

การสลายตัวของพอลิไอโซพรีนโดยใช้ของแข็งเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ชลลดา ฤตวิรุฬห์* ณัฐวุฒิ กวีวิรัชชัย ณรงค์เดช สุวรรณดิลก และตะวัน สุขน้อย

Chonlada Ritvirulh*, Nattawut Kaveevivitchai, Narongdej Suwandalud, and Tawan Sooknoi. (2005). Catalytic Cracking of Polyisoprene Over Solid Base Catalyst. Suranaree J. Sci. Technol. 12(1):46-57.

Received: Sept 24, 2004; Revised: Feb 14, 2005; Accepted: Feb 16, 2005

Abstract

This research involved the thermal cracking and catalytic cracking of polyisoprene using solid base catalysts. BaO, BaCO₃, MgO, zeolite X and zeolite Y were used as the catalyst. The reactions were carried out at 360°C, 425°C and 475°C in a batch reactor under nitrogen atmosphere. The products were ranged from gases, liquid hydrocarbons, wax-like compounds and carbonaceous residues. It was found that the higher thermal cracking temperature of polyisoprene, the higher gas and liquid products were obtained. The highest yield of gas and liquid products was achieved at 475°C whereas the highest selectivity of isoprene was occurred at 425°C. Catalytic cracking had no effect on enhanced yield of gas and liquid products while it improved the selectivity of isoprene monomer. In addition, zeolite X showed higher selectivity than zeolite Y for isoprene production. BaCO₃ showed the highest selectivity compared to metal oxides and exhibited the highest yield of isoprene (56%) at 425°C.

Keywords: Catalytic cracking, solid base catalyst, polyisoprene, zeolites, metal oxide

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน (Thermal cracking) และการสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) ของพอลิไอโซพรีนโดยใช้ของแข็งเบสที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ แบเรียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ แบเรียมคาร์บอเนต ซีโอไลต์ X และซีโอไลต์ Y โดยทำปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนที่อุณหภูมิ 360 425 และ 475 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซของเหลว สารประกอบแว็กซ์ และกากคาร์บอน (Carbonaceous residues) เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนสูงขึ้น ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ก๊าซและของเหลวเพิ่มมากขึ้น โดยมีเปอร์เซ็นต์ของก๊าซและของเหลวสูงสุด

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ถนนลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520 E-mail: krchonla@kmitl.ac.th

* ผู้เขียนที่ให้การติดต่อ

วารสารเทคโนโลยีสุรนารี 12(1):69-80

ที่อุณหภูมิ 475 องศาเซลเซียส แต่เมื่อพิจารณาถึงความเฉพาะเจาะจงในการผลิตไอโซพรีน พบว่าการสลายตัวที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียสมีค่ามากที่สุด เมื่อทำปฏิกิริยาโดยผสมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีส่วนช่วยให้เปอร์เซ็นต์ของก๊าซและของเหลวเพิ่มมากขึ้น แต่มีส่วนช่วยเพิ่มความเฉพาะเจาะจงในการผลิตไอโซพรีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ X มีความเฉพาะเจาะจงในการผลิตไอโซพรีนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ Y แบบเรียมคาร์บอเนตให้ความเฉพาะเจาะจงในการผลิตไอโซพรีนมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ และสามารถผลิตไอโซพรีนได้มากที่สุด (56 เปอร์เซ็นต์) เมื่อทำปฏิกิริยาการสลายตัวที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส

บทนำ

จากวิกฤติการณ์ด้านพลังงานทำให้ราคาน้ำมันดิบในตลาดโลกสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลกระทบอย่างยิ่งต่อสภาพเศรษฐกิจและสังคมของประเทศไทย ทำให้มีการค้นคว้าในการหาแหล่งน้ำมันทดแทน เพื่อเป็นการลดการพึ่งพาการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศ รวมทั้งการหาแนวทางในการลดปริมาณการใช้น้ำมัน เช่น การใช้ก๊าซโซลล์ เป็นต้น ทางเลือกหนึ่งของการหาแหล่งพลังงานทดแทน คือ การสลายตัวของไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง และสารเคมี นอกจากขยะพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ได้จากกระบวนการปิโตรเคมีแล้ว ผลิตภัณฑ์ที่สามารถใช้เป็นแหล่งวัตถุดิบในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงจากกระบวนการดังกล่าว อีกทั้งประเทศไทยยังเป็นผู้ผลิตและส่งออกยางธรรมชาติเป็นอันดับหนึ่งของโลก (IRSG rubber industry report, 2003) ทำให้ประเทศไทยมีศักยภาพในการนำยางธรรมชาติมาเป็นแหล่งพลังงานทดแทนที่สามารถทำได้โดยการสลายตัวยางธรรมชาติให้กลับมาเป็นไอโซพรีนมอนอเมอร์ ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วงของแก๊สโซลีนและสามารถนำมาใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงได้

การสลายตัวของไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงโดยการสลายตัวด้วยความร้อน (250-500 องศาเซลเซียส) นับว่าเป็นวิธีการที่ง่ายที่สุด นอกจากนั้นมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรด (Bhowmick *et al.*, 1987; Dragunski *et al.*, 2000; Hocevar and Drzaj, 1982) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยม

มากในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม เนื่องจากได้มีการศึกษาและทราบถึงความสามารถในการสลายพันธะระหว่างคาร์บอน แต่อย่างไรก็ตามการสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรดนั้นเกิดปฏิกิริยาผ่านคาร์โบแคตไอออน (Carbocation) ซึ่งสามารถเป็นตัวเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เชชันทำให้ได้เป็นโมเลกุลใหญ่หรือกากคาร์บอน และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสีเสียสภาพได้อีกทั้งทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ได้หลายรูปแบบ (Lin and White, 1997) ทำให้มีการค้นคว้าทางเลือกใหม่โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นเบส (Woo *et al.*, 2000) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาผ่านคาร์เบนไอออน (Carbanion) ซึ่งสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการแตกพันธะเป็นโมเลกุลเล็ก ๆ ทำให้สามารถควบคุมการสลายตัวไปในแนวทางที่เฉพาะเจาะจงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรด จากงานวิจัยที่ผ่านมา (ดารณี พิมพารณ์ และคณะ, 2542) พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นเบสทำให้อัตราการสลายตัวของพอลิस्टาไทรินเพิ่มขึ้นและให้ผลิตภัณฑ์สไตรีนมอนอเมอร์มากที่สุด

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นเบสและผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสลายตัวของพอลิไอโซพรีน เพื่อให้ได้ไอโซพรีนมอนอเมอร์มาใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งเป็นแนวทางเบื้องต้นหรือเป็นต้นแบบของการศึกษาการสลายตัวของยางธรรมชาติต่อไป โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ประเภท คือ โลหะออกไซด์ ได้แก่ แบบเรียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และตัวเร่ง

ปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุนที่แน่นอน ทำให้สามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่ใช้ ได้แก่ ซีโอไลต์ X และซีโอไลต์ Y โดยทำการศึกษาการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนที่อุณหภูมิ 360 425 และ 475 องศาเซลเซียส

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และการบอเนด

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ทำได้โดยให้ความร้อนแบบเตรียมออกไซด์ (บริษัท Riedel dehaen) และแมกนีเซียมออกไซด์ (บริษัท Carlo Erba) ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของอากาศแห้ง (Air zero) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ส่วนแบบเตรียมคาร์บอเนตเตรียมโดยให้ความร้อนแบบเตรียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ บริษัท Carlo Erba) ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ X ในรูปของโซเดียม (NaX) เป็นผลิตภัณฑ์ของ Aldrich ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ Y ในรูปของโซเดียม (NaY) ได้จากการสังเคราะห์ (Singh and Dutta, 1999) จากนั้นทำการเผาซีโอไลต์ X และซีโอไลต์ Y ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วปรับปรุงสมบัติความเป็นเบสของซีโอไลต์ NaX และ NaY ด้วยการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) กับโพแทสเซียม และซีเซียม โดยให้ความร้อนแก่ของผสมซีโอไลต์ NaX 4 กรัม ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ หรือซีเซียมอะซิเตด ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำของผสมไปแยกตะกอนด้วยเครื่องเหวี่ยงสุญญากาศ และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจน

ซีโอไลต์มีค่าพีเอชประมาณ 8 นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ซีโอไลต์ NaX ที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติความเป็นเบสด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ หรือซีเซียมอะซิเตดแล้วจะเรียกว่าซีโอไลต์ KX และ CsX ตามลำดับ และให้ความร้อนแก่ของผสมซีโอไลต์ NaY 4 กรัม ในสารละลายโพแทสเซียมไนเตรด หรือ ซีเซียมอะซิเตด ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำของผสมไปแยกตะกอนด้วยเครื่องเหวี่ยง และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนซีโอไลต์มีค่าพีเอชประมาณ 8 นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ซีโอไลต์ NaY ที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติความเป็นเบสด้วยโพแทสเซียมไนเตรด หรือซีเซียมอะซิเตดแล้วจะเรียกว่าซีโอไลต์ KY และ CsY ตามลำดับ

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้สามารถนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction: XRD) โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์เป็น $\text{Cu K}\alpha$ วิเคราะห์หาสัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม (Si/Al) และเปอร์เซ็นต์การแลกเปลี่ยนไอออนด้วยเทคนิคการวัดรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence spectrometry: XRF) และวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับก๊าซ

การศึกษาการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนด้วยเทคนิค TGA

นำพอลิไอโซพรีนจากสถาบันยาง กรมวิชาการเกษตร (มีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามน้ำหนักเท่ากับ 336,000 กรัมต่อโมล) 10 มิลลิกรัม ละลายในตัวทำละลายโทลูอิน เติมตัวเร่งปฏิกิริยา 2 มิลลิกรัม จากนั้นทำการระเหยโทลูอินออก ทิ้งไว้ให้แห้ง นำไปทดสอบการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเชิงความร้อน (Thermogravimetric Analysis: TGA) ที่อุณหภูมิ 50-800 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 10 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการ

ให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที

การศึกษาการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนในชุดปฏิกรณ์

ในขั้นตอนนี้ทำการศึกษาทั้งการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนทางความร้อน (Thermal cracking) และการสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic cracking) โดยนำพอลิไอโซพรีน 1 กรัม เติมตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 กรัม นำของผสมใส่ในท่อปฏิกรณ์เคมี (Tube reactor) ควบคุมอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จนได้อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา (360-425 หรือ 475 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 180 นาที ใช้ไนโตรเจนเป็นก๊าซพา (Carrier gas) ด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที ผลิตภัณฑ์ก๊าซที่ได้จากการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนจะถูกผ่านมายัง Sample loop เพื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) โดยใช้คอลัมน์ HP-PLOT และ detector แบบ FID ส่วนผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการควบแน่นที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส สามารถนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องก๊าซโครมาโทกราฟีเช่นกัน จากนั้นนำท่อปฏิกรณ์เคมีออกจากชุดให้ความร้อนแล้วละลายของผสมที่เหลือด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์ กรองเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารประกอบแว็กซ์ (Wax-like compounds) จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเชิงความร้อนเพื่อหาปริมาณกากคาร์บอน (Coke)

ผลการทดลองและอภิปรายผล

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดมีความเป็นผลึก จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 1-3 พบว่ามีตำแหน่งของพีคตรงกับ database ของ

แมกนีเซียมออกไซด์ (PDF 45-946) แบเรียมออกไซด์ (PDF 47-1488) และแบเรียมคาร์บอเนต (PDF 1-506) ตามลำดับ จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุและเปอร์เซ็นต์การแลกเปลี่ยนไอออนในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวัดรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนซ์ ในตารางที่ 1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ NaX มีสัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม เท่ากับ 1.1 ซีโอไลต์ NaY มีสัดส่วนของซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม เท่ากับ 2.3 และพบว่าซีโอไลต์ทั้งสองชนิดมีการแลกเปลี่ยนไอออนของโพแทสเซียม และซีเซียม-ไอออนเกิดไม่สมบูรณ์ โดยมีเปอร์เซ็นต์การแลกเปลี่ยนไอออนกับโพแทสเซียมไอออนมากกว่าซีเซียมไอออน เนื่องจากโพแทสเซียมไอออน (1.33 อังสตรอม) มีขนาดเล็กกว่าซีเซียมไอออน (1.69 อังสตรอม) และมีขนาดเล็กกว่ารูพรุนของซีโอไลต์ (7-8 อังสตรอม) จึงมีโอกาสในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีกว่า จากการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวโดยวัดค่าไอโซเทอมของการดูดซับ (Adsorption isotherm) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบเรียมคาร์บอเนตและแมกนีเซียมออกไซด์ ซึ่งสามารถคำนวณพื้นที่ผิวได้โดยสมการ BET พบว่ามีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 62 และ 197 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ

การสลายตัวของพอลิไอโซพรีนด้วยเทคนิค TGA

จากการศึกษาทั้งการสลายตัวทางความร้อนและการสลายตัวผ่านกลไกของตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิไอโซพรีนด้วยเทคนิค TGA พบว่าพอลิไอโซพรีนเริ่มมีการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 360 องศาเซลเซียส และสลายตัวสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ

Table 1. Si/Al ratio and % cation exchange in zeolite X and Y

Zeolite	Si/Al	Ion exchange (%)
NaX	1.1	n/a
KX	1.1	56
CsX	1.1	53
NaY	2.3	n/a
KY	2.1	66
CsY	2.1	54

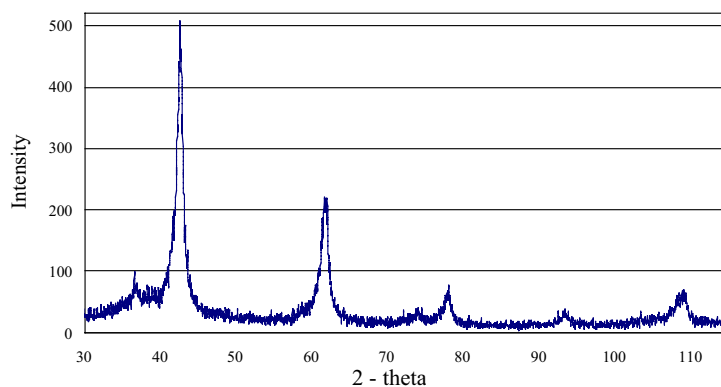


Figure 1. XRD Pattern of Magnesium oxide (MgO)

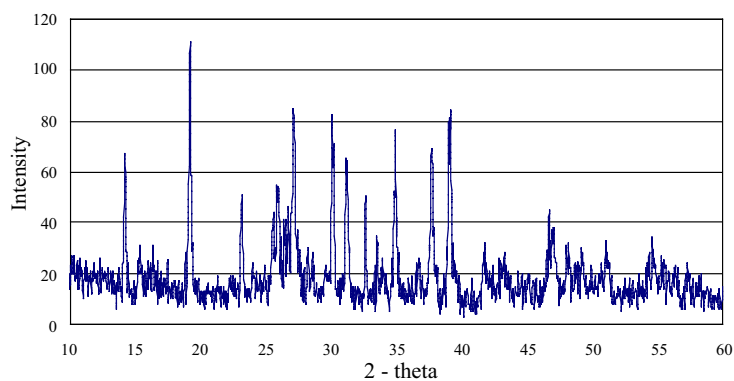


Figure 2. XRD Pattern of Barium oxide (BaO)

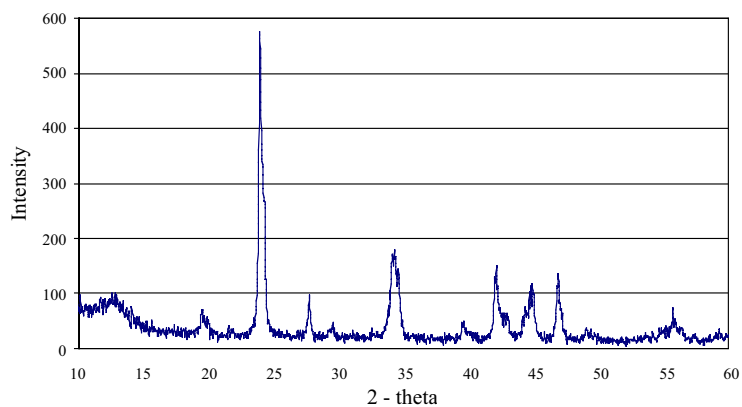


Figure 3. XRD Pattern of Barium carbonate (BaCO₃)

475 องศาเซลเซียส ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาการสลายตัวของพอลิไอโซพรีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 9 ชนิด ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส และเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CsX, CsY, MgO และ BaCO_3 เพื่อศึกษาการสลายตัวของพอลิไอโซพรีน ที่อุณหภูมิ 425 และ 475 องศาเซลเซียส

อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิไอโซพรีน

จากการศึกษาการสลายตัวทางความร้อน (Thermal cracking) ของพอลิไอโซพรีน ที่อุณหภูมิ 360 425 และ 475 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4) พบว่าการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงให้ผลิตภัณฑ์ก๊าซและของเหลวเพิ่มมากขึ้น สารประกอบแวกซ์และกากคาร์บอนลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาการสลายตัวเป็นปฏิกิริยาคูลความร้อน

ดังนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวแบบออนมูลิสระยะได้อย่างมีประสิทธิภาพ

จากการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิไอโซพรีนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (รูปที่ 5) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นไอโซพรีน และพบว่าปริมาณของไอโซพรีนเพิ่มขึ้นเมื่อทำการสลายตัวที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 360 องศาเซลเซียส เป็น 425 องศาเซลเซียส แต่พบว่าปริมาณของไอโซพรีนลดลงประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้อุณหภูมิในการสลายตัวเป็น 475 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวแบบออนมูลิสระยะได้ดี เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีชว่นน้ำหนักโมเลกุลกว้าง ($\text{C}_3\text{-C}_6$) และส่งผลให้ลดความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ของการเกิดไอโซพรีน

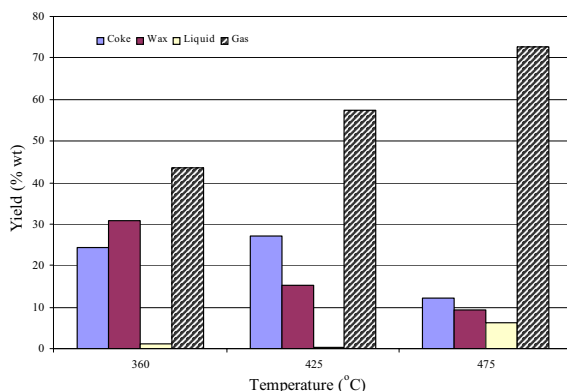


Figure 4. Yield of products from thermal cracking of polyisoprene at various temperature

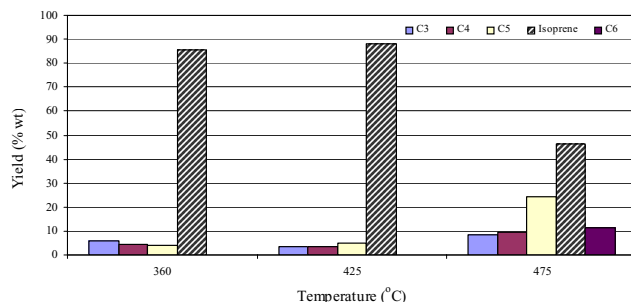


Figure 5. Yield of light hydrocarbons from thermal cracking of polyisoprene at various temperature

จากการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน และการสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิไอโซพรีนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (รูปที่ 6) พบว่าที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ก๊าซและของเหลวในปฏิกิริยาการสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่าในปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน เนื่องจากกลไกการสลายตัวมิได้เกิดผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ และตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลในการขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิไอโซพรีน ส่งผลให้การสลายตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็กนั้นเกิดได้ยากกว่าการสลายตัวทางความร้อน ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังคงเป็นไฮโดรคาร์บอนน้ำหนักโมเลกุลสูง นอกจากนั้นพบว่าเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ก๊าซและของเหลวในปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำมีค่าน้อยกว่าในปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง (425 และ 475 องศาเซลเซียส) เนื่องจากการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำ

สายโซ่พอลิเมอร์มีการเคลื่อนตัวได้น้อย ทำให้สายโซ่มีโอกาสเคลื่อนที่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (Active site) ได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง กล่าวคือการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนเกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นที่อุณหภูมิสูง ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กเพิ่มขึ้น และเมื่อมีการเริ่มต้นของปฏิกิริยา ณ บริเวณที่มีโซ่ปลายสายโซ่สารมัธยันตร์จะดำเนินไปในทิศทางเดียว ทำให้สายโซ่ส่วนที่เหลือสลายตัวไม่ผ่านกลไกของตัวเร่งปฏิกิริยา และคงสภาพเป็นสายโซ่พอลิเมอร์โมเลกุลใหญ่ซึ่งเป็นสารประกอบแว็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 7 อย่างไรก็ตามพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อความสามารถในการสลายพอลิไอโซพรีนเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน เนื่องจากเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ก๊าซและของเหลวมีค่าใกล้เคียงกัน (รูปที่ 6)

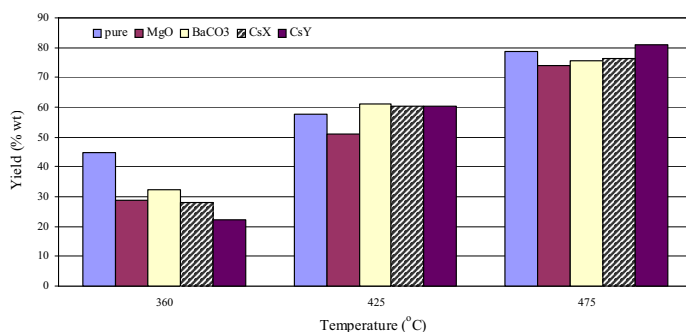


Figure 6. Yield of gas and liquid products from thermal and catalytic cracking of polyisoprene at various temperature

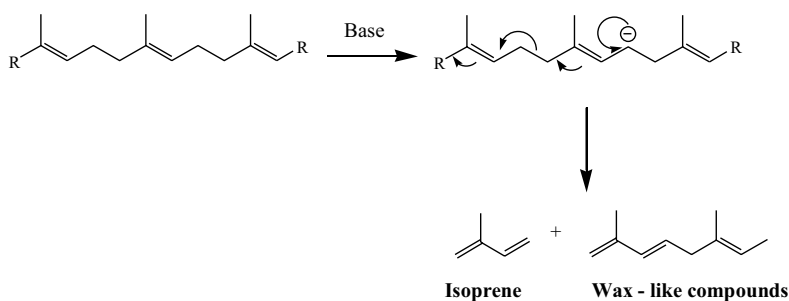


Figure 7. Reaction pathway for catalytic cracking of polyisoprene

จากการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของ ความร้อน และการสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ของพอลิไอโซพรีนที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าเปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์กาคาร์บอนมีปริมาณ ลดลง (รูปที่ 8) เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง

อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ แบบเรียม-คาร์บอเนตและตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์

จากการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของ พอลิไอโซพรีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ และแบบเรียมคาร์บอเนต พบว่าช่วยเพิ่มเปอร์เซ็นต์ ความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนได้เมื่อเทียบกับการสลายตัวทางความร้อน ดังผลการทดลองใน ตารางที่ 2 เนื่องจากไอโซพรีนมี Allylic hydrogen

ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา Deprotonation ในสภาวะที่เป็นเบสแก่ ทำให้เกิดเป็นคาร์เบนไอออนได้บน พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเบสของแข็ง (Sooknoi and Dwyer, 1995) และสามารถเกิดการสลายตัวที่ อุณหภูมิสูงเป็นมอนอเมอร์ได้ดังปฏิกิริยาใน รูปที่ 9 ดังนั้นความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีน ขึ้นกับความแรงของเบสที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังผลการทดลองซึ่งพบว่าการใช้แบบเรียมคาร์บอเนต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ช่วยเพิ่มความเฉพาะเจาะจง ต่อไอโซพรีนมากกว่าแมกนีเซียมออกไซด์ เนื่องจาก แบบเรียมคาร์บอเนตมีความแรงของเบสมากกว่า แมกนีเซียมออกไซด์ อย่างไรก็ตามการสลายตัวของ พอลิไอโซพรีนที่อุณหภูมิสูง (475 องศาเซลเซียส)

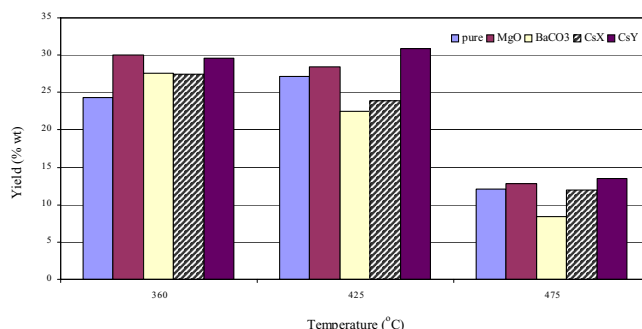


Figure 8. Carbonaceous residues from thermal and catalytic cracking of polyisoprene at various temperature

Table 2. Yield and selectivity of isoprene from thermal and catalytic cracking of polyisoprene at 360°C, 425°C and 475°C

Catalyst type	360°C		425°C		475°C	
	%wt	%Selectivity	%wt	%Selectivity	%wt	%Selectivity
None	37	81	50	85	38	49
MgO	25	86	43	82	55	73
BaCO ₃	24	90	56	89	53	72
BaO	20	62	n/a	n/a	n/a	n/a
NaX	12	56	n/a	n/a	n/a	n/a
KX	21	70	n/a	n/a	n/a	n/a
CsX	21	65	52	83	50	71
NaY	5	15	n/a	n/a	n/a	n/a
KY	20	51	n/a	n/a	n/a	n/a
CsY	21	63	50	80	43	56

พบว่าความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนเมื่อผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด ไม่แตกต่างกันนัก เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนมิได้เกิดปฏิกิริยาผ่านกลไกของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น แต่ได้รับอิทธิพลจากการสลายตัวทางความร้อนด้วย จึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลกว้าง ส่งผลให้มีความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนลดลง ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้ออิทธิพลของอุณหภูมิ การสลายตัวของพอลิไอโซพรีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบเรียมคาร์บอเนตและแมกนีเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง ทำให้ความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเทียบกับการสลายตัวทางความร้อนของพอลิไอโซพรีน แต่การสลายตัวของพอลิไอโซพรีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบเรียมคาร์บอเนตและแมกนีเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิ 360 และ 425 องศาเซลเซียส พบว่ามีความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนใกล้เคียงกับการสลายตัวทางความร้อน ทำให้สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบเรียมคาร์บอเนตและแมกนีเซียมออกไซด์มีอิทธิพลต่อความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนอย่างชัดเจนที่อุณหภูมิ 475 องศาเซลเซียส แต่เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไอโซพรีนที่ได้จากการสลายตัวของพอลิไอโซพรีน พบว่าการใช้แบเรียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์ไอโซพรีนได้มากที่สุดที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลด์ที่อุณหภูมิ 360 และ 425 องศาเซลเซียส พบว่าเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนเมื่อผสมตัวเร่งปฏิกิริยาค่ำกว่าการสลายตัวทางความร้อน (ตารางที่ 2) ทั้งนี้เนื่องจากตำแหน่งที่ว่างไวค้อปฏิกิริยาเบส (Active basic site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลด์ คือประจุลบบริเวณออกซิเจนของอะลูมินาที่มีโลหะแอลคาไลขนาดใหญ่เป็น Counter ion (Huang et al., 1995) ซึ่งอยู่ในรูพรุนของโครงผลึกซีโอไลด์ ด้วยเหตุนี้การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 450 องศาเซลเซียส การแพร่ของพอลิไอโซพรีน

เข้าไปเกิดปฏิกิริยาภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลด์จึงเกิดขึ้นได้ยาก ทำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวส่วนใหญ่เกิดที่บริเวณพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา อิทธิพลของซีโอไลด์ที่มีต่อปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนจึงไม่ชัดเจน แต่เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 475 องศาเซลเซียส พบว่าเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนเมื่อมีการสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลด์สูงกว่าการสลายตัวทางความร้อน เนื่องจากพอลิไอโซพรีนมีโอกาสดลายตัวเป็นโมเลกุลขนาดเล็กและแพร่เข้าไปเกิดปฏิกิริยาภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลด์ได้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ นอกจากนั้นพบว่าการทำปฏิกิริยาโดยใช้ CsX เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนมากกว่า CsY เนื่องจาก CsX มีความเป็นเบสมากกว่า CsY ซึ่งจะเหนี่ยวนำให้ปฏิกิริยาการสลายตัวเกิดผ่านคาร์แบนไอออน (รูปที่ 9) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นไอโซพรีน รวมทั้งขนาดของรูพรุนของซีโอไลด์มีผลต่อขนาดของไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากการสลายตัว กล่าวคือ CsY มีขนาดรูพรุนจุลภาคใหญ่กว่า CsX ทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวภายในโครงผลึกของซีโอไลด์ CsY เป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลขนาดใหญ่กว่า ส่งผลให้มีความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนเมื่อผสม CsY น้อยกว่าเมื่อผสม CsX เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไอโซพรีน พบว่าการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนโดยใช้ CsX เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถผลิตไอโซพรีนได้มากกว่าการใช้ CsY เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบเรียมคาร์บอเนตและ CsX ทำให้เกิดกาคาร์บอนลดลง ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์และ CsY ซึ่งมีสมบัติเป็นเบส แต่มีบางส่วนแสดงสมบัติเป็นกรดลิวอิส เนื่องจากแมกนีเซียมเป็นโลหะไอออนขนาดเล็ก มีความกระด้างของกรดสูง (Hard acid) ทำให้เกิดการให้อิเล็กตรอนแก่ออกซิเจนได้ยากกว่าแบเรียมไอออน ดังนั้นแมกนีเซียมออกไซด์จึงมีความเป็นเบส

น้อยกว่าเบเรียมคาร์บอเนต ส่วนซีโอไลต์ Y มีค่า Si/Al สูงเมื่อเทียบกับซีโอไลต์ X จึงมีความเป็นเบสต่ำกว่าซีโอไลต์ X เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด (MgO และ CsY) แสดงสมบัติเป็นกรดลิวอิส ทำให้กลไกการสลายตัวบางส่วนเกิดผ่านคาร์โบแคตไอออน (รูปที่ 10) เกิดการคาร์บอนจำนวนมากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเบเรียมคาร์บอเนตและ CsX (รูปที่ 8)

อิทธิพลของโลหะไอออนภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์

จากการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ พบว่า การใช้ซีโอไลต์ X เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไอโซพรีนมากกว่าการใช้ซีโอไลต์ Y เนื่องจากซีโอไลต์ X มีความเป็นเบสมากกว่าซีโอไลต์ Y ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงสมบัติความเป็นเบสของซีโอไลต์ โดยการแลกเปลี่ยนไอออนกับแอลคาไลไอออนขนาดใหญ่ เช่น โพแทสเซียมไอออน ซีเซียมไอออน เพื่อช่วยเพิ่มอิเล็กตรอนแก่ออกซิเจนในโครงผลึกของซีโอไลต์ ทำให้เพิ่มความแรงของเบสมากขึ้น โดยสามารถคำนวณเป็นค่าประจุลบที่ออกซิเจนในโครงผลึกของซีโอไลต์ (Oxygen framework charge) (Hocevar and Drzaj, 1982)

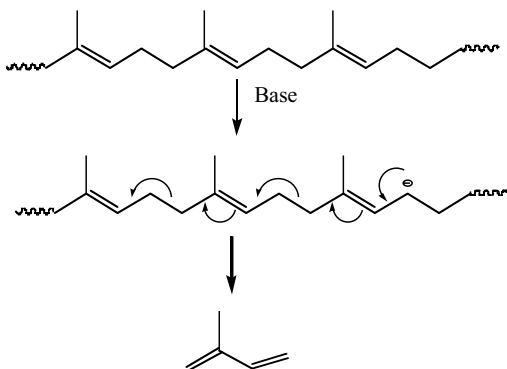


Figure 9. Reaction pathway for catalytic cracking of polyisoprene over base catalyst

ดังผลการทดลองในรูปที่ 11 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ X มีค่าประจุลบที่ออกซิเจนในโครงผลึกมากกว่าซีโอไลต์ Y แสดงว่ามีความเป็นเบสมากกว่า และเมื่อปรับปรุงสมบัติความเป็นเบสของซีโอไลต์ โดยการแลกเปลี่ยนไอออน พบว่าการแลกเปลี่ยนกับไอออนขนาดใหญ่ขึ้น ($\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$) ทำให้มีความเป็นเบสมากยิ่งขึ้น และทำให้มีความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนมากขึ้น (ตารางที่ 2) แต่เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนที่ได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนเมื่อผสม CsX มีค่าต่ำกว่าเมื่อผสมตัวเร่งปฏิกิริยา KX เนื่องจากซีเซียมไอออนมีน้ำหนักอะตอมมาก (282 กรัมต่อโมล) เมื่อชั่งตัวเร่งปฏิกิริยา CsX ในน้ำหนัก (กรัม) ที่เท่ากับ KX พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CsX มีตำแหน่งที่ว่างไวต่อปฏิกิริยาต่อกรัม (Active site/gram) น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา KX ดังแสดงในตารางที่ 3 กล่าวคือ CsX มีเปอร์เซ็นต์ของอะลูมินาที่เป็นองค์ประกอบลดลงเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ X ชนิดอื่น แสดงให้เห็นว่าในน้ำหนักที่เท่ากัน CsX จะมีประจุลบบริเวณออกซิเจนของอะลูมินาซึ่งเป็นบริเวณที่แสดงสมบัติความเป็นเบสน้อยกว่าซีโอไลต์ X ชนิดอื่น จึงส่งผลให้มีความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนลดลง

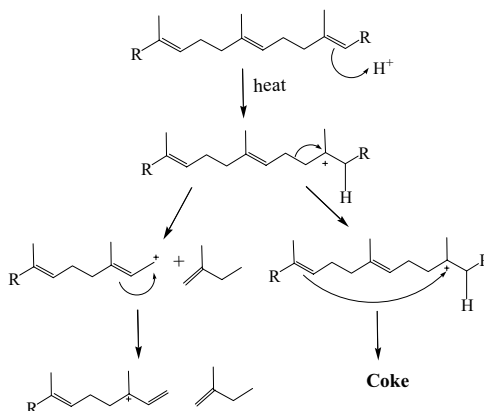


Figure 10. Reaction pathway for catalytic cracking of polyisoprene over acid catalyst

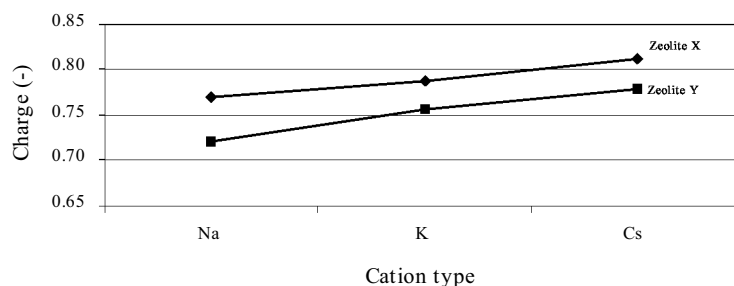


Figure 11. Oxygen framework charge of cation exchanged zeolite X and Y

Table 3. % weight of metal oxides in zeolite X

Zeolite X	%wt				
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Cs ₂ O
NaX	25.3	32.3	42.4	-	-
KX	9.7	30.9	41.4	18.0	-
CsX	7.6	22.9	30.4	-	39.1

บทสรุป

จากปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิไอโซพรีน พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสลายตัวทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ก๊าซและของเหลวมากขึ้น ส่วนสารประกอบแวกซ์ และกาคาร์บอนลดลง เนื่องจากอุณหภูมิสูงทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวแบบอนุมูลอิสระอย่างมีประสิทธิภาพ แต่ถ้าใช้อุณหภูมิสูง 475 องศาเซลเซียส กลับทำให้เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนลดลง การสลายตัวของพอลิไอโซพรีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์ แบเรียมคาร์บอเนต และซีโอไลต์ พบว่าไม่มีส่วนช่วยในการสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์ก๊าซและของเหลวเพิ่มขึ้น แต่มีส่วนช่วยเพิ่มเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นเบสช่วยเหนี่ยวนำให้กลไกการสลายตัวเกิดผ่านคาร์เบนไอออน

การสลายตัวของพอลิไอโซพรีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบเรียมคาร์บอเนต และซีโอไลต์ X ให้เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ และซีโอไลต์ Y ตามลำดับ เนื่องจากแบเรียมคาร์บอเนต และซีโอไลต์ X มีความเป็นเบสมากกว่าแมกนีเซียมออกไซด์ และซีโอไลต์ Y ตามลำดับ จึงช่วยเหนี่ยวนำให้กลไกการสลายตัวเกิดผ่านคาร์เบนไอออนได้ดีกว่า ส่วนการปรับปรุงสมบัติความเป็นเบสของซีโอไลต์ พบว่าการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยไอออนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (K^+ และ Cs^+) ทำให้ซีโอไลต์มีความเป็นเบสเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เพิ่มเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีน

เปรียบเทียบการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบเรียมคาร์บอเนต และซีโอไลต์ X พบว่าแบเรียมคาร์บอเนตให้เปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนมากกว่าการใช้ซีโอไลต์ X (CsX) เนื่องจากพอลิไอโซพรีนเป็นพอลิเมอร์โมเลกุลใหญ่ จึงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ได้ แต่เกิดปฏิกิริยาบริเวณปากรูพรุน (Pore mouth) ของซีโอไลต์ และบริเวณพื้นผิวภายนอก ดังนั้นซีโอไลต์ซึ่งมีพื้นที่ผิวที่เป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาส่วนใหญ่อยู่ภายในรูพรุนจึงมีความสามารถในการสลายพอลิไอโซพรีนได้น้อยกว่าแบเรียม-

คาร์บอนตซึ่งมีตำแหน่งว่างไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นเบสอยู่บริเวณพื้นผิวภายนอก จากงานวิจัยนี้พบว่าการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนโดยใช้แบเรียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 425 องศาเซลเซียสเป็นสถานะที่ให้เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและเปอร์เซ็นต์ความเฉพาะเจาะจงต่อไอโซพรีนมากที่สุด

เอกสารอ้างอิง

- ดารณี พิมพ์ภรณ์, พริยา พุทธิมัย และสุภาภัก ชูโต. (2542). โครงการพิเศษเรื่องการสลายตัวของพอลิस्टาไรีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, หน้า 38-55.
- Bhowmick, A.K., Rampalli, S., Gallagher, K., Seeger, R., and McIntyre, D. (1987). The degradation of guayule rubber and the effect of resin components on degradation at high temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 33:1,125-1,139.
- Dragunski, D.C., Freitas, A.R., Rubira, A.F., and Muniz, E.C. (2000). Influence of iron (III) chloride on the degradation of the polyisoprene and polybutadiene. *Polymer Degradation and Stability*, 67:239-247.
- Haung, M., Kaliaguine, S., and Auroux, A. (1995). Lewis basic and lewis acidic sites in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 97:311-318.
- Hocevar, S., and Drzaj, B. (1982). Electronegativity and catalytic properties of zeolites. *Journal of Catalysis*, 73:205-215.
- IRSG Rubber Industry Report. (2003). World rubber industry statistics. *The Rubber*, 12(5):92.
- Lin, R., and White, R.L. (1997). Acid-catalyzed cracking of polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 63:1,287-1,298.
- Singh, R., and Dutta, P.K. (1999). Use of surface-modified zeolite Y for extraction of metal ions from aqueous to organic phase. *Microporous and Mesoporous Materials*, 32:29-35.
- Sooknoi, T., and Dwyer, J. (1995). Hydrogenation of styrene and hydrogenolysis of 2-phenylethanol. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 97:423-432.
- Woo, O.S., Ayala, N., and Broadbelt, L.J. (2000). Mechanistic interpretation of base-catalyzed depolymerization of polystyrene. *Catalysis Today*, 55:161-171.