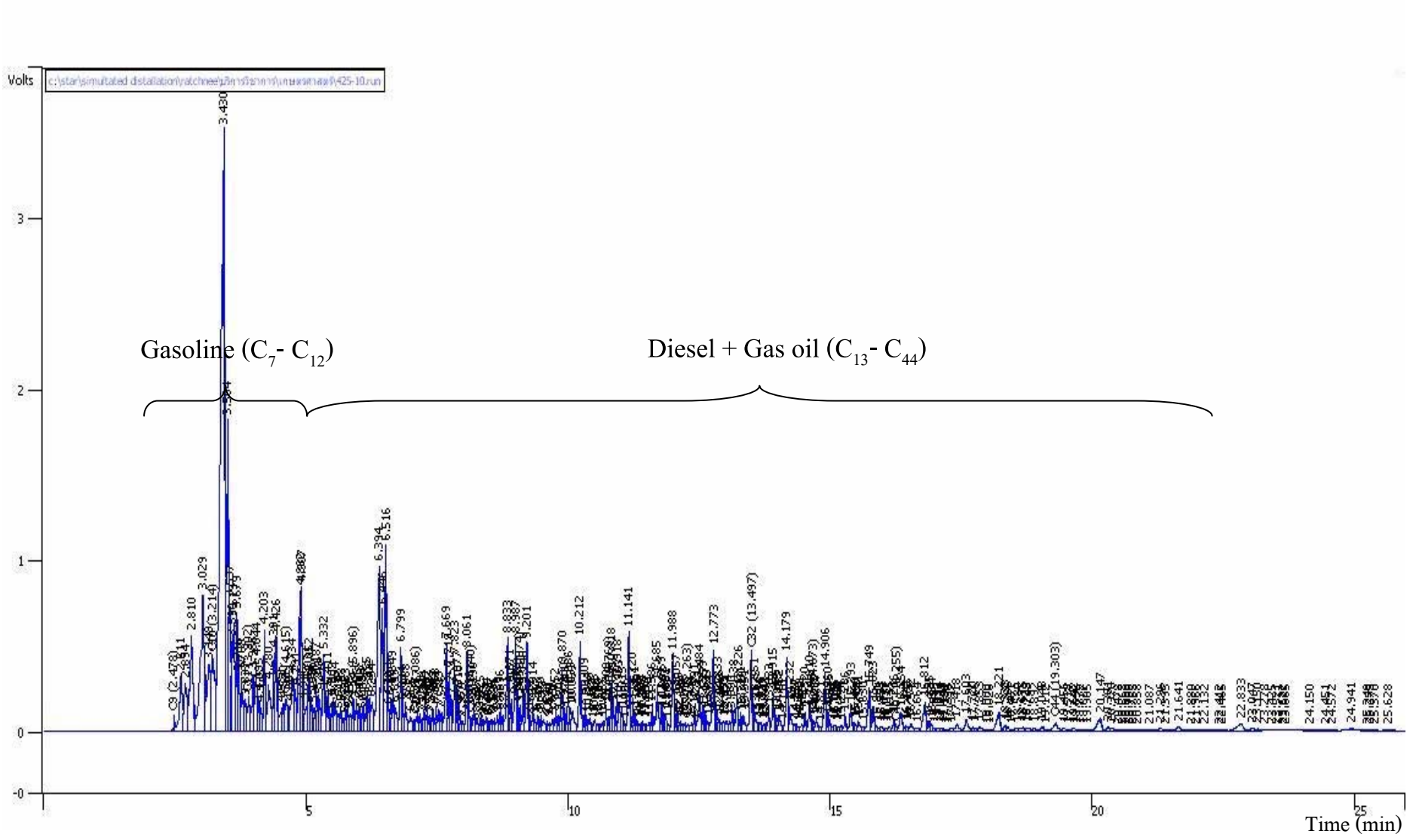
ผลภัณฑ์ที่ได้ (%โดยน้ำหนัก)	129.37 มิลลิลิตรต่อนาที			397.33 มิลลิลิตรต่อนาที			933.26 มิลลิลิตรต่อนาที		
	400°ซ	425°ซ	450°ซ	400°ซ	425°ซ	450°ซ	400°ซ	425°ซ	450°ซ
แก๊ส	45.9968	34.0548	37.4381	43.8053	41.2890	38.9524	44.7093	40.4243	44.9666
ของเหลว	53.9031	65.8854	62.4950	56.1214	58.6510	60.9867	55.2102	59.5358	54.9933
กากของแข็ง	0.1001	0.0398	0.0670	0.0732	0.0600	0.0609	0.0806	0.0598	0.0602



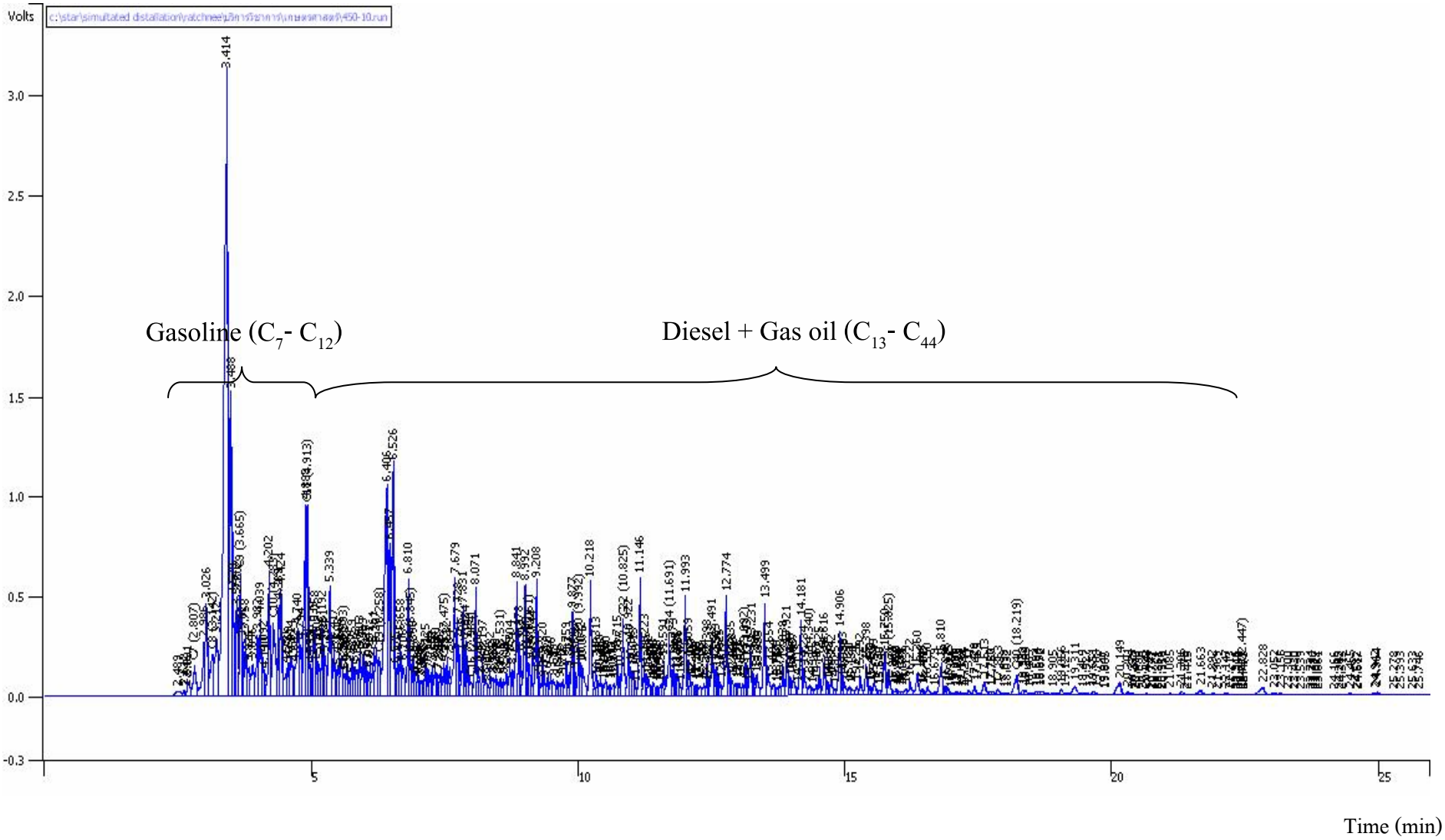
ภาพผนวกที่ ง2 โครมาโตแกรมมาตรฐานของไฮโดรคาร์บอนเหลวที่ประกอบด้วยคาร์บอนอะตอม 7 ถึง 44 อะตอม



ภาพผนวกที่ ง3 โครมาโตแกรมของผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 400^{O}ซ



<u>ภาพผนวกที่ ง4</u> โครมาโตแกรมของผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 425^{O}ซ



<u>ภาพผนวกที่ ง5</u> โครมาโตแกรมของผลภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกโมเลกุลพลาสติกพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ณ อุณหภูมิ 450^{O}ซ

ภาคผนวก จ

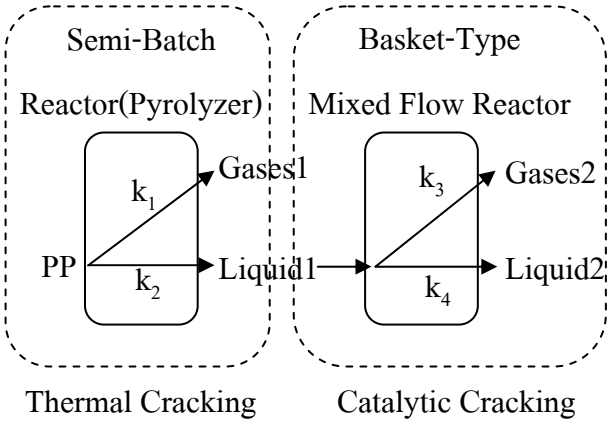
วิธีการคำนวณหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา

วิธีการคำนวณหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา

แบบจำลองจลนพลศาสตร์(Kinetic model)

ในงานวิจัยนี้ จะทำการพัฒนาแบบจำลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา E-cat ช่วยในการแตกโมเลกุล ซึ่งแบบจำลองจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีน ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แบ่งออกได้ 2 แบบจำลอง แสดงได้ดังนี้

1. การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 1



ภาพผนวกที่ จ1 การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 1

ขั้นตอนที่ 1 การแตกโมเลกุลดวยความร้อนในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด

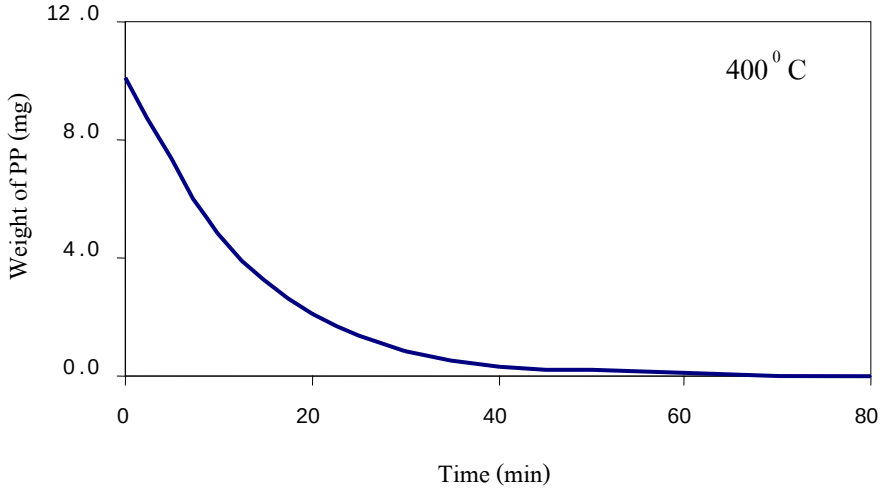
พิจารณากรณีที่อันดับของการเกิดแก๊ส 1 และของเหลว 1 มีค่าเท่ากัน โดยมีค่าเท่ากับ n_1 จากสมการที่ (23) อัตราการหายไปของพอลิพรอพิลีนแสดงได้ดังนี้

$$-r_{pp} = -\frac{dw_{pp}}{dt} = (k_1 + k_2)w_{pp}^{n_1} \qquad \text{..... (26)}$$

เมื่อทำเป็นลอการิทึม จะได้

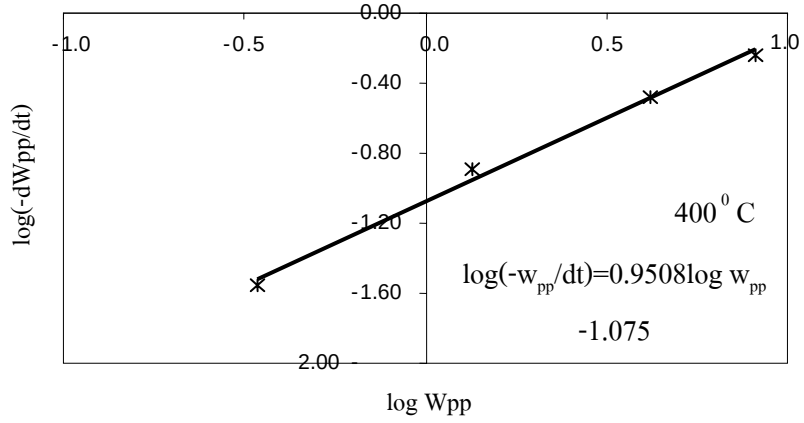
$$\log\left(-\frac{dw_{pp}}{dt}\right) = \log(k_1 + k_2) + n_1 \log w_{pp} \qquad \text{..... (27)}$$

จากผลการทดลองการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมทริก ของเครื่อง simultaneous DSC-TGA analyzer ซึ่งใช้ซอฟแวร์ TA Instruments ในการวิเคราะห์ ทำให้ทราบน้ำหนักที่หายไปของพลาสติกพอลิพรอพิลีนเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น แสดงดังในภาพผนวกที่ จ2



ภาพผนวกที่ จ2 การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักพอลิพรอพิลีนเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นโดยใช้การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมทริก ณ สภาวะอุณหภูมิคงที่ 400^0ซ

จากสมการที่ (27) พล๊อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log ($-dw_{PP}/dt$) กับ log w_{PP} ซึ่งซอฟแวร์ TA Instruments จะทำการหาค่า dw_{PP}/dt และน้ำหนัก ณ เวลาใด ๆ ได้ เมื่อพล๊อตกราฟจะได้ค่า log ($k_1 + k_2$) เท่ากับ -1.075 หรือค่า $k_1 + k_2$ เท่ากับ 0.0841 และค่าความชันเป็น 0.9508 แสดงดังในภาพผนวกที่ จ3



ภาพผนวกที่ จ3 ความสัมพันธ์ระหว่าง log ($-dW_{pp}/dt$) กับ log W_{pp} ที่อุณหภูมิ 400^0ซ

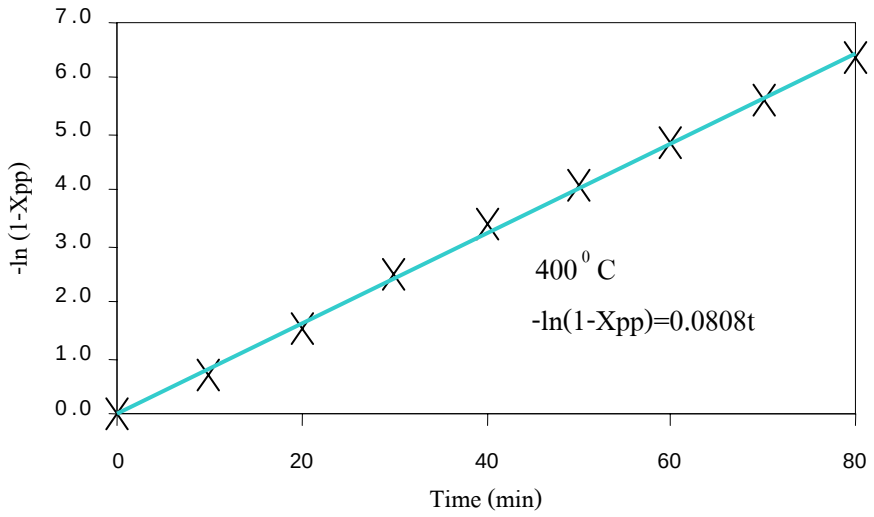
จากค่า n_1 = 0.9508 ซึ่งเข้าใกล้ 1 ดังนั้น จึงให้อันดับของการเกิดแก๊ส 1 และของเหลว 1 มีค่าเท่ากับ 1 (n_1=1) จากสมการที่ (26) สามารถเขียนได้เป็น

$$-r_{pp} = -\frac{dw_{pp}}{dt} = (k_1 + k_2)w_{pp} \qquad \text{..... (44)}$$

จากสมการที่ (44) ในรูปของการเปลี่ยนโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนจะเขียนได้เป็น

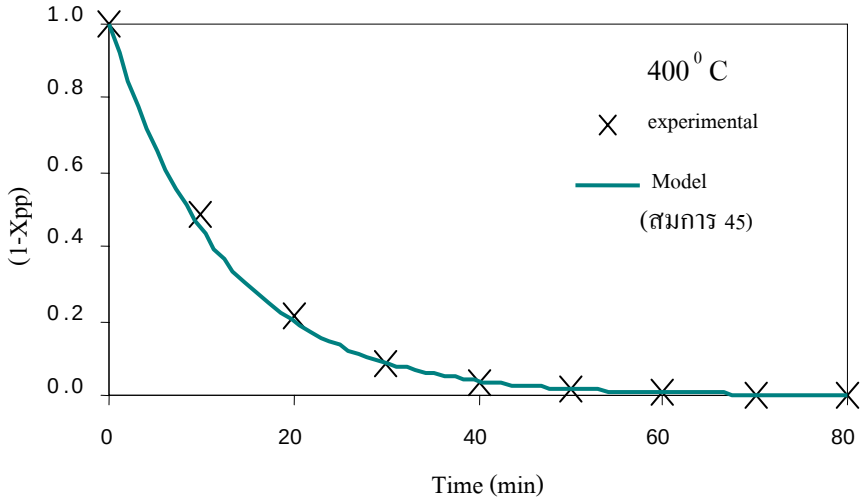
$$-\ln(1 - X_{pp}) = (k_1 + k_2)t \qquad \text{..... (30)}$$

จากสมการที่ (30) ทำการพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง –ln (1-Xpp) กับเวลา t จะได้ค่าความชัน ซึ่งเป็นค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของการเกิดผลภัณฑ์แก๊ส 1 และของเหลว 1 คือ k_1 และ k_2 มีค่าเท่ากับ 0.0808 แสดงดังในภาพผนวกที่ จ4



<u>ภาพผนวกที่ จ4</u> ความสัมพันธ์ระหว่าง –ln (1-Xpp) กับ เวลา t ที่อุณหภูมิ 400^{0}ซ

จากโปรแกรมวิเคราะห์ผลการทดลอง (Universal Analysis 2000) สามารถหาค่าความชันหรืออัตราการเกิดปฏิกิริยา ($-dw_{PP}/dt$) ที่เวลาใด ๆ และน้ำหนักพลาสติก (w_{PP}) ที่เหลือต่าง ๆ ได้ผลดังแสดงในตารางผนวกที่ ง1 ถึง ง3



ภาพผนวกที่ จ5 การเปลี่ยนโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น

เนื่องจากความสัมพันธ์ของ w_{pp} เป็นฟังก์ชันกับเวลา t มีสมการ แสดงได้ดังนี้

$$(1 - X_{pp}) = \exp(-0.0808\ t) \qquad \text{..... (45)}$$

จากสมการที่ (31) อัตราการเกิดของแก๊ส 1 แสดงได้ดังนี้

$$w_{G1,f} = k_1 \int_0^t w_{pp} dt \qquad \text{..... (31)}$$

แทนค่า $w_{pp} = w_{pp,0}\,(1 - X_{pp})$ ลงในสมการที่ (31) จะได้

$$w_{G1,f} = k_1 \int_0^t w_{pp,0}\,(1\text{-}X_{pp})dt$$

ดังนั้น
$$w_{G1,f} = k_1 w_{pp,0} \int_0^t \exp(-0.0808t)\,dt$$

$$= k_1 w_{pp,0} \left(-12.3762 \exp(-0.0808\,t) + 12.3762\right) \qquad \text{..... (46)}$$

จากนั้นแทนค่า $w_{G1,f}$ และ $w_{pp,0}$ จากการทดลองลงในสมการที่ (46) จะได้

$$8.93 = 49.85 k_1 \left(-12.3762 \exp(-0.0808 \times 165) + 12.3762\right)$$

ดังนั้น
$$k_1 = 0.0145\ \text{min}^{-1}$$

จากสมการที่ (32) อัตราการเกิดของของเหลว 1 แสดงได้ดังนี้

$$w_{L1,f} = k_2 \int_0^t w_{pp} dt \qquad \text{..... (32)}$$

แทนค่า $w_{pp} = w_{pp,0}(1 - X_{pp})$ ลงในสมการที่ (32) จะได้

$$w_{L1,f} = k_2 \int_0^t w_{pp,0}(1\text{-}X_{pp})dt$$

ดังนั้น

$$w_{L1,f} = k_2 w_{pp,0} \int_0^t \exp(-0.0808t)dt$$

$$w_{L1,f} = k_2 w_{pp,0}(-12.3762\exp(-0.0808t) + 12.3762) \qquad \text{..... (47)}$$

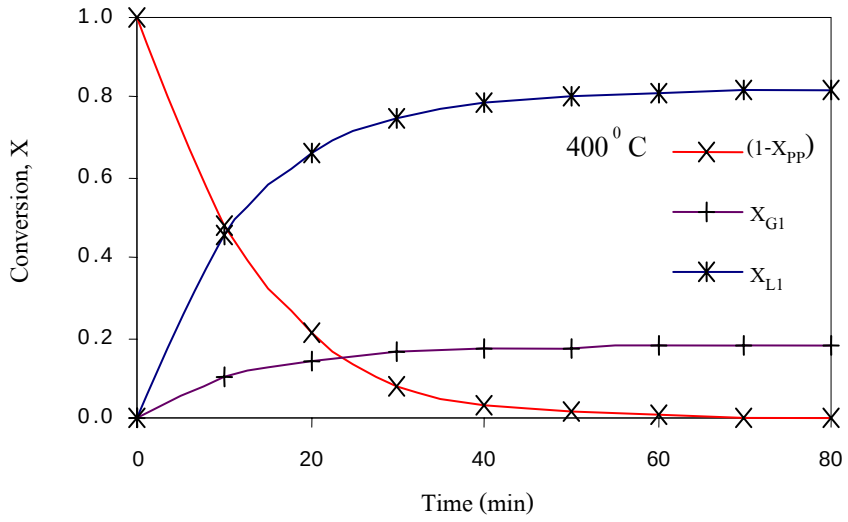
จากนั้นแทนค่า $w_{L1,f}$ และ $w_{pp,0}$ จากการทดลองลงในสมการที่ (47) จะได้

$$40.92 = 49.85k_2(-12.3762\exp(-0.0808 \times 165) + 12.3762)$$

ดังนั้น $k_2 = 0.0663 \text{ min}^{-1}$

และ $k_1 + k_2 = 0.0807$ นาที$^{-1}$ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองดังภาพผนวกที่ จ3

นำค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้ไปหาการเปลี่ยนโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนเริ่มต้น รวมทั้งปริมาณผลภัณฑ์แก๊ส 1 และของเหลว 1 ที่เกิดขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพผนวกที่ จ6



<u>ภาพผนวกที่ จ6</u> การเปลี่ยนแปลงของพอลิพรอพิลีนเริ่มต้น ผลภัณฑ์แก๊ส และของเหลวที่เกิดขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น

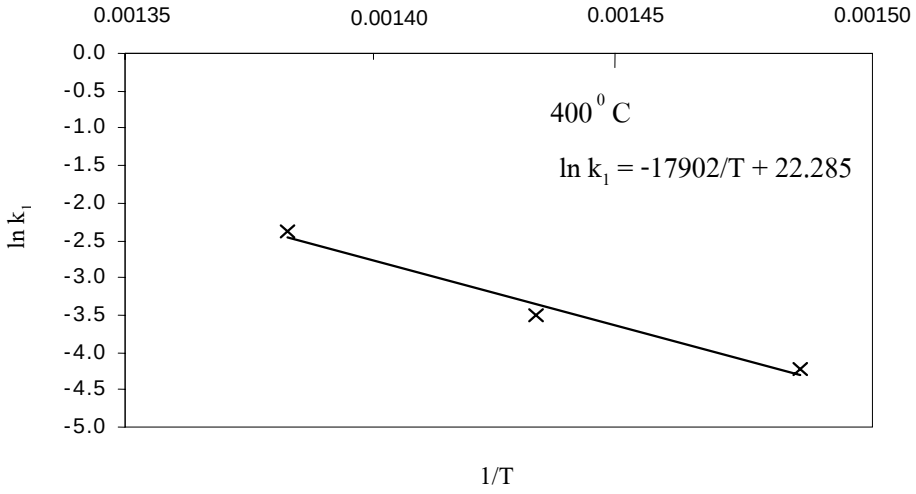
ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิตามกฎของอาร์รีเนียส แสดงได้ดังนี้

$$k(T) = k_0 e^{-E_a/RT} \quad \text{..... (1)}$$

สำหรับการทดลองเพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้นสามารถทำได้ โดยการเปลี่ยนรูปของสมการที่ (1) ให้อยู่ในรูปของลอการิทึม ดังแสดงในสมการที่ (2)

$$\ln k = \ln k_0 - E_a / RT \quad \text{..... (2)}$$

จากข้อมูลการทดลองจะทำการสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า ln k กับค่า 1/T จากสมการที่ (2) ซึ่งเป็นสมการเส้นตรงที่มีความชันเป็นสัดส่วนของพลังงานกระตุ้นกับค่าคงที่ของแก๊ส และสามารถหาค่าแฟกเตอร์ความถี่ได้ ดังแสดงในภาพผนวกที่ จ7



<u>ภาพผนวกที่ จ7</u> ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_1$ กับ 1/T ที่อุณหภูมิ 400^0ซ

จากภาพผนวกที่ จ7 สามารถหาค่าแฟกเตอร์ความถี่ และค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดแก๊ส 1 ได้ดังนี้

$$\ln k_{0,1} = 22.285$$

$$k_{0,1} = 4.77 \times 10^9$$

และ $$-\frac{E_{a,1}}{R} = -17902$$

ดังนั้น $$E_{a,1} = 35.57 \text{ kcal/mol}$$

การหาค่าแฟกเตอร์ความถี่ และค่าพลังงานกระตุ้นค่าอื่น ๆ มีวิธีการคำนวณเช่นเดียวกันกับการหาค่า $k_{0,1}$ และ $E_{a,1}$ ในการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนไปเป็นผลภัณฑ์แก๊ส 1

<u>ขั้นตอนที่ 2</u> การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ทั้งปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด และปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา

จากสมการที่ (39) อัตราการเกิดของแก๊ส 2 แสดงซ้ำอีกครั้งได้ดังนี้

$$w_{G2,f} = k_3 \int_0^t \left[k_2 \int_0^t w_{pp}\, dt \right] dt \qquad \text{..... (39)}$$

จากสมการที่ (40) อัตราการเกิดของของเหลว 2 แสดงซ้ำอีกครั้งได้ดังนี้

$$w_{L2,f} = k_4 \int_0^t \left[k_2 \int_0^t w_{pp}\, dt \right] dt \qquad \text{..... (40)}$$

แทนค่า w_{L1} จากสมการที่ (47) ลงในอัตราการเกิดของแก๊ส 2 ในสมการที่ (37) ดังนั้นสมการที่ (39) จะเป็น

$$w_{G2,f} = k_2 k_3 w_{pp,0} \int_0^t (-12.3762 \exp(-0.0808\, t) + 12.3762)\, dt$$

หรือ $$w_{G2,f} = k_2 k_3 w_{pp,0} (12.3762\, t + 153.171 \exp(-0.0808\, t) - 153.171) \text{ ..... (48)}$$

จากนั้นแทนค่า $w_{G2,f}$ (การคำนวณในแบบจำลองนี้ น้ำหนักของแก๊ส 2 สุดท้ายเท่ากับน้ำหนักของแก๊ส 2 ลบด้วยน้ำหนักของแก๊ส 1) และ $w_{pp,0}$ จากผลการทดลองในตารางผนวกที่ ง4 ถึง ง9 รวมทั้ง k_2 จากขั้นตอนที่ 1 ลงในสมการที่ (48) จะเป็น

$$14.05 = k_3 (49.91 \times 0.0663)(12.3762\, t + 153.171 \exp(-0.0808\, t) - 153.171)$$

$$k_3 = \frac{14.05}{(49.91 \times 0.0663)(12.3762\, t + 153.171 \exp(-0.0808\, t) - 153.171)}$$

$$k_3 = \frac{14.05}{(49.91 \times 0.0663)(12.3762 \times 210 + 153.171 \exp(-0.0808 \times 210) - 153.171)}$$

$$k_3 = 0.0017 \text{ min}^{-1}$$

แทนค่า w_{L1} ลงในอัตราการเกิดของของเหลว 2 ในสมการที่ (40) จะได้

$$w_{L2,f} = k_2 k_4 w_{pp,0} \int_0^t (-12.3762 \exp(-0.0808\, t) + 12.3762)\, dt$$

$$w_{L2,f} = k_2 k_4 w_{pp,0} (12.3762\, t + 153.171 \exp(-0.0808\, t) - 153.171) \text{ ..... (49)}$$

จากนั้นแทนค่า $w_{L2,f}\, w_{pp,0}$ จากการทดลองและ k_2 จากขั้นตอนที่ 1 ลงในสมการที่ (49) จะได้

$$26.93 = k_4 (49.91 \times 0.0663)(12.3762\, t + 153.171 \exp(-0.0808\, t) - 153.171)$$

$$k_4 = \frac{26.93}{(49.91 \times 0.0663)(12.3762\, t + 153.171 \exp(-0.0808\, t) - 153.171)}$$

$$k_4 = \frac{26.93}{(49.91 \times 0.0663)(12.3762 \times 210 + 153.171 \exp(-0.0808 \times 210) - 153.171)}$$

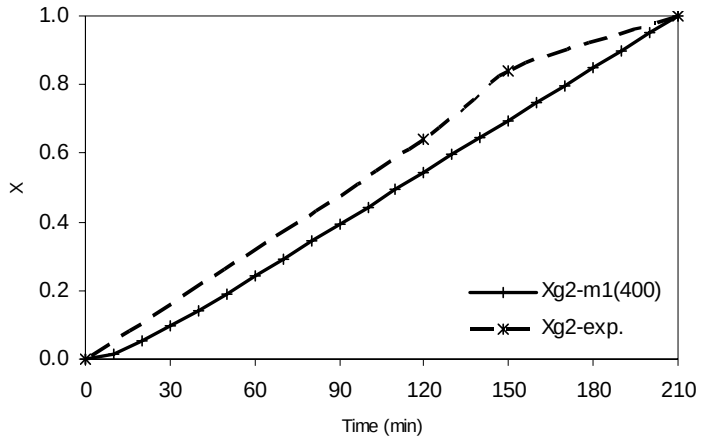
$$k_4 = 0.0033\ \text{min}^{-1}$$

ซึ่งค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนเฉลี่ยที่ได้ ณ อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังในตารางผนวกที่ จ1

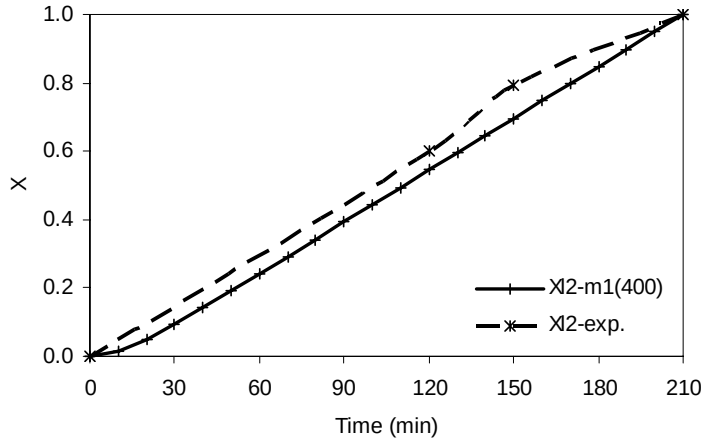
ตารางผนวกที่ จ1 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีน ณ อุณหภูมิต่าง ๆ

ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย, k(นาที$^{-1}$)	อุณหภูมิที่ใช้ทำการทดลอง(^{0}ซ)		
	400	425	450
k_1	0.0138	0.0302	0.0914
k_2	0.0670	0.1640	0.4732
k_3	0.0017	0.0018	0.0023
k_4	0.0047	0.0061	0.0070

เมื่อได้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนแล้ว จากนั้นสามารถค่าผลภัณฑ์แก๊ส 2 และของเหลว 2 ที่ได้จากการพัฒนาแบบจำลองที่ 1 ณ อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อนำค่าผลภัณฑ์แก๊ส 2 และของเหลว 2 ที่ได้ไปเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง แสดงดังในภาพผนวกที่ จ9 และ จ10

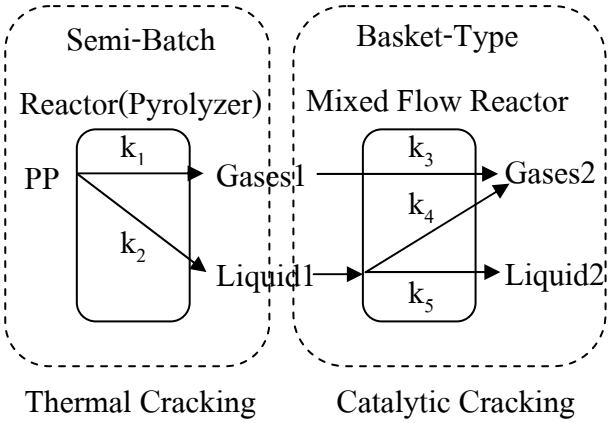


ภาพผนวกที่ จ8 การเปรียบเทียบการเกิดผลภัณฑ์แก๊ส 2 ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลอง ณ อุณหภูมิ 400^{0}ซ



ภาพผนวกที่ จ9 การเปรียบเทียบการเกิดผลภัณฑ์ของเหลว 2 ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลอง ณ อุณหภูมิ 400^{0}ซ

2. <u>การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 2</u>



<u>ภาพผนวกที่ จ10</u> การเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 2

<u>ขั้นตอนที่ 1</u> การแตกโมเลกุลด้วยความร้อนในปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด

วิธีการคำนวณเหมือนกับขั้นตอนที่ 1 ของการเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 1 ทำให้ได้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการเกิดแก๊ส 1 (k_1) และของเหลว 1 (k_2) และการหาค่าแฟกเตอร์ความถี่ และค่าพลังงานกระตุ้นค่าอื่น ๆ มีวิธีการคำนวณเช่นเดียวกันกับในขั้นตอนที่ 1 ของการเกิดปฏิกิริยาในแบบจำลองที่ 1

<u>ขั้นตอนที่ 2</u> การแตกโมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ทั้งปฏิกรณ์แบบกึ่งเฉพาะงวด และปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดตะกร้าตัวเร่งปฏิกิริยา

จากสมการที่ (41) อัตราการเปลี่ยนแปลงของผลภัณฑ์แก๊ส 1 แสดงซ้ำอีกครั้งได้ดังนี้

$$w_{G1,f} - w_{G1,0} = k_1 \int_0^t w_{pp}\,dt - k_3 \int_0^t \left[k_1 \int_0^t w_{pp}\,dt \right] dt \quad \text{..... (41)}$$

$$w_{G1,f} - w_{G1,0} = k_1 w_{pp,0} \int_0^t \exp(-0.0808t)\,dt$$

$$- k_1 k_3 w_{pp,0} \int_0^t (-12.3762\exp(-0.0808t) + 12.3762)\,dt$$

$$w_{G1,f} - w_{G1,0} = k_1 w_{pp,0} (-12.3762\exp(-0.0808t) + 12.3762)$$
$$- k_1 k_3 w_{pp,0} (12.3762t + 153.171\exp(-0.0808t) - 153.171)$$
..... (50)

จากนั้นแทนค่า $w_{G1,0}$ $w_{G1,f}$ $w_{pp,0}$ จากการทดลอง และ k_1 จากขั้นตอนที่ 1 ลงในสมการที่ (50) จะได้

$$0 = (49.85 \times 0.0145)(-12.3762\exp(-0.0808 \times 165) + 12.3762)$$
$$-(49.85 \times 0.0145)k_3 (12.3762 \times 165 + 153.171\exp(-0.0808 \times 165) - 153.171)$$
$$k_3 = 0.0066\,\text{min}^{-1}$$

จากสมการที่ (42) อัตราการเกิดของผลภัณฑ์แก๊ส 2 แสดงซ้ำอีกครั้งได้ดังนี้

$$w_{G2,f} = k_3 \int_0^t \left[k_1 \int_0^t w_{pp}\,dt \right] dt - k_4 \int_0^t \left[k_2 \int_0^t w_{pp}\,dt \right] dt \quad \text{..... (42)}$$

$$w_{G2,f} = (k_1 k_3 + k_2 k_4) w_{pp,0} \int_0^t (-12.3762\exp(-0.0808t) + 12.3762)\,dt$$

$$w_{G2,f} = w_{pp,0} (k_1 k_3 + k_2 k_4)(12.3762 \times 165 + 153.171\exp(-0.0808 \times 165) - 153.171)$$
..... (51)

จากนั้นแทนค่า $w_{G2,f}$ (การคำนวณในแบบจำลองนี้ น้ำหนักของแก๊ส 2 สุดท้าย เท่ากับน้ำหนักของแก๊ส 2 รวมกับน้ำหนักของแก๊ส 1) และ $w_{pp,0}$ จากการทดลอง รวมทั้ง k_1 k_2 และ k_3 ลงในสมการที่ (51) จะได้

$$22.98 = 49.91(0.0145 \times 0.0066 + 0.0663 k_4) \times$$
$$(12.3762 \times 210 + 153.171\exp(-0.0808 \times 210) - 153.171)$$
$$k_4 = 0.0014\,\text{min}^{-1}$$

จากสมการที่ (43) อัตราการเกิดของผลภัณฑ์ของเหลว 2 แสดงซ้ำอีกครั้งได้ดังนี้

$$w_{L2,f} = k_5 \int_0^t \left[k_2 \int_0^t w_{pp}\,dt \right] dt \quad \text{..... (43)}$$

$$w_{L2,f} = k_2 k_5 w_{pp,0} \int_0^t (-12.3762\exp(-0.0808t) + 12.3762)\,dt$$

$$w_{L2,f} = k_2 k_5 w_{pp,0} (12.3762t + 153.171\exp(-0.0808t) - 153.171) \quad \text{..... (52)}$$

จากนั้นแทนค่า $w_{L2,f}$ และ $w_{pp,0}$ จากการทดลอง รวมทั้ง k_2 ในขั้นตอนที่ 1 ลงในสมการที่ (52) จะได้

$$26.93 = k_5(0.0663 \times 49.91)(12.3762 \times 210 + 153.171\exp(-0.0808 \times 210) - 153.171)$$

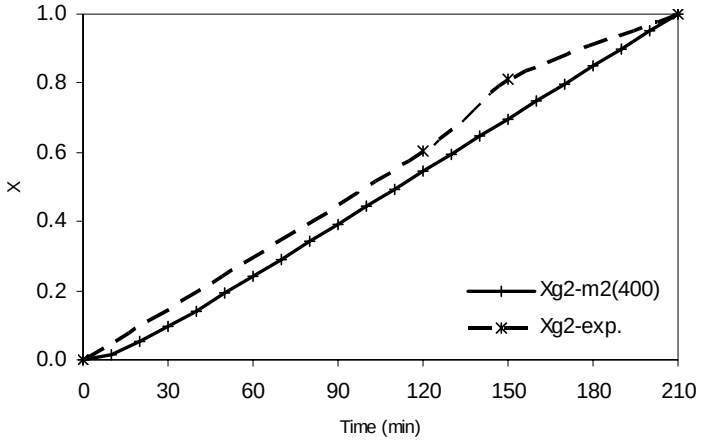
$$k_5 = 0.0033\,\text{min}^{-1}$$

ซึ่งค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุลพอลิพรอพิลีนเฉลี่ยที่ได้ ณ อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังในตารางผนวกที่ จ16

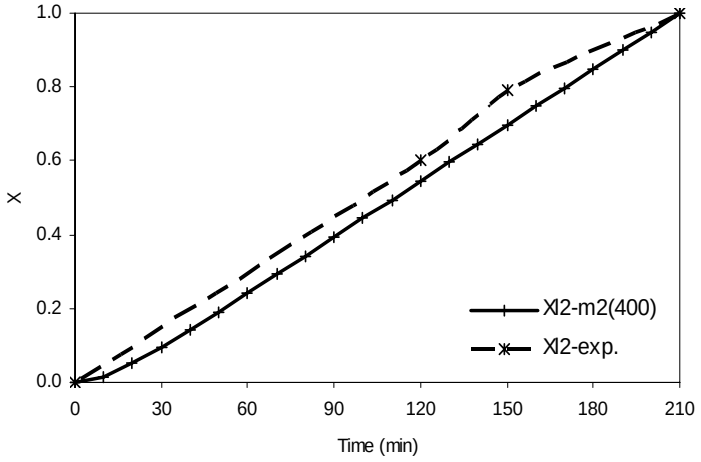
ตารางผนวกที่ จ2 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉี่ย ณ อุณหภูมิต่าง ๆ

ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย, k(นาที$^{-1}$)	อุณหภูมิที่ใช้ทำการทดลอง(^{0}ซ)		
	400	425	450
k_1	0.0138	0.0302	0.0914
k_2	0.0670	0.1640	0.4732
k_3	0.0072	0.0080	0.0093
k_4	0.0017	0.0018	0.0023
k_5	0.0047	0.0061	0.0070

เมื่อได้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของการแตกโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนแล้ว จากนั้นสามารถค่าผลภัณฑ์แก๊ส 2 และของเหลว 2 ที่ได้จากการพัฒนาแบบจำลองที่ 2 ณ อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อนำค่าผลภัณฑ์แก๊ส 2 และของเหลว 2 ที่ได้ไปเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง แสดงดังในภาพผนวกที่ จ12 และ จ13



ภาพผนวกที่ จ11 การเปรียบเทียบการเกิดผลภัณฑ์แก๊ส 2 ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลอง ณ อุณหภูมิ 400^0ซ



ภาพผนวกที่ จ12 การเปรียบเทียบการเกิดผลภัณฑ์ของเหลว 2 ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากแบบจำลอง ณ อุณหภูมิ 400^0ซ

การหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาแตกโมเลกุล ณ อุณหภูมิ 425 และ 450 องศาเซลเซียส มีวิธีการคำนวณเช่นเดียวกันกับที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นายชัยนุรักษ์ พุ่มอิน
วัน เดือน ปี ที่เกิด	วันที่ 5 พฤศจิกายน 2522
สถานที่เกิด	จังหวัดนครสวรรค์
ประวัติการศึกษา	วท.บ. (วิทยาศาสตรบัณฑิต) ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิศวกรรมเคมี ใน โครงการพัฒนาของโครงการพัฒนาแห่งเอเชีย และ ทบวงมหาวิทยาลัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ทุนอุดหนุนโครงการวิจัยของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์