

ตัวเร่งปฏิกิริยาकार्बอนที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วสำหรับปฏิกิริยา  
ของเอทานอล



นายวีรพัฒน์ วิวัฒน์นอม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CARBON-BASED CATALYST DERIVED FROM PYROLYSIS OF USED TIRE  
FOR REACTION OF ETHANOL

Mr. Weeraphat Wiwatthanodom



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering  
Department of Chemical Engineering  
Faculty of Engineering  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2014  
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ตัวเร่งปฏิกิริยาकार์บอนที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส
	ยางรถยนต์ใช้แล้วสำหรับปฏิกิริยาของเอทานอล
โดย	นายวีรพัฒน์ วิวัฒน์นอม
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร

---

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร. บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. จุงใจ ปิ่นประณต)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร)

.....กรรมการ  
(ดร. ชุตินันท์ สิริพิพัฒนกุล)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร. เอกราชันย์ ไชยชนะ)

วีรพัฒน์ วิวัฒน์นอม : ตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วสำหรับปฏิกิริยาของเอทานอล (CARBON-BASED CATALYST DERIVED FROM PYROLYSIS OF USED TIRE FOR REACTION OF ETHANOL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์  
หลัก: รศ. ดร. บรรเจิด จงสมจิตร, 65 หน้า.

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาเกี่ยวกับคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้วมาปรับปรุงให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากับเอทานอลที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส โดยเปรียบเทียบระหว่างการนำคาร์บอนมาปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริก กระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริกที่อุณหภูมิ 420 , 520 และ 620 องศาเซลเซียส จากนั้นใช้ดูดซับกรดซัลฟิวริกเพื่อเพิ่มความเป็นกรดในการทำปฏิกิริยากับเอทานอลจากการศึกษาพบว่า หลังจากกระตุ้นคาร์บอนให้เป็นถ่านกัมมันต์จะทำให้เกิดรูพรุนแบบมีโซพอร์ ถ่านกัมมันต์เหล่านี้เมื่อนำไปดูดซับกรดซัลฟิวริกและนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับเอทานอลจะให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลีน เนื่องจากเกิดเป็นปฏิกิริยาเอทานอลดีไฮเดรชัน โดยความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 400 องศาเซลเซียสมีผลต่อการเกิดเอทิลีนสูงสุด



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2557

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

# # 5570946021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: ETHANOL DEHYDRATION / ACTIVATED CARBON / SULFONATION / ETHYLENE

WEERAPHAT WIWATTHANODOM: CARBON-BASED CATALYST DERIVED FROM PYROLYSIS OF USED TIRE FOR REACTION OF ETHANOL. ADVISOR: ASSOC. PROF. BUNJERD JONGSOMJIT, Ph.D., 65 pp.

This research focused on investigation of carbon from pyrolysis of used tire for improvement of catalytic reaction for ethanol at temperature 200-400°C by comparison between carbon treatment with hydrochloric acid and nitric acid. Then, it was activate to form activated carbon by treating with phosphoric acid at various temperatures of 420 , 520 and 620 °c. After that it was adsorbed with sulfuric acid and used for catalytic reaction with ethanol. It was found that the activated carbon is presented with mesoporous structure. These activated carbons adsorb with sulfuric acid and react with ethanol producing ethylene as the main product due to dehydration reaction of ethanol. Acidity of catalysts affects ethanol conversion. At reaction temperature of 400 °c yields the highest ethylene production.



Department: Chemical Engineering

Student's Signature .....

Field of Study: Chemical Engineering

Advisor's Signature .....

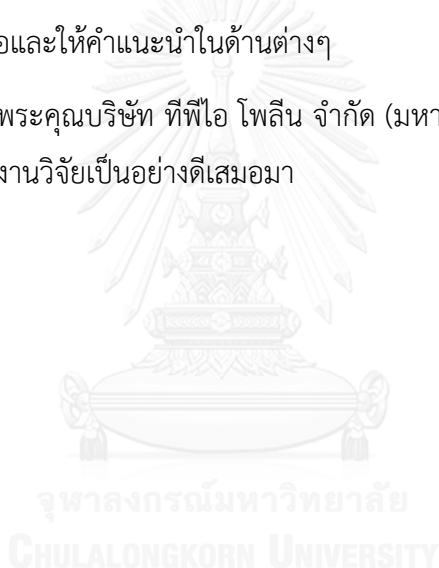
Academic Year: 2014

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.บรรเจิด จงสมจิตร ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่ให้การดูแลเอาใจใส่ให้คำปรึกษาเป็นอย่างดีเสมอมา และคอยกระตุ้นให้ผู้วิจัยมีความกระตือรือร้น ทั้งด้านการเรียน การค้นคว้าวิจัย ตั้งแต่เริ่มต้นจนกระทั่งเสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้องทุกท่าน ที่ให้การเลี้ยงดูอบรมสั่งสอน ให้กำลังใจ และส่งเสริมด้านการศึกษาเป็นอย่างดีเสมอมา กราบขอบพระคุณครูอาจารย์ทุกท่านที่อบรมสั่งสอนและถ่ายทอดวิชาความรู้จนกระทั่งศิษย์ประสบความสำเร็จในชีวิต ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่และบุคลากร ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำในด้านต่างๆ

ขอกราบขอบพระคุณบริษัท ทีพีโอ โพลีน จำกัด (มหาชน) ที่สนับสนุนอุปกรณ์ วัสดุดิบ และข้อมูลในการดำเนินงานวิจัยเป็นอย่างดีเสมอมา



## สารบัญ

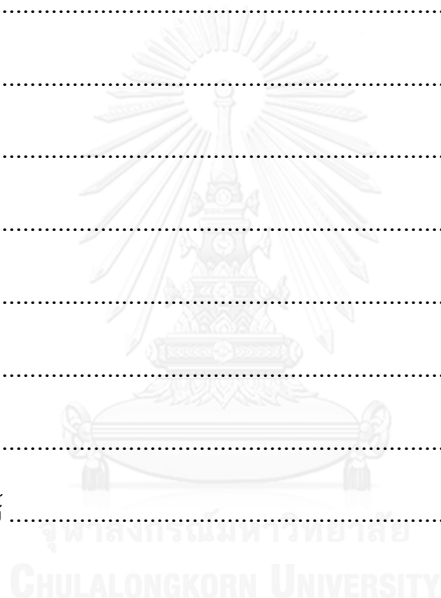
	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 .....	14
บทนำ.....	14
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	14
1.2 วัตถุประสงค์ .....	15
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	15
บทที่ 2 .....	17
ทฤษฎี.....	17
2.1 ยางรถยนต์.....	17
2.1.1 องค์ประกอบของยางรถยนต์ .....	17
2.2 กระบวนการไพโรไลซิส .....	18
2.3 กระบวนการแยกสลายยางรถยนต์ .....	20
2.4 คาร์บอน .....	20
2.5 ถ่านกัมมันต์ .....	21
2.5.1 ดัชนีที่ใช้วัดคุณภาพของถ่านกัมมันต์.....	22
2.5.2 การจำแนกชนิดถ่านกัมมันต์ .....	23
2.6 การผลิตถ่านกัมมันต์ .....	25

2.7 กระบวนการดูดซับ.....	26
2.8 ไอโซเทอมการดูดซับ .....	27
2.9 ประโยชน์ของถ่านกัมมันต์.....	28
2.10 ตัวรองรับคาร์บอน .....	29
2.11 ปฏิิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์.....	29
2.12 ปฏิิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ซัลโฟนิค (Sulfonation) .....	29
2.13 กรดซัลฟิวริก.....	30
2.13.1 คุณสมบัติทางกายภาพ .....	30
2.13.2 คุณสมบัติทางเคมี.....	30
2.13.3 ปฏิิกิริยากับน้ำ.....	30
2.14 การขจัดน้ำจากเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิิกิริยาที่มีความเป็นกรด .....	31
2.15 การศึกษาคุณสมบัติ .....	32
2.15.1 X-ray diffraction.....	32
2.15.2 Fourier transform infrared spectroscopy .....	32
2.15.3 Scanning Electron Microscopy .....	33
2.15.4 Brunauer–Emmett–Teller.....	33
บทที่ 3 .....	36
บททวนวรรณกรรม .....	36
3.1 การเตรียมถ่านกัมมันต์.....	36
3.2 ตัวเร่งปฏิิกิริยาชนิดกรด .....	38
3.3 จุดประสงค์ของงานวิจัย .....	40
3.4 ขอบเขตงานวิจัย .....	40
บทที่ 4 .....	41



การทดลอง.....	41
4.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ .....	41
4.2 สารเคมี.....	41
4.3 การทดลอง.....	42
4.3.1 เตรียมถ่านกัมมันต์.....	42
4.3.2 คำศัพท์เฉพาะ.....	42
4.3.3 การเตรียมซัลโฟเนทคาร์บอน .....	42
4.3.4 คำศัพท์เฉพาะ.....	43
4.4 การศึกษาคุณสมบัติต่างๆ.....	43
4.4.1 ทดสอบหาปริมาณคาร์บอนและซัลเฟอร์.....	43
4.4.2 ทดสอบการดูดซับไอโอดีน .....	43
4.4.3 X-ray diffraction (XRD).....	43
4.4.4 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) .....	43
4.4.5 Scanning Electron Microscopy (SEM) .....	43
4.4.6 Brunauer–Emmett–Teller (BET).....	43
4.4.7 การทดสอบความเป็นกรด.....	44
4.4.8 ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
บทที่ 5 .....	45
ผลการทดลอง .....	45
5.1 การทดสอบด้วย X-ray diffraction (XRD).....	45
5.2 การทดสอบ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ของถ่านกัมมันต์ .....	45
5.3 การทดสอบการดูดซับไอโอดีน .....	46
5.4 การดูดซับไนโตรเจน.....	46

5.5 ทดสอบความเป็นกรด .....	51
5.6 ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
5.7 การทดสอบ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	53
บทที่ 6 .....	54
สรุปผลการศึกษา.....	54
ข้อเสนอแนะ.....	55
ภาคผนวก.....	56
ภาคผนวก ก .....	57
ภาคผนวก ข .....	58
ภาคผนวก ค .....	60
ภาคผนวก ง.....	61
ภาคผนวก จ .....	62
รายการอ้างอิง .....	63
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	65



**สารบัญตาราง**

ตารางที่ 1 คุณสมบัติของน้ำมันจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์ ..... 19

ตารางที่ 2 ทบทวนวรรณกรรมการเตรียมถ่านกัมมันต์..... 36

ตารางที่ 3 ทบทวนวรรณกรรมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ..... 38

ตารางที่ 4 การดูดซับไอโอดีนของถ่านกัมมันต์..... 46

ตารางที่ 5 คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ..... 50

ตารางที่ 6 แสดงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา ..... 51



สารบัญรูปภาพ

ภาพที่ 1 ส่วนประกอบโดยทั่วไปของยางรถยนต์ ..... 17

ภาพที่ 2 กระบวนการไพโรไลซิส ..... 19

ภาพที่ 3 โครงสร้างการจัดเรียงตัวของคาร์บอน ..... 21

ภาพที่ 4 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวคาร์บอน ..... 22

ภาพที่ 5 ถ่านกัมมันต์แบบผง ..... 24

ภาพที่ 6 ถ่านกัมมันต์แบบเม็ด ..... 24

ภาพที่ 7 ถ่านกัมมันต์แบบแท่ง ..... 24

ภาพที่ 8 รูพรุนของถ่านกัมมันต์ ..... 25

ภาพที่ 9 กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์ ..... 26

ภาพที่ 10 กราฟการดูดซับ ..... 28

ภาพที่ 11 แสดงการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ ..... 29

ภาพที่ 12 การแทนที่ของหมู่ซัลโฟนิค ..... 29

ภาพที่ 13 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $1/V[(P_0/P)-1]$  กับ  $P/P_0$  ..... 34

ภาพที่ 14 แผนภาพการติดตั้งอุปกรณ์ในกระบวนการขจัดน้ำจากเอทานอล ..... 44

ภาพที่ 15 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงต่างกัน ..... 45

ภาพที่ 16 กราฟ Fourier transform infrared spectroscopy ถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างกัน ..... 46

ภาพที่ 17 ลักษณะของเส้นกราฟ Type IV ตามระบบ IUPAC [4] ..... 47

ภาพที่ 18 กราฟระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure ( $P/P_0$ ) ของ AC\_HCL420 ..... 47

ภาพที่ 19 กราฟระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure ( $P/P_0$ ) ของ AC\_HCL520 ..... 48

ภาพที่ 20 กราฟระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure ( $P/P_0$ ) ของ AC\_HCL620 ..... 48

ภาพที่ 21 กราฟระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure ( $P/P_0$ ) ของ AC\_N420 ..... 49

ภาพที่ 22 กราฟระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure ( $P/P_0$ ) ของ AC\_N520 ..... 49

ภาพที่ 23 กราฟระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure ( $P/P_0$ ) ของ AC_N620.....	50
ภาพที่ 24 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล.....	52
ภาพที่ 25 ปริมาณเอทิลีนจากการขจัดน้ำจากเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน.....	52
ภาพที่ 26 กราฟ Fourier transform infrared spectroscopy ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากการศึกษาของศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมยางไทย พบว่าการใช้งานยางรถยนต์ในปัจจุบันมีความต้องการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องโดยเฉลี่ยร้อยละ 4.1 ต่อปี ซึ่งการใช้งานของยางรถยนต์ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจะก่อให้เกิดยางรถยนต์เก่าที่หมดสภาพการใช้งานเพิ่มขึ้นเช่นกัน ยางรถยนต์เก่าเป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมากเนื่องจากสามารถย่อยสลายตามธรรมชาติได้ยาก ในปัจจุบันมีการเกิดขึ้นของเทคโนโลยีในการกำจัดยางรถยนต์เก่าได้อย่างมีประสิทธิภาพเรียกว่า กระบวนการไพโรไลซิส โดยเป้าหมายของกระบวนการดังกล่าวคือ การผลิตเชื้อเพลิงทดแทน เช่น ก๊าซเผาไหม้ และน้ำมัน ซึ่งปัจจุบันถือว่ามีความต้องการเพิ่มขึ้นและมีราคาเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง

กระบวนการไพโรไลซิสเป็นการให้ความร้อนกับวัตถุดิบที่อุณหภูมิสูงภายใต้สภาวะไม่มีออกซิเจน งามที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะให้ผลิตภัณฑ์ได้ 3 ชนิดคือ น้ำมัน ก๊าซเผาไหม้ และคาร์บอน โดยคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการผลิตจะมีคุณภาพต่ำเนื่องจากมีสิ่งเจือปนสูง ราคาถูก จึงถือว่าเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เหลือจากกระบวนการผลิต คาร์บอนจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์มีลักษณะเป็นผงละเอียด สีดำ มีความเป็นรูพรุนสูง สามารถปรับปรุงคุณสมบัติให้มีความเหมาะสมกับความต้องการได้ เช่น เพิ่มความสามารถในการดูดซับ ปรับปรุงพื้นที่ผิว โดยทั่วไปสามารถใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ใช้สำหรับเป็นถ่านกัมมันต์ในการดูดซับสารที่ไม่ต้องการจากของเหลวหรือก๊าซในโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ ใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้

การใช้คาร์บอนเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดีคือ สามารถทนความร้อนได้สูง มีความเสถียรทางเคมี เช่น การใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดในการสังเคราะห์เอทิลีนจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอล

เอทิลีนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีความสำคัญต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ในปัจจุบัน เนื่องจากเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตสารต่างๆที่มีความหลากหลาย เช่น พอลิเอทิลีน , สไตรีน , เอทิลีนออกไซด์ เป็นต้น โดยสารดังกล่าวมีความสำคัญต่ออุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมพลาสติก สิ่งทอ เส้นใย ปัจจุบันวัตถุดิบหลักที่ใช้ในการผลิตเอทิลีน ได้แก่ แนฟทา ซึ่งเป็นสารผสมไฮโดรคาร์บอน (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) จุดเดือดระหว่าง 30-200 องศาเซลเซียส , ก๊าซปิโตรเลียมเหลว (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)

การผลิตเอทิลีนทั่วไปจะใช้การแตกสลายทางความร้อนโดยใช้ไอน้ำหรือกระบวนการไพโรไลซิส อย่างไรก็ตามได้มีงานวิจัยในปัจจุบันที่เลือกใช้วัตถุดิบทางการเกษตรมาผลิตเป็นเอทานอล และทำการขจัดน้ำออกเพื่อให้อยู่ในรูปของเอทิลีน ที่เรียกว่าปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง กากน้ำตาล อ้อย มาใช้ทดแทนเพื่อเป็นทางเลือก เพราะในปัจจุบันสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตเอทิลีนนั้นลดลงแต่มีความต้องการใช้งานสูงขึ้น การคิดค้นเพื่อหาสิ่งทดแทนจึงมีความสำคัญอย่างมาก การเพิ่มมูลค่าให้กับวัตถุดิบที่ได้จากการเกษตรจึงมีความเหมาะสมกับประเทศไทย เนื่องจากมีวัตถุดิบในปริมาณมากและสามารถหาได้ง่าย ในการผลิตเอทิลีนจากเอทานอลจะต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดร่วมด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้ในการขจัดน้ำออกจากเอทานอล ที่มีการใช้อย่างแพร่หลาย เช่น อะลูมินา ซีโอไลท์ เนื่องจากสามารถผลิตเอทิลีนได้มากกว่า 90% ในการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับมีผลอย่างมากต่อการแยกน้ำออกจากเอทานอล

ในงานวิจัยนี้ให้ความสนใจการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเอทานอล โดยส่วนแรกของงานวิจัยจะทำการศึกษากัมมันต์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส โดยการปรับปรุงคุณภาพคาร์บอนด้วยกรดที่มีความแตกต่างกันคือ กรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริก จากนั้นกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริกที่อุณหภูมิต่างกันคือ 420 , 520 และ 620 องศาเซลเซียส ส่วนที่สองใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับและใช้ในปฏิกิริยาขจัดน้ำจากเอทานอล

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษากัมมันต์จากคาร์บอนในกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์ใช้แล้ว
2. เพื่อศึกษากัมมันต์จากกระบวนการไพโรไลซิสที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดที่แตกต่างกัน
3. เพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจากการใช้คาร์บอนเป็นตัวรองรับในการขจัดน้ำออกจากเอทานอล

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ส่วนที่ 1 ศึกษาการเตรียมถ่านกัมมันต์จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์

- เตรียมคาร์บอนจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส โดยเปรียบเทียบการปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก และกรดไนตริก จากนั้นกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริก ที่อุณหภูมิ 420 , 520 และ 620 องศาเซลเซียส

- ทดสอบคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์หลังกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก ด้วย Brunauer–Emmett–Teller (BET) , X-ray diffraction (XRD) , Iodine adsorption , Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

ส่วนที่ 2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดโดยใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับสำหรับขจัดน้ำจากเอทานอล

- นำถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก มาทำการดูดซับกรดซัลฟิวริก
- ทดสอบคุณสมบัติด้วย Fourier transform infrared spectroscopy , ไตเตรท
- ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการขจัดน้ำจากเอทานอลที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส เพื่อหาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยใช้ Gas chromatography (GC)





## บทที่ 2

### ทฤษฎี

#### 2.1 ยางรถยนต์

##### 2.1.1 องค์ประกอบของยางรถยนต์มีดังนี้

1. ยางธรรมชาติ
2. ยางสังเคราะห์ ผลิตขึ้นจากปิโตรเลียม ช่วยป้องกันการอ่อนตัวเมื่อเจอสภาพอากาศร้อน
3. คาร์บอนแบล็ค หรือผงเขม่า เพื่อช่วยให้โมเลกุลของยางจับตัวกันแน่น ทนต่อการสึกหรอ รวมถึงรอยขีดข่วน
4. ผ้าใบ หรือเส้นลวด ช่วยเสริมใยเหล็กให้ความแข็งแรงต่อยาง
5. ออกไซด์ของสังกะสี ช่วยชะลอการย่อยสลายด้วยรังสียูวี
6. กำมะถัน ช่วยให้ยางยึดหยุ่นคงรูป
7. สารเคมีอื่นๆ เช่น แคดเมียม ตะกั่ว สังกะสีและโลหะหนักอื่นๆ

ในยางรถยนต์ 1 เส้นจะมีส่วนประกอบทั่วไป คือ

1. ขอบยาง จะรัดเข้ากับขอบกระทะล้อ เพื่อให้ยางยึดเกาะกระทะล้อไว้ได้
2. แก้มยาง เป็นส่วนที่ปกป้องยางจากการเสียดสีกับวัสดุบนพื้นถนน
3. โครมยาง สร้างขึ้นจากชั้นผ้าใบช่วยในการสร้างความแข็งแรงของยาง
4. หน้ายาง ส่วนที่สัมผัสโดยตรงกับพื้นถนน
5. ใยเหล็ก ช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับหน้ายาง
6. เนื้อยาง ส่วนที่กักเก็บลม ใช้ในการกักเก็บลมไว้ภายใน ใช้ทดแทนยางใน



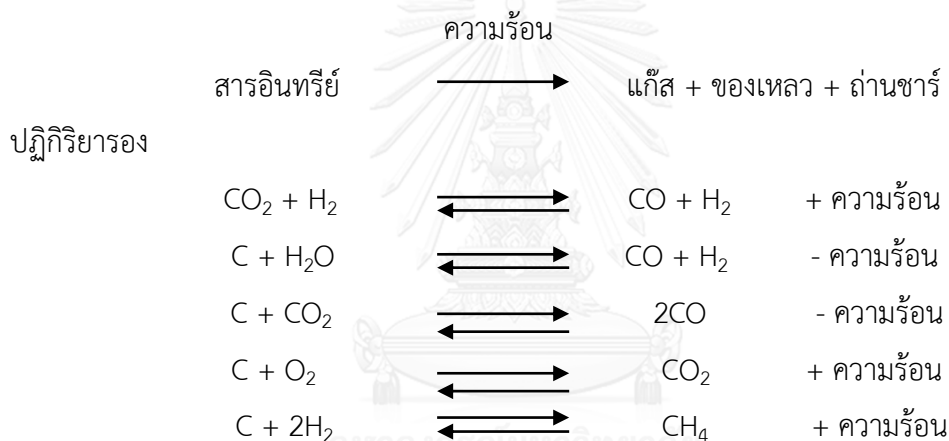
ภาพที่ 1 ส่วนประกอบโดยทั่วไปของยางรถยนต์

## 2.2 กระบวนการไพโรไลซิส

เป็นกระบวนการที่ทำให้สารประกอบอินทรีย์ขนาดใหญ่มีขนาดเล็กลงหรือมีสายโซ่เล็กลง โดยการแยกสลายทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการแยกสลายประมาณ 200-800 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบ กระบวนการไพโรไลซิสมีความแตกต่างจากเผาไหม้เนื่องจากไม่มีการสันดาปกับอากาศโดยตรงและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน แต่กระบวนการไพโรไลซิสเป็นการให้ความร้อนเพื่อใช้เป็นพลังงานในการแยกสลายโมเลกุลให้มีขนาดเล็กลง ดังภาพที่ 2 [1]

ปฏิกิริยาเคมีในการแยกสลายทางความร้อนเป็นดังนี้

ปฏิกิริยาหลัก



โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส แบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ ก๊าซ (เผาไหม้)

ของเหลว (น้ำมัน) และของแข็ง (ถ่านชาร์) ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

อัตราการให้ความร้อน เป็นต้น เป้าหมายหลักของกระบวนการไพโรไลซิสคือต้องการผลิตภัณฑ์ที่เป็น

ของเหลว (น้ำมัน) ซึ่งมีอัตราส่วนประมาณ 38-56% ก๊าซ 10-30% ที่เหลือคือ ถ่านชาร์ [1]

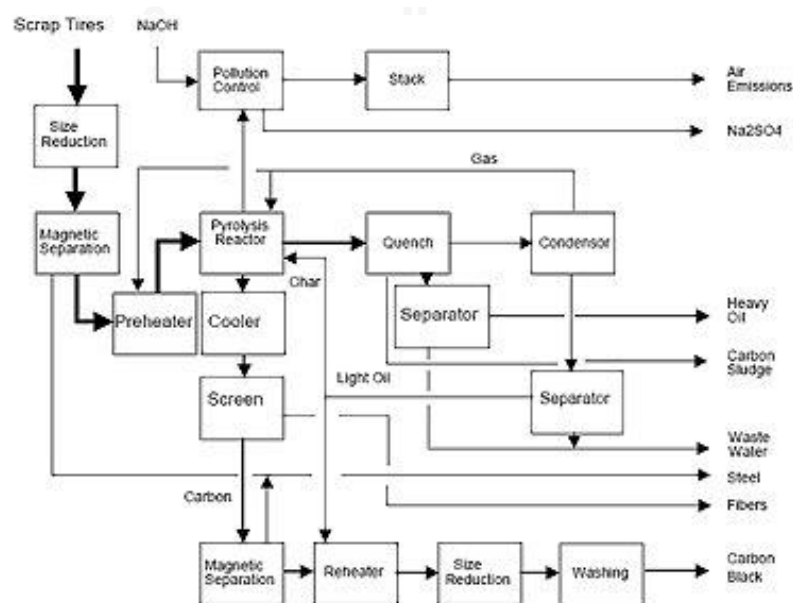
คุณภาพของน้ำมันและก๊าซที่ได้จะขึ้นอยู่กับปัจจัยดังต่อไปนี้

1. สภาวะของกระบวนการไพโรไลซิส เช่น อุณหภูมิ ความดัน เวลา อัตราการให้ความร้อน
2. ชนิดของปฏิกรณ์มีผลต่ออัตราการให้ความร้อน
3. วัตถุดิบที่ใช้ เช่น ขนาดวัตถุดิบ ชนิดวัตถุดิบ

น้ำมันที่ได้จากกระบวนการผลิตจะมีสารประกอบอะโรมาติกส์และกำมะถันสูง เนื่องจากภายในยางรถยนต์มีวงเบนซีนและกำมะถันอยู่ในโมเลกุล เมื่อนำน้ำมันไปกลั่นจะได้น้ำมันที่มีความดันไอสูง และมีความไวไฟเนื่องจากมีสารประกอบอะโรมาติกส์ปริมาณมาก น้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสสามารถเติมเข้าเครื่องยนต์ได้แต่จะทำให้อายุการใช้งานสั้นลง เนื่องจากในน้ำมันมีสารเจือปนหลายชนิด เช่น กรด โลหะหนัก กำมะถัน ดังนั้นก่อนการใช้งานควรกลั่นให้ได้คุณภาพตามมาตรฐาน คุณสมบัติของน้ำมันจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์แสดงดังตารางที่ 1 [1]

ตารางที่ 1 คุณสมบัติของน้ำมันจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์

รายการ	น้ำมันจากยางรถยนต์
ชนิดน้ำมัน	น้ำมันผสมที่มีดีเซลในปริมาณสูง
องค์ประกอบ	มีปริมาณสารอะโรมาติกส์สูง
ค่าความร้อน	ค่าความร้อนสูง
ความไวไฟ	ไวไฟมาก
การเผาไหม้	มีควันมาก
ความเหมาะสมในการผลิต	น้ำมันเบนซินคุณภาพดี , น้ำมันดีเซลคุณภาพต่ำ
ปริมาณกำมะถัน	สูง



ภาพที่ 2 กระบวนการไพโรไลซิส

### 2.3 กระบวนการแยกสลายยางรถยนต์

การแยกสลายสามารถแบ่งได้ 2 ขั้นตอนคือ

#### 1. ช่วงก่อนการแยกสลายด้วยความร้อน

เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่างๆประมาณ 120-200 องศาเซลเซียส ช่วงนี้มีการจัดเรียงโมเลกุลใหม่ เช่น โมเลกุลของน้ำเกิดการระเหยออก เกิดหมู่คาร์บอนิล , หมู่คาร์บอกซิล และหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์บนพื้นผิววัตถุดิบ

#### 2. ช่วงการสลายส่วนที่เป็นของแข็ง

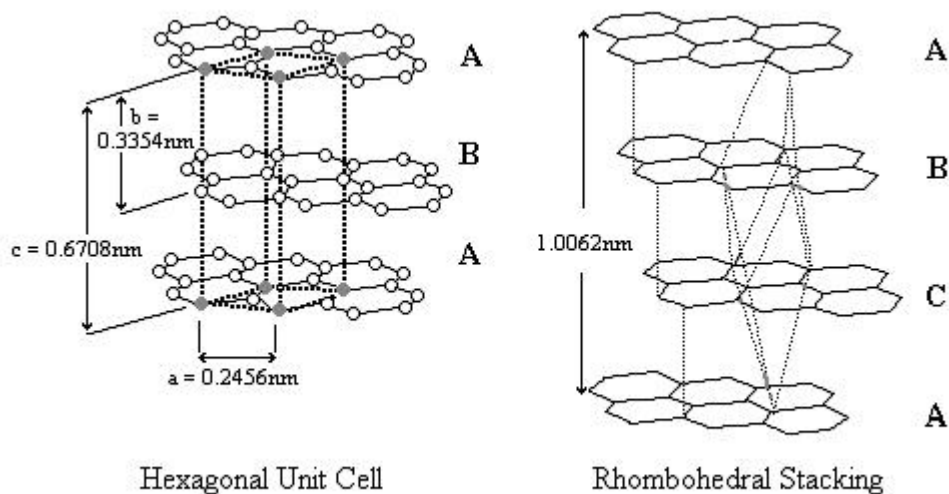
เกิดขึ้นในช่วงที่มีอุณหภูมิสูงระหว่าง 300-600 องศาเซลเซียส โมเลกุลขนาดใหญ่จะเกิดการแตกตัวออก เช่น C-C , C-S และ C-O พร้อมกับสารผลิตภัณฑ์ระหว่างเกิดปฏิกิริยา

### 2.4 คาร์บอน

คาร์บอนโดยทั่วไปสามารถแบ่งโครงสร้างได้ 2 ประเภทคือ

1. เพชร เป็นโครงสร้างที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารใดๆ
2. แกรไฟต์ สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา บางส่วนใช้เป็นถ่านกัมมันต์ในการดูดซับ หรือตัวรองรับของสารเร่งปฏิกิริยา เช่น ซัลไฟต์ ออกไซด์ คอลลอยด์

แกรไฟต์ประกอบด้วยคาร์บอนเรียงตัวเป็นชั้นๆ คาร์บอนมีการจัดเรียงตัวแบบแอลฟา หรือเป็นรูปผลึก 6 หน้า (hexagonal) และจัดเรียงตัวแบบเบตาหรือรูบ ผลึกขนมเปียกปูน (rhombohedral) โดยมีลักษณะทางกายภาพเหมือนกัน แผ่นแร่รูปผลึก 6 หน้า มีลักษณะบางและไม่แข็ง ผลึกแบบแอลฟาสามารถเปลี่ยนกลับไปเป็นเบตาได้เมื่อแรงกดดัน และผลึกแบบเบตาสามารถเปลี่ยนกลับเป็นผลึกแบบแอลฟาเมื่อได้รับความร้อนมากกว่า 1300 องศาเซลเซียส แผ่นแร่แต่ละแผ่นมีความหนาแน่นน้อย [2] ภาพที่ 3



ภาพที่ 3 โครงสร้างการจัดเรียงตัวของคาร์บอน

## 2.5 ถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ หมายถึง การนำวัตถุดิบที่ได้จากธรรมชาติมาผ่านกระบวนการเพิ่มปริมาณคาร์บอน เรียกว่า กระบวนการคาร์บอนไนซ์ ซึ่งจะให้มีปริมาณคาร์บอนเพิ่มขึ้น มีพื้นที่ผิวสูง มีความสามารถในการดูดซับ เนื่องจากที่พื้นผิวมีอิเล็กตรอนอิสระ ทำให้สามารถยึดเหนี่ยวโมเลกุลของสารที่ต้องการดูดซับได้

การเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับของถ่านกัมมันต์สามารถทำได้ 2 วิธีคือ

### 1. การกระตุ้นทางกายภาพ

การกระตุ้นทางกายภาพนิยมกระทำที่อุณหภูมิสูง อุณหภูมิที่ใช้อาจสูงถึง 1200 องศาเซลเซียส โดยมีการใช้ก๊าซหรือไอน้ำร่วมด้วย เช่น ไอน้ำ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อคาร์บอนได้รับความร้อน จะทำให้มีพื้นที่ผิวที่เกิดขึ้นใหม่จำนวนมากขึ้น มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารอินทรีย์ที่ค้างอยู่ในรูพรุนเกิดการสลายตัว การกระตุ้นวิธีนี้จะทำให้ได้รูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่าการกระตุ้นด้วยเคมี

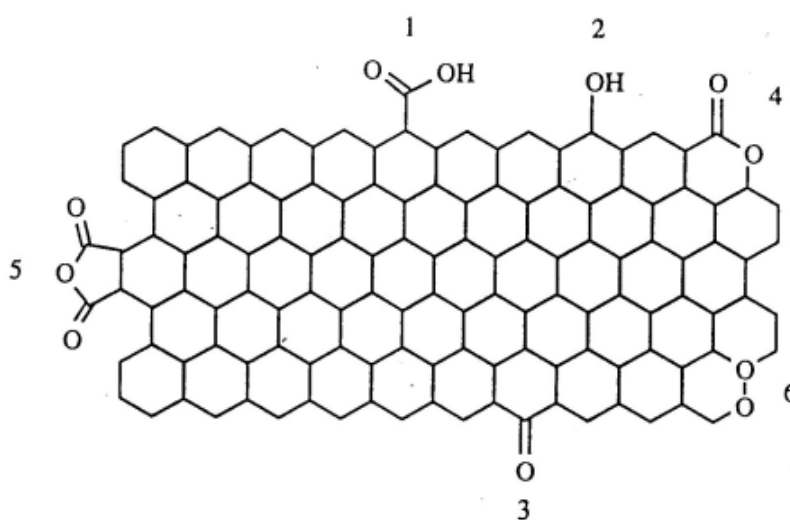
ข้อดีคือ ถ่านกัมมันต์สามารถนำมาใช้งานได้ทันที และไม่มีสารตกค้างภายในถ่านกัมมันต์ ส่วนข้อเสียคือ จะต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นสูงเพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับ ทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน

### 2. การกระตุ้นทางเคมี

การกระตุ้นทางเคมีเป็นการใช้สารเคมีที่มีความเป็นกรดหรือเบสในการเพิ่มพื้นที่ผิว โดยจะทำให้เกิดขนาดรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าการกระตุ้นทางความร้อน การกระตุ้นด้วยวิธีนี้จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ขึ้นอยู่กับสารเคมีที่ใช้ เช่น กรดฟอสฟอริก กรดซัลฟิวริก โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซิงค์คลอไรด์

ข้อดีคือไม่ต้องใช้ความร้อนสูงในการกระตุ้น เนื่องจากอุณหภูมิจะขึ้นอยู่กับสารเคมีที่เลือกใช้ เช่น การกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกจะใช้อุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส ซึ่งคลอไรด์มากกว่า 600 องศาเซลเซียส ข้อเสียคือ หลังจากทำการกระตุ้นจะต้องล้างถ่านกัมมันต์ให้สะอาด เนื่องจากเป็นอันตรายต่อระบบ เช่น เกิดการกัดกร่อน ทำให้เสียเวลาในการเตรียมถ่านกัมมันต์

โดยทั่วไปถ่านกัมมันต์ที่ผลิตที่อุณหภูมิต่ำ 400-500 องศาเซลเซียส พื้นผิวของคาร์บอนจะพบหมู่ฟังก์ชันประเภทออกไซด์ของกรดต่างๆ เช่น หมู่คาร์บอนิล ฟีนอล แล็กโตน อัลดีไฮด์ คีโตน เป็นต้น และพบออกไซด์ของเบสเมื่อผลิตที่อุณหภูมิสูง 800-1000 องศาเซลเซียส เช่น ไฮดรอกไซด์ คาร์บอเนต ดังภาพที่ 4



ภาพที่ 4 หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวคาร์บอน

#### 2.5.1 ดัชนีที่ใช้วัดคุณภาพของถ่านกัมมันต์

##### 1. การดูดซับไอโอดีน (Iodine adsorption)

เป็นค่าที่ใช้บ่งบอกถึงประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์ เนื่องจากสามารถดูดซับไอโอดีนได้ดี โดยวัดเป็นหน่วยมิลลิกรัม/กรัม ถ่านกัมมันต์ที่สามารถดูดซับไอโอดีนได้มากกว่า 1000 มิลลิกรัม/กรัม จะประมาณว่ามีรูพรุนขนาดเล็ก (mesopore) จำนวนมาก

##### 2. แทนนิน (Tannin)

แทนนินเป็นสารที่ประกอบด้วยโมเลกุลขนาดกลางและขนาดใหญ่ ใช้ในการทดสอบการดูดซับถ่านกัมมันต์ซึ่งประกอบด้วยรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ โดยหน่วยที่ใช้ในการทดสอบ คือ ส่วนในล้านส่วน ซึ่งถ่านกัมมันต์ควรมีค่าอยู่ในช่วง 200-362 ส่วนในล้านส่วน

##### 3. เมทิลีนบลู

การดูดซับเมทิลีนบลูเหมาะกับถ่านกัมมันต์ที่มีโครงสร้างรูพรุนขนาดกลาง โดยหน่วยที่ใช้วัด คือ กรัม/100 กรัม

#### 4. ความหนาแน่น

ถ่านกัมมันต์ที่มีความหนาแน่นสูงกว่าบ่งบอกว่ามีคุณภาพดีกว่า เนื่องจากสามารถดูดซับได้มากกว่า

#### 5. ปริมาณซีเถ้า

ถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณซีเถ้าสูงจะลดความสามารถในการดูดซับ โดยจะต้องนำไปกระตุ้นให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

#### 6. ค่าความแข็ง

บ่งบอกถึงความสามารถด้านทานการสึกกร่อน/การเสียดสี และความสามารถในการคงสภาพของถ่านกัมมันต์ที่มีผลต่อการล้างวัสดุกรอง ซึ่งค่านี้จะแตกต่างกันอย่างชัดเจนตามชนิดและวัตถุดิบและระดับที่ถ่านถูกกระตุ้น

#### 7. ค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

ถ่านกัมมันต์ที่มีความละเอียดมากจะมีพื้นที่ในการดูดซับมาก ทำให้โมเลกุลแก๊สถูกดูดซับได้เร็วขึ้น ความดันแก๊สของระบบไม่ลดลงมาก

#### 8. พื้นที่ผิวจำเพาะ

วัดในหน่วยพื้นที่ต่อมวล ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่สูงจะมีความสามารถในการดูดซับได้สูงตามไปด้วย คุณสมบัติของวัตถุดิบที่จะนำมาผลิตถ่านกัมมันต์ มีดังนี้

1. มีปริมาณสารระเหยต่ำ
2. มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูง
3. มีราคาถูกและหาง่าย
4. มีคุณสมบัติคงที่
5. เป็นวัตถุดิบเหลือใช้

#### 2.5.2 การจำแนกชนิดถ่านกัมมันต์

ชนิดของถ่านกัมมันต์สามารถจำแนกได้หลายอย่างขึ้นอยู่กับการใช้งาน เช่น

##### 1. ชนิดของการกระตุ้น

1.1 การกระตุ้นทางเคมี ใช้สารเคมีในการกระตุ้นให้มีความสามารถในการดูดซับมากขึ้น การกระตุ้นชนิดนี้ทำให้ได้คาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดใหญ่

1.2 การกระตุ้นทางกายภาพ เป็นการใช้แก๊สออกซิไดซ์ในการเพิ่มรูพรุน การกระตุ้นชนิดนี้จะทำให้ได้รูพรุนขนาดเล็ก

##### 2. ลักษณะถ่านกัมมันต์

2.1 ชนิดผง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 0.15–0.25 มิลลิเมตร ใช้สำหรับฟอกสีในของเหลว ดูดกลิ่นสารละลาย ดังภาพที่ 5

2.2 ชนิดเม็ด มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 0.8–5.0 มิลลิเมตร ใช้สำหรับดูดซับแก๊ส ดูดซับตัวทำละลายให้บริสุทธิ์ ดังภาพที่ 6

2.3 ชนิดแท่ง มีลักษณะทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.8-4.5 มิลลิเมตร ใช้สำหรับกรองหรือดูดซับแก๊ส ดังภาพที่ 7



ภาพที่ 5 ถ่านกัมมันต์แบบผง



ภาพที่ 6 ถ่านกัมมันต์แบบเม็ด



ภาพที่ 7 ถ่านกัมมันต์แบบแท่ง

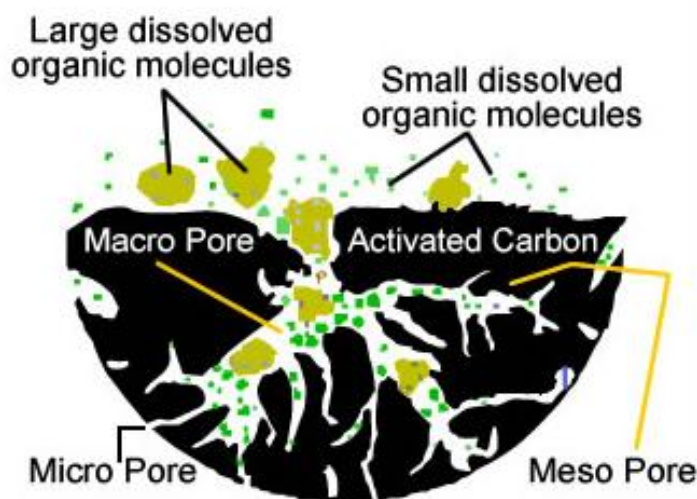


### 3. ขนาดรูพรุน

3.1 ขนาดเล็ก ขนาดรัศมีรูพรุนไม่เกิน 15 นาโนเมตร ใช้สำหรับดูดซับแก๊สหรือไอระเหย

3.2 ขนาดกลาง ขนาดรัศมีรูพรุนระหว่าง 15-100 นาโนเมตร ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3 ขนาดใหญ่ ขนาดรัศมีรูพรุนใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร ใช้ในการฟอกสี



ภาพที่ 8 รูพรุนของถ่านกัมมันต์

### 2.6 การผลิตถ่านกัมมันต์

การผลิตจะขึ้นกับวัตถุดิบและคุณสมบัติที่ต้องการ โดยทั่วไปจะประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ

#### 1. การเตรียมวัตถุดิบ

วัตถุดิบสามารถเลือกใช้ได้หลายอย่าง เช่น ชี้เลื่อย กะลามะพร้าว ชังข้าวโพด หรือวัตถุดิบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ คุณสมบัติที่เหมาะสมของวัตถุดิบ เช่น ค่าคาร์บอนคงตัวสูง , ความชื้นต่ำ, ปริมาณซีเล็ดต่ำ เป็นต้น

#### 2. การคาร์บอนไนซ์

เป็นการเพิ่มปริมาณคาร์บอน เรียกว่า กระบวนการไพโรไลซิส โดยจะกระทำในสภาวะอับอากาศที่อุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจากขั้นตอนนี้คือ ถ่านชาร์ ของเหลวหรือทาร์ และแก๊ส ขั้นตอนนี้ถือว่ามีความสำคัญเนื่องจากเป็นขั้นที่กำหนดคุณภาพของถ่านกัมมันต์ การควบคุมคุณภาพในการคาร์บอนไนซ์มีตัวแปรที่มีความสำคัญดังนี้

##### 2.1 อุณหภูมิ

การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้พลังงานในการทำลายพันธะเพิ่มขึ้น ทำให้มีผลต่อโครงสร้างคาร์บอน

##### 2.2 อัตราความร้อน

การเพิ่มความร้อนอย่างรวดเร็วจะทำให้ถ่านชาร์มีรูพรุนขนาดใหญ่ เนื่องจากคาร์บอนจะเรียงตัวเป็นระเบียบน้อยกว่า

### 2.3 ตัวกลางของปฏิกิริยา

แก๊สที่เป็นตัวกลาง เช่น ไนโตรเจนและแก๊สจากการเผาไหม้ เมื่อมีการใช้ในการพาแตกต่างกันจะมีผลต่อปริมาณถ่านที่เกิดขึ้น การใช้แก๊สไนโตรเจนจะทำให้มีปริมาณถ่านมากกว่า

### 3. การกระตุ้น

การกระตุ้นเพื่อให้มีความสามารถในการดูดซับมี 3 ลักษณะคือ

3.1 เป็นการเพิ่มความว่องไวของพื้นผิว โดยทำให้บางโมเลกุลหลุดออกไป

3.2 ช่วยให้อะตอมของคาร์บอนมีศักย์สูงขึ้น ทำให้มีความว่องไวในการดูดซับ

3.3 กำจัดสารปนเปื้อนออกจากบริเวณที่ทำหน้าที่ในการดูดซับ

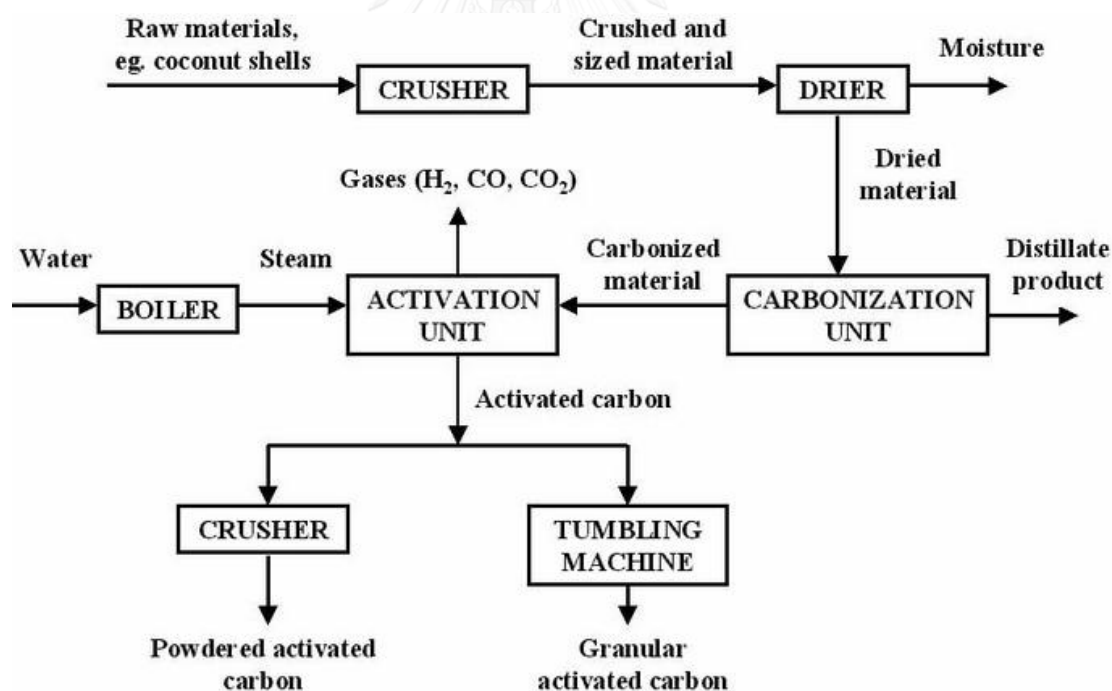
ขั้นตอนการดูดซับเกิดขึ้น 3 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนที่ 1 การแพร่ของโมเลกุลของก๊าซเข้าผิวภายนอกของสารดูดซับ

ขั้นตอนที่ 2 การเคลื่อนที่ของโมเลกุลเข้าสู่รูพรุน

ขั้นตอนที่ 3 โมเลกุลติดที่ผิวภายในรูพรุน

ขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์จากวัสดุดิบใดๆ แสดงดังภาพที่ 9



ภาพที่ 9 กระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์

### 2.7 กระบวนการดูดซับ

กระบวนการดูดซับของแก๊สแบ่งได้ 2 ประเภท คือ

1. การดูดซับทางกายภาพ

เกิดแรงแวนเดอร์วาลส์ที่บริเวณผิวหน้าของตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ เป็นการจับตัวกันแบบอ่อนๆโดยที่ไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้น ความร้อนของการดูดซับต่ำประมาณ 8.4 – 25.1 กิโลจูล/โมล เป็นกระบวนการคายความร้อนมีพลังงานกระตุ้นต่ำ และไม่มี การแตกหักของพันธะ การดูดซับเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วทันทีที่ไม่เลกุลเดินทางมาถึงผิวหน้า แต่ถ้าตัวดูดซับมีความเป็นรูพรุนสูงการดูดซับจะเกิดช้าลงเนื่องจากถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วในการแพร่ภายในรูพรุน การดูดซับอาจเกิดขึ้นได้มากกว่า 1 ชั้น เป็นแบบ multilayer [3]

## 2. การดูดซับทางเคมี

ระหว่าง การดูดซับจะเกิดพันธะเคมีขึ้นระหว่างพื้นผิวตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ ทำให้เป็นการดูดซับที่มีความแข็งแรง ความร้อนของการดูดซับประมาณ 62.8 – 83.7 กิโลจูล/โมล เป็นการดูดซับแบบเฉพาะเจาะจง คือ ขึ้นอยู่กับพื้นผิวตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ ที่บริเวณผิวหน้าจะเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว ปริมาณการดูดซับจะคงที่ในช่วงอุณหภูมิต่ำ

การดูดซับมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องได้แก่ ความดัน ชนิดตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ โดยทั่วไปการดูดซับจะกระทำที่อุณหภูมิคงที่และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวดูดซับกับความดันที่สภาวะสมดุล เส้นความสัมพันธ์ที่ได้เรียกว่า ไอโซเทอมของการดูดซับ ซึ่งแสดงถึงลักษณะเฉพาะ [3]

## 2.8 ไอโซเทอมการดูดซับ

ไอโซเทอมการดูดซับแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรสารที่ถูกดูดซับกับความดันย่อย สามารถแบ่งได้ 6 ประเภทคือ

### 1. Type I

ไอโซเทอมการดูดซับแบบชั้นเดียว เป็นการดูดซับของสารที่ไม่มีความเป็นรูพรุนหรือมีรูพรุนที่เป็นลักษณะขนาดเล็กจำนวนมาก ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำๆ [4]

### 2. Type II

ไอโซเทอมการดูดซับแบบหลายชั้น เป็นการดูดซับของสารที่ไม่มีความเป็นรูพรุนหรือมีรูพรุนขนาดใหญ่ บริเวณจุดเปลี่ยนกราฟเป็นจุดที่ผิวหน้าถูกปกคลุมแบบชั้นเดียวจนเกือบสมบูรณ์ เมื่อเพิ่มความดันจะทำให้การดูดซับเกิดขึ้นมากกว่าหนึ่งชั้น [4]

### 3. Type III

ไอโซเทอมที่ไม่มีจุดเปลี่ยนกราฟ ซึ่งเกิดจากการดูดซับที่ไม่แข็งแรง เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นกับของแข็งที่ไม่มีรูพรุนและของแข็งที่มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ และเป็นพวกที่มีแรงดึงดูดระหว่างตัวดูดซับกับตัวถูกดูดซับ [4]

### 4. Type IV

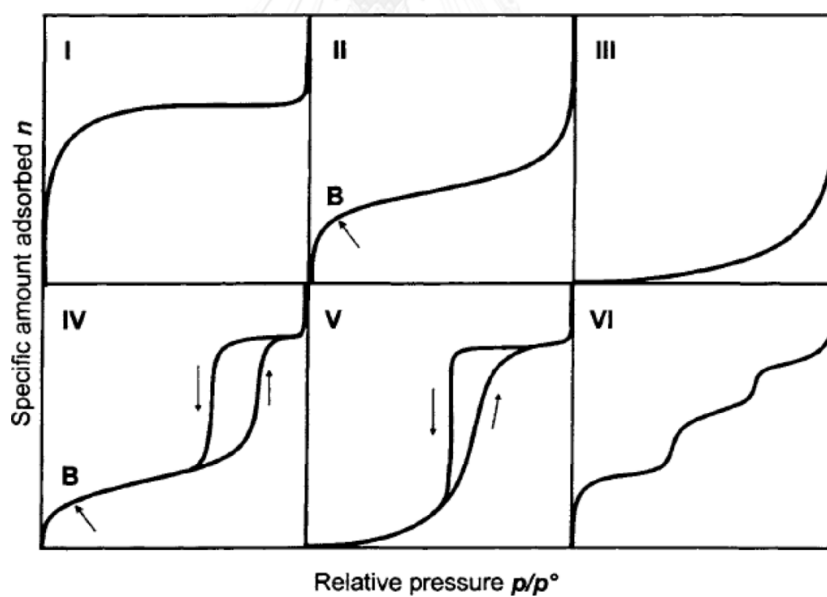
ไอโซเทอมที่พบมากในวัสดุที่มีรูพรุนขนาดกลาง ( 2-50 นาโนเมตร ) ช่วงแรกค่าความดันสัมพัทธ์ต่ำเส้นไอโซเทอมจะคล้ายชนิดที่ 2 หลังจากนั้นการดูดซับเพิ่มขึ้นเมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น เนื่องจากเกิดการควบแน่นแคปิลารีขึ้นภายในรูพรุน ทำให้เกิด Hysteresis loop ในช่วง desorption [4]

#### 5. Type V

เป็นการดูดซับที่ตัวถูกดูดซับปกคลุมพื้นผิวตัวดูดซับ โดยที่ตัวถูกดูดซับทำปฏิกิริยากับชั้นของตัวดูดซับได้มากกว่า ในช่วงความดันสัมพัทธ์ต่ำมีความคล้ายกับ Type III แต่เมื่อความดันเพิ่มขึ้นจะคล้ายกับ Type IV คือ การดูดซับจะอิมิตัวเนื่องจากรูพรุนขนาดเล็กเต็มหมด ไอโซเทอมชนิดนี้บ่งบอกถึงขนาดรูพรุนขนาดเล็กและขนาดกลาง [4]

#### 6. Type VI

ไอโซเทอมแบบขั้นบันไดอธิบายถึงการดูดซับแบบเป็นชั้นๆบนพื้นผิวที่มีความเป็นระเบียบสูง ในช่วงแรกบ่งบอกถึงการดูดซับของชั้นที่หนึ่ง ความชันของกราฟแบบขั้นบันไดจะขึ้นอยู่กับระบบและอุณหภูมิ [4]



ภาพที่ 10 กราฟการดูดซับ

### 2.9 ประโยชน์ของถ่านกัมมันต์

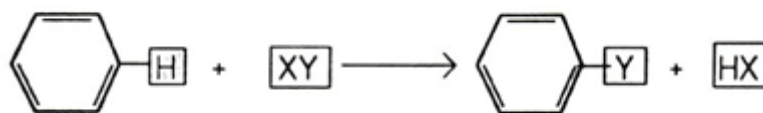
1. ใช้สำหรับดูดซับแก๊สในระบบฟอกอากาศ
2. ใช้สำหรับดูดซับของเหลว เช่น การใช้ในตู้ปลา
3. ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกสี
4. ใช้สำหรับดูดซับโลหะ เช่น ทอง แพททินัม

## 2.10 ตัวรองรับคาร์บอน

ปฏิกิริยาที่มีการใช้ถ่านชาร์หรือคาร์บอนเป็นตัวรองรับ โดยทั่วไปสามารถใช้สำหรับรองรับกลุ่มโลหะออกไซด์ ซึ่งจะทำให้เอทานอลเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรจีเนชัน และ กลุ่มซัลไฟด์ ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

## 2.11 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์

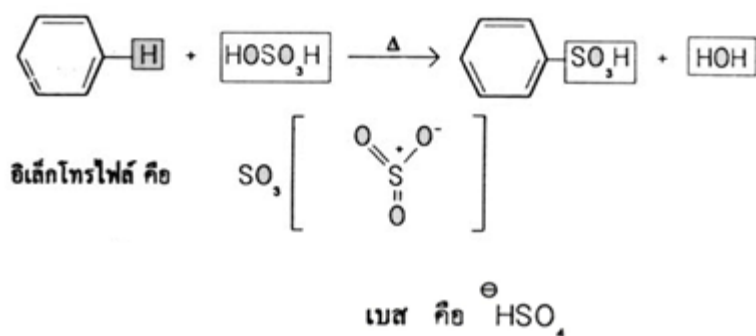
เบนซีนมีกลุ่มของไฮโดรเจนที่สามารถให้กับอะตอมอื่นได้จึงทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ (ประจุลบ) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาได้กับอิเล็กโทรไฟล์ (ประจุบวก) โดยหลังจากทำปฏิกิริยากับอิเล็กโทรไฟล์ให้คาร์บอนเนียมไอออน แทนที่จะเกิดปฏิกิริยาการเติม นิวคลีโอไฟล์ (เบส) ที่อยู่ในปฏิกิริยา จะดึงโปรตอนของสารมัธยันตร์ออกไป 1 ตัว จึงกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาของเบนซีนเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ หรือกล่าวเต็มๆว่า เป็นปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์ คือ อิเล็กโทรไฟล์จะเข้าไปแทนที่ไฮโดรเจนของเบนซีน ดังภาพที่ 11



ภาพที่ 11 แสดงการแทนที่ด้วยอิเล็กโทรไฟล์

## 2.12 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ซัลโฟนิค (Sulfonation)

เป็นปฏิกิริยาที่ไฮโดรเจนบนวงแหวนเบนซีนถูกแทนที่ด้วยหมู่ซัลโฟนิค โดยการใช้กรดซัลฟูริก ดังภาพที่ 12



ภาพที่ 12 การแทนที่ของหมู่ซัลโฟนิค

กรดซัลฟิวริกเมื่อได้รับความร้อนจะสูญเสียไฮโดรเจน โดยไฮโดรเจนที่หลุดออกจะทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกอีกโมเลกุลเปลี่ยนเป็นน้ำซึ่งเป็น leaving group ที่ดีหลุดออก ทำให้เกิดเป็น  $\text{SO}_3\text{H}^-$  (หมู่ซัลโฟนิก) จากนั้นเข้าแทนที่ไฮโดรเจนในวงเบนซีน

### 2.13 กรดซัลฟิวริก

กรดซัลฟิวริก หรือกรดกำมะถันเป็นชื่อทางเคมี นอกจากนี้ยังมีชื่อเรียกอย่างอื่นอีก เช่น ไฮโดรเจนซัลเฟต , Oil of vitriol , dipping acid สูตรโมเลกุล คือ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  น้ำหนักโมเลกุล 98.08 ลักษณะทั่วไปเป็นของเหลวใสคล้ายน้ำมัน ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีความหนืด เป็นกรดอย่างแรง ละลายน้ำได้ดี กรดซัลฟิวริกเป็นเคมีภัณฑ์พื้นฐานสำคัญที่มีการนำไปใช้งานในโรงงานอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ เช่น ใช้ในการผลิตปุ๋ย เคมีภัณฑ์ปิโตรเลียม การบำบัดน้ำเสีย เป็นต้น

#### 2.13.1 คุณสมบัติทางกายภาพ

จุดหลอมเหลว = 10.4 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 บรรยากาศ

จุดเดือด = 337 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 บรรยากาศ

ความถ่วงจำเพาะ = 1.836

ความหนืด = 26.7 cP ที่อุณหภูมิ 20 °C

กรดซัลฟิวริกจัดเป็นกรดที่มีขี้้มมาก มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกประมาณ 100 มีค่าการนำไฟฟ้าสูงเนื่องจากสามารถแตกตัวให้โปรตอนภายในโมเลกุลแก่ตัวมันเองได้ เรียกว่า Auto protolysis

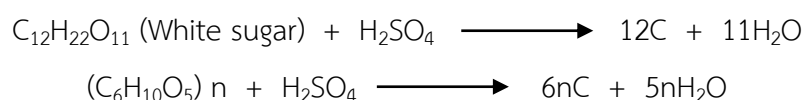


#### 2.13.2 คุณสมบัติทางเคมี

กรดซัลฟิวริกเป็นกรดไดโพรติกมีสมบัติเป็นกรดแก่ สามารถดูดความชื้น เป็นสารออกซิไดซ์เสถียรต่อความร้อน

#### 2.13.3 ปฏิกิริยากับน้ำ

การทำปฏิกิริยากับน้ำของกรดซัลฟิวริกเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะรุนแรง โดยกรดซัลฟิวริกเข้มข้นจะมีคุณสมบัติในการขจัดโมเลกุลของน้ำออกจากโมเลกุลของสารประกอบอื่น เช่น ปฏิกิริยาระหว่างกรดซัลฟิวริกกับน้ำตาล กรดซัลฟิวริกกับคาร์โบไฮเดรต จะทำให้ได้ธาตุคาร์บอน ไอ้่น้ำและความร้อน ดังปฏิกิริยา

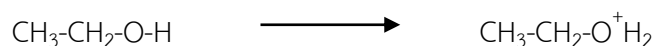


## 2.14 การขจัดน้ำจากเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด

### ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน

การขจัดน้ำออกจากเอทานอล (1° alcohol) ทำให้เกิดสารเอทิลีน ต้องมีการใช้กรดร่วมด้วย เนื่องจากมีความสามารถในการจ่ายโปรตอน (Bronsted acid) ให้กับหมู่ไฮดรอกซิล (OH group) เพื่อให้เปลี่ยนเป็นน้ำ (Leaving group) และหลุดออกจากโมเลกุลของเอทานอล กรดที่ใช้โดยทั่วไป เช่น  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ดังขั้นตอนต่อไปนี้

ขั้นที่ 1 เอทานอลได้รับโปรตอนจากกรด ทำให้เปลี่ยนเป็น leaving group ที่ดีคือ น้ำ ขั้นตอนนี้เกิดขึ้นเร็วและผันกลับได้



ขั้นที่ 2 พันธะของ C-O เกิดการแยกออกเนื่องจากเป็น leaving group ทำให้โมเลกุลของน้ำหลุดออก



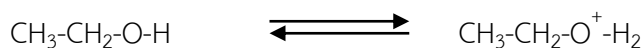
ขั้นที่ 3 รับโปรตอนจากคาร์บอนประจุบวก และเกิดพันธะคู่ของคาร์บอนเรียกผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นว่า เอทิลีน



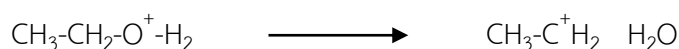
ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นในระหว่างการขจัดน้ำออกจากเอทานอลจะเกิดขึ้นจากใช้ความร้อนไม่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา คือ ไดเอทิลอีเทอร์ และ อะซีทัลดีไฮด์ ดังขั้นตอนต่อไปนี้

### 1. ไดเอทิลอีเทอร์

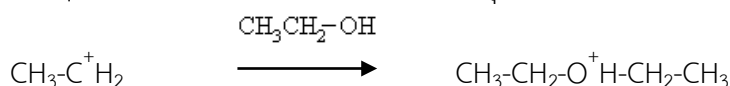
ขั้นที่ 1 เอทานอลได้รับโปรตอนจากกรด ทำให้เปลี่ยนเป็น leaving group ที่ดีคือน้ำ ขั้นตอนนี้เกิดขึ้นเร็วและผันกลับได้



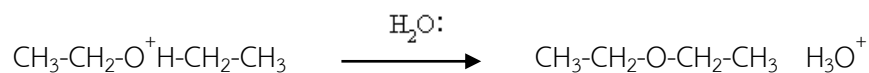
ขั้นที่ 2 พันธะของ C-O เกิดการแยกออกเนื่องจากเป็น leaving group ทำให้โมเลกุลของน้ำหลุดออก



ขั้นที่ 3 หลังจากโมเลกุลของน้ำหลุดออก จะอยู่ในรูปของคาร์บอนประจุบวก (Carbocation) ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับเอทานอลอื่นๆ โดย O จะเกิดพันธะกับคาร์บอนประจุบวก

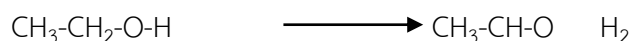


ขั้นที่ 4 นำรับโปรตอนจากออกซิเจนประจุบวก (Oxonium ion) ทำให้เกิดสารไดเอทิลอีเทอร์



## 2. อะซีทัลดีไฮด์

เกิดจากการที่เอทานอลสูญเสียอะตอมของไฮโดรเจน ทำให้เกิดเป็นสารอะซีทัลดีไฮด์ ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) หรือเรียกว่า ปฏิกริยาดีไฮโดรจิเนชัน



## 2.15 การศึกษาคุณสมบัติ

### 2.15.1 X-ray diffraction

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่างแบบไม่ทำลาย ใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลวิเคราะห์ที่ได้จะนำมาเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของสารนั้นๆ

หลักการและวิธีการวิเคราะห์

วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน แต่ระนาบห่างกันระยะ  $d$  โดยระยะ  $d$  จะขึ้นกับธรรมชาติของผลึก เมื่อรังสีตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุม  $\theta$  รังสีบางส่วนจะสะท้อนกลับเท่ากับมุมตกกระทบ ความสัมพันธ์ดังกล่าวเขียนได้ดังสมการ

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

โดย  $n$  = อันดับของการสะท้อน

$\lambda$  = ความยาวคลื่น

$d$  = ระยะห่างระหว่างระนาบ

$\theta$  = มุมตกกระทบระนาบ

### 2.15.2 Fourier transform infrared spectroscopy

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ ทั้งในรูปของแข็ง ของเหลวและก๊าซ ใช้หลักการดูดกลืนแสงของสารที่มีความแตกต่างกัน เช่น ช่วง wave number  $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  จะบ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันของ  $-\text{OH}$  ,  $\text{C}=\text{O}$  ,  $\text{N-H}$  เป็นต้น โดยช่วงของรังสีอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ

1. Near Infrared ( $12800\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ )



2. Middle Infrared ( $4000-200\text{ cm}^{-1}$ )

3. Far Infrared ( $200-10\text{ cm}^{-1}$ )

ช่วงที่เหมาะสมที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ ช่วง Middle Infrared ( $4000-200\text{ cm}^{-1}$ ) เนื่องจากรังสีมีพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีอินฟราเรดจะทำให้พันธะโมเลกุลสั่นและหมุน โมเลกุลของสารจะดูดกลืนรังสีได้ต้องมีสภาวะที่เหมาะสมคือ

1. รังสีมีพลังงานที่พอเหมาะที่จะทำให้เกิดทรานซิชัน
2. การที่โมเลกุลจะสามารถดูดกลืนรังสีได้ความถี่ของรังสีอินฟราเรดจะต้องเท่ากับความถี่ในการสั่นและหมุนของโมเลกุลนั้น โดยแต่ละโมเลกุลจะมีลักษณะเฉพาะ

ข้อดีของเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy คือ สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เนื่องจากมีการวัดความถี่แบบต่อเนื่อง

### 2.15.3 Scanning Electron Microscopy

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง ใช้อิเล็กตรอนแทนแสง โดยใช้แม่เหล็กไฟฟ้าบังคับกระแสอิเล็กตรอนให้พุ่งไปรวมกันที่จุดใดจุดหนึ่ง ระบบของเครื่องเป็นสุญญากาศ ให้ภาพเป็นแบบ 3 มิติ

หลักการทำงานของเครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ ข้อดีของเครื่อง SEM เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง TEM คือ ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ ในขณะที่ภาพจากเครื่อง TEM จะให้ภาพลักษณะ 2 มิติ อีกทั้งวิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่ายกว่าเครื่อง TEM มาก

### 2.15.4 Brunauer–Emmett–Teller

การศึกษาการดูดซับก๊าซไนโตรเจนทั้งบนผิวหน้าและภายในรูพรุนของวัสดุแสดงดังภาพที่พบว่าก๊าซไนโตรเจนส่วนหนึ่งจะถูกดูดซับที่ผิวของวัสดุจนเต็มพื้นที่ผิวก่อน จากนั้นก๊าซไนโตรเจนจะแพร่เคลือบผิวในลักษณะหลายชั้น สามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณก๊าซที่ถูกดูดซับ ( $V$ ) กับความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) ของวัสดุที่เพิ่มขึ้นดังสมการ BET

$$1/V[(P_0/P)-1] = [1/V_m C] - [C-1/V_m C](P/P_0)$$

โดย  $V$  = ปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์  $P/P_0$

$V_m$  = ปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว

$P$  = ความดันก๊าซไนโตรเจนขณะทดลอง (หน่วยมิลลิเมตรปรอท)

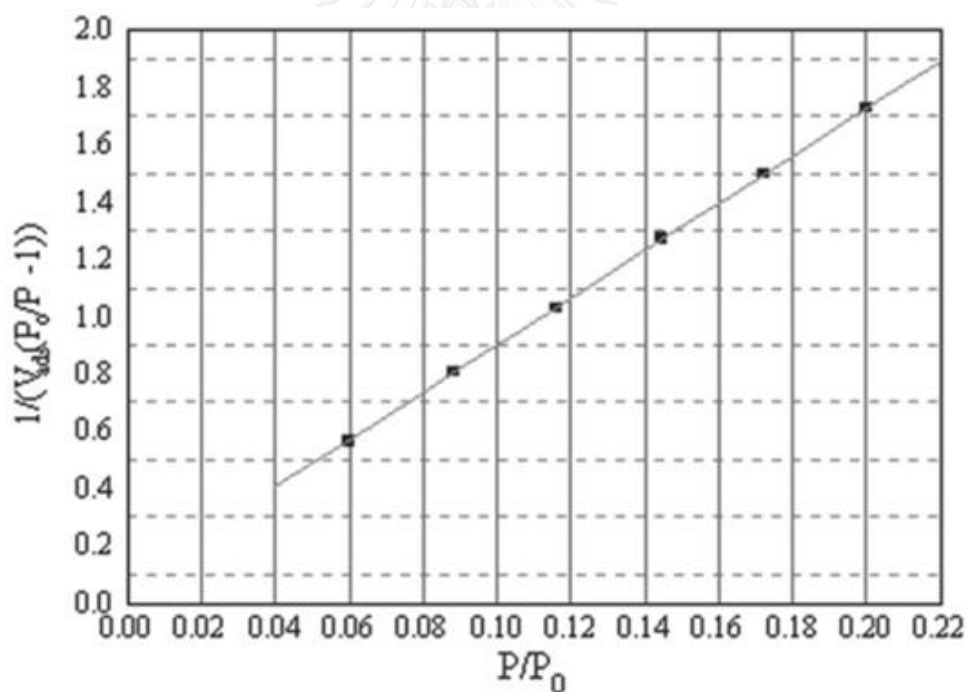
$P_0$  = ความดันอิ่มตัวก๊าซไนโตรเจน (หน่วยมิลลิเมตรปรอท)

$C$  = ค่าคงที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากความสัมพันธ์สมการ BET เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง  $1/V[(P_0/P)-1]$  กับ  $P/P_0$  จะได้กราฟที่มีความชัน ดังภาพที่ 13

จุดตัดแกน  $y$  ,

Slope (S) =  $C-1/V_m C$   
 $I = 1/V_m C$



ภาพที่ 13 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $1/V[(P_0/P)-1]$  กับ  $P/P_0$

ปริมาณก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนพื้นผิววัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว ( $V_m$ ) ดังสมการ

$$V_m = 1/(S+i)$$

พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ ดังสมการ

$$S_t = V_m N A_{CS} / M$$

โดย  $S_t$  = พื้นที่ผิววัสดุ (หน่วยตารางเมตร)

$N$  = เลขอาโวกราโด ( $6.023 \times 10^{23}$ ) (หน่วยเป็นโมเลกุลต่อโมล)

$M$  = น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจน

$A_{CS}$  = พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ ( $16.2 \times 10^{-23}$ )  
(หน่วยเป็นตารางเมตร)

พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)

$$S = S_t / V$$

ปริมาตรรูพรุนรวม ( $V_p$ )

$$V_p = \frac{V_s}{\rho}$$

ขนาดรูพรุนเฉลี่ย ( $r_p$ )

$$r_p = \frac{2V_p}{S_t}$$

โดย  $V_s$  = ปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวที่ความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) = 1

$\rho$  = ความหนาแน่นของก๊าซไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวที่ความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) = 1

$S_t$  = พื้นที่ผิวของวัสดุที่ทดสอบ

### บทที่ 3

#### ทบทวนวรรณกรรม

#### 3.1 การเตรียมถ่านกัมมันต์

ตารางที่ 2 ทบทวนวรรณกรรมการเตรียมถ่านกัมมันต์

ผู้วิจัย	คาร์บอน	วิธีเตรียม	ผลการวิจัย
P. Ariyadejwanich และคณะ (2003) [5]	ยางรถยนต์	- คาร์บอนไนเซชัน 500 °C - กระตุ้นด้วยไอน้ำ 850 °C - ล้างด้วย HCl 1 โมลาร์ 1 วัน และกระตุ้นด้วยไอน้ำ 850 °C	- 1.09 cm <sup>3</sup> /g , 737 m <sup>2</sup> /g - 1.62 cm <sup>3</sup> /g , 1119 m <sup>2</sup> /g
E. Manchon-Vizuete และคณะ (2003) [6]	ยางรถยนต์	- คาร์บอนไนเซชัน 200-900 °C - ล้างด้วย H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>	- การล้างด้วยสารเคมีและกระตุ้นด้วยความร้อน 400 °C จะให้ % คาร์บอนสูงสุด - การล้างด้วยกรดสองชนิดจะทำให้มีพื้นที่ผิวมากกว่าชนิดเดียว
Khalid A. Aweed (2006) [7]	ยางรถยนต์	- คาร์บอนไนเซชัน 350 °C - LiOH , NaOH , KOH 550 °C	- การดูดซับไอโอดีน , เมทิลีนบลู , KOH>NaOH>LiOH
C. Moreno-Castilla และคณะ (1997) [8]	เมล็ดโอลิว	-ปรับปรุงด้วย HCl , HF , HNO <sub>3</sub>	-การปรับปรุงด้วยกรดไนตริกทำให้เกิดรูพรุนขนาดใหญ่และเกิดหมู่ฟีนอล , คีโตน

P. Ariyadejwanich และคณะ (2003) [5] ทำการศึกษาถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์เก่าโดยการนำยางรถยนต์มาผ่านการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิ 500 °C จากนั้นจะเปรียบเทียบระหว่างการล้าง

ด้วยกรดไฮโดรคลอริก ก่อนกระตุ้นด้วยไอน้ำอุณหภูมิ 850 °C กับการกระตุ้นด้วยไอน้ำอุณหภูมิ 850 °C เพียงอย่างเดียว พบว่า การเตรียมถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีล้างกรดไฮโดรคลอริก และกระตุ้นด้วยไอน้ำ จะทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดเล็ก (micropores) และรูพรุนขนาดกลาง (mesopores) เพิ่มขึ้นกว่าการกระตุ้นด้วยไอน้ำเพียงอย่างเดียว โดยเพิ่มขึ้นจาก 1.09 cm<sup>3</sup>/g , 737 m<sup>2</sup>/g เป็น 1.62 cm<sup>3</sup>/g , 1119 m<sup>2</sup>/g ซึ่งแสดงถึงการจำกัดสารอนินทรีย์ออกจากรูพรุนจากการใช้กรดไฮโดรคลอริก

E. Manchon-Vizuet และคณะ (2003) [6] ศึกษาโดยนำยางรถยนต์ผ่านการคาร์บอนในเซชัน 200-900 °C และล้างด้วย H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , HNO<sub>3</sub> และ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> พบว่าการล้างด้วยสารเคมีและกระตุ้นด้วยความร้อน 400 °C จะให้ % คาร์บอนที่สูงกว่าการล้างด้วยสารเคมี หรือกระตุ้นทางความร้อนเพียงอย่างเดียวอย่างหนึ่ง และรูพรุนขนาดกลาง (mesopores) มาจากการกระตุ้นด้วยความร้อน รูพรุนขนาดใหญ่ (macropores) มาจากการล้างด้วย HNO<sub>3</sub> โดยถ้าล้างด้วย H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เพียงอย่างเดียวจะไม่มีผลต่อขนาดรูพรุนของคาร์บอน แต่ถ้าล้างด้วยกรดไนตริกและซัลฟิวริกที่อัตราส่วนต่างๆ จะทำให้มีพื้นที่ผิวมากยิ่งขึ้นกว่าการล้างด้วยกรดชนิดเดียว

Khalid A. Aweed (2006) [7] ศึกษายางรถยนต์ที่ผ่านการคาร์บอนในเซชันด้วยอุณหภูมิ 350 °C จากนั้นกระตุ้นด้วย LiOH , NaOH , KOH ที่อุณหภูมิ 550±25 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และล้างด้วย HCl 2 ชั่วโมง พบว่าการดูดซับไอโอดีนและเมทิลีน บลู ของถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วย KOH > NaOH > LiOH ที่อุณหภูมิ 100 °C ไอออนบวกจะจับตัวกับซัลเฟอร์และถูกกำจัดออก

C. Moreno-Castilla และคณะ (1997) [8] ศึกษาถ่านกัมมันต์ที่ได้จากเมล็ดโอเล็ฟ ซึ่งมีซีถ้าในปริมาณต่ำ 0.1% โดยปรับปรุงด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) และกรดไนตริก (HNO<sub>3</sub>) ซึ่งผลจากการศึกษาพบว่า การใช้กรดไฮโดรคลอริกและกรดไฮโดรฟลูออริกไม่มีผลต่อปริมาตรของรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ การปรับปรุงด้วยกรดไนตริกจะทำให้เกิดรูพรุนขนาดใหญ่เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนจะทำลายรูพรุน และจากการศึกษา Fourier Transform Infrared Spectrometer พบว่าจะก่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันของ C-O คือ หมู่ฟีนอลและคีโตน

### 3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด

ตารางที่ 3 ทบทวนวรรณกรรมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด

ผู้วิจัย	ตัวเร่งปฏิกิริยา /ตัวรองรับ	ปฏิกิริยา	ผลการวิจัย
J.Bedia และคณะ (2011) [9]	-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /เมล็ดโอสีฟ -อัตราส่วน 0.5:1 , 2:1 -กระตุ้นด้วยความร้อน 400-800 °C	- ขจัดน้ำออกจาก เอทานอลที่ อุณหภูมิ 350 °C	- อัตราส่วนที่เหมาะสม ระหว่างกรดฟอสฟอริกต่อ เมล็ดโอสีฟเท่ากับ 2:1 - เอทิลีน > 90%
Guangwen Chen และคณะ (2007) [10]	- TiO <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - พื้นที่ผิว 200 m <sup>2</sup> /g	- ขจัดน้ำออกจาก เอทานอลที่ อุณหภูมิ 360-500 °C	- ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อ ปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิต่ำ จะก่อให้เกิดไดเอทิล อีเทอร์
Xiao-Yan Liu และคณะ (2010) [11]	-SO <sub>3</sub> H/AC -ความหนาแน่น H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.64 mmol/g -ความหนาแน่น Amberlyst-15 4.6 mmol/g	- ปฏิกิริยาเอสเทอ ริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 100 °C	- SO <sub>3</sub> H/AC จะใช้อะซิติก 78% - Amberlyst-15 จะใช้อะ ซิติก 86% - เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 150 °C จะเกิดการเสถียรภาพ ของตัวเร่งปฏิกิริยา
Isao Takahara และคณะ (2005) [12]	- SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-ปฏิกิริยาขจัดน้ำ จากเอทานอลที่ อุณหภูมิ 453-573 K	เกิดสารไดเอทิลอีเทอร์ที่ อุณหภูมิต่ำ ความสามารถ ในการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับ จำนวนของกรด บรอนสเตด

Dilek Varisli และคณะ (2007) [13]	-tungstophosphoric acid (TPA) -Silicotungstic acid (STA) -molybdophosphoric acid (MPA)	-ปฏิกิริยาขจัดน้ำจากเอทานอลที่อุณหภูมิ 180-250 °C	-ที่อุณหภูมิสูง 250 °C สามารถเกิดสารเอทิลีนได้ดีถึง 77% -ไดเอทิลอีเทอร์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 180 °C
----------------------------------	--	---	---

J.Bedia และคณะ (2011) [9] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรด โดยใช้กรดฟอสฟอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนคาร์บอนที่ได้จากเมล็ดโอลีฟ ที่อัตราส่วนคาร์บอนต่อกรดฟอสฟอริกเท่ากับ 1:0.5 และ 1:2 โดยกระตุ้นที่อุณหภูมิ 400-800 องศาเซลเซียส และให้เกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเอทานอลที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราส่วนของกรดที่สูงกว่าจะให้ % yield ที่มากกว่า เนื่องจากมีการกระจายตัวของกรดมากกว่า

Guangwen Chen และคณะ (2007) [10] ศึกษาการขจัดน้ำออกจากเอทานอลโดยใช้  $TiO_2/\gamma-Al_2O_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบ  $TiO_2$  0%, 10%, 20% พบว่า 10%  $TiO_2$  สามารถทำให้เอทานอลเกิดปฏิกิริยาได้มากที่สุด 99.96% และเกิดเอทิลีน 99.4% เมื่อเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำเอทานอลจะเปลี่ยนเป็นไดเอทิลอีเทอร์

Xiao-Yan Liu และคณะ (2010) [11] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดโดยใช้ซัลฟิวริก ความหนาแน่น 0.64 mmol/g ยึดเกาะบนถ่านกัมมันต์เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป Amberlyst-15 ความหนาแน่น 4.6 mmol/g และ Nafion NR50 พบว่า ความหนาแน่นของกรดมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยกรดที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าจะให้ % conversion ของกรดอะซิติกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันน้อยกว่า และเมื่อทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 150 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดการเสถียรภาพของกรดที่ยึดเกาะบนถ่านกัมมันต์

Isao Takahara และคณะ (2005) [12] ทำการศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทซีโอไลต์และซิลิกา-อะลูมินาที่อุณหภูมิ 453-573 K พบว่า ระหว่างเกิดปฏิกิริยาจะเกิดสารไดเอทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำ ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับจำนวนของกรด

บรอนสเตด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสัดส่วนระหว่างสารเร่งปฏิกิริยากับตัวรองรับสูงกว่าจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า

Dilek Varisli และคณะ (2007) [13] ศึกษาปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลที่อุณหภูมิ 180-250 องศาเซลเซียส โดยใช้กรด Tungstophosphoric acid (TPA) , Silicotungstic acid (STA) , Molybdophosphoric acid (MPA) พบว่า ที่อุณหภูมิ 180-250 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดเอทิลีน

เพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส สามารถให้เอทิลีนได้ถึง 77% ขณะที่ไดเอทิลอีเทอร์ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 180 องศาเซลเซียส โดย STA สามารถให้ % เอทิลีนได้สูงสุดเนื่องจากมีจำนวนโปรตอนที่สูง

### 3.3 จุดประสงค์ของงานวิจัย

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดสำหรับปฏิกิริยาการขจัดน้ำออกจากเอทานอลโดยใช้ตัวรองรับคาร์บอนจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์

### 3.4 ขอบเขตงานวิจัย

ส่วนที่ 1 ศึกษาการเตรียมถ่านกัมมันต์จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์

- เตรียมคาร์บอนจากกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส โดยเปรียบเทียบการปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) และกรดไนตริก (HNO<sub>3</sub>) จากนั้นกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริก (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ที่อุณหภูมิ 420 , 520 และ 620 องศาเซลเซียส
- ทดสอบคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์หลังกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ด้วย Brunauer–Emmett–Teller (BET) , X-ray diffraction (XRD) , Iodine adsorption , Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
- ส่วนที่ 2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดโดยใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับสำหรับแยกน้ำจากเอทานอล
- นำถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) มาทำการดูดซับกรดซัลฟิวริก (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) เข้มข้น 98% ทดสอบคุณสมบัติด้วย Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) และไตเตรท
- ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการขจัดน้ำจากเอทานอลที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียสเพื่อหาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยใช้ Gas chromatography (GC)



## บทที่ 4

### การทดลอง

#### 4.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เตาเผาอุณหภูมิสูง
2. เครื่องชั่งละเอียด
3. เครื่องกวน (Magnetic stirrer)
4. ตะแกรงขนาด Mesh 60
5. เครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน/ซิลเฟออร์
6. เครื่องทดสอบพื้นที่ผิวจำเพาะ Brunauer–Emmett–Teller (BET)
7. เครื่องไตเตรท
8. เครื่อง X-ray diffraction (XRD)
9. เครื่อง Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
10. เครื่องวิเคราะห์ Gas chromatography (GC)
11. เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM)

#### 4.2 สารเคมี

1. ไฮโดรคลอริก (HCl)
2. กรดไนตริก (HNO<sub>3</sub>)
3. กรดฟอสฟอริก (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)
4. กรดซัลฟิวริก (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
5. ไอโอดีน (I<sub>2</sub>)
6. โซเดียมไธโอซัลเฟต (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
7. เอทานอล
8. ฟีนอล์ฟทาลีน

### 4.3 การทดลอง

#### 4.3.1 เตรียมถ่านกัมมันต์

1. เก็บตัวอย่างคาร์บอนจำนวน 1 กิโลกรัม ร้อนผ่านตะแกรงขนาด Mesh 60 เพื่อคัดแยกเศษลวดที่เจือปนออก
2. จากนั้นนำเข้าเครื่องวิเคราะห์คาร์บอน/ซิลเฟอร์ เพื่อหาปริมาณร้อยละของธาตุคาร์บอนและสารประกอบซิลเฟอร์ จำนวน 0.2 กรัม
3. วัดปริมาณคาร์บอนด้วยการประมาณจากการคำนวณหาปริมาณความชื้นและสารระเหยจาก ที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง และ 750 องศาเซลเซียส นาน 7 นาที ตามลำดับ
4. นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส จากนั้นคำนวณปริมาณซีเถ้าที่เหลือ
5. นำคาร์บอนใส่ถ้วย Crucible อบไล่สารระเหยที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง
6. แบ่งคาร์บอนเป็น 2 ตัวอย่างสำหรับปรับปรุงด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริก โดยใช้ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นให้คาร์บอนมี pH เป็นกลาง
7. หาปริมาณซีเถ้าหลังจากผ่านการปรับปรุงด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริก
8. นำคาร์บอนมากระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 1 โมลาร์ ด้วยอัตราส่วน 1 กรัม/มิลลิลิตร นาน 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 420 , 520 , 620 องศาเซลเซียส
9. จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นให้ pH เป็นกลาง และอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส นาน 6 ชั่วโมง
10. ศึกษาคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ด้วย X-ray diffraction , Fourier transform infrared spectroscopy , Scanning Electron Microscopy , การดูดซับไอโอดีน และ Brunauer–Emmett–Teller

#### 4.3.2 คำศัพท์เฉพาะ

คาร์บอนที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกระตุ้นทางเคมี ที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียส เขียนแทนด้วย AC\_HCL420 กรณีผ่านการปรับปรุงด้วยกรดไนตริกแทนด้วย AC\_N420

#### 4.3.3 การเตรียมซิลโฟเนทคาร์บอน

1. นำถ่านกัมมันต์ผสมกับกรดซิลฟิวริก เข้มข้น 98% โดยใช้สัดส่วนระหว่างถ่านกัมมันต์ : กรดซิลฟิวริก เท่ากับ 1 กรัม/มิลลิลิตร กวนให้เข้ากันนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส เป็น

เวลา 20 ชั่วโมง จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นให้ pH เท่ากับ 7 และอบไล่ความชื้น 125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

2. ศึกษาความเป็นกรดด้วยการไตเตรท , Fourier transform infrared spectroscopy และ ทดสอบ Gas chromatography

#### 4.3.4 คำศัพท์เฉพาะ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคาร์บอนเป็นตัวรองรับ โดยผ่านการปรับปรุงด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่อุณหภูมิต่างๆ เช่น Cat\_HCL420 กรณีกรดไนตริก เช่น Cat\_N420

### 4.4 การศึกษาคุณสมบัติต่างๆ

#### 4.4.1 ทดสอบหาปริมาณคาร์บอนและซัลเฟอร์

หาปริมาณร้อยละของคาร์บอนและซัลเฟอร์โดยเครื่อง LECO SC632

#### 4.4.2 ทดสอบการดูดซับไอโอดีน

นำถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพที่สภาวะต่างๆมาทดสอบการดูดซับไอโอดีน ตามมาตรฐาน ASTM D1510

#### 4.4.3 X-ray diffraction (XRD)

ศึกษาเอกลักษณ์โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของคาร์บอน ตัวอย่างที่มุมต่างกัน โดยใช้รังสี  $\text{CuK}\alpha$  มุมตกกระทบ  $2\theta$  อยู่ในช่วง 10-80 องศา

#### 4.4.4 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

ใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ และตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาในช่วง เลขคลื่น  $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$

#### 4.4.5 Scanning Electron Microscopy (SEM)

ใช้ในการศึกษาสัญญาณและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุง ด้วยกรดต่างกัน

#### 4.4.6 Brunauer–Emmett–Teller (BET)

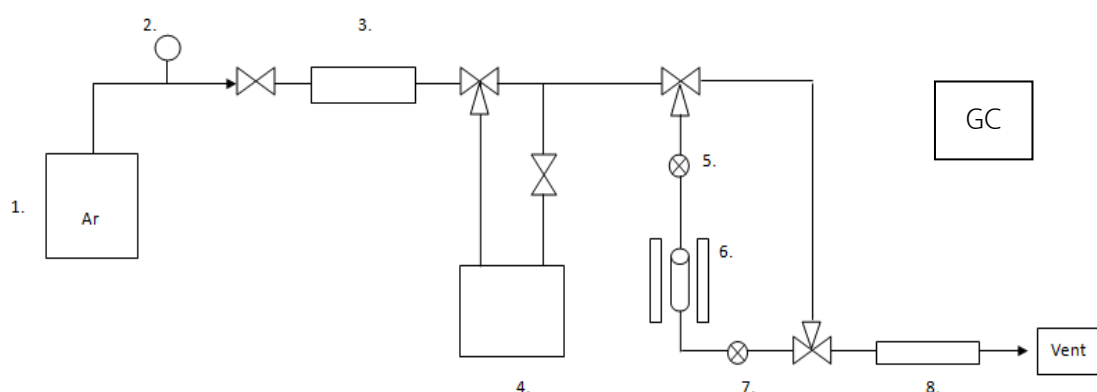
หาพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ในหน่วยพื้นที่ต่อน้ำหนัก ปริมาตรของรูพรุน ขนาดของรูพรุน โดย ใช้การดูดซับไนโตรเจนเหลวที่อุณหภูมิต่ำ  $-196$  องศาเซลเซียส

#### 4.4.7 การทดสอบความเป็นกรด

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัมใส่ปิกเกอร์ที่บรรจุโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.008 โมลาร์ จำนวน 60 มิลลิลิตร แช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นหยดฟีนอล์ฟทาไลน์และหยดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.02 โมลาร์ จนกระทั่งสีของสารละลายเปลี่ยนไป

#### 4.4.8 ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นแบบ fixed-bed reactor โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 0.05 กรัม ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดควอทซ์ (Quartz) โดยกำหนด ความดันที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ 1 บรรยากาศ และ Gas hourly space velocity (GHSV)  $5300 \text{ h}^{-1}$  เอทานอลถูกพาเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์โดยแก๊สอาร์กอน เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 200-400 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาจะถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ดังภาพที่ 14



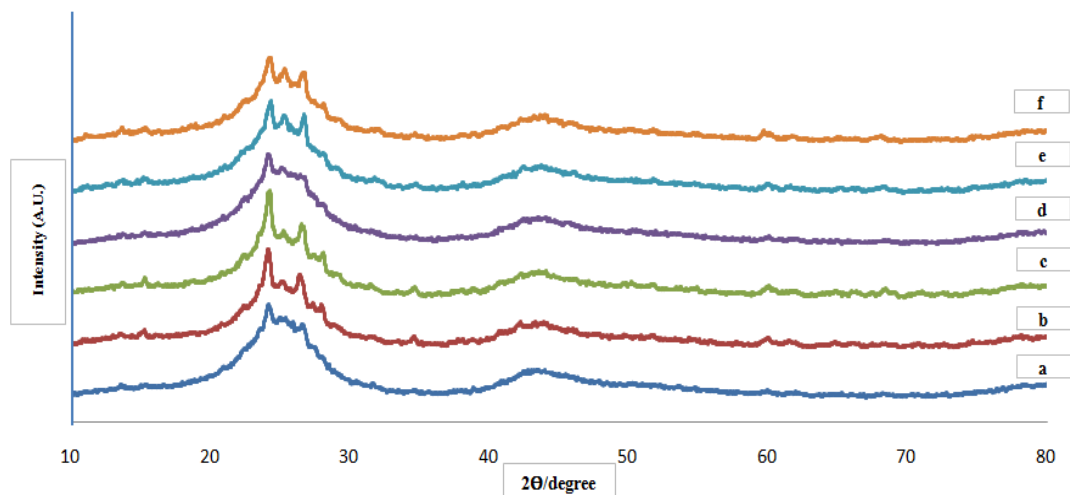
ภาพที่ 14 แผนภาพการติดตั้งอุปกรณ์ในกระบวนการขจัดน้ำจากเอทานอล

1. แก๊สอาร์กอน : ใช้เป็นตัวพาเอทานอลเข้าสู่ระบบ
2. วาล์วควบคุมแก๊ส : ใช้สำหรับควบคุมความดัน
3. อุปกรณ์วัดการไหล : สำหรับวัดอัตราการไหลของอาร์กอน
4. อุปกรณ์ต้มเอทานอล : ใช้สำหรับเปลี่ยนเอทานอลให้อยู่ในสถานะแก๊สก่อนเข้าเตาปฏิกรณ์
5. จุดเก็บตัวอย่าง : จุดเก็บตัวอย่างเข้าเตาปฏิกรณ์
6. เครื่องปฏิกรณ์ : ทำจากควอทซ์ (Quartz) โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางด้านใน 6 มิลลิเมตร ทนความร้อนได้สูง
7. จุดเก็บตัวอย่าง : จุดเก็บตัวอย่างขาออกจากเตาปฏิกรณ์
8. เครื่องทำความร้อน : ป้องกันการควบแน่นของเอทานอล
9. เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ : ใช้สำหรับวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากจุดเก็บตัวอย่าง

## บทที่ 5

### ผลการทดลอง

#### 5.1 การทดสอบด้วย X-ray diffraction (XRD)



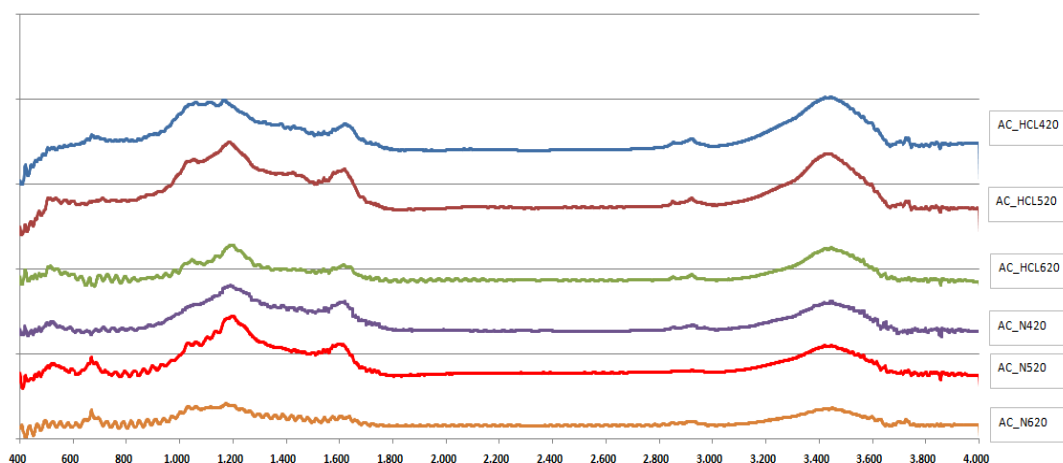
ภาพที่ 15 กราฟแสดงโครงสร้างผลึกของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงต่างกัน

a: AC\_HCL420 , b: AC\_HCL520 , c: AC\_HCL620 , d: AC\_N420 , e: AC\_N520 , f: AC\_N620

จากภาพที่ 15 แสดงถึงกราฟ XRD ของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดที่มีความแตกต่างกันคือกรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริก จากนั้นกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 420 , 520 , 620 องศาเซลเซียส ลักษณะของกราฟ XRD พบว่าที่  $2\theta = 20^\circ$ - $30^\circ$  ความชันของพีคแสดงถึงความเป็นผลึก โดยพีคที่มีความชันเพิ่มขึ้นบ่งบอกถึงความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้น จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิในการกระตุ้นที่สูงขึ้นมีผลต่อผลึกของคาร์บอนมากกว่าการปรับปรุงด้วยกรดที่แตกต่างกัน [14]-[15]

#### 5.2 การทดสอบ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ของถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการสังเคราะห์ทุกสภาวะเกิดพีคในช่วง  $3200$ - $3600$   $\text{cm}^{-1}$  โดยเป็น strong peak ที่  $3400$  ซึ่งแสดงคุณลักษณะของหมู่ O-H คือ แอลกอฮอล์และฟีนอล แถบในช่วง  $2800$ - $3000$   $\text{cm}^{-1}$  บ่งบอกถึงพันธะ C-H บนคาร์บอน ,  $1600$ - $1700$   $\text{cm}^{-1}$  บ่งบอกถึงหมู่คาร์บอนิล แบบ strong peak ,  $1200$   $\text{cm}^{-1}$  เป็นคาร์บอกซิลิก แบบ strong peak [16]



ภาพที่ 16 กราฟ Fourier transform infrared spectroscopy ถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างกัน

### 5.3 การทดสอบการดูดซับไอโอดีน

การดูดซับไอโอดีนเป็นดัชนีชี้วัดประสิทธิภาพการดูดซับของถ่านกัมมันต์

ตารางที่ 4 การดูดซับไอโอดีนของถ่านกัมมันต์

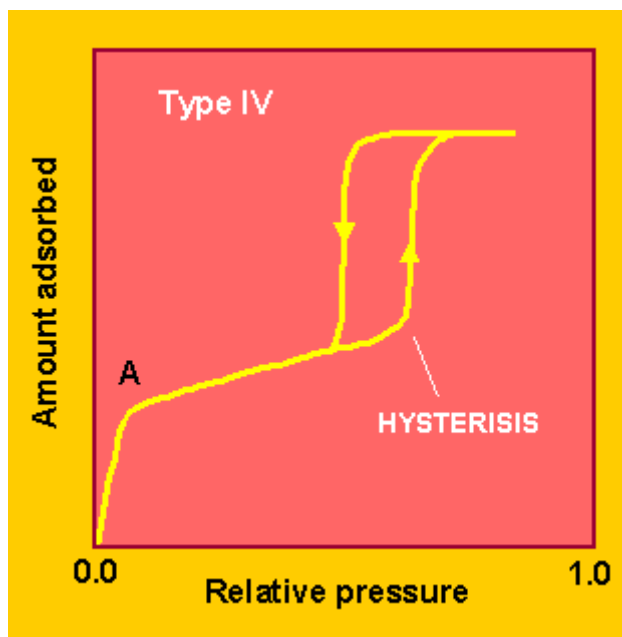
ถ่านกัมมันต์	การดูดซับไอโอดีน (มิลลิกรัม/กรัม)
AC_HCL420	125.23
AC_HCL520	129.51
AC_HCL620	138.7
AC_N420	123.61
AC_N520	126.2
AC_N620	128.74

จากการทดสอบการดูดซับไอโอดีนของถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างกันพบว่า ความสามารถในการดูดซับมีความสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวและปริมาตร โดยปริมาณการดูดซับไอโอดีนจะเพิ่มขึ้นตามพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้น ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่อุณหภูมิ 620 องศาเซลเซียส (AC\_HCL620) สามารถดูดซับได้ 138.7 มิลลิกรัม/กรัม ซึ่งมีพื้นที่ผิวและปริมาตรสูงสุดคือ 293.3 ตารางเมตร/กรัม และ 1.81 ลูกบาศก์เซนติเมตร/กรัม

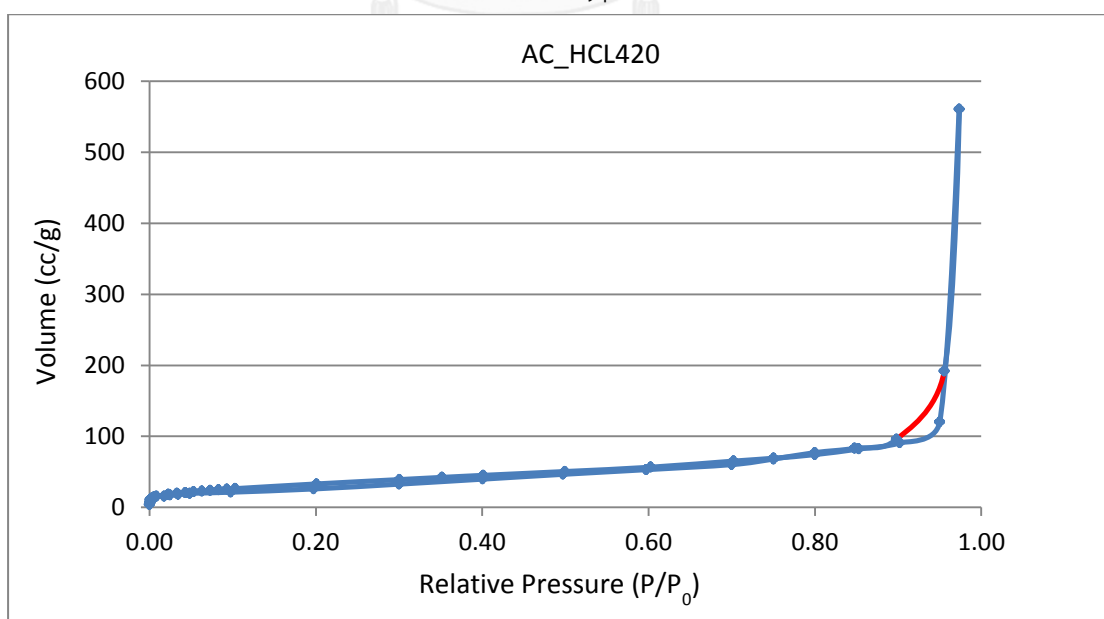
### 5.4 การดูดซับไนโตรเจน

ทดสอบการดูดซับไนโตรเจน แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure ( $P/P_0$ ) จากภาพที่ 17 พบว่า ลักษณะกราฟไอโซเทอมของการดูดซับก๊าซไนโตรเจนบน

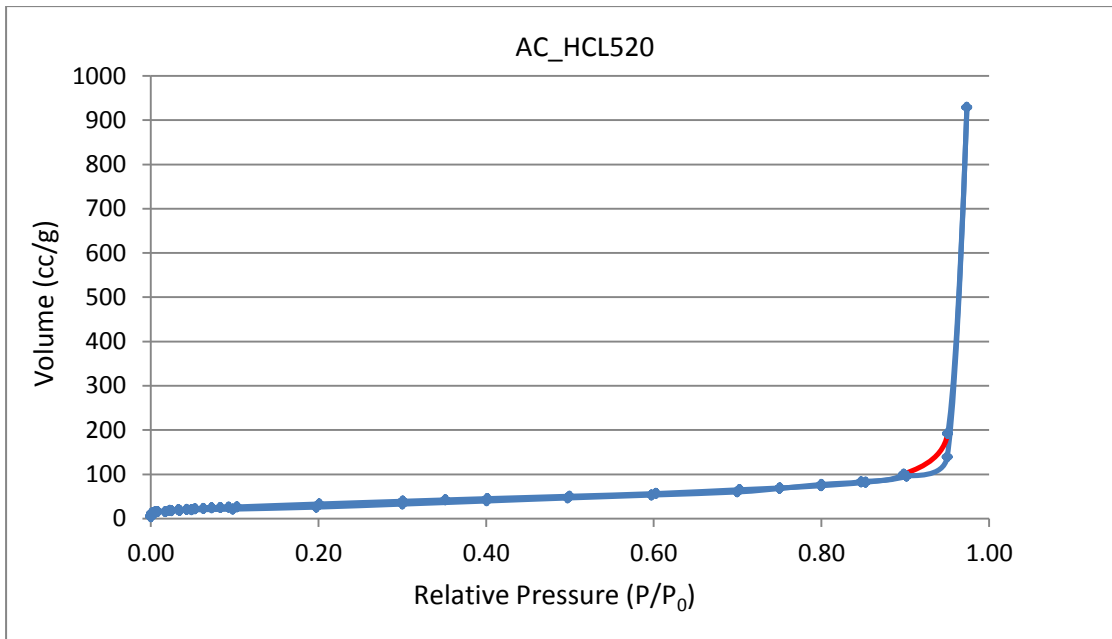
ถ่านกัมมันต์ จากลักษณะของเส้นกราฟที่ปรากฏเป็นแบบ Type IV [4] โดยจำแนกตามระบบ IUPAC ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า ช่วงแรกความดันสัมพัทธ์ต่ำบริเวณผิวหน้าจะถูกปกคลุมแบบชั้นเดียวจนเกือบสมบูรณ์ หลังจากนั้นเมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น การดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากเกิดการควบแน่นแคปิลารีขึ้นภายในรูพรุน ทำให้เกิด Hysteresis loop [4] ดังจะเห็นได้จากภาพที่ 17 – ภาพที่ 23



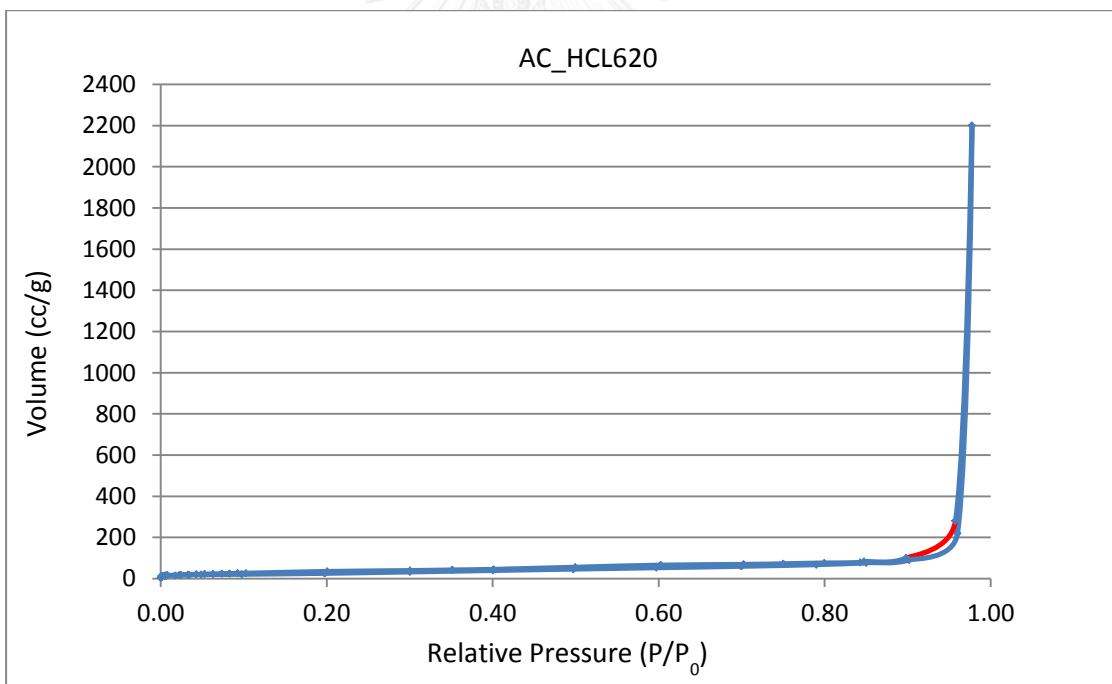
ภาพที่ 17 ลักษณะของเส้นกราฟ Type IV ตามระบบ IUPAC [4]



ภาพที่ 18 กราฟระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure ( $P/P_0$ ) ของ AC\_HCL420

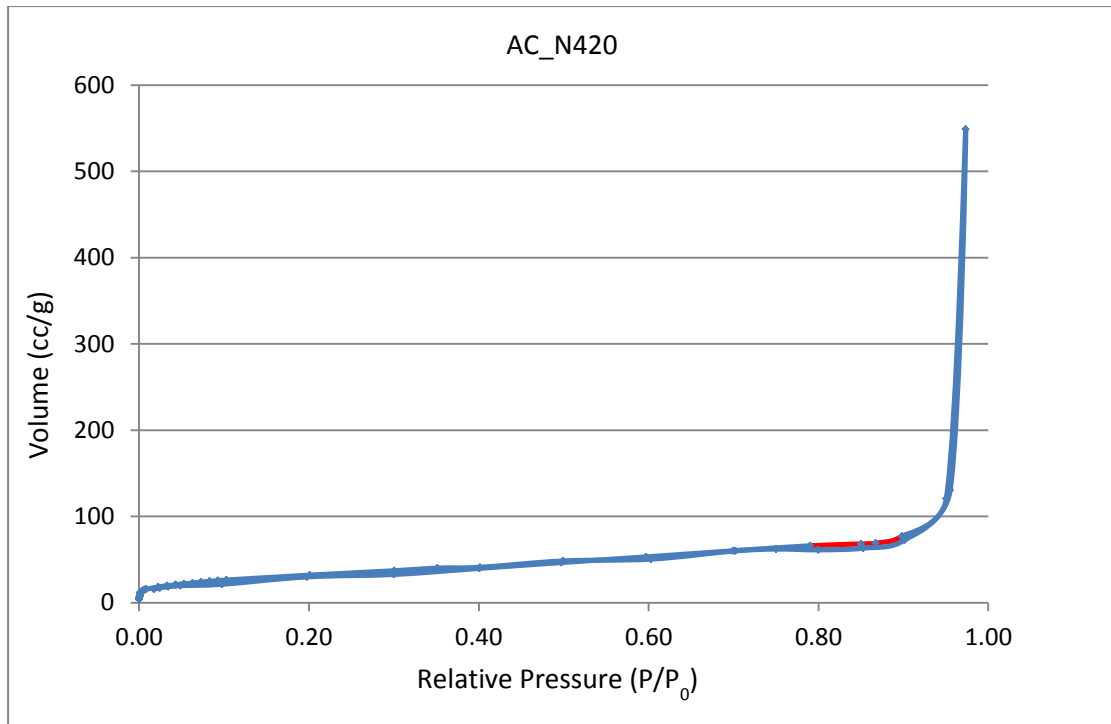


ภาพที่ 19 กราฟระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure (P/P<sub>0</sub>) ของ AC\_HCL520

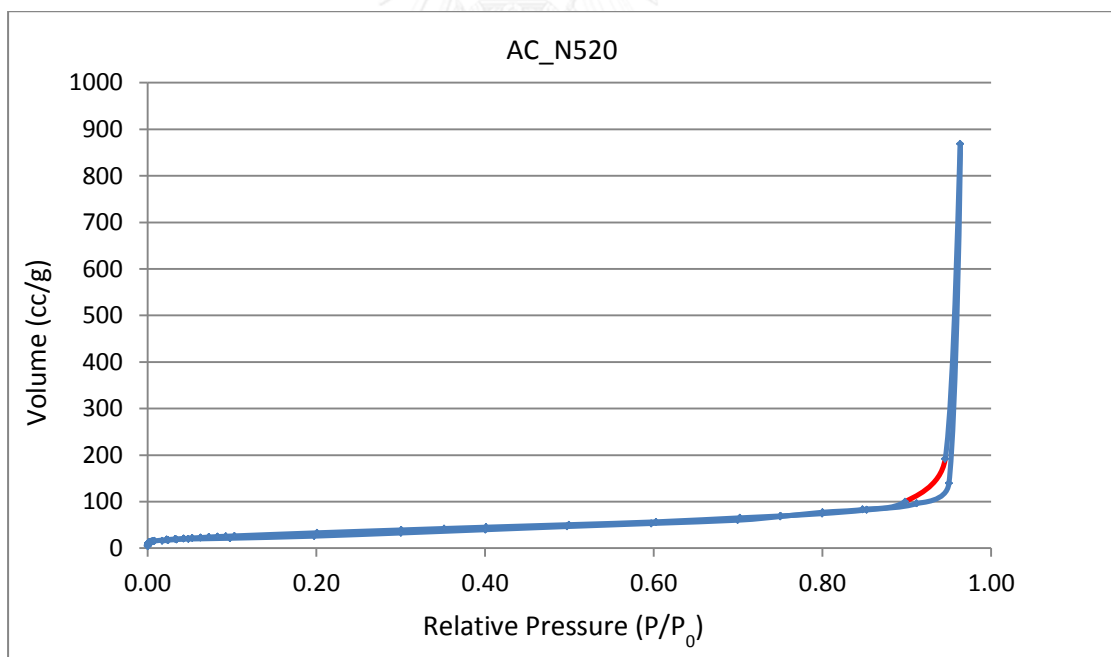


ภาพที่ 20 กราฟระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure (P/P<sub>0</sub>) ของ AC\_HCL620

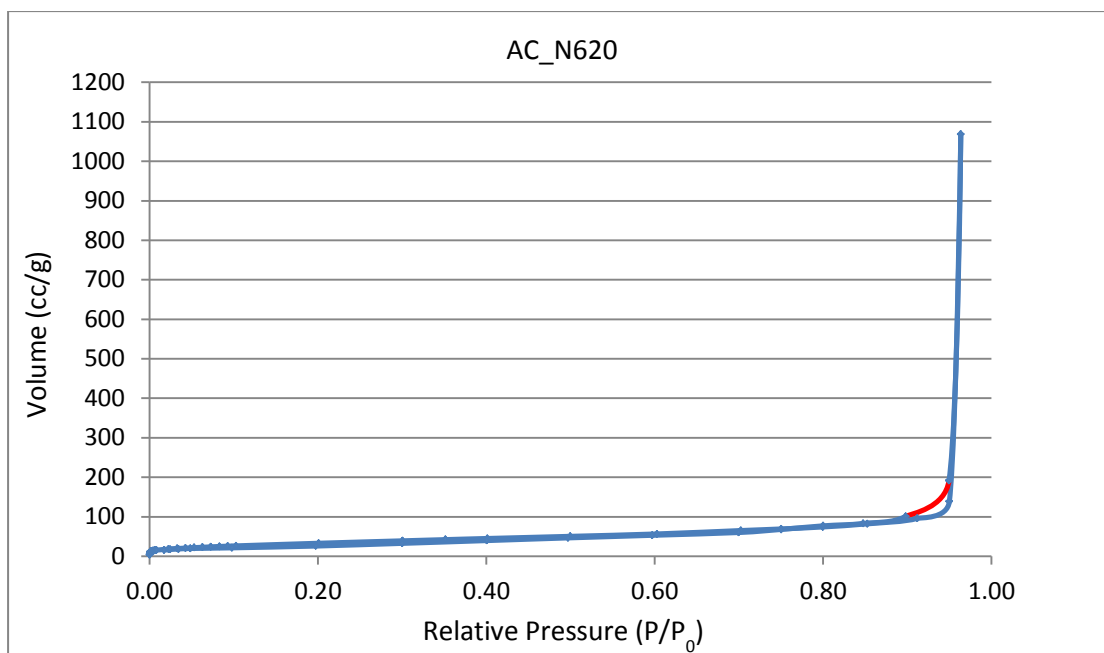




ภาพที่ 21 กราฟระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure ( $P/P_0$ ) ของ AC\_N420



ภาพที่ 22 กราฟระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure ( $P/P_0$ ) ของ AC\_N520



ภาพที่ 23 กราฟระหว่าง Volume (cc/g) และ Relative pressure (P/P<sub>0</sub>) ของ AC\_N620

ตารางที่ 5 คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่สภาวะต่างๆ

ถ่านกัมมันต์	พื้นที่ผิว (m <sup>2</sup> /g)	ปริมาตรรวม (cm <sup>3</sup> /g)	ปริมาตรไมโครพอร์ (cm <sup>3</sup> /g)	ปริมาตรมีโซพอร์ %	ขนาดรูพรุน (nm)
AC_HCL420	119.2	0.85	-	100	28.3
AC_HCL520	273.6	1.49	0.039	97.39	23.4
AC_HCL620	293.3	1.81	0.056	96.89	20.4
AC_N420	105.8	0.85	0.024	97.128	32.0
AC_N520	263.6	1.34	0.051	96.161	23.9
AC_N620	290	1.62	0.066	95.926	21.3

จากตารางที่ 5 ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริกที่สภาวะอุณหภูมิเดียวกันพบว่า ผลของการปรับปรุงด้วยกรดไนตริกจะทำให้มีพื้นที่ผิวของคาร์บอนที่น้อยกว่า เนื่องจากการใช้กรดไนตริกซึ่งมีออกซิเจนเป็นส่วนประกอบจะทำให้ออกซิเจนทำลายผนังของคาร์บอน [8] ก่อให้เกิดรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้มีพื้นที่ผิวน้อยและมีปริมาตรโดยรวมน้อย แต่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกที่อุณหภูมิ 420, 520, 620 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิมิมีผลต่อพื้นที่ผิวของคาร์บอน เนื่องจากจะทำให้สารระเหยที่ค้างค้างใน

คาร์บอนหลุดออก ทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็กเพิ่มขึ้น สังเกตได้จากปริมาตรของไมโครพอร์ที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และขนาดรูพรุนเฉลี่ยที่เล็กลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น [6]

### 5.5 ทดสอบความเป็นกรด

หาความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากผ่านการแทนที่ด้วยหมู่ซัลโฟนิก ด้วยวิธีการไตเตรทแบบย้อนกลับ

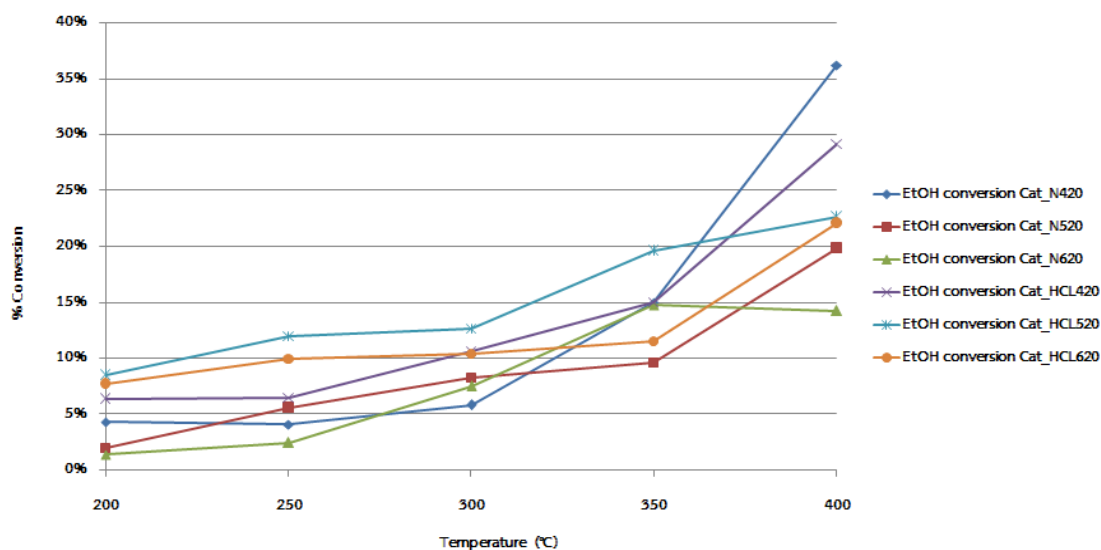
ตารางที่ 6 แสดงความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเป็นกรด (mmol/g.cat)
Cat_HCL420	2.21
Cat_HCL520	2.20
Cat_HCL620	2.17
Cat_N420	2.27
Cat_N520	2.04
Cat_N620	1.98

พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่อุณหภูมิ 420 องศาเซลเซียสจะมีความเป็นกรดสูงสุดคือ 2.21 mmol/g และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการกระตุ้นให้สูงขึ้นที่ 520 และ 620 องศาเซลเซียส จะทำให้ความเป็นกรดลดลง 2.20 และ 2.17 mmol/g ตามลำดับ ซึ่งบ่งบอกว่าอุณหภูมิในการกระตุ้นที่สูงขึ้นและรูพรุนขนาดเล็กที่เกิดขึ้น ไม่มีผลต่อการดูดซับกรดซัลฟิวริก เนื่องจากรูพรุนขนาดเล็กที่เกิดขึ้นระหว่างการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูงทำให้พื้นที่ในการซัลโฟเนชันลดลง การเกิดซัลโฟเนชันสามารถเกิดได้ทั่วทั้งพื้นผิวของถ่านกัมมันต์

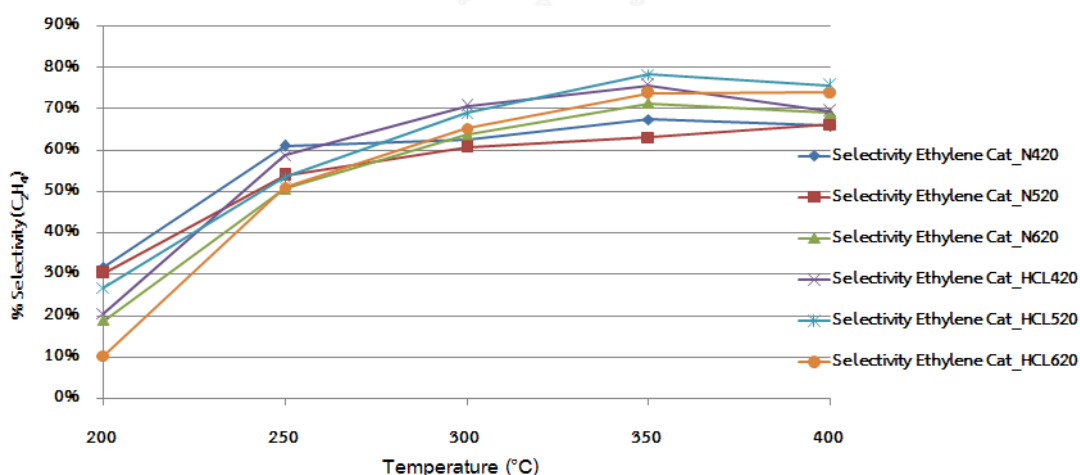
### 5.6 ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยากับเอทานอลที่อุณหภูมิ 200-400 องศาเซลเซียส โดยเกิดปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเอทิลีน ดังแสดงในภาพที่ 24



ภาพที่ 24 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล

จากภาพที่ 24 แสดงถึงกราฟร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอลที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 200-400 องศาเซลเซียสพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูง (high total acidity) จะมีการเปลี่ยนแปลงเอทานอลที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสสูงกว่า [9],[11],[17]-[18] ตัวเร่งปฏิกิริยา Cat\_N420 มีความเป็นกรด 2.27 mmol/g สามารถให้การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลได้ 36% และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดน้อยที่สุดคือ Cat\_N620 มีความเป็นกรด 1.98 mmol/g สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลง ของเอทานอลได้ 14% โดยการเปลี่ยนแปลงเอทานอลบ่งบอกถึงความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา

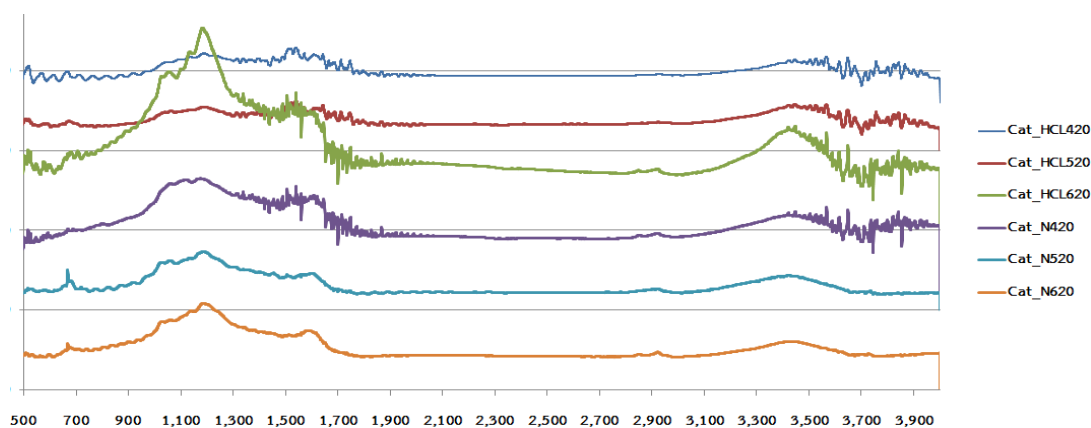


ภาพที่ 25 ปริมาณเอทิลีนจากการขจัดน้ำจากเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน

ภาพที่ 25 แสดงถึงผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลคือ เอทิลีน ตัวเร่งปฏิกิริยาจากคาร์บอนที่ผ่านการแทนที่ด้วยหมู่ซัลโฟนิคเป็นกรดบรอนสเตด (ให้อิเล็กตรอน) จึงสามารถทำให้เกิดสารเอทิลีนในปริมาณมากกว่าสารอื่นในสภาวะอุณหภูมิสูง [18]-[19] เช่น อะซีทัล

ดีไฮด์ และไดเอทิลอีเทอร์ จากกราฟจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำจากคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์สามารถทำให้เกิดเอทิลีนได้ 65-75% , อะซีทัลดีไฮด์ 20-35% และ ไม่เกิดไดเอทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

### 5.7 การทดสอบ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 26 กราฟ Fourier transform infrared spectroscopy ของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากภาพที่ 26 ช่วงแถบ  $1184\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันซัลเฟต (S=O) ซึ่งเกิดจากการแทนที่ของหมู่ซัลโฟนิคที่อะตอมของไฮโดรเจนบริเวณพื้นผิวของคาร์บอน โดยยังคงมีหมู่ฟังก์ชันอื่นๆเหลืออยู่ เช่น แอลกอฮอล์ (O-H) ที่แถบ  $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  และคาร์บอกซิลิก (C=O) ที่แถบ  $1711\text{ cm}^{-1}$  [16]

## บทที่ 6

### สรุปผลการศึกษา

1. การใช้คาร์บอนที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์เป็นวัตถุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์ที่สถานะต่างกันคือผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดไนตริก จากนั้นกระตุ้นทางเคมีด้วยกรดฟอสฟอริกที่อุณหภูมิต่างกันพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิมีผลต่อการเกิดรูพรุนที่มีขนาดเล็กเนื่องจากสารที่ค้างตามรูพรุนสามารถหลุดออกได้เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวและปริมาตรเพิ่มขึ้น ขณะที่ขนาดรูพรุนโดยเฉลี่ยลดลง ความสามารถในการดูดซับไอโอดีนมากขึ้นซึ่งใช้ป็นสิ่งชี้วัดคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์
2. ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดไนตริกและกรดไฮโดรคลอริก แต่กระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกที่อุณหภูมิเท่ากัน เช่น AC\_HCL420 กับ AC\_N420 พบว่าการใช้กรดไนตริกซึ่งมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบจะทำให้เกิดรูพรุนบนพื้นผิวคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากออกซิเจนจะทำให้ผนังของคาร์บอนบางลงและแตกออก
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดคือ ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการแทนที่ด้วยหมู่ซัลโฟนิก ซึ่งทำให้มีความสามารถในการจ่ายอิเล็กตรอน โดยขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เล็กลงทำให้เสียพื้นที่สำหรับการแทนที่ของหมู่ซัลโฟนิก สังเกตได้จากถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นที่อุณหภูมิต่ำจะมีความเป็นกรดมากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูง
4. จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์และตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยหมู่ O-H คือ แอลกอฮอล์และฟีนอล เมื่อผ่านการแทนที่ด้วยหมู่ซัลโฟนิกจะก่อให้เกิดหมู่ S=O คือ ซัลเฟต โดยที่ยังคงมีแอลกอฮอล์และฟีนอลคงเดิม
5. การขจัดน้ำจากเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์หลักคือ เอทิลีน ซึ่งสามารถเกิดเอทิลีนได้มากที่สุดที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูงสุดจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเอทานอลได้มากที่สุด ซึ่งบ่งบอกถึงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา สังเกตได้จาก Cat\_N420 ที่มีความเป็นกรด 2.27 mmol/g สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงเอทานอลได้ 36% จากการทดลองใช้คาร์บอนจากยางรถยนต์เป็นตัวรองรับหมู่ซัลโฟนิก ซึ่งเป็นกรดบรอนสเตดพบว่าสามารถเกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนได้ 65-75%

### ข้อเสนอแนะ

ยางรถยนต์ที่นำมาผ่านกระบวนการไพโรไลซิสเป็นยางรถยนต์เก่าที่ผ่านการใช้งาน ซึ่งมีอายุการใช้งานที่แตกต่างกัน รวมไปถึงมียางรถยนต์หลายประเภทจากหลายบริษัท ซึ่งทำให้ส่วนประกอบในการผลิตยางรถยนต์นั้นมีความแตกต่างกัน ส่งผลให้คุณภาพของคาร์บอนที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสไม่มีความคงที่ เช่น มีปริมาณซีเถ้าไม่คงที่ คาร์บอนมีสิ่งเจือปนในปริมาณมาก เป็นต้น

จากผลการทดลองจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คาร์บอนเป็นตัวรองรับนั้นจะมีความเป็นกรดค่อนข้างน้อย โดยมีความเป็นกรดมากที่สุด คือ Cat\_N420 มีความเป็นกรดเท่ากับ 2.27 mmol/g เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น เช่น Amberlyst-15 มีความเป็นกรดเท่ากับ 3.25 mmol/g เป็นผลมาจากคาร์บอนมีสิ่งเจือปนอยู่มาก ทำให้การแทนที่ของหมู่ซัลโฟนิคเกิดได้น้อย ขนาดรูพรุนและพื้นที่ผิวอาจไม่มีความเหมาะสม ดังนั้นการทดลองควรมีการควบคุมคุณภาพวัตถุดิบให้มีคุณสมบัติคงที่ เพื่อให้สามารถควบคุมปัจจัยที่ส่งผลต่อการทดลองได้ง่ายขึ้น



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



## ภาคผนวก ก

## การหาปริมาณคาร์บอนโดยการประมาณ

1. นำคาร์บอนจำนวน 1 กรัมเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 125 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อหาปริมาณความชื้นภายในคาร์บอน
2. จากนั้นนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที เพื่อหาปริมาณสารระเหย
3. นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 950 องศา เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สำหรับหาปริมาณขี้เถ้าของคาร์บอน

คำนวณความชื้นและปริมาณสารระเหยจาก

$$\frac{(\text{คาร์บอนเริ่มต้น} - \text{คาร์บอนที่เหลือ})}{\text{คาร์บอนเริ่มต้น}} \times 100$$

คำนวณปริมาณขี้เถ้าจาก

$$\frac{\text{น้ำหนักที่เหลือ}}{\text{น้ำหนักทั้งหมด}} \times 100$$

ตาราง ก. คุณสมบัติคาร์บอนจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์

ส่วนประกอบ	ปริมาณ %
คาร์บอน	79.91
ความชื้น	2.81
สารระเหย	1.86
ขี้เถ้า	15.42

## ภาคผนวก ข

### การทดลองการดูดซับไอโอดีน

#### การเตรียมสารละลายในการทดสอบไอโอดีน

1. เตรียมสารละลายไอโอดีนเข้มข้น 0.5 นอร์มอลปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยชั่งโพแทสเซียมไอโอไดด์ 57 กรัม จากนั้นแบ่งโพแทสเซียมไอโอไดด์เป็น 2 ส่วนคือ โพแทสเซียมไอโอไดด์ 15 กรัมใส่ปิกเกอร์ 250 มิลลิลิตร เติมน้ำให้ท่วมจนกระทั่งโพแทสเซียมไอโอไดด์ละลาย และที่เหลือใส่ปิกเกอร์ 500 มิลลิลิตร จากนั้นชั่งไอโอดีน 6 กรัมและเทลงปิกเกอร์ส่วนที่ 2 ใช้น้ำกลั่นกลั้วให้ไอโอดีนลงไปปิกเกอร์ส่วนที่ 2 ให้หมด แล้วเทสารละลายลงในขวดเชิงปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร โดยใช้โพแทสเซียมไอโอไดด์ส่วนที่ 1 กลั้วสารละลายที่ถ่ายเท จากนั้นเก็บเข้าที่มืดทิ้งไว้ 1 คืนก่อนนำมาใช้งาน

2. การเตรียมสารละลายไอโอดีนความเข้มข้นที่ต้องการ 0.04728 นอร์มอลปริมาตร 1000 มิลลิลิตร โดยเตรียมจากสารละลายไอโอดีนความเข้มข้น 0.4728 นอร์มอล โดยปิเปตสารละลายไอโอดีนความเข้มข้น 0.4728 นอร์มอลมา 100 มิลลิลิตรใส่ในขวดเชิงปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร

3. สารละลายโซเดียมไรโอซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ความเข้มข้น 0.0394 นอร์มอลปริมาตร 500 มิลลิลิตร ชั่งโซเดียมไรโอซัลเฟต 4.89 กรัม ใส่ในปิกเกอร์ที่มีน้ำกลั่นอยู่ 125 มิลลิลิตร คนให้ละลาย เติมโซเดียมคาร์บอเนต 0.01 กรัม เพื่อป้องกันการสลายตัวของโซเดียมไรโอซัลเฟตเนื่องจากแบคทีเรีย เทสารละลายลงในขวดเชิงปริมาตร แล้วเติมน้ำกลั่นจนถึงขีดบอกปริมาตร

4. เติมสารละลายน้ำแป้งโดยชั่ง Soluble starch 1 กรัม ใส่ในปิกเกอร์ ผสมกับน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร นำไปต้มจนได้สารละลายใส

5. ชั่งน้ำหนักตัวอย่าง 1 กรัมเติมสารละลายไอโอดีนเข้มข้น 0.04728 นอร์มอลลงไป 25 มิลลิลิตร เขย่าด้วยเครื่อง Shaker โดยใช้ความเร็วรอบ 125 รอบ/นาที นาน 30 วินาที แล้วนำไปหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็ว 1200 รอบ/นาที นาน 30 วินาที

6. กรองตัวอย่างนำเฉพาะส่วนสารละลายมาทดสอบ โดยไตเตรทด้วยสารละลายโซเดียมไรโอซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) เข้มข้น 0.0394 นอร์มอล

7. คำนวณปริมาณการดูดซับไอโอดีนจากสมการ

$$L = [(B-S)/B] \times (V/W) \times N \times 126.91$$

โดย L = ค่าการดูดซับไอโอดีน (g/kg)

B = ปริมาณโซเดียมไรโอซัลเฟตที่ใช้ เมื่อทดสอบ Blank (ml)

S = ปริมาณโซเดียมไรโอซัลเฟตที่ใช้ เมื่อทดสอบตัวอย่าง (ml)

$V$  = ปริมาตรแท้จริงที่ผ่านการสอบเทียบของปิเปตขนาด 25 ml

$W$  = น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้ทดสอบ (g)

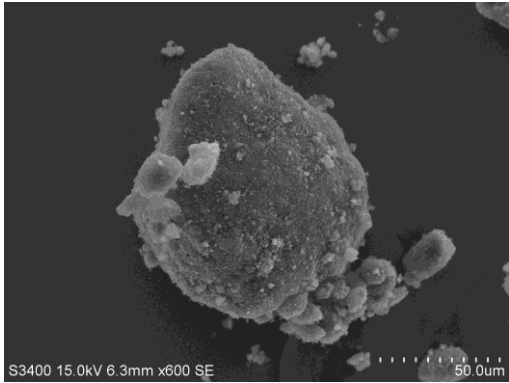
$N$  = ความเข้มข้นของสารละลายไอโอดีน ( $\text{meq/m}^3$ )

126.91 = น้ำหนักสมมูลของไอโอดีน ( $\text{mg/meq}$ )

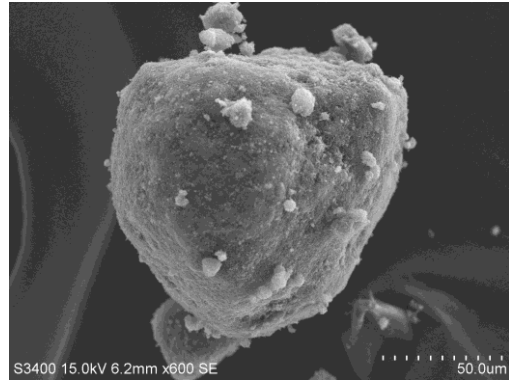


## ภาคผนวก ค

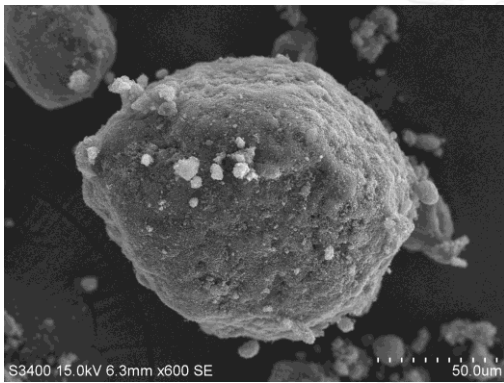
การทดสอบโครงสร้างของพื้นผิวภายนอกด้วย Scanning Electron Microscopy (SEM)



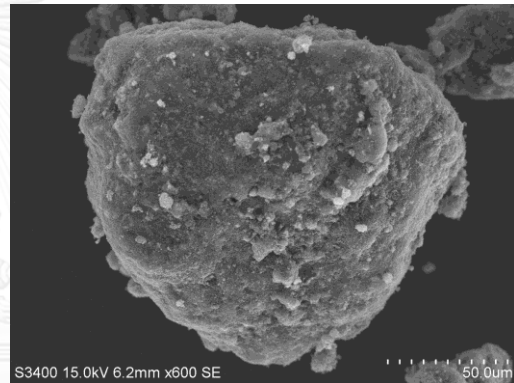
ภาพที่ ค-1: AC\_HCL420 กำลังขยาย 600 เท่า



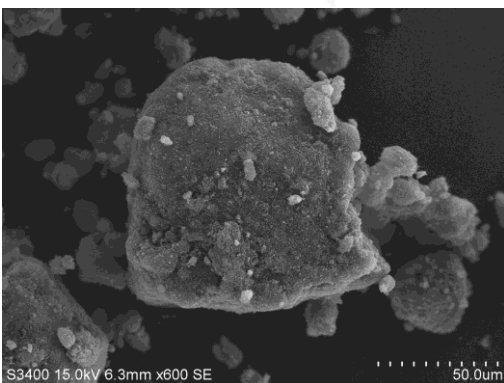
ภาพที่ ค-2: AC\_HCL520 กำลังขยาย 600 เท่า



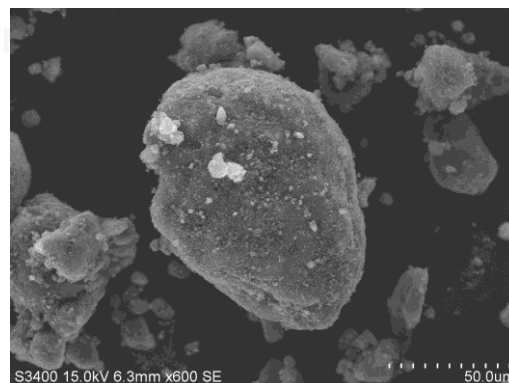
ภาพที่ ค-3: AC\_HCL620 กำลังขยาย 600 เท่า



ภาพที่ ค-4: AC\_N420 กำลังขยาย 600 เท่า



ภาพที่ ค-5: AC\_N520 กำลังขยาย 600 เท่า



ภาพที่ ค-6: AC\_N620 กำลังขยาย 600 เท่า

## ภาคผนวก ง

## การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ตาราง ง. สภาวะเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

แก๊สโครมาโตกราฟ	Shimadzu GC-14B
ระบบตรวจวัด	FID
ชนิดคอลัมน์	VZ-10
แก๊สตัวพา	N <sub>2</sub> (99.99%)
อัตราการไหลของแก๊สตัวพา	25 มิลลิลิตร/นาที
อุณหภูมิคอลัมน์ เริ่มต้น	40 °C
สุดท้าย	40 °C
อุณหภูมิตรวจวัด	150 °C
อุณหภูมิหัวฉีด	150 °C
วิเคราะห์	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>

## การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ชั่งน้ำหนักคอตวจำนวน 0.01 กรัม นำไปใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากควอซ เพื่อใช้เป็นฐานรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม ใส่เข้าไปบนคอตว โดยเลื่อนตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่กึ่งกลาง ของเครื่องทำความร้อน
3. เตรียมเอทานอล 100 มิลลิลิตรให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 63 องศาเซลเซียสเพื่อให้เอทานอลกลายเป็นไอ
4. เมื่ออุณหภูมิได้ตามที่ต้องการ 200 – 400 องศาเซลเซียส ไอของเอทานอลจะถูกนำพาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ด้วยก๊าซอาร์กอนด้วยอัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที จากนั้นเก็บตัวอย่างของก๊าซบริเวณทางเข้าและทางออกของเครื่องปฏิกรณ์
5. นำตัวอย่างก๊าซที่เก็บฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

## ภาคผนวก จ

การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล (%Conversion) และการเกิดผลิตภัณฑ์ (Selectivity)

ปริมาณเอทานอลที่ถูกใช้แสดงถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้การตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ด้วยการแทนที่ของหมู่ซัลโฟนิคจะให้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นสารเอทิลีน

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของเอทานอล} = \frac{\text{เอทานอลเข้า (โมล)} - \text{เอทานอลออก (โมล)}}{\text{เอทานอลเข้า (โมล)}} \times 100$$

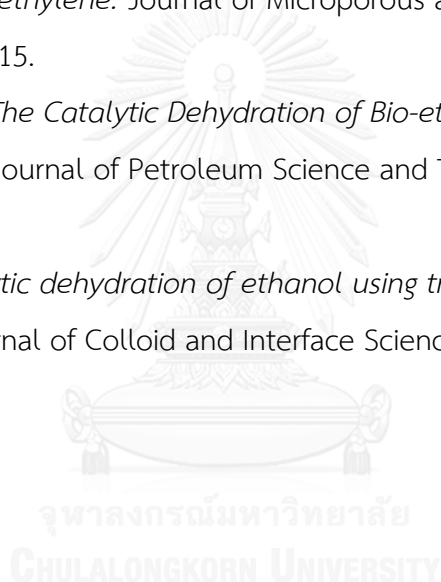
$$\text{สารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ} = \frac{\text{ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ (โมล)}}{\text{ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด (โมล)}}$$



## รายการอ้างอิง

1. จิตการคำ, ศ., น้ำมันจากขยะพลาสติกและยางรถยนต์เก่า, in เศรษฐกิจพอเพียง. 2553. p. 8.
2. Stiles, A.B., *Catalyst Supports and Supported Catalysts theoretical and Applied Concepts*. 1987.
3. Gregg, S.D. and K.S.W. Sing, *Adsorption surface area and porosity*.
4. Dunicz and Boleslaw Ludwik, *Surface Area of Activated Charcoal by Langmuir Adsorption Isotherm*. 1961.
5. P. Ariyadejwanich, et al., *Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires*. Journal of Carbon, 2003: p. 157-164.
6. E. Manchon-Vizuete, et al., *Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes*. Journal of Microporous and Mesoporous Materials, 2004: p. 35-41.
7. Khalid A. Aweed, *Preparation of Activated Carbon from Waste Tires by Minerals Hydroxide*. Tikrit Journal of Pure Science, 2008.
8. C. Moreno-Castilla, et al., *Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content*. Journal of Carbon, 1998: p. 145-151.
9. J. Bedia, et al., *Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalyst*. Journal of Applied Catalysis, 2011: p. 302-310.
10. Guangwen Chen, et al., *Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO<sub>2</sub>/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in microchannel reactors*. Journal of Catalysis Today, 2007: p. 111-119.
11. Xiao-Yan Liu, et al., *Preparation of Carbon-Based Solid Acid Catalyst by Sulfonating Activated Carbon in a Chemical Reduction Process*. Journal of Molecules, 2010: p. 7188-7196
12. Isao Takahara, et al., *Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts*. Journal of Catalysts, 2005: p. 249-252.

13. Dilek Varisli, Timur Dogu, and Gulsen Dogu, *Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts*. Journal of Chemical Engineering Science, 2007: p. 5349-5352.
14. N. Benjapol, et al., *Characteristics of Activated Carbons Derived from Deoiled Rice Bran Residues*. Chemical engineering communication, 2013: p. 1309-1321.
15. M. Kitano, et al., *Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area*. 2009: p. 242-249.
16. *Table of Characteristic IR Absorptions*.
17. Xian Zhang, et al., *Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene*. Journal of Microporous and Mesoporous Materials, 2008: p. 210-215.
18. L. Wu, et al., *The Catalytic Dehydration of Bio-ethanol to Ethylene on SAPO-34 Catalysts*. Journal of Petroleum Science and Technology, 2013: p. 2414-2421.
19. T. Zaki, *Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005: p. 606-613.





## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายวีรพัฒน์ วิวัฒน์นอม เกิดวันที่ 28 ตุลาคม พ.ศ. 2530 จังหวัดนครราชสีมา จบการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีการศึกษา 2553 ปัจจุบันกำลังศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย หลักสูตรนอกเวลาราชการ ผลงานทางวิชาการที่ตีพิมพ์เผยแพร่ “การผลิตถ่านกัมมันต์จากยางรถยนต์ที่ใช้แล้ว ด้วยกระบวนการไพโรไลซิส” ที่การประชุมวิชาการระดับชาติ ประจำปี 2557 วันที่ 3 เมษายน พ.ศ. 2557 มหาวิทยาลัยรังสิต

ประสบการณ์ทำงาน 3 ปี จาก บริษัท ทีพีโอโพลีน จำกัด (มหาชน) ในตำแหน่ง วิศวกรควบคุมการผลิต ปัจจุบันทำงานที่ บริษัท อติตยาเบอร์ล่า จำกัด ในตำแหน่ง วิศวกรควบคุมการผลิต

