

การประเมินพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของการออกซิไดซ์โพลูอินบนตัวเร่ง  
ปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ที่ออกแบบมาสำหรับปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิด



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2562  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

KINETICS PARAMETERS EVALUATION OF TOLUENE OXIDATION OVER  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$   
CATALYSTS DESIGNED FOR SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION



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

Department of Chemical Engineering

FACULTY OF ENGINEERING

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การประเมินพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของการออกซิไดซ์ โพลีอินบนตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ ที่ออกแบบมา สำหรับปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิด
โดย	น.ส.จิรภา ตรีการมันมดี
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี

---

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณะบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.กษิติศ หนูทอง)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี)

..... กรรมการ  
(ดร.รุ่งทิวา เมธาอาภาานนท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สร้อยพัชรา สร้อยสุวรรณ)

จรรยา ตรีการมันมดี : การประเมินพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของการออกซิไดซ์โทลูอีนบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  ที่ออกแบบมาสำหรับปฏิกิริยาการรีดิวซ์แบบเลือกเกิด. ( KINETICS PARAMETERS EVALUATION OF TOLUENE OXIDATION OVER  $WO_3/TiO_2$  CATALYSTS DESIGNED FOR SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION) อ.  
ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.ธราธร มงคลศรี

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาเพื่อประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนีย ( $WO_3/TiO_2$ ) ตัวรองรับไทเทเนียได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันที่มีความเข้มข้น 0.2 และ 0.5 โมล/ลิตร ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิคต่าง ๆ ได้แก่ SEM-EDX, BET, XRD และ  $NH_3$ -TPD ทำการทดสอบความสามารถในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ความเข้มข้นของโทลูอีน 300-400 ppm และความเข้มข้นของออกซิเจน 3, 12 และ 21%vol ในช่วงอุณหภูมิ 150-450°C จากการศึกษาพบว่าที่ความเข้มข้นของออกซิเจนเท่ากัน ให้ Toluene conversion ที่ทัดเทียมกัน แต่ตรวจพบ  $CO_2$  ในปริมาณที่ต่ำ บ่งบอกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการออกซิไดซ์น่าจะเป็นสารอินทรีย์ที่จุดเดือดสูง พลังงานกระตุ้นที่ปรากฏของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้รับและได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน 0.2 โมล/ลิตร พบว่าพลังงานกระตุ้นอยู่ในช่วง 36-45 kJ/mol แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน 0.5 โมล/ลิตร พลังงานกระตุ้นอยู่ในช่วง 30-36 kJ/mol ซึ่งต่ำกว่าและเมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองในสถานะผู้ที่ทำก่อนหน้า ในสถานะที่มี NO ร่วม นั้น มีการตรวจพบ  $CO_2$  อย่างมีนัยสำคัญ บ่งบอกว่าการเกิด  $CO_2$  นั้น น่าจะเป็นผลจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการออกซิไดซ์โทลูอีนโดยวัฏปฏิกิริยาที่มี NO ร่วม มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น 2 ปฏิกิริยาอย่างเด่นชัด คือ ช่วงอุณหภูมิ 150-250°C มีพลังงานกระตุ้นที่ต่ำและช่วงอุณหภูมิ 250°C ขึ้นไป ที่มีพลังงานกระตุ้น 56-72 kJ/mol

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี  
ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนิสิต .....  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

# # 6170128021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD:

Jirapa Traikanmanmati : KINETICS PARAMETERS EVALUATION OF TOLUENE OXIDATION OVER  $WO_3/TiO_2$  CATALYSTS DESIGNED FOR SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION. Advisor: Assoc. Prof. Dr. THARATHON MONGKHONSI

This research was set up to estimate kinetics parameters of toluene oxidation reaction over  $WO_3/TiO_2$  catalysts. The titania support was modified with 0.2 and 0.5 M  $H_2SO_4$  solutions and characterized using SEM-EDX, BET, XRD and  $NH_3$ -TPD techniques. The oxidation reaction of toluene was carried out in the temperature range 150-450°C, toluene concentration 300-400 ppm and oxygen concentration 3, 12 and 21%vol. The experimental results show that at the same oxygen concentration all catalyst exhibit about the same toluene conversion. The small amount of  $CO_2$  found in the effluent gas suggested that the main oxidation products were some high boiling point organic compounds. The appearance activation energy of the catalyst unmodified and modified with 0.2 M was found to be between 36-45 kJ/mol. The appearance activation energy of modified with 0.5 M, however, is found to be between 30-36 kJ/mol which is significantly lower. Comparison with published work found that with the presence of NO, a significant concentration of  $CO_2$  appeared in the effluent stream. These finding suggest that the formation of  $CO_2$  is likely formed the reaction between NO and intermediates formed from the oxidation of toluene. In the presence of NO, two reactions can be observed. The first reaction appeared in the temperature region 150-250°C has lower activation energy. The second reaction appeared in the temperature region higher than 250°C have activation energy around 56-72 kJ/mol.

Field of Study: Chemical Engineering Student's Signature .....

Academic Year: 2019 Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณครอบครัวของข้าพเจ้าที่คอยให้การสนับสนุนข้าพเจ้าในด้านการศึกษากิจกรรมต่างและคำแนะนำในการดำเนินชีวิต อีกทั้งกำลังใจอันมีค่ายิ่งให้แก่ข้าพเจ้าเสมอมา วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ ด้วยได้รับการช่วยเหลือและคำชี้แนะแนวทางการแก้ปัญหาจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ธรธร มงคลศรี ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ของข้าพเจ้า ตลอดจนให้ความรู้ในด้านอื่นๆ นอกเหนือจากทางด้านวิชาการ

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ประกอบด้วย รองศาสตราจารย์ ดร. กชิตศ หนูทอง ดร.รุ่งทิภา เมธาอาภาานนท์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพิพธา สร้อยสุวรรณ ที่ได้ให้คำแนะนำและคำชี้แนะเกี่ยวกับแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์

ท้ายที่สุดนี้ข้าพเจ้าขอบคุณเพื่อน พี่ในกลุ่มทุกคนและเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือ ตลอดจนคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ในการดำเนินการต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

จิรภา ตระัยการมันมติ



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่ 1 .....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย .....	3
1.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษา.....	3
1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ โดยเทคนิคต่างๆ.....	4
1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน.....	4
1.4 โครงสร้างวิทยานิพนธ์.....	5
บทที่ 2 .....	6
2.1 โทลูอีน.....	6
2.2 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน.....	7
2.2.1 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ (Total oxidation) .....	7
2.2.2 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์บางส่วน (Partial oxidation) .....	7

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์: ทังสเดนออกไซด์ ( $WO_3$ ).....	8
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9
2.4.1 งานวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ใช้ในการกำจัดสาร VOCs.....	9
2.4.2 งานวิจัยการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ของโพลีอิน .....	10
2.4.3 งานวิจัยการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน .....	11
2.5 สรุปการทบทวนวรรณกรรม .....	12
บทที่ 3 .....	13
3.1 แบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood .....	13
3.2 แบบจำลอง Eley-Rideal.....	15
3.3 แบบจำลอง REDOX .....	17
บทที่ 4 .....	20
4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
4.1.1 การเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titania: P25) .....	21
4.1.2 การเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรด กำมะถัน (Sulfuric acid: $H_2SO_4$ ).....	21
4.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $WO_3/TiO_2$ ) .....	21
4.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
4.2.1 Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer .....	22
(SEM-EDX).....	22
4.2.2 Nitrogen Physisorption .....	22
4.2.3 X-ray Diffraction (XRD).....	23
4.2.4 $NH_3$ -Temperature Programmed Desorption ( $NH_3$ -TPD) .....	23
4.3 การดำเนินการทดลองการทำปฏิกิริยา .....	24



4.3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลองการทำปฏิกิริยา.....	24
4.3.2 ปรับโครงสร้างสารประกอบโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา .....	24
4.3.3 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
4.3.4 การทดสอบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation).....	25
4.4 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดปฏิกิริยา.....	27
บทที่ 5 .....	29
5.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	29
5.1.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM-EDX .....	29
5.1.2 ผลการวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption .....	30
5.1.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD.....	31
5.1.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH <sub>3</sub> -TPD.....	32
5.2 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene Oxidation).....	33
5.3 ผลการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์.....	38
5.4 การเปรียบเทียบค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกันใน ระบบ SCR .....	44
บทที่ 6 .....	49
6.1 สรุปผลการทดลอง.....	49
6.2 ข้อเสนอแนะ .....	50
บรรณานุกรม.....	51
ภาคผนวก.....	54
ภาคผนวก ก .....	55
ภาคผนวก ข .....	56
ภาคผนวก ค .....	57
ค.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับการสร้าง Calibration curve ของโทลูอีน .....	57

ค.2 กราฟมาตรฐานโทลูอิน (Calibration curve of toluene) .....	57
ภาคผนวก ง.....	60
ง. การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH <sub>3</sub> -TPD.....	60
ภาคผนวก จ .....	64
ภาคผนวก ฉ .....	66
ภาคผนวก ช .....	68
ภาคผนวก ซ .....	70
ประวัติผู้เขียน.....	72



## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 4.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา .....	20
ตารางที่ 4.2 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลองปฏิกิริยา.....	24
ตารางที่ 5.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา .....	29
ตารางที่ 5.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยา .....	30
ตารางที่ 5.3 ปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดจากการคายซับของแอมโมเนียบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
ตารางที่ 5.4 ค่าพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ .....	38
ตารางที่ 5.5 ค่าพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR.....	47
ตารางที่ ค.1 ผลการคำนวณของโทลูอินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm).....	58
ตารางที่ ฉ.1 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ .....	66
ตารางที่ ฉ.2 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.2M).....	67
ตารางที่ ฉ.3 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.5M).....	67
ตารางที่ ข.1 ข้อมูลการคำนวณพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ .....	68
ตารางที่ ข.2 ข้อมูลการคำนวณพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.2 M) .....	69
ตารางที่ ข.3 ข้อมูลการคำนวณพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.5 M) .....	69
ตารางที่ ข.1 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR.....	70
ตารางที่ ข.2 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR.....	71

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างของไทลูอิน.....	6
รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา .....	14
รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสาร A ซึ่งเป็นสารที่ดูดซับบนพื้นผิว เมื่อความเข้มข้นของ B คงที่.....	16
รูปที่ 3.3 ความความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสาร B ซึ่งเป็นสารที่ไม่ถูกดูดซับบนพื้นผิว เมื่อความเข้มข้นของ A คงที่ โดยโมเลกุลของ B ในเฟสแก๊สวิ่งเข้ามาชนกับโมเลกุล A ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวและกลายเป็นผลิตภัณฑ์ไป .....	17
รูปที่ 3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้น .....	19
รูปที่ 4.1 แผนผังระบบของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ไทลูอิน .....	26
รูปที่ 5.1 รูปแบบผลึกที่วิเคราะห์ด้วย XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ .....	31
รูปที่ 5.2 โครงสร้างแบบ Polymeric structure ของ sulfated $TiO_2$ [22].....	32
รูปที่ 5.3 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ไทลูอินที่แต่ละความเข้มข้นของ $O_2$ .....	34
รูปที่ 5.4 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.2M) ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ไทลูอินที่แต่ละความเข้มข้นของ $O_2$ .....	34
รูปที่ 5.5 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.5M) ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ไทลูอินที่แต่ละความเข้มข้นของ $O_2$ .....	35
รูปที่ 5.6 %Toluene conversion ที่ 3 %vol $O_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ไทลูอิน.....	35
รูปที่ 5.7 %Toluene conversion ที่ 12 %vol $O_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ไทลูอิน .....	36
รูปที่ 5.8 %Toluene conversion ที่ 21 %vol $O_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ไทลูอิน .....	36
รูปที่ 5.9 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ ที่ 3%vol $O_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ไทลูอิน.....	39

รูปที่ 5.10 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ ที่ 12%vol $O_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน.....	39
รูปที่ 5.11 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ ที่ 21%vol $O_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน.....	40
รูปที่ 5.12 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.2M) ที่ 3%vol $O_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน.....	40
รูปที่ 5.13 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.2M) ที่ 12%vol $O_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน.....	41
รูปที่ 5.14 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.2M) ที่ 21%vol $O_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน.....	41
รูปที่ 5.15 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.5M) ที่ 3%vol $O_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน.....	42
รูปที่ 5.16 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.5M) ที่ 12%vol $O_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน.....	42
รูปที่ 5.17 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.5M) ที่ 21%vol $O_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน.....	43
รูปที่ 5.18 %Toluene conversion ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR.....	45
รูปที่ 5.19 %Toluene to $CO_2$ conversion ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR.....	45
รูปที่ 5.20 การประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ ที่ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR.....	46
รูปที่ 5.21 การประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.2M) ที่ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR.....	46
รูปที่ 5.22 การประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $WO_3/TiO_2$ (0.5M) ที่ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR.....	47
รูปที่ ค.1 กราฟมาตรฐานของโทลูอินที่มีความเข้มข้นในช่วง 30-1200 ppm .....	59
รูปที่ ง.1 กราฟ calibration curve ของแอมโมเนีย.....	60

รูปที่ ง.2 ข้อมูล NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO<sub>2</sub>..... 61

รูปที่ ง.3 ข้อมูล NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO<sub>2</sub> (0.2M) ..... 61

รูปที่ ง.4 ข้อมูล NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO<sub>2</sub> (0.5M) ..... 62

รูปที่ ง.5 ข้อมูล NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ..... 62

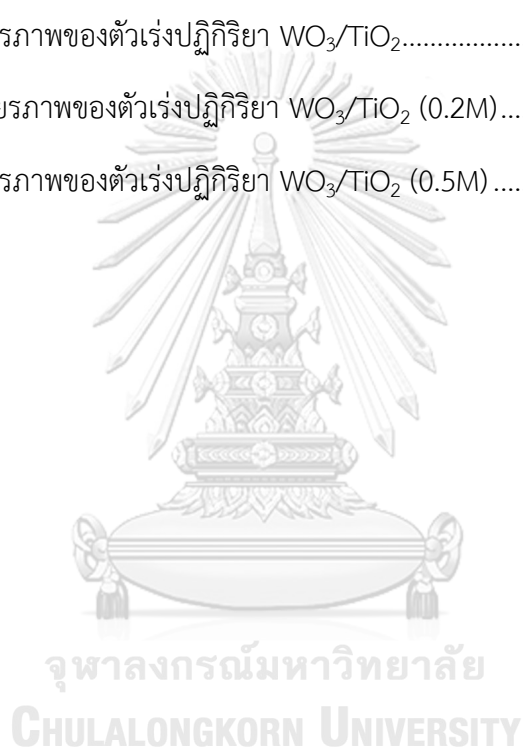
รูปที่ ง.6 ข้อมูล NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (0.2M)..... 63

รูปที่ ง.7 ข้อมูล NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (0.5M)..... 63

รูปที่ จ.1 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>..... 64

รูปที่ จ.2 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (0.2M)..... 65

รูปที่ จ.3 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (0.5M) ..... 65



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันความต้องการด้านพลังงานและพื้นที่ก่อสร้างที่มีอย่างจำกัด จึงเป็นเหตุให้วิศวกรทำการคิดค้นและออกแบบ เช่น เครื่องปฏิกรณ์แบบหลายหน้าที่ (Multi-functional reactor) ที่สามารถดำเนินงานได้มากกว่าเดิม ซึ่งคุณลักษณะทั่วไปของเครื่องปฏิกรณ์แบบหลายหน้าที่ คือ การทำงานทดแทนหน่วยของกระบวนการอย่างน้อยสองหน่วยด้วยเครื่องเครื่องเดียว โดยยังคงให้ประสิทธิภาพเท่าเดิมหรือมากกว่าเดิม สิ่งที่น่าสนใจของผลลัพธ์นี้ คือ การลดต้นทุนของการลงทุนลง ซึ่งรวมถึงการประหยัดพื้นที่ในการติดตั้ง [1] ซึ่งในช่วงไม่กี่ปีมานี้ มีการให้ความสนใจถึงปัญหาทางสิ่งแวดล้อมกันเป็นจำนวนมาก ปัจจัยอย่างหนึ่งที่ทำให้เกิดเรื่องนี้ได้ คือ การเจริญเติบโตทางด้านอุตสาหกรรมยังคงมีปัญหาในเรื่องการปล่อยของเสียและไอเสียออกมาเป็นจำนวนมากขึ้น ซึ่งหมายถึงมลพิษทางอากาศได้เพิ่มขึ้นมากด้วยเช่นกัน โดยโรงไฟฟ้าและโรงงานอุตสาหกรรมเคมีถูกจัดว่าเป็นอุตสาหกรรมอันดับต้นๆของประเทศ ที่มีการขยายตัวและปลดปล่อยแก๊สที่ก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพและมลพิษทางอากาศ เช่น สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ ( $\text{NO}_x$ ), ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) และสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) ในบรรยากาศจัดเป็นมลพิษทางอากาศที่เป็นพิษ (Toxic air pollutants or Air toxics) นอกจากนี้ยังถูกใช้เป็นส่วนหนึ่งในการทำเป็นสารต่างๆที่สามารถนำมาเพิ่มมูลค่าเชิงพาณิชย์ได้ เช่น สีทาบ้าน น้ำยาซักแห้ง น้ำยาสำหรับย้อมผมและสารตัวทำละลายในการพิมพ์ เป็นต้น เพราะฉะนั้นจึงต้องมีมาตรการการกำจัดสารเหล่านี้เข้ามาเพื่อช่วยควบคุมการปล่อยสารพิษสู่บรรยากาศให้เหลือน้อยลงและเป็นไปตามที่กฎหมายกำหนด [2]

โดยในโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการผลิตกระแสไฟฟ้านิยมใช้เครื่องกังหันแก๊ส (Gas Turbine) เนื่องจากมีขนาดเครื่องที่เล็กและติดตั้งง่าย แต่ก็ยังมีปัญหาเรื่องการเกิดแก๊สไอเสีย โดยมีการปล่อยแก๊สเสียเหล่านี้ออกมา คือ  $\text{NO}_x$  [3] ทำให้จำเป็นต้องมีกระบวนการกำจัดหรือเปลี่ยนแปลง ซึ่งกระบวนการกำจัด คือ กระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction: SCR) ด้วยแก๊สแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) เป็นกระบวนการนิยมใช้กันมาก

สารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds: VOCs) ถือเป็นสารเคมีที่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสุขภาพ สามารถเข้าสู่ร่างกายได้ง่าย ไม่ว่าจะเป็นการหายใจ, การรับประทานทางปากและการสัมผัสทางผิวหนัง นอกจากนี้ยังเป็นมลพิษทางอากาศอีกด้วย ซึ่งสาร VOCs ตัวหนึ่งที่น่าสนใจ คือ โทลูอิน (Toluene) ที่มีสูตรทางเคมี คือ  $C_6H_5CH_3$  นี้เป็นเป็นสารประกอบอะโรมาติก มีลักษณะเป็นของเหลว สีไม่มีสี มีคุณสมบัติไม่ละลายน้ำ ระเหยเป็นไอและติดไฟได้ที่มีความดันอากาศและอุณหภูมิปกติ นอกจากนี้ยังถูกใช้เป็นส่วนผสมในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลายอีกด้วย [4] ด้วยเหตุนี้จึงต้องมีการควบคุมและกำจัดก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ แต่ปัญหาของการกำจัดสาร VOCs คือ สาร VOCs ที่ปนเปื้อนในแก๊สปล่อยทิ้งถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมนั้นมีความเข้มข้นที่ไม่สูงมากและอุณหภูมิที่ต่ำ จึงไม่เหมาะต่อการนำกลับมาใช้ใหม่ อีกแนวทางในการกำจัด คือ ทำให้ไหลผ่านระบบกำจัดที่มีความดันลดที่สูง เช่น การดูดซับด้วยผงถ่านกัมมันต์ ซึ่งทำได้ยากเนื่องจากสาร VOCs ที่ปนเปื้อนในแก๊สปล่อยทิ้งมีอัตราการไหลต่ำและความดันต่ำ ดังนั้นจึงต้องหาแนวทางในการกำจัดเป็นแนวทางอื่น โดยแนวทางที่น่าสนใจและโรงงานอุตสาหกรรมที่มีการผลิตกระแสไฟฟ้าใช้ มีการกำจัดสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ด้วยระบบ SCR อยู่แล้ว โดยแก๊สไอเสียจากการผลิตไฟฟ้ามีความดันต่ำ อุณหภูมิสูงและมีอัตราการไหลสูง เมื่อทำการกำจัดสาร VOCs ร่วมกันในระบบ SCR จึงไม่จำเป็นที่จะต้องติดตั้งระบบให้ความร้อนกับแก๊สปล่อยทิ้งที่มีการปนเปื้อนของ VOCs เนื่องจากต้องทำให้แก๊สปล่อยทิ้งมีอุณหภูมิสูงถึงช่วงที่ตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิไดซ์ทำงานได้ดีก่อนเข้าสู่ระบบ SCR นอกจากนี้แก๊สไอเสียกับแก๊สปล่อยทิ้งที่มีการปนเปื้อนของ VOCs เป็นแก๊สที่มีความดันต่ำทั้งคู่ ทำให้ผสมเข้าด้วยกันได้ด้วยการใส่พลังงานเข้าไปไม่มาก ด้วยวิธีจึงเป็นแนวทางที่เหมาะสมอีกทั้งยังเป็นการประหยัดค่าใช้จ่ายและลดระยะเวลาในการดำเนินงานลง

งานวิจัยก่อนหน้ามีแนวคิดในการศึกษาระบบ SCR ร่วมกันในการกำจัดโทลูอิน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ คือ  $MoO_3$  และ  $V_2O_5$  บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ : anatase, P25) โดย  $MoO_3/TiO_2$  มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้ดีในช่วงที่อุณหภูมิต่ำ ( $150 - 250\text{ }^{\circ}C$ ) แต่เกิดปัญหาในการออกซิไดซ์โทลูอินที่เกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูง ทำให้ค่า Conversion และการเลือกเกิดเป็น  $CO_2$  ไม่สูงมาก ในส่วนของ  $V_2O_5/TiO_2$  ทำปฏิกิริยาได้ดีในช่วงที่อุณหภูมิปานกลาง ( $250 - 300\text{ }^{\circ}C$ ) การออกซิไดซ์โทลูอินมีค่า Conversion ที่ดีและการเลือกเกิดเป็น  $CO_2$  สูงขึ้นแต่ก็ยังไม่เป็นที่พอใจ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $MoO_3/TiO_2$  และ  $V_2O_5/TiO_2$  มีปัญหาในเรื่องการเกิดเบนโซไนโตรท์ (Benzonitrile) ที่เกิดจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (Ammoxidation) ของแอมโมเนียและโทลูอิน ซึ่งมีความเป็นพิษที่สูงกว่าโทลูอิน เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวในข้างต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ถูกเลือก คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาทังสเตนออกไซด์ ( $WO_3$ ) บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ถูกนำมาใช้



เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอินร่วมกันในระบบ SCR ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่เกี่ยวข้องกับระบบ SCR และมีความสามารถในการดำเนินงานได้อย่างมีประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอินร่วมกันในระบบ SCR [13-15]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้เกิดความสนใจในการประมาณค่า Kinetics parameters ในการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาต้นทุนที่ไม่สูง, มีความเสถียรในการทำปฏิกิริยา ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและมีความเป็นกรด ทำให้มีความว่องไวในระบบ และมีประสิทธิภาพในการออกซิไดซ์โพลูอินอีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  ยังถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดแก๊สปล่อยทิ้งที่เป็นไอเสียที่เกิดจากการผลิตกระแสไฟฟ้าด้วยเครื่องกังหันแก๊ส เนื่องจากสามารถทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิสูง [5] และไม่จำเป็นต้องมีการลดอุณหภูมิลง เพราะแก๊สปล่อยทิ้งที่เป็นไอเสียถูกปล่อยออกมาที่อุณหภูมิสูง จำเป็นที่จะต้องลดอุณหภูมิของแก๊สปล่อยทิ้งนี้ลงก่อนนำไปกำจัด ทำให้เป็นข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน ( $H_2SO_4$ ) เพื่อเพิ่มความเป็นกรดบนพื้นผิวให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาให้สามารถทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอินได้ดีขึ้น [6] ซึ่งผลจากการศึกษาค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ในการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สารอินทรีย์จะช่วยในอธิบายและประมาณสมรรถนะในระบบ SCR ที่มีอยู่นั้น ว่ามีความสามารถในการกำจัดโพลูอินมีประสิทธิภาพมากน้อยเพียงใด

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $WO_3/TiO_2$ ) ที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

### 1.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษา

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ คือ ทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $WO_3/TiO_2$ ) ที่ใส่ทั้งสแตนออกไซด์เข้าไปประมาณ 7 wt.% และการปรับสภาพตัวรองรับด้วยสารละลายกรดกำมะถัน ( $H_2SO_4$ ) ที่ความเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 M โดยใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet Impregnation) ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้

### 1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ โดยเทคนิคต่างๆ

- Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDX) เพื่อใช้ในการตรวจหาปริมาณโลหะออกไซด์ที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา
- Nitrogen Physisorption เพื่อหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา
- X-ray Diffraction (XRD) เพื่อใช้วิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา
- $\text{NH}_3$  Temperature Programmed Desorption ( $\text{NH}_3$ -TPD) เพื่อใช้วัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

### 1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

ทำการศึกษากำจัดโทลูอินที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ที่เตรียมไว้ โดยมีการจำลององค์ประกอบของแก๊สให้เหมือนกับแก๊สปล่อยทิ้งที่ออกจากกระบวนการ ที่ใช้อัตราการไหลรวมของแก๊สผสม 200 mL/min ซึ่งจะประกอบด้วยแก๊สออกซิเจน ( $\text{O}_2$ ) 3 - 21%vol, แก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) และโทลูอิน 300 - 400 ppm ทำในช่วงอุณหภูมิ 150 - 450 °C ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ จะทำการวัดปริมาณความเข้มข้นของโทลูอินด้านขาออกของเครื่องปฏิกรณ์และทำการคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของโทลูอิน (%Toluene conversion)

## 1.4 โครงสร้างวิทยานิพนธ์

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ทำการแบ่งเนื้อหาออกเป็นบทต่างๆ ซึ่งจะประกอบด้วย

บทที่ 1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ และขอบเขตของงานวิจัย

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

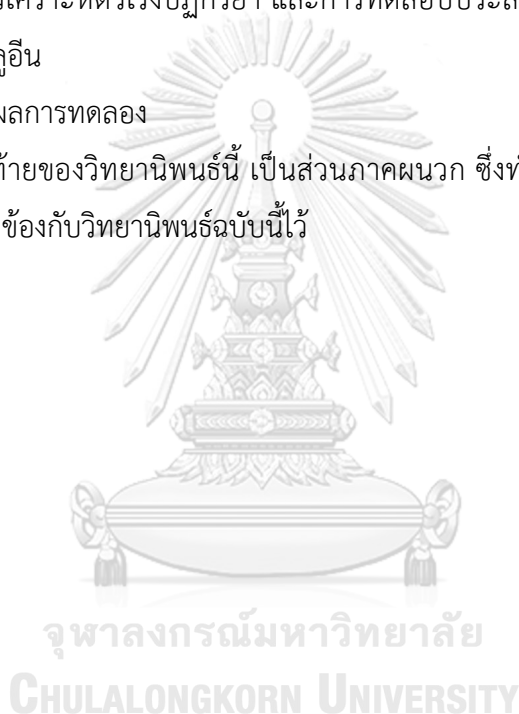
บทที่ 3 แบบจำลองจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

บทที่ 4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดสอบประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

บทที่ 5 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

บทที่ 6 สรุปผลการทดลอง

และส่วนสุดท้ายของวิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนภาคผนวก ซึ่งทำการรวบรวมการคำนวณและเนื้อหาที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ไว้



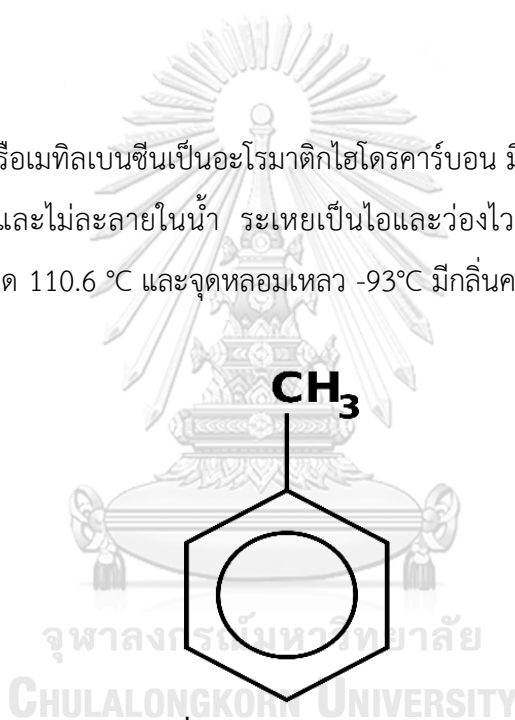
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ส่วนของบทนี้จะอธิบายทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการออกซิไดซ์โทลูอิน นอกจากนี้ยังอธิบายถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในกระบวนการกำจัดโทลูอิน และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันบนตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 2.1 โทลูอิน

สารโทลูอินหรือเมทิลเบนซีนเป็นอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน มีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.1 เป็นของเหลวที่ใส, ไม่มีสีและไม่ละลายในน้ำ ระเหยเป็นไอและว่องไวต่อไฟได้ที่มีความดันอากาศและอุณหภูมิปกติ มีจุดเดือด 110.6 °C และจุดหลอมเหลว -93°C มีกลิ่นคล้ายน้ำมันทินเนอร์



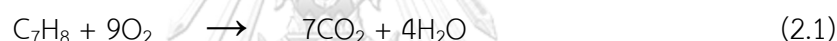
โทลูอิน จัดเป็นสารอันตรายอยู่ในชนิดที่ 3 ของ พ.ร.บ. วัตถุอันตราย พ.ศ. 2535 หากมีการผลิต, การนำเข้า, การส่งออกหรือการมีไว้ในครอบครองต้องได้รับใบอนุญาต ควบคุมโดยกรมโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งโทลูอินมีผลต่อสุขภาพต่อผู้ปฏิบัติงานมีโอกาสที่จะได้รับไอระเหยของ โทลูอินเป็นอย่างมาก หากไม่ป้องกันร่างกายให้ดีพอ เช่น ไม่สวมอุปกรณ์ป้องกันร่างกาย, ขาดความละเอียดต่อสุขภาพและการควบคุมสิ่งแวดล้อมที่ไม่ดีพอในสถานที่ทำงาน นอกจากนี้ยังนิยมนำมาใช้เป็นสารตั้งและตัวทำละลายในอุตสาหกรรมในอุตสาหกรรมเคมีภัณฑ์ อุตสาหกรรมสีน้ำมันเคลือบเงา กาวและอีกมากมาย [7]

## 2.2 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน

ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน เป็นปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แบบเดียวกับอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนโดยทั่วไป โดยการที่โทลูอินมีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ คือ ตำแหน่งหมู่เมทิล (Methyl group:  $-CH_3$ ) ที่ทำให้โทลูอินว่องไวต่อปฏิกิริยามากและตำแหน่งของวงแหวนอะโรมาติก ที่ยากต่อการออกซิไดซ์มาก โดยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบ ได้แก่

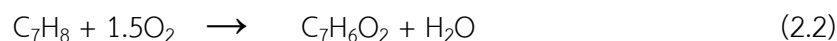
### 2.2.1 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ (Total oxidation)

ปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Combustion) หรือปฏิกิริยาการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์เป็นปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สารอินทรีย์ด้วยแก๊สออกซิเจน โดยการออกซิไดซ์จะเกิดในตำแหน่งวงแหวนเบนซีน แล้วทำให้วงแหวนแตกออกจะได้สารผลิตภัณฑ์ที่ติดสิ่งแวล้อมมากขึ้น คือ คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังสมการที่ 2.1



### 2.2.2 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์บางส่วน (Partial oxidation)

ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์บางส่วนเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้โทลูอินเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบออกซิจีเนต (Oxygenates Compound) ซึ่งมีโมเลกุลของออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ [8] โดยที่ผลิตภัณฑ์จะยังคงมีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่าเดิม โดยโทลูอินจะถูกออกซิไดซ์ที่ตำแหน่งหมู่เมทิล ( $R-CH_3$ ) เป็นส่วนใหญ่ เพราะที่ตำแหน่งหมู่เมทิลนี้มีเสถียรภาพต่ำกว่าวงแหวนของเบนซีน จากนั้นจะได้สารผลิตภัณฑ์ คือ กรดเบนโซอิก (Benzoic acid) และน้ำ ดังในสมการที่ 2.2



### 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์: ทังสเตนออกไซด์ ( $WO_3$ )

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ทำการศึกษาคือ ทังสเตนออกไซด์ ( $WO_3$ ) ตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีคุณสมบัติในการเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี โดยความสามารถในการกำจัดโทลูอิน จะขึ้นอยู่กับความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Acid strength) และปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา (Acid sites) ของโลหะออกไซด์ ตัวรองรับที่ใช้ คือ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) ชนิด P25 ซึ่งมีโครงสร้างผสมระหว่างวัฏภาค Anatase และวัฏภาค Rutile โดยตัวรองรับจะช่วยในการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Active phase) เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของโลหะออกไซด์ให้มากขึ้น อีกทั้งยังทนต่อแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ทำให้มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น [9]

วิธีที่เป็นที่นิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ วิธีการเคลือบฝัง ซึ่งโดยทั่วไปการเคลือบฝังตัวรองรับแบ่งโดยใช้ปริมาตรสารละลายเทียบกับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับ ถูกแบ่งออกเป็น 3 รูปแบบ ได้แก่ การเคลือบฝังแบบแห้ง (Dry impregnation) การเคลือบฝังแบบเปียกพอตัวรูพรุน (Incipient wetness) และการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) โดยวิธีการเคลือบฝังแบบแห้งและวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกพอตัวรูพรุน มีข้อดี คือ โลหะที่ต้องการเติมลงบนตัวรองรับที่อยู่ในรูปของสารละลาย สามารถเคลือบฝังเข้าสู่รูพรุนของตัวรองรับได้เกือบทั้งหมดและตกค้างอยู่บนบริเวณผิวของภาชนะน้อยมาก จึงเหมาะสำหรับการเติมโลหะมีตระกูล (Noble metal) ที่มีราคาสูง เช่น Pt, Pd และ Au เป็นต้น แต่ทั้ง 2 วิธี มีข้อจำกัดในเรื่องความสามารถในการละลายของเกลือโลหะที่ไม่สามารถละลายได้หมดเพียงครั้งเดียว อาจต้องทำการเคลือบฝังหลายครั้ง โดยค่อย ๆ ละลายเกลือโลหะทีละน้อย ๆ และทำการเคลือบฝังและอบแห้งซ้ำอีก เพื่อที่จะสามารถเติมโลหะได้ในปริมาณที่ต้องการ การเตรียมในลักษณะนี้เป็นวิธีที่ยุ่งยากและใช้เวลาในการเตรียมนาน ทำให้วิธีการเตรียมเคลือบฝังแบบเปียกเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ง่ายกว่า เนื่องจากสามารถทำการปรับปริมาตรตัวทำละลายให้เหมาะสมกับค่าการละลายของเกลือโลหะที่ต้องการได้ แต่ข้อจำกัด คือ ปริมาณโลหะที่ต้องการเติมลงบนตัวรองรับอาจไม่ได้เข้าสู่รูพรุนของตัวรองรับทั้งหมด แต่มีการตกค้างอยู่บริเวณผิวของภาชนะ ดังนั้นขณะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจึงใส่ปริมาณของโลหะที่ต้องการมากเกินไป ปริมาณของโลหะที่เติมเพื่อชดเชยปริมาณของโลหะที่ตกค้างอยู่บริเวณผิวของภาชนะ ด้วยเหตุผลเหล่านี้งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียก

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับข้อมูลตัวเร่งปฏิกิริยา ได้อธิบายถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ใช้ในการกำจัดสาร VOCs, ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินและการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน

### 2.4.1 งานวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ใช้ในการกำจัดสาร VOCs

Jin และคณะ [10] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3$  บน  $TiO_2-SiO_2$  ในปฏิกิริยา Selective oxidation of cyclopentene จากการศึกษา พบว่าโลหะออกไซด์  $WO_3$  จะช่วยให้ค่าความสามารถเลือกเกิดสูงขึ้นและให้ yield ในการเกิดผลิตภัณฑ์ คือ glutaraldehyde สูงขึ้นอีก ทั้งยังเป็นการแยกผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

Tsukamoto และคณะ [11] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยา Selective side-chain oxidation ของโทลูอินไปเป็นเบนซอลดีไฮด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3$  บน  $TiO_2$  จากการศึกษา พบว่าโลหะออกไซด์  $WO_3$  มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สูง และค่าความสามารถเลือกเกิดเป็นเบนซอลดีไฮด์ได้ถึง 50 เปอร์เซ็นต์

Guido Busca และคณะ [12] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $V_2O_5-WO_3$  บน  $TiO_2$  ในปฏิกิริยา SCR ด้วย  $NH_3$  ในการกำจัดสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) จากการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ขึ้นกับปริมาณของวานาเดียมออกไซด์ โดยได้ผลิตภัณฑ์บางส่วนเป็นคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) จึงเป็นเหตุให้ Conversion ของแอลกอฮอล์และแอลดีไฮด์ลดลง แต่จะไปเพิ่มค่าการเลือกเกิดของคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) มากขึ้นเนื่องจากถูกออกซิไดซ์ต่อไปเป็น  $CO_2$

#### 2.4.2 งานวิจัยการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ของโทลูอิน

Mongkhonsi และคณะ [13-15] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{WO}_3$  ผลของการสภาพสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิไดซ์ของโทลูอินร่วมกันในกระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (SCR) จากการศึกษาพบว่าการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน เป็นการเพิ่มความเป็นกรดให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์ของโทลูอินได้ดีขึ้น ในช่วงอุณหภูมิที่สูง (300 - 450 °C) ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{MoO}_3$  และ  $\text{V}_2\text{O}_5$  มีการเกิดเบนโซโนไทรล์ขึ้นในระบบ

Mongkhonsi และคณะ [16, 17] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{WO}_3$  ผลการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) ลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการออกซิไดซ์ของโทลูอินร่วมกันในกระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด จากการศึกษาพบว่าการเติม  $\text{MgO}$  จะช่วยให้เกิดการออกซิไดซ์อย่างสมบูรณ์ไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ลดการเกิดเบนโซโนไทรล์ เนื่องจากแมกนีเซียมออกไซด์มีสมบัติเป็นเบสที่ไม่สูงและต่ำจนเกินไป แต่ให้ค่า %Toluene conversion ที่ค่อนข้างต่ำ ซึ่งให้ผลได้ชัดเมื่ออยู่ในช่วงอุณหภูมิที่สูง (350 - 450 °C) ที่สามารถกำจัดได้ทั้งไนตริกออกไซด์และโทลูอินพร้อมกัน

Jing Wang และคณะ [18] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและโลหะออกไซด์ผสม คือ Ag -  $\text{CeO}_2$  บน Cu Form (CF) ที่ใช้ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ของโทลูอิน โดยการศึกษาจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ออกซิเจนในอากาศ กำหนดให้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียบกับโทลูอิน เนื่องจากความเข้มข้นของออกซิเจนที่มีมาก ซึ่งผลการเติม Ag ลงในตัวเร่งปฏิกิริยาที่สัดส่วนของ 80 wt.% ของ Ag บนตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีที่สุดและในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 250°C ให้ %Toluene conversion ลดลง

Chafetz และคณะ [19] ได้ทำการศึกษาการออกซิไดซ์ของไฮโดรคาร์บอนที่มีแก๊สไนตริกออกไซด์และออกซิเจนอยู่ในระบบโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าการใช้แก๊สไนตริกออกไซด์ ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เกิดสาร benzoic acid,  $\alpha$ -nitro toluene, benzaldehyde, benzyl nitrate ortho- และ para-nitro toluene



Eric Genty และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม ได้แก่ Co, Al และ Ce ที่ใช้ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ของโทลูอีน โดยการศึกษาแบบจำลองทั้งหมด 8 แบบ ใช้แก๊สออกซิเจนในแก๊สฮีเลียมที่ 0.3-20% พบว่าที่แบบจำลองของ Mars Van Krevelen เป็นแบบจำลองที่เหมาะสมที่สุดและปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่สุดที่สภาวะความเข้มข้นของออกซิเจนในฮีเลียมที่ต่ำ

Mohammadreza Esmaeilirad และคณะ [21] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{La}_6\text{-Cu}_2$  บน  $\gamma$ -alumina ที่ใช้ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ของโทลูอีน โดยใช้ความชื้นในอากาศที่ 0 - 94% พบว่าการรวมกันของโลหะออกไซด์ มีผลต่อการออกซิไดซ์ในระบบ ซึ่งที่ช่วงอุณหภูมิ 250 °C เป็นช่วงที่การทำปฏิกิริยาได้ดีที่สุด เนื่องจากเป็นผลมาจากการมีไอน้ำในระบบ

#### 2.4.3 งานวิจัยการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน

Soo tae choo และคณะ [22] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{V}_2\text{O}_5$  บน  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  ที่ปรับสภาพด้วยกรดซัลฟูริกหรือกรดกำมะถัน ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ที่มีความเข้มข้น 3 เปอร์เซ็นต์ ในปฏิกิริยา SCR ด้วย  $\text{NH}_3$  จากการศึกษาพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 200-350°C ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{V}_2\text{O}_5$  บน  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  ทำการกำจัดไนตริกออกไซด์ (NO) ได้ดีขึ้น แต่ในช่วงอุณหภูมิ 350°C จะทำให้ %NO Conversion ลดลง

Zhen Ma และคณะ [23] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  ที่ใช้ในปฏิกิริยา Isopropanol dehydration และ Cumene cracking จากการศึกษาพบว่าผลจากการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  ทำให้เกิด %Conversion สูงที่สุดของทั้ง 2 ปฏิกิริยา โดยการใช้กรดซัลฟูริกหรือกรดกำมะถัน ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) มาปรับสภาพนั่นเอง

Ricardo Gómez และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  ในการกำจัด 2,4-dinitroaniline จากการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  มีความไวในการกำจัด 2,4-dinitroaniline มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$  ช่วยความสามารถในการสลายตัวของ 2,4-dinitroaniline

## 2.5 สรุปการทบทวนวรรณกรรม

จากการทบทวนวรรณกรรมที่ผ่านมา ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน สามารถเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากขึ้นและให้ค่า %Toluene conversion สูงขึ้น ทั้งนี้อาจไปเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง แต่เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเคลือบฝังด้วยแมกนีเซียมออกไซด์ ซึ่งความเป็นเบสที่เกิดจากการเคลือบฝังแมกนีเซียมออกไซด์จะช่วยลดการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง แต่จะให้ค่า %Toluene conversion ที่ลดลงตามไปด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้เราต้องการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินเป็นหลัก จึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน โดยจากการศึกษาการออกซิไดซ์ที่มีการใช้โลหะมีตระกูล เช่น Pt, Pd และ Ag บนตัวรองรับ ซึ่งมีราคาสูง แต่มีประสิทธิภาพดีที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ยังมีการใช้การผสมกันระหว่างโลหะออกไซด์หรือการผสมกันระหว่างโลหะมีตระกูลกับโลหะออกไซด์ ซึ่งจากการศึกษาพบว่ยังไม่มีการศึกษาหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับระบบ SCR ในการพิจารณาผลการออกซิไดซ์โทลูอินดังกล่าว

### บทที่ 3

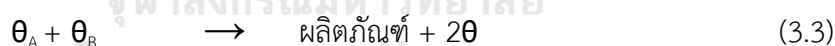
## แบบจำลองทางจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

ส่วนของบทนี้จะอธิบายแบบจำลองจลนศาสตร์การเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ โดยส่วนนี้จะแสดงถึงกลไกของการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกนำเสนอในรูปแบบของแบบจำลองทางจลนศาสตร์ต่างๆ ดังนี้

### 3.1 แบบจำลอง Langmuir-Hinshelwood

แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาของ Langmuir-Hinshelwood เป็นแบบจำลองการทำปฏิกิริยาของโมเลกุลสองโมเลกุลที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกรณีนี้ทำการสมมติว่าเรามีสารตั้งต้นสองสาร (A และ B) โดยแต่ละสารจะต้องดูดซับลงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน จากนั้นสารที่ถูกดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำปฏิกิริยาเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ



อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับปริมาณของ A และ B ที่อยู่บนพื้นผิว สมการอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา คือ สมการ (3.3) จะมีรูปแบบ

$$-r_A = k \theta_A \theta_B \quad (3.4)$$

เมื่อ  $k$  คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (rate constant)

ในกรณีของแก๊สสองชนิดที่แย่งกันดูดซับบนพื้นผิวเดียวกัน โดยไม่มีการแตกตัวของโมเลกุลที่ดูดซับ สัดส่วนพื้นที่ผิวที่ปกคลุมด้วยแก๊ส A ( $\theta_A$ ) และแก๊ส B ( $\theta_B$ ) ถูกนำไปหาค่าตามทฤษฎีการดูดซับของ Langmuir จะมีค่าดังนี้

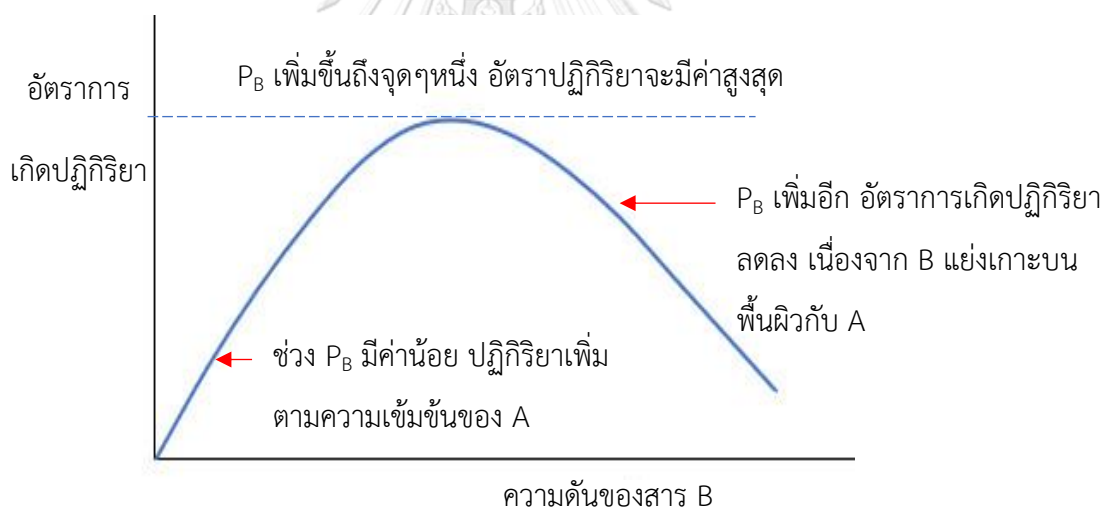
$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (3.5)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (3.6)$$

เมื่อ  $K_A$  คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของสาร A และ  $K_B$  คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของสาร B แทนค่า  $\theta_A$  และ  $\theta_B$  จากสมการ (3.5) และ (3.6) ใน (3.4) จะได้

$$-r_A = \frac{k K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2} \quad (3.7)$$

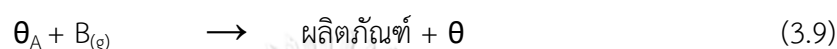
ถ้าเราควบคุมให้ความเข้มข้นของสาร A คงที่และค่อยๆเพิ่มความเข้มข้นของสาร B อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีลักษณะดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา  
ในกรณีของ Langmuir-Hinshelwood model

### 3.2 แบบจำลอง Eley-Rideal

แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยา Eley-Rideal เป็นแบบจำลองการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลสองโมเลกุล โดยโมเลกุลสารตั้งต้น A (ในกรณีนี้เป็นโทลูอิน) ดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอีกสารตั้งต้น B จาก fluid phase (โมเลกุลแก๊ส) จะเข้าชนกับ A ที่อยู่บนพื้นผิว เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ โดยที่ B ไม่จำเป็นต้องถูกดูดซับบนพื้นผิวเลย ดังสมการ



อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา คือ สมการ (3.9) ซึ่งจะขึ้นกับความเข้มข้นของ A บนพื้นผิว ( $\theta_A$ ) และความเข้มข้นของ B ที่อยู่ในเฟสของแก๊ส ( $P_B$ ) ดังสมการ

$$-r_A = k \theta_A P_B \quad (3.10)$$

เมื่อ  $k$  คือ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (rate constant) ในกรณีของแก๊สดูดซับบนพื้นผิว โดยไม่มีการแตกตัวของโมเลกุลที่ดูดซับ สัดส่วนพื้นที่ผิวที่ปกคลุมด้วยแก๊ส A ( $\theta_A$ ) ถูกนำไปหาค่าตามทฤษฎีการดูดซับของ Langmuir จะมีค่าดังนี้

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (3.11)$$

เมื่อ  $K_A$  คือ ค่าคงที่สมดุลการดูดซับของสาร A

แทนค่า  $\theta_A$  จากสมการ (3.11) ลงใน (3.10) จะได้

$$-r_A = \frac{k K_A P_A P_B}{1 + K_A P_A} \quad (3.12)$$

จากสมการ (3.12) จะเห็นได้ว่า ถ้าหากเราคงความเข้มข้นของ A ( $P_A$ ) ให้คงที่ และเพิ่มความเข้มข้นของสาร B ( $P_B$ ) ที่อยู่ในเฟสแก๊สให้สูงขึ้นไปเรื่อยๆ อัตราการเกิดปฏิกิริยาก็จะเพิ่มสูงขึ้นไปได้เรื่อยๆ โดยไม่มีขีดจำกัด

ในทางกลับกันถ้าเราให้ความเข้มข้นของ B ( $P_B$ ) คงที่ และเพิ่มความเข้มข้นของ A ( $P_A$ ) ให้สูงขึ้นเรื่อยๆ ไปจนถึงระดับที่ทำให้ค่า  $K_A P_A \gg 1$  จะทำให้ค่า  $1 + K_A P_A$  ประมาณได้เป็น  $K_A P_A$  ทำให้สมการ (3.12) ลดรูปเหลือ

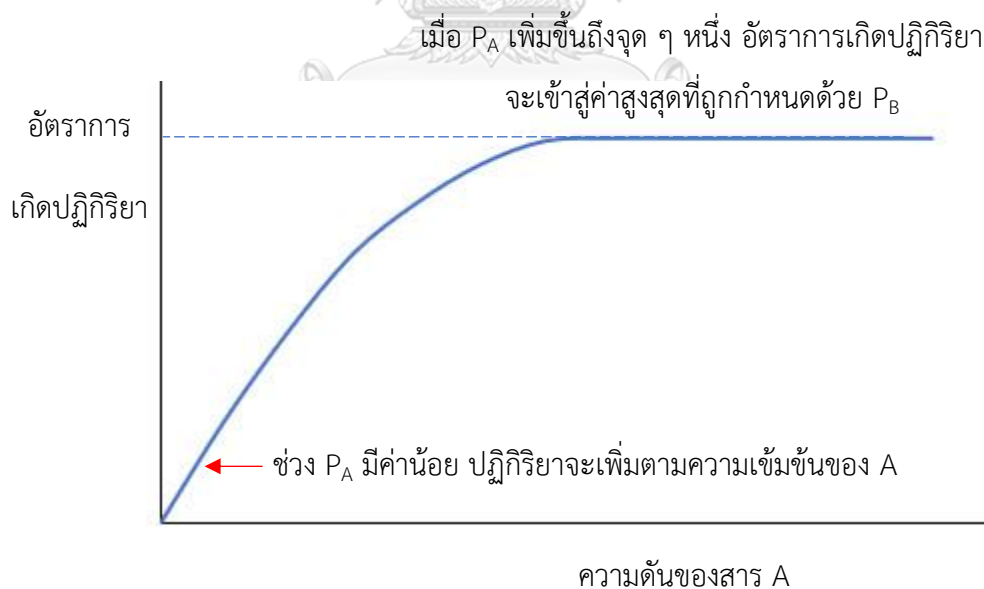
$$-r_A = kP_B \quad (3.13)$$

ซึ่งจะเข้าหาค่าที่ที่ถูกกำหนดด้วยความดันของ B ในระบบ ดังรูปที่ 3.2 และในช่วงที่  $P_A$  มีค่าน้อย ทำให้  $1 \gg K_A P_A$  ประมาณได้เป็น 1 ทำให้สมการ (3.12) ลดรูปเหลือ

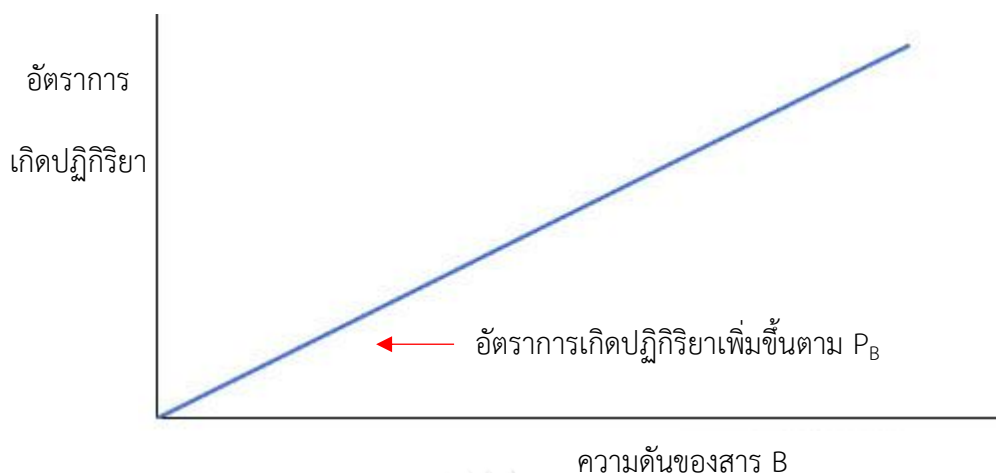
$$-r_A = kK_A P_A P_B \quad (3.14)$$

ในกรณีของเราสารตั้งต้น A คือ โทลูอิน และสารตั้งต้น B คือ ออกซิเจน ที่ถือว่าความเข้มข้นคงที่ ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามสมการ (3.14) ก็จะแปรผันตามความเข้มข้นของโทลูอิน นั่นยกกำลัง 1 สมการจึงลดรูปเหลือ

$$-r_A = kK_A P_A \quad (3.15)$$



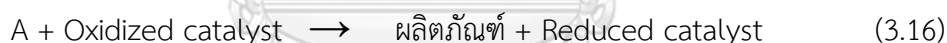
รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสาร A ซึ่งเป็นสารที่ดูดซับบนพื้นผิว เมื่อความเข้มข้นของ B คงที่



**รูปที่ 3.3** ความความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสาร B ซึ่งเป็นสารที่ไม่ถูกดูดซับบนพื้นผิว เมื่อความเข้มข้นของ A คงที่ โดยโมเลกุลของ B ในเฟสแก๊สวิ่งเข้ามาชนกับโมเลกุล A ที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวและกลายเป็นผลิตภัณฑ์ไป

### 3.3 แบบจำลอง REDOX

โดยแบบจำลอง REDOX ถูกนำเสนอโดย Mar-Van Krevelen ได้เสนอการเกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่าแบบจำลอง Reduction-Oxidation หรือที่นิยมเรียกว่า REDOX ดังนี้



ซึ่งในแบบจำลองนี้สารตั้งต้น A จะไปดึงออกซิเจนออกมาจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา กลายเป็นผลิตภัณฑ์ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกรีดิวซ์ จากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกรีดิวซ์จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ป้อนเข้าไปพร้อมกับสารตั้งต้น A จึงจะทำให้กลับคืนเป็นโครงสร้างเดิมอีกครั้ง

ตามกลไกนี้ อัตราการรีดิวซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับสารตั้งต้น (ตัวอย่าง คือ ไฮโดรคาร์บอน) ที่เป็นตัวรีดิวซ์และสัดส่วนของตำแหน่งที่ว่างไว้ที่อยู่ในสถานะออกซิไดซ์ ดังสมการ

$$r_{\text{red}} = k_r P_{\text{HC}}(1 - \theta) \quad (3.18)$$

เมื่อ  $k_r$  คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยารีดักชัน,  $P_{\text{HC}}$  คือ ความดันของไฮโดรคาร์บอนที่เป็นสารรีดิวซ์ และ  $\theta$  คือ ตำแหน่งที่ว่างไว้ที่ถูกรีดิวซ์ไป

อัตราการออกซิไดซ์ตำแหน่งที่ว่องไวที่ถูกรีดิวซ์ไปนั้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของออกซิเจน และตำแหน่งที่ว่องไวที่ถูกรีดิวซ์ไปดังกล่าว

$$r_{ox} = \frac{k_0}{\beta} P_{\text{oxygen}} \theta \quad (3.19)$$

เมื่อ  $k_{ox}$  คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาออกซิไดซ์,  $P_{\text{oxygen}}$  คือ ความดันของออกซิเจน,  $\beta$  คือ ปริมาณออกซิเจน ที่ใช้ต่อโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนที่ทำปฏิกิริยาไป ที่สภาวะสมดุล

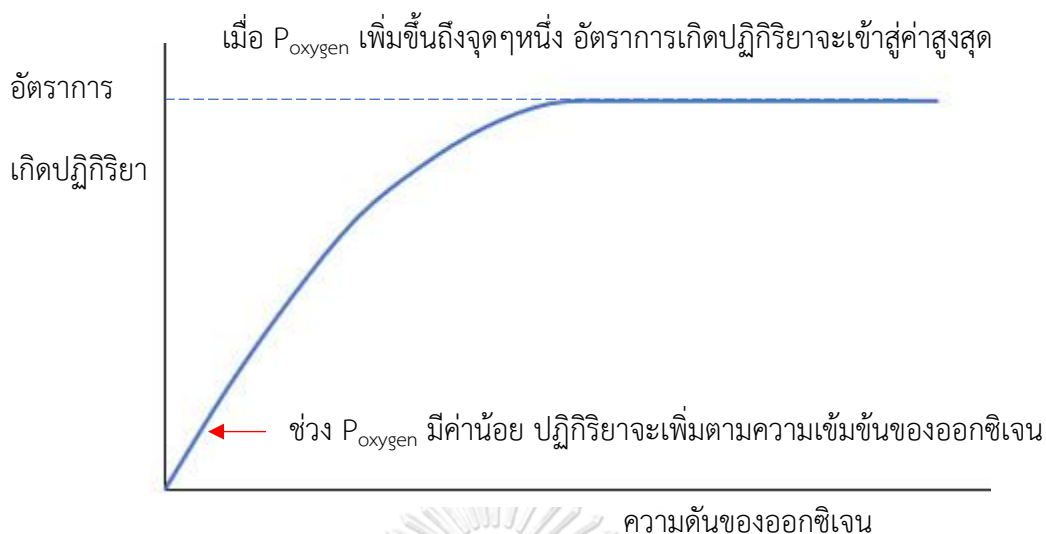
$$\begin{aligned} \text{อัตราการรีดิวซ์} &= \text{อัตราการออกซิไดซ์} \\ k_r P_{HC}(1 - \theta) &= \frac{k_0}{\beta} P_{\text{oxygen}} \theta \\ k_r P_{HC} - k_r P_{HC} \theta &= \frac{k_0}{\beta} P_{\text{oxygen}} \theta \\ k_r P_{HC} &= \left( k_r P_{HC} + \frac{k_0}{\beta} P_{\text{oxygen}} \right) \theta \\ \theta &= \frac{k_r P_{HC}}{k_r P_{HC} + \frac{k_0}{\beta} P_{\text{oxygen}}} \end{aligned} \quad (3.20)$$

แทน  $\theta$  จากสมการ (3.20) ในจะได้สมการแสดงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่มีรูปแบบดังนี้

$$-r_A = \frac{k_0 k_r P_{HC} P_{\text{oxygen}}}{\beta k_r P_{HC} + k_0 P_{\text{oxygen}}} \quad (3.21)$$

จากสมการ (3.21) เราจะพบว่าถ้าเราเพิ่มความเข้มข้นของออกซิเจนให้สูงขึ้นเรื่อยๆ ในช่วงแรกอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น แต่จะเข้าหาค่าสูงสุดที่ระดับหนึ่ง ดังรูปที่ 3.4





**รูปที่ 3.4** ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้น  
ในกรณีกลไกแบบ REDOX

สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ในเฟสแก๊สนั้น เพื่อความปลอดภัยจากการระเบิด ในการออกซิไดซ์จึงใช้ไฮโดรคาร์บอนที่มีความเข้มข้นต่ำ โดยมีออกซิเจนในเฟสแก๊สมากเกินไปสำหรับการทำปฏิกิริยามาก ดังนั้น จึงอาจถือได้ว่าความเข้มข้นของออกซิเจนในระบบนั้นคงที่ จะได้ว่า  $k_o P_{\text{oxygen}} \gg \beta k_r P_{\text{HC}}$  ทำให้  $\beta k_r P_{\text{HC}} + k_o P_{\text{oxygen}}$  ประมาณได้เป็น  $k_o P_{\text{oxygen}}$  ทำให้สมการ (3.21) ลดรูปเหลือ

$$-r_A = k_r P_{\text{HC}} \quad (3.22)$$

ซึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 เมื่อเทียบกับความเข้มข้นของไฮโดรคาร์บอน

เมื่อพิจารณาแบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal และ REDOX ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาของโมเลกุลสองโมเลกุลที่ถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว พบว่าเมื่อความเข้มข้นของโทลูอีนต่ำ (300 - 400 ppm) และความเข้มข้นของออกซิเจนสูงมาก (30,000 - 210,000 ppm ที่ 3 - 21% vol O<sub>2</sub>) ดังนั้นจึงถือได้ว่าความเข้มข้นของออกซิเจนให้เป็นค่าคงที่ ทำให้ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนปฏิกิริยาที่ประมาณได้ว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order reaction)

## บทที่ 4

### การวิเคราะห์และการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

ส่วนของบทนี้จะอธิบายเกี่ยวกับอุปกรณ์ สารเคมี ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์คุณลักษณะและเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินโดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ) ที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน

#### 4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ คือ ทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ) และที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน ดำเนินการเตรียมโดยมีรายละเอียดสารเคมี ดังที่แสดงในตารางที่ 4.1

**ตารางที่ 4.1** สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
Titania (P25)	Aeroxide
Oxalic acid dihydrate	Fluka
Ammonium (para) tungstate $((\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2[\text{W}_2\text{O}_7]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) >99\%$	Fluka
Sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 95-97%	Merck

โดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ถูกเตรียมโดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (Wet Impregnation) จะถูกแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

#### 4.1.1 การเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titania: P25)

ในการเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ทำการเตรียมโดยการนำไทเทเนียมไดออกไซด์ไปทำให้เปียกด้วยน้ำกลั่น เพื่อให้ไทเทเนียมไดออกไซด์จับตัวกัน เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์เมื่อนำออกมาจะเป็นผงที่ละเอียดและฟุ้งกระจาย จากนั้นนำไปอบให้แห้งเพื่อทำการไล่น้ำที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วทำการบดให้ละเอียด จึงนำไปเผาในอากาศ (Calcination) โดยใช้อุณหภูมิ 500 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ (Heating rate) 10 °C/min และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนที่ปะปนมากับสารตั้งต้น ทั้งนี้ไม่ควรใช้อุณหภูมิในการเผาตัวรองรับที่สูงเกิน 550 °C เพราะอาจทำให้ไทเทเนียมไดออกไซด์จากเดิมเป็นเฟสอะนาเทสเปลี่ยนเป็นรูไทล์ได้ ซึ่งจะทำให้สูญเสียพื้นผิวของตัวรองรับได้

#### 4.1.2 การเตรียมตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน (Sulfuric acid: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

เมื่อได้ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ผ่านการเผาในอากาศแล้ว (ได้จากข้อ 4.1.1) นำตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์มาทำการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันที่มีความเข้มข้น 0.2 M และ 0.5 M โดยทำการหยดสารละลายกรดกำมะถันลงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ในอัตราส่วนไทเทเนียมออกไซด์ 3 กรัม ต่อสารละลายกรดกำมะถัน 4 mL จากนั้นนำไปปั่นกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60°C จนน้ำระเหยหมด ตามด้วยการนำตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันไปอบแห้ง เพื่อทำการไล่น้ำที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วทำการบดให้ละเอียด จึงนำไปเผาในอากาศ โดยใช้อุณหภูมิ 500 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนที่ปะปนมากับสารตั้งต้น

#### 4.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>)

นำตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันและผ่านการเผาในอากาศแล้ว จะถูกนำเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสเดนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) โดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (Wet Impregnation) ที่ใช้ปริมาณของโลหะออกไซด์ที่ถูกเติมลงไปให้มีสัดส่วนเปอร์เซ็นต์ที่ 7 wt.% ซึ่งเป็นอัตราส่วนของโลหะออกไซด์บนตัวรองรับที่เหมาะสม เนื่องจากการกระจายตัวของโลหะออกไซด์จะมีกระจายตัวได้ดีบนพื้นผิวของตัว

รองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปริมาณที่เหมาะสมนี้ ส่วนขั้นตอนการเตรียมจะเริ่มจากการทำการละลายสารตั้งต้น นั่นก็คือ แอมโมเนียมพาราทังสเทน  $((\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2[\text{W}_2\text{O}_7] \cdot 7\text{H}_2\text{O})$  ด้วยน้ำกลั่นหรือกรดออกซาลิก ในกรณีที่สารตั้งต้นละลายในน้ำกลั่นได้น้อยให้เติมกรดออกซาลิกลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้เกิดการละลายได้ดีขึ้น จนได้สารละลายที่ละลายจนหมดและใส จากนั้นทำการเติมลงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (ได้จากข้อ 4.1.1 และ 4.1.2) แล้วนำไปปั่นกวนและมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $60\text{ }^\circ\text{C}$  เพื่อให้น้ำระเหยออกอย่างช้าๆ จนสารละลายชั้นหนืดเป็นเนื้อเดียวกันและไม่สามารถปั่นกวนอีกได้ จึงนำสารละลายชั้นหนืดนี้ไปอบแห้ง เพื่อทำการไล่ที่อุณหภูมิ  $110\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วทำการบดให้ละเอียด จึงนำไปเผาในอากาศ โดยใช้อุณหภูมิ  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนที่ปะปนมากับสารตั้งต้นแล้ว ยังช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้อยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ (Metal oxide) ด้วย

## 4.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมขึ้น มีการใช้เทคนิคและเครื่องมือในการวิเคราะห์ทั้งหมด ถูกแบ่งเป็น 4 วิธี ได้แก่

### 4.2.1 Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDX)

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค SEM-EDX มีการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ คือ Hitachi S3400N เพื่อทำการตรวจหาปริมาณโลหะออกไซด์ที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 4.2.2 Nitrogen Physisorption

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยหลักการ Brunauer-Emmett-Teller (BET) มีการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ คือ Micromeritics Smart VacPrep เตรียมตัวอย่างโดยการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม ใส่ในหลอดแก้วบรรจุตัวอย่าง ทำการไล่แก๊สอื่นที่ไม่ใช่แก๊สไนโตรเจนออกจากพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการให้ความร้อนและทำสุญญากาศที่อุณหภูมิ  $200\text{ }^\circ\text{C}$  จนกระทั่งทำสุญญากาศได้ระดับ โดยใช้เวลาประมาณ 4 ชั่วโมง ทำการเปลี่ยนจากการให้ความร้อนมาเป็นหล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลว โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ คือ Micromeritics 3Flex Physisorption และเริ่ม

วิเคราะห์โดยการที่เครื่องจะเริ่มฉีดแก๊สไนโตรเจนไปยังตัวอย่างและบันทึกผล เมื่อดูดซับเอาไว้จนอิ่มตัวจะทำการไล่แก๊สออก

#### 4.2.3 X-ray Diffraction (XRD)

การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค XRD มีการใช้เครื่องมือวิเคราะห์คือ Micromeritics ChemiSorb 2750 ที่เชื่อมต่อกับโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่มีชื่อว่า โดยใช้ปริมาณตัวอย่างในการวิเคราะห์ 0.05 กรัม มีการให้แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เป็น Cu K $\alpha$  radiation ที่มีความยาวคลื่น ( $\lambda$ ) เท่ากับ 1.54 Å ช่วงมุม  $2\theta$  ตั้งแต่  $20^\circ$  จนถึง  $80^\circ$  ที่มีอัตราการเพิ่มทีละ  $0.02^\circ/\text{min}$  ความกว้างของช่องสลิต (Slit width) เท่ากับ 0.6 มิลลิเมตร

#### 4.2.4 NH<sub>3</sub>-Temperature Programmed Desorption (NH<sub>3</sub>-TPD)

การวิเคราะห์เพื่อวัดปริมาณความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา มีการใช้เครื่องมือวิเคราะห์คือ Micromeritics chemisorb 2750 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) โดยใช้ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ 0.1 กรัม มีการใช้แก๊สพาหะ (Carrier gas) คือ แก๊สฮีเลียม ให้อัตราการไหลของแก๊สฮีเลียม 25 mL/min อุณหภูมิในการไล่แก๊สที่ไม่ใช่ฮีเลียมออกจากรูพรุน  $220^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และมีอัตราการไหลของแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้น 0.15 % ในฮีเลียม ที่ใช้ในการดูดซับ 25 mL/min อุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับแอมโมเนียคือ  $30^\circ\text{C}$  ใช้เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง ในการดูดซับจนกระทั่งตัวเร่งปฏิกิริยาอิ่มตัวไปด้วยแอมโมเนีย เมื่อครบกำหนดเวลาจึงทำการไล่แก๊สแอมโมเนียที่ไม่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยแก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์ จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราการเพิ่ม  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  เพื่อทำการคายซับแอมโมเนียและคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 70 นาที แล้วจึงลดอุณหภูมิมาเป็นอุณหภูมิห้อง

### 4.3 การดำเนินการทดลองการทำปฏิกิริยา

การดำเนินการทดลองการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งที่ถูกเตรียมขึ้น มีการดำเนินงานและรายละเอียดต่างๆ รวมถึงแผนผังการดำเนินงานดังนี้

#### 4.3.1 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลองการทำปฏิกิริยา

สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลองทำปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอีน (Toluene oxidation) ดังที่แสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 สารเคมีและแก๊สที่ใช้ในการทดลองปฏิกิริยา

สารเคมีและแก๊ส	บริษัทผู้ผลิต
Toluene (99.5%)	Aldrich
Air compressor	-
Nitrogen (99.99%)	Linde
Hydrogen (99.9%)	Linde
Helium (99.99%)	Linde

#### 4.3.2 ปรับโครงสร้างสารประกอบโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุลง Packed-bed reactor ที่มีขนาด 3/8 นิ้ว เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 7 มิลลิเมตรและยาวประมาณ 50 เซนติเมตร ทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless, SS304) โดยจะใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.1 กรัม จากนั้นนำท่อปฏิกิริยาใส่ลงใน Box furnace และทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในการอากาศใหม่อีกครั้งก่อนการทดลอง โดยใช้คอมเพรสเซอร์ (เครื่องอัดอากาศ) ให้มีอัตราการไหล 200 mL/min ที่อุณหภูมิ 450 °C และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งก่อนหน้านี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการเผาใน box furnace อาจมีปัญหากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ทางด้านล่างถ้วยเซรามิกไม่ได้รับการสัมผัสกับอากาศ จึงทำให้เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ที่ไม่สมบูรณ์นัก เพื่อให้แน่ใจว่าได้ทำตัวเร่งปฏิกิริยามีการปรับโครงสร้างที่มีสารประกอบโลหะออกไซด์ที่สมบูรณ์แล้ว

#### 4.3.3 การทดสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

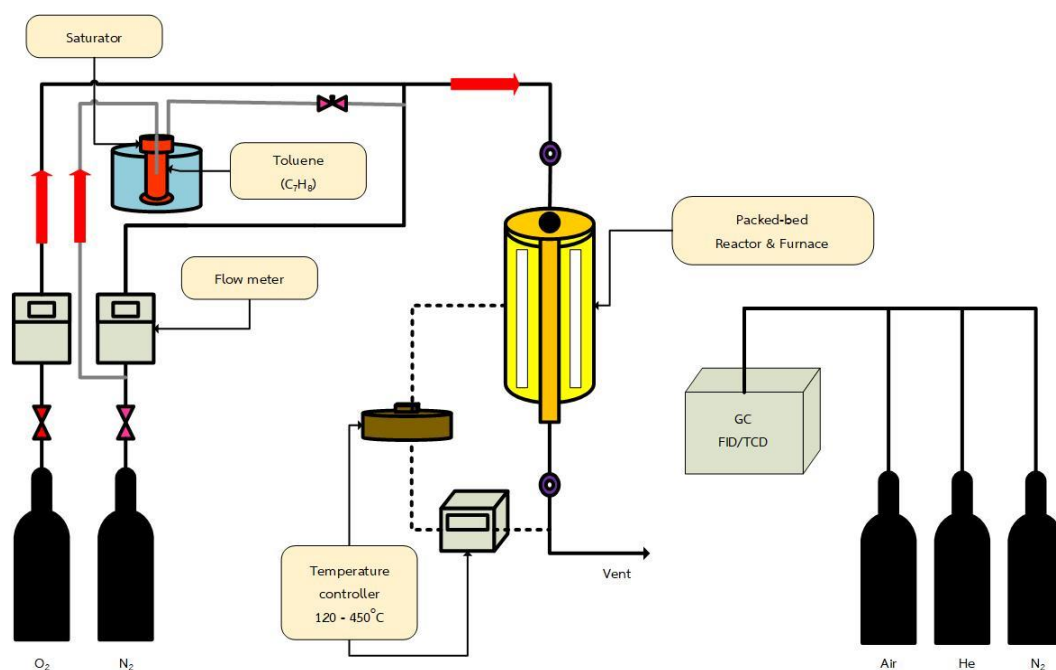
การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการตรวจสอบเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำการทดลอง โดยทำการทดลองซ้ำที่ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน โดยรอบแรกทำการทดลองจากอุณหภูมิ 150 °C จนกระทั่งถึง 450 °C เมื่อเสร็จสิ้น ทำการลดอุณหภูมิลงให้เหลือที่อุณหภูมิเริ่มต้นการทดลอง คือ 150 °C และทำการทดลองซ้ำเป็นรอบที่สองเหมือนกับรอบแรก โดยไม่มีการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นทำการเปรียบเทียบผลการทดสอบทั้งสองครั้งได้ค่าใกล้เคียงกันหรือไม่ เพื่อให้ทราบว่าไม่เกิดการเสถียรภาพไปเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิสูง

#### 4.3.4 การทดสอบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation)

การทดลองความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน จะเริ่มจากการผสมแก๊สที่ใช้ในการทดสอบที่มีอัตราการไหลรวม 200 mL/min โดยทำการทดลองที่ภาวะออกซิเจนที่ 2 จุดแรก คือ 21%vol (อากาศ) และ 3%vol (กรณีการเผาไหม้ที่มีอากาศส่วนเกินน้อย) ก่อนและความเข้มข้นของโทลูอินจะอยู่ในช่วง 300 - 400 ppm โดยในการทดลองจะทำที่ความเข้มข้นของออกซิเจนต่ำสุดและสูงสุด เพื่อดูความแตกต่างว่ามากน้อยเพียงใด จากนั้นพิจารณาจำนวนจุดระหว่างกลาง คือ ที่สภาวะออกซิเจน 12 %vol ซึ่งเป็นสภาวะที่มีออกซิเจนส่วนเกินต่ำกว่าในกรณีคุณลักษณะการทำงานของเครื่องยนต์กังหันแก๊ส (15%vol) [25] ซึ่งทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 150 จนกระทั่งถึง 450 °C โดยโทลูอินที่เป็นของเหลวถูกบรรจุอยู่ใน saturator ซึ่งทำการควบคุมอัตราการระเหยกลายเป็นไอของโทลูอินให้คงที่ โดยการรักษาอุณหภูมิ และใช้แก๊สไนโตรเจน เป็นแก๊สพาหะในการพาไอออกไป ซึ่งมี needle valve ในการควบคุมอัตราการไหลของโทลูอินก่อนเข้าท่อปฏิกรณ์ที่ถูกบรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยเมื่อเริ่มการทดลองในช่วงอุณหภูมิต่างๆ จะทำการวัดความเข้มข้นของโทลูอิน โดยใช้วิธีการเก็บแก๊สตัวอย่างที่ปริมาตร 2 mL ที่ทางด้านขาเข้าและขาออกของเครื่องปฏิกรณ์ แล้วนำไปฉีดวัดความเข้มข้นโทลูอินด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) และคอลัมน์ชนิด Chromosorb WAW โดยให้อุณหภูมิคอลัมน์ที่ 130 °C มีแก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สพาหะ โดยมีการให้ความดันด้านขาเข้าคอลัมน์ 75 kPa นอกจากนี้แก๊สไฮโดรเจนและคอมเพรสเซอร์ ถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงในการจุดติดไฟ โดยความดันขาเข้าคอลัมน์ของแก๊สไฮโดรเจนและคอมเพรสเซอร์เป็น 50 และ 100 kPa ตามลำดับ นอกจากนี้ยังทำการ

ตรวจวัดปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ที่เกิดขึ้นด้วยการเก็บตัวอย่างจากเครื่องปฏิกรณ์ที่ปริมาตร 2 mL แล้วนำไปฉีดวัดความเข้มข้น ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal conductivity detector (TCD) โดยใช้คอลัมน์ชนิด molecular sieve 5A โดยให้อุณหภูมิคอลัมน์ 210 °C มีแก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สพาหะ ที่มีอัตราการไหล 30 mL/min และมีกระแส (Current) 90 mA แผนผังการทดลองแสดงไว้ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แผนผังระบบของปฏิกิริยาการออกซิเดชันโกลูอิน  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
 CHULALONGKORN UNIVERSITY



#### 4.4 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดปฏิกิริยา

โดยในส่วนของผลการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดปฏิกิริยา (%Conversion) นั้น สามารถคำนวณได้จากการที่นำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการฉีดเพื่อวัดจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ชนิดตัวตรวจวัด FID มาทำการแปลงค่าเป็นความเข้มข้นของโทลูอีน โดยจะใช้สมการจาก Calibration curve ที่เป็นของโทลูอีน จากนั้นนำค่าความเข้มข้นที่ได้จากโทลูอีนขาเข้าและขาออกมาคำนวณค่า %Toluene conversion ดังสมการที่ 4.1

$$\% \text{ Toluene conversion} = \frac{[\text{Toluene in}] - [\text{Toluene out}]}{[\text{Toluene in}]} \times 100 \quad (4.1)$$

การคำนวณทางจลนศาสตร์ จะนำค่า %Toluene conversion ที่ได้จากสมการ 4.1 มาทำเป็นสมการ linear regression โดยใช้สมมติฐานที่ว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดไอโซเทอร์มอล (Isothermal fixed-bed reactor) โดยภายในเครื่องปฏิกรณ์นั้นมีการวัดอุณหภูมิด้วยการสอดเทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) สอดเข้าไปใน Thermowell (ที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม) เข้าทางด้านล่างให้สัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง เพื่อให้สามารถควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ และเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เนื่องจากความเข้มข้นของโทลูอีนต่ำและความเข้มข้นของออกซิเจนสูงมาก ดังนั้นจึงถือได้ว่าความเข้มข้นของออกซิเจนให้เป็นค่าคงที่ จากสมมติฐานข้างต้นจึงได้สมการดังต่อไปนี้

$$-F C_0 \frac{dx}{dw} = k C_0 (1 - x) \quad (4.2)$$

โดย F คือ อัตราการไหลรวมของแก๊ส (Total flow rate),  
 $C_0$  คือ ความเข้มข้นของโทลูอีนขาเข้า  
 x คือ Toluene conversion  
 W คือ น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา  
 k คือ พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ (Kinetics parameters)

จากผลการทดลองจะได้ผลที่แสดงค่า conversion ณ อุณหภูมิต่าง ๆ ทำให้เราสามารถคำนวณค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา k ที่แต่ละอุณหภูมิได้ จากการอินทิเกรตสมการ 4.2 ได้ดังสมการต่อไปนี้

$$k = - \frac{F \cdot \ln(1 - x)}{w} \quad (4.3)$$

จากนั้นทำสมการ linear regression จาก  $k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$  เมื่อ  $k_0$  คือ pre-exponential factor ได้ไปตั้งสมการ 4.4

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln(k_0) \quad (4.4)$$

ซึ่ง  $k_0$  จะได้จากจุดตัดแกนในสมการและสามารถนำมาคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy:  $E_a$ ) ซึ่งหาได้จากความชันของกราฟ มาช่วยในการวิเคราะห์เส้นทางการเกิดปฏิกิริยา



## บทที่ 5

### คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลการทดลอง

ผลจากการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ) ที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน

#### 5.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 5.1.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM-EDX

จากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ที่ไม่ได้รับและได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันที่ความเข้มข้น 0.2 และ 0.5 M ด้วยเทคนิค SEM-EDX ได้ทำการแสดงผลค่าของการวัดปริมาณโลหะออกไซด์ที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 5.1 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX พบว่าปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยามีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย จึงอาจจะส่งผลต่อประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินไม่มากนัก

**ตารางที่ 5.1** ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	$\text{WO}_3$ (wt.%)	ขนาดอนุภาค ( $\mu\text{m}$ )
$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$	7.13	21.42
$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (0.2M)	7.29	23.15
$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5M)	7.08	23.78

นอกจากนี้ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ ได้ทำการวัดค่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงดังตารางที่ 5.1 โดยการวิเคราะห์ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้แน่ใจว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อประสิทธิภาพในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา โดยงานวิจัยของนางสาวนงลักษณ์ พิณจินยม ได้คำนวณถึงขนาดอนุภาคมีผลต่อการแพร่หรือไม่กับตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาดีไฮโดรจิเนชั่นของโพรเพนไปเป็นโพรพิลีนและการเผาโค้ก (Coke) ด้วยขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.214 mm (214  $\mu\text{m}$ ) ซึ่งมีขนาดใหญ่มากกว่างานวิจัยนี้ถึง 10 เท่า ผลจากการคำนวณงานดังกล่าว พบว่าไม่มีปัญหาในเรื่องของการแพร่ ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กกว่า 10 เท่า จึงไม่ควรถือว่ามี

ปัญหาในเรื่องของการแพร่เข้าสู่รูพรุนด้วย [26] ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX พบว่าขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมขึ้นนั้นไม่ได้มีขนาดที่แตกต่างกันมากนัก ที่จะสามารถมีผลต่อประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 5.1.2 ผลการวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

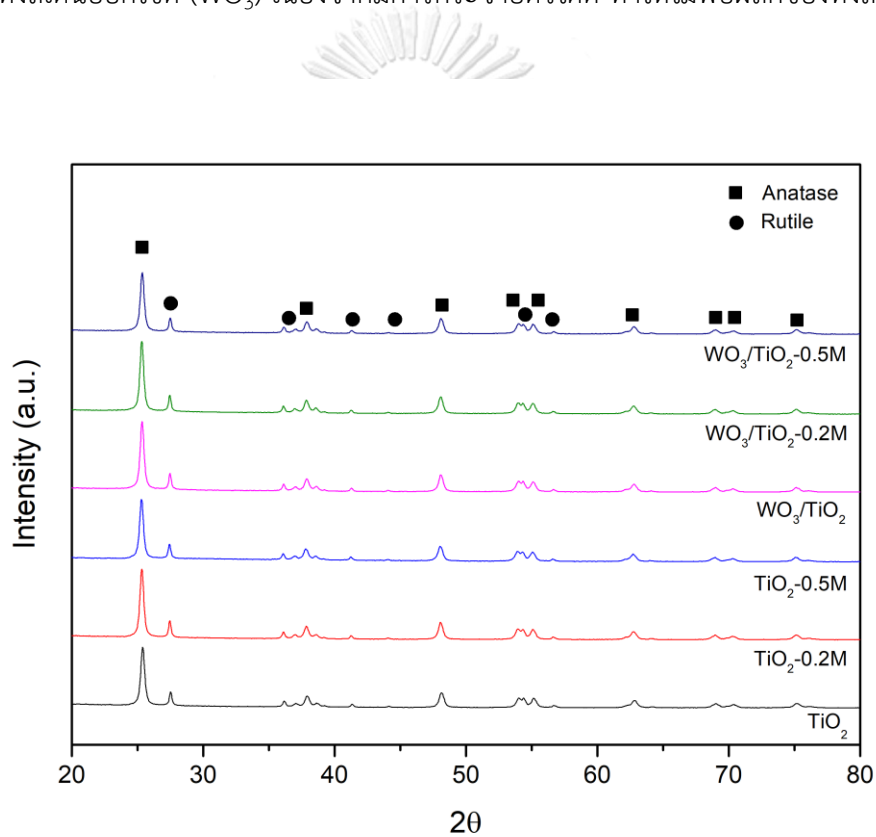
จากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้เทคนิคจากการดูดซับและคายซับของไนโตรเจนออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ทราบถึงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมขึ้น แสดงดังตารางที่ 5.2 พบว่าผลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน มีพื้นที่ผิวประมาณ  $58 \text{ m}^2/\text{g.cat}$ . ซึ่งถือว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อได้รับการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน แต่เมื่อทำการเติมโลหะออกไซด์ลงไปบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ จะเห็นได้ว่ามีพื้นที่ผิวที่น้อยกว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน มีพื้นที่ผิวในช่วง  $42 - 45 \text{ m}^2/\text{g.cat}$ . ซึ่งจะเห็นได้ว่าการที่พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าน้อยลง เนื่องจากโลหะออกไซด์ที่เติมลงบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ได้เข้าไปบดบังหรืออุดตันรูพรุนของตัวรองรับ ทำให้ตัวรองรับเกิดการสูญเสียพื้นที่ผิวไปบางส่วน แต่ก็ถูกชดเชยด้วยพื้นที่ผิวของโลหะออกไซด์ที่เติมเข้าไป

ตารางที่ 5.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว ( $\text{m}^2/\text{g.cat}$ )
$\text{TiO}_2$	58.58
$\text{TiO}_2$ (0.2M)	58.58
$\text{TiO}_2$ (0.5M)	58.73
$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$	43.34
$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (0.2M)	42.35
$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5M)	45.68

### 5.1.3 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

จากผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อวิเคราะห์หาความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับ การปรับสภาพความเป็นกรดด้วยสารละลายกรดกำมะถัน การจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกของตัวเร่ง ปฏิกิริยาได้ทำการวิเคราะห์ที่มุม  $2\theta$  ตั้งแต่  $20-80^\circ$  แสดงดังรูปที่ 5.1 พบว่าตัวรองรับไทเทเนียมได ออกไซด์ ประกอบด้วยวัฏภาคอนาเทส (Anatase phase) และวัฏภาครูไทล์ (Rutile phase) เป็น หลัก โดยตัวรองรับของเราเป็นตัวรองรับเชิงพาณิชย์วัฏภาคผสม จึงมีวัฏภาครูไทล์ผสมเพียงเล็กน้อย และเมื่อทำการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  แต่ละความเข้มข้นแล้ว พบว่าไม่พบตำแหน่งพีคที่ แสดงถึงทั้งสแตนออกไซด์ ( $WO_3$ ) เนื่องจากมีการกระจายตัวได้ดี ทำให้ไม่พบผลึกของทั้งสแตนออกไซด์ [27]



รูปที่ 5.1 รูปแบบผลึกที่วิเคราะห์ด้วย XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$

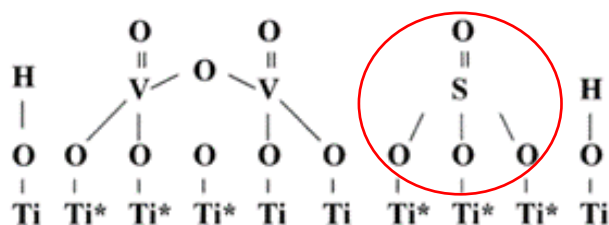
#### 5.1.4 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD

ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค NH<sub>3</sub>-TPD ที่ตรวจวัดการคายซับของแอมโมเนีย แสดงดังตารางที่ 5.3 โดยใช้อุณหภูมิสูงสุดถึงแค่ 500 °C เพราะถ้าหากทดสอบที่อุณหภูมิสูงมากกว่า นี้จะทำให้ตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์เปลี่ยนวัฏภาคจากอนาเทสไปเป็นรูไทล์

**ตารางที่ 5.3** ปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดจากการคายซับของแอมโมเนียบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	NH <sub>3</sub> Desorption (μmol/g.cat)
TiO <sub>2</sub>	41.85
TiO <sub>2</sub> (0.2M)	45.19
TiO <sub>2</sub> (0.5M)	47.94
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	53.02
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (0.2M)	55.49
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (0.5M)	55.61

จากข้อมูลตารางที่ 5.3 พบว่าปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดทั้งหมดของตัวรองรับที่ผ่านการเคลือบฝังด้วย WO<sub>3</sub> มีค่าสูงกว่าตัวรองรับที่ไม่ได้รับการเคลือบฝังด้วย WO<sub>3</sub> ซึ่งเป็นเพราะตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรดสารละลายกำมะถัน มีการคาดการณ์ว่าอาจเกิดโครงสร้างที่เรียกว่า Polymeric structure ดังที่แสดงในรูปที่ 5.2 โดยจะเห็นว่าตำแหน่งวงกลม คือตำแหน่งที่สารละลายกรดกำมะถันเข้าไปเกาะบนพื้นผิวของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ จึงทำให้ตำแหน่งความเป็นกรดเพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากผลการวิเคราะห์ว่าปริมาณความเป็นกรดเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของการปรับสภาพตัวรองรับด้วยสารละลายกรดกำมะถัน



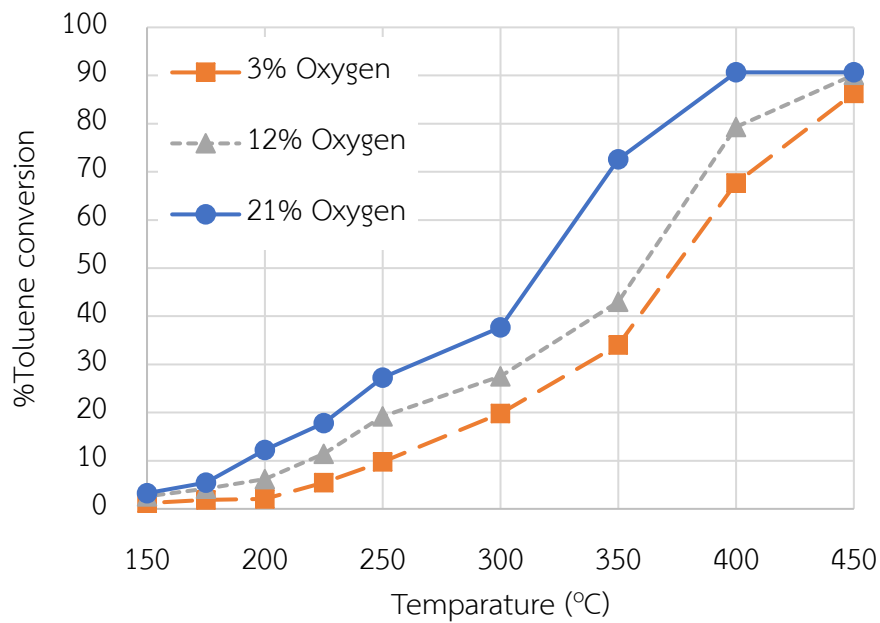
รูปที่ 5.2 โครงสร้างแบบ Polymeric structure ของ sulfated TiO<sub>2</sub> [22]

## 5.2 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene Oxidation)

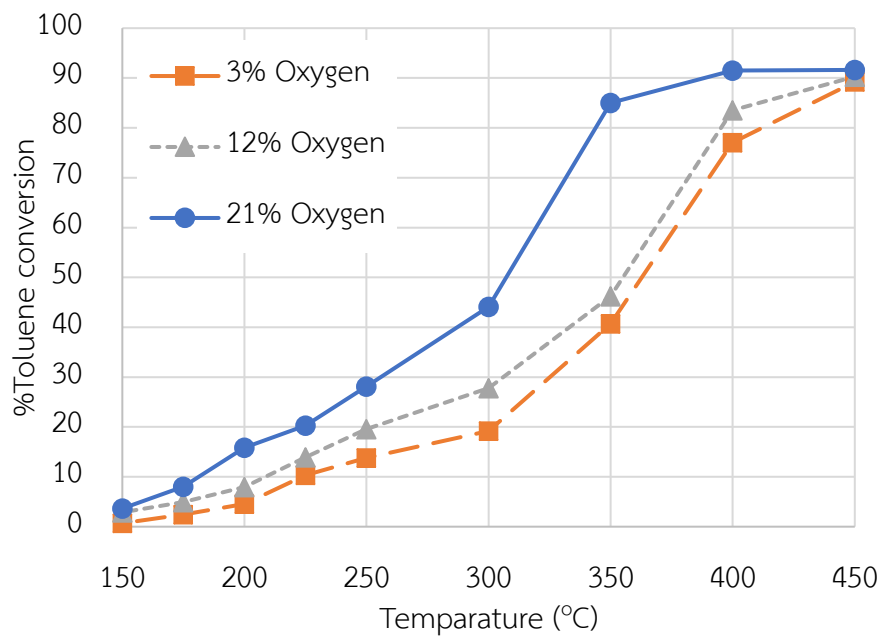
การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน (Toluene oxidation) โดยผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของออกซิเจนต่างกัน เนื่องด้วยโทลูอินมีจุดเดือดประมาณ  $110.6\text{ }^{\circ}C$  เพื่อไม่ให้เกิดปัญหากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดูดซับโทลูอินไว้ก่อนหน้า จึงเริ่มทำการทดลองที่อุณหภูมิ  $150\text{ }^{\circ}C$  จนกระทั่งถึง  $450\text{ }^{\circ}C$  แสดงเป็นค่า %Toluene conversion จากการคำนวณค่า %Conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง

ซึ่งในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน แสดงดังรูปที่ 5.3 - 5.5 พบว่าช่วงอุณหภูมิ  $150\text{ }^{\circ}C$  ค่า %Toluene conversion ต่ำ และในช่วงอุณหภูมิ  $200 - 400\text{ }^{\circ}C$  จะเห็นว่า % Toluene conversion สูงขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินต้องการพลังงานกระตุ้นที่สูงประมาณหนึ่ง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน เมื่อความเข้มข้น  $O_2$  ลดลง มีผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอินเปลี่ยนไปเป็น  $CO_2$  ลดลง ซึ่งในส่วนของสารที่โทลูอินเลือกเกิดไปเป็น  $CO_2$  นั้น เนื่องจากโทลูอินเป็นสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ ที่สามารถเลือกเกิดเป็นสารมัธยันต์ต่าง ๆ ได้ เช่น benzoic acid ทั้งนี้ปริมาณของ  $CO_2$  ด้านขาออกที่วัดได้ สามารถเป็นตัวบ่งบอกได้ดีว่าการออกซิไดซ์โทลูอินมีประสิทธิภาพมากน้อยเพียงใด กล่าวคือ ถ้าพบว่าสัดส่วนโทลูอินเลือกเกิดไปเป็น  $CO_2$  เพิ่มขึ้น ก็แสดงว่าการออกซิไดซ์โทลูอินสามารถทำได้อย่างมีประสิทธิภาพดี โดยปริมาณ  $CO_2$  ด้านขาออกที่ถูกวัดโดย GC-TCD ตรวจพบว่า มีการตรวจพบ  $CO_2$  เกิดขึ้นในปริมาณน้อยมาก ทำให้ไม่สามารถคำนวณหาปริมาณที่แน่นอน แสดงว่าผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เกิดการสลายตัวไปเป็นกรดเบนโซอิก ที่พบการสะสมของของแข็งสีขาวบริเวณผนังท่อด้านขาออกแทน

โดยผลจากการทดลองความเข้มข้น  $O_2$  ที่ความเข้มข้นของโทลูอิน  $300\text{ ppm}$  และความเข้มข้นของ  $21\text{ \%vol } O_2$  (อากาศ) ,  $12\text{ \%vol } O_2$  และ  $3\text{ \%vol } O_2$  (การเผาไหม้ที่อากาศส่วนเกินน้อย) ทางทฤษฎีของกระบวนการเผาไหม้หรือปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ที่อย่างสมบูรณ์นั้น สามารถเกิดได้โดยจำเป็นที่จะต้องใช้สัดส่วนระหว่างเชื้อเพลิงและอากาศที่เหมาะสมกัน จึงสามารถถึงความร้อนสูงสุดจากเชื้อเพลิง โดยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินเป็นดังสมการ  $C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$  จะต้องใช้โทลูอินต่อ  $O_2$  ในสัดส่วน 1:9 จึงเกิดกระบวนการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ได้ ซึ่งปริมาณความเข้มข้นของออกซิเจนที่พอดีกับโทลูอินอยู่ที่  $0.3\text{ \%vol}$  ( $3000\text{ ppm}$ ) ดังนั้นความเข้มข้นออกซิเจนต่ำสุดที่ใช้ในการทดลองคือ  $3\text{ \%vol}$  จึงมากพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาแล้ว

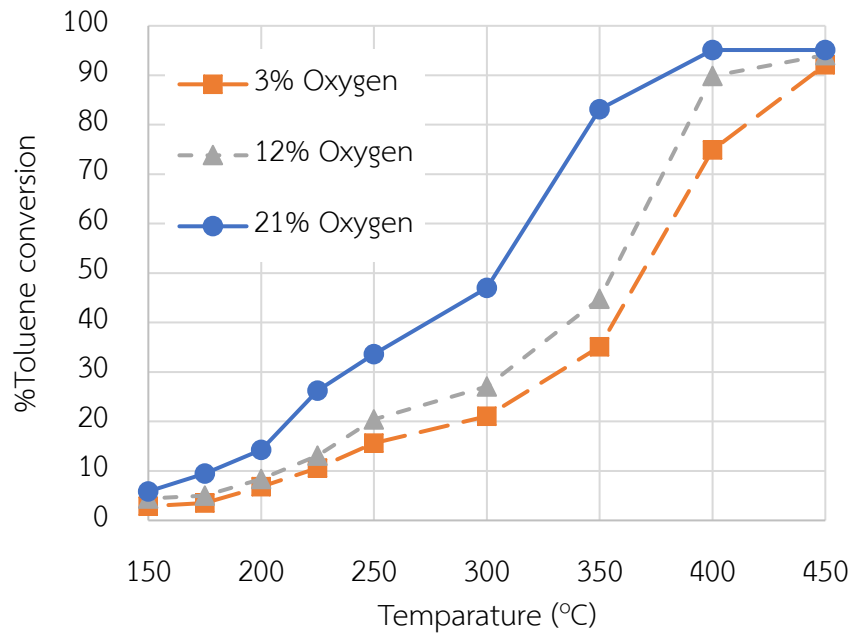


รูปที่ 5.3 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$   
ในปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอินที่แต่ละความเข้มข้นของ  $O_2$

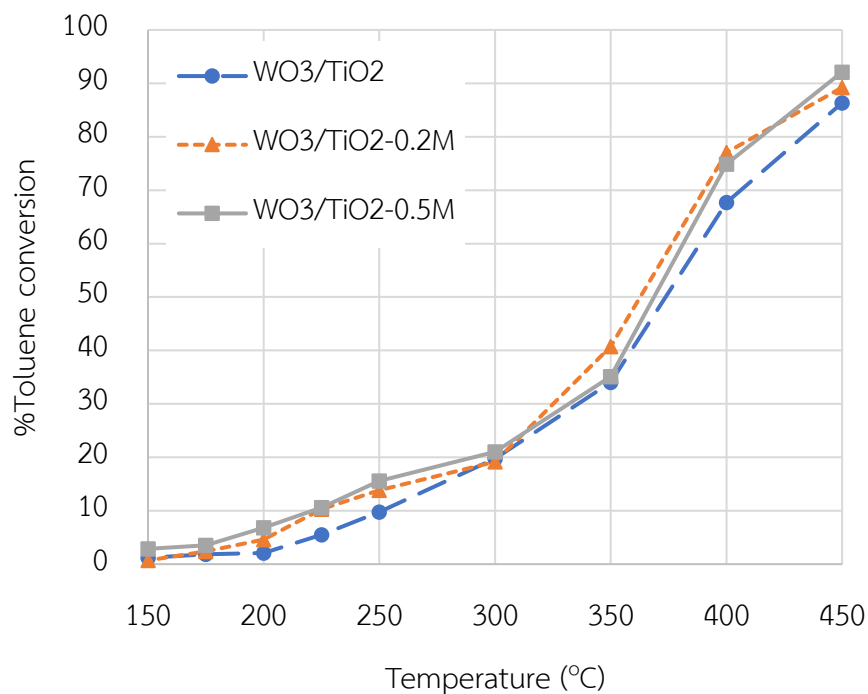


รูปที่ 5.4 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  (0.2M)  
ในปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอินที่แต่ละความเข้มข้นของ  $O_2$

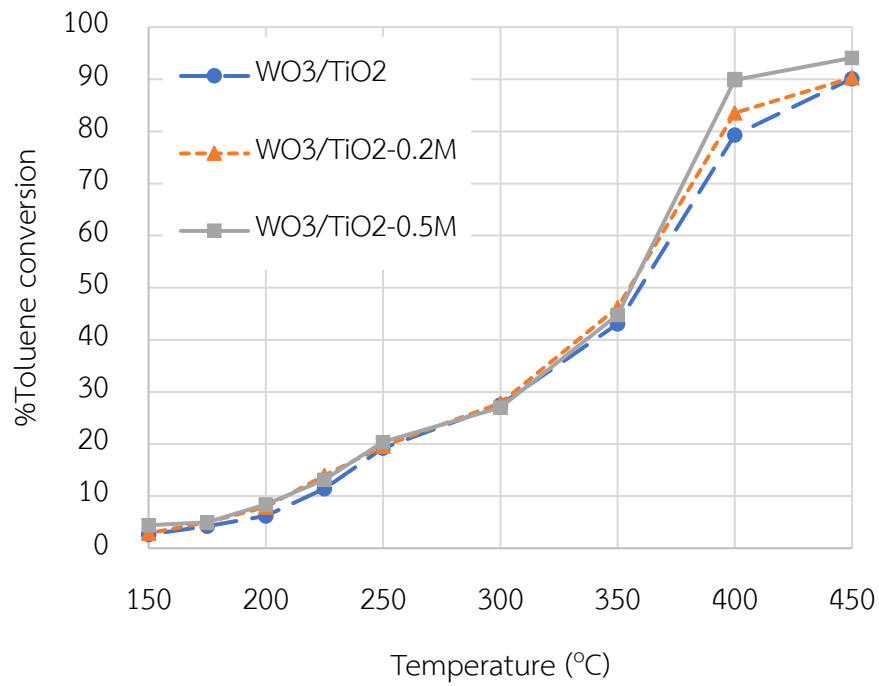




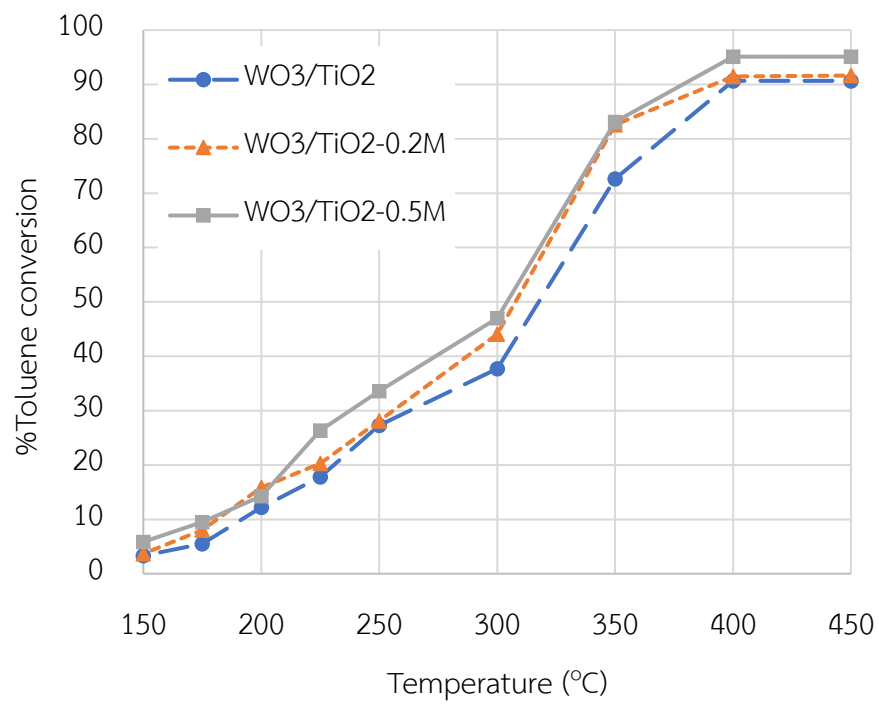
รูปที่ 5.5 %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (0.5M) ในปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอีนที่แต่ละความเข้มข้นของ O<sub>2</sub>



รูปที่ 5.6 %Toluene conversion ที่ 3% vol O<sub>2</sub> ในปฏิกิริยาการออกซิเดชันโทลูอีน



รูปที่ 5.7 %Toluene conversion ที่ 12 %vol O<sub>2</sub> ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน



รูปที่ 5.8 %Toluene conversion ที่ 21 %vol O<sub>2</sub> ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

จากรูปที่ 5.6 - 5.8 จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ที่ไม่ได้รับการปรับสภาพและได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันนั้น มีค่า %Toluene conversion ในแต่ละช่วงความเข้มข้นของออกซิเจนค่อนข้างใกล้เคียงกัน การปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันไม่ได้ให้ผลกระทบที่เด่นชัดกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน ถึงแม้ว่าจะมีปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้น (อ้างอิงตารางที่ 4. ปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดจากการคายซับของแอมโมเนียบนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยา) ทั้งนี้ก็ไม่ได้บ่งบอกว่าปริมาณความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้น ถ้าความแรงของกรดไม่แรงพอ ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินเลือกเกิดไปเป็น  $\text{CO}_2$  ก็ลดลงตามด้วย ดังนั้นจึงวิเคราะห์ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.5M) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงของความเป็นกรดมากพอ ทำให้ช่วยในการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ได้ดีที่สุด โดยมีค่า %Toluene conversion สูงสุดถึง 92, 94 และ 95% ช่วงอุณหภูมิ 400 °C ที่ 3, 12 และ 21 %vol  $\text{O}_2$  ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  จะเริ่มทำปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิ 350 °C สังเกตได้จากค่าของ %Toluene conversion ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

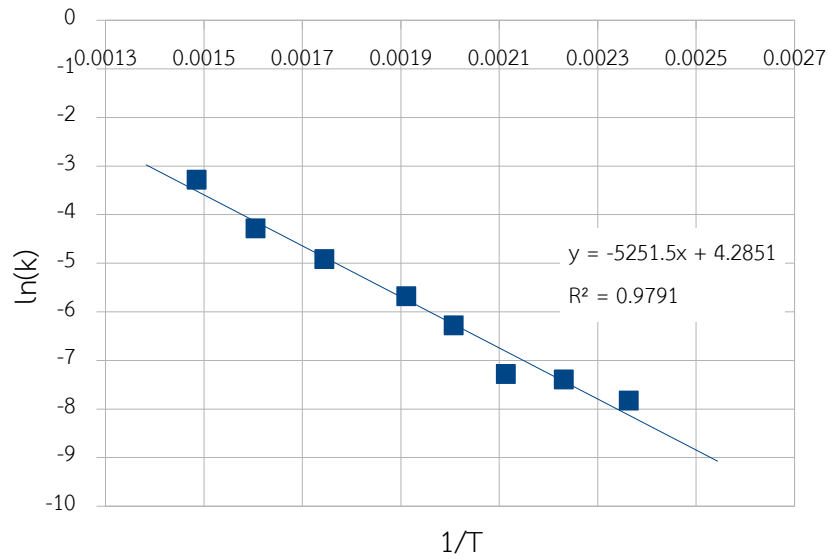
### 5.3 ผลการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์

ตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  ในการทดสอบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene Oxidation) ถูกพิจารณาตามแบบจำลองที่กล่าวก่อนหน้า ซึ่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 และทำการคำนวณออกมาเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(k)$  และ  $1/T$  ที่อุณหภูมิ 150 - 400 °C แสดงดังรูปที่ 5.9 - 5.17 และการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  ที่ไม่ได้รับและได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน แสดงดังตารางที่ 5.4

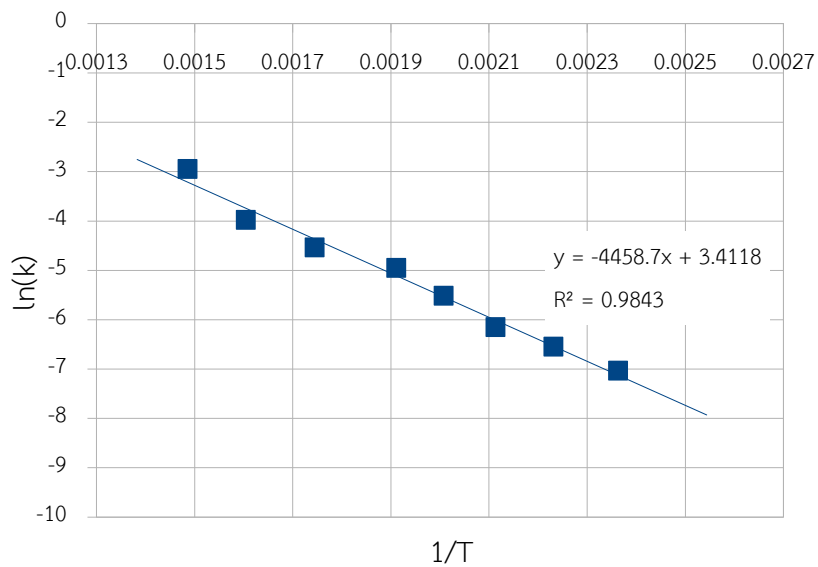
ตารางที่ 5.4 ค่าพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$

ความเข้มข้น $O_2$	Kinetics parameters	ตัวเร่งปฏิกิริยา		
		$WO_3/TiO_2$	$WO_3/TiO_2$ (0.2M)	$WO_3/TiO_2$ (0.5M)
3%	$k_0$	72.61	136.49	5.35
	$E_a$ (kJ/mol)	43.66	45.27	30.52
12%	$k_0$	30.32	29.05	5.76
	$E_a$ (kJ/mol)	37.10	36.32	29.56
21%	$k_0$	84.82	89.10	49.59
	$E_a$ (kJ/mol)	39.49	38.87	35.74

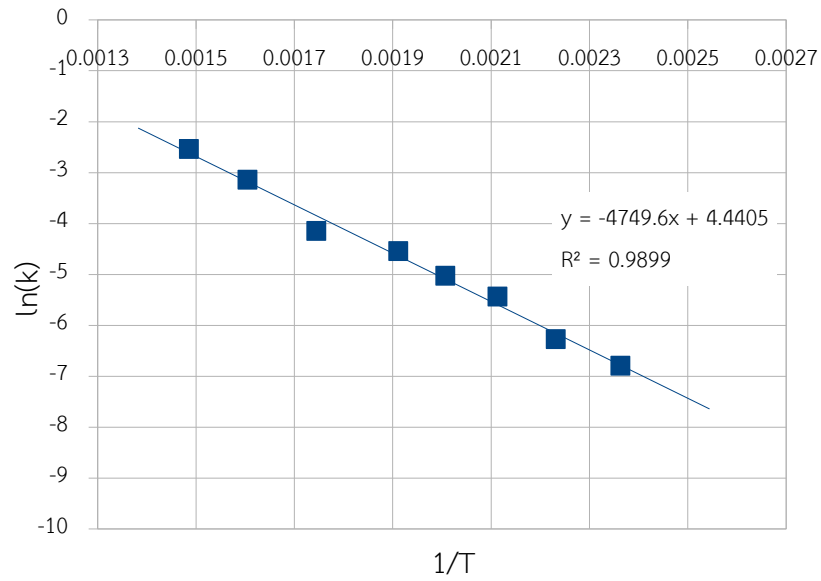
จากการตารางที่ 5.4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  ที่ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน มีความแนวโน้มที่จะทำให้ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนเป็นไปได้ง่ายขึ้น ดังจะเห็นได้จากผลการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์มีแนวโน้มค่าพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) ที่ลดลงและผลจะเด่นชัดเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของออกซิเจน



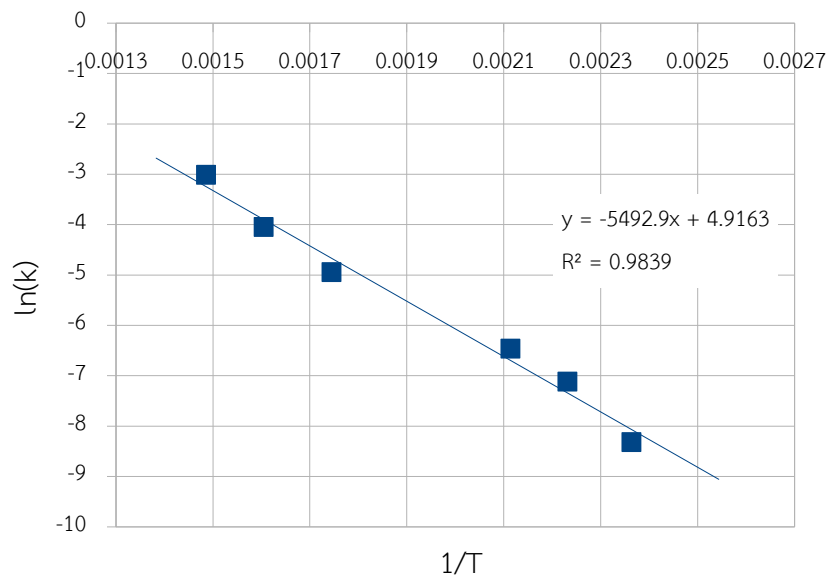
รูปที่ 5.9 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ที่ 3%vol  $\text{O}_2$  ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน



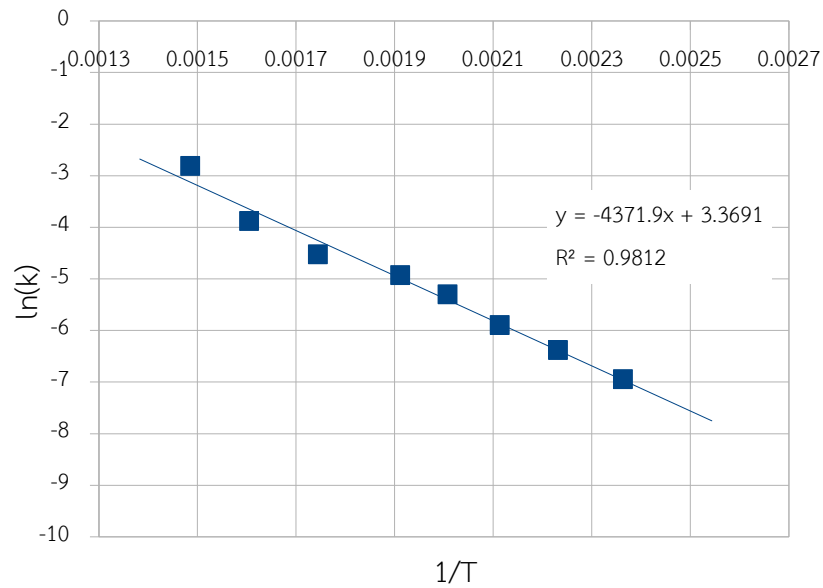
รูปที่ 5.10 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ที่ 12%vol  $\text{O}_2$  ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน



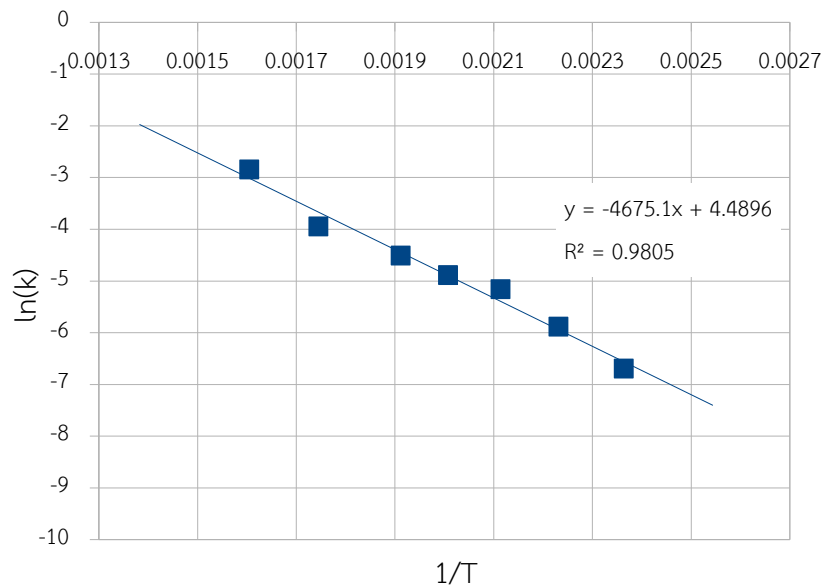
รูปที่ 5.11 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ที่ 21%vol  $\text{O}_2$  ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน



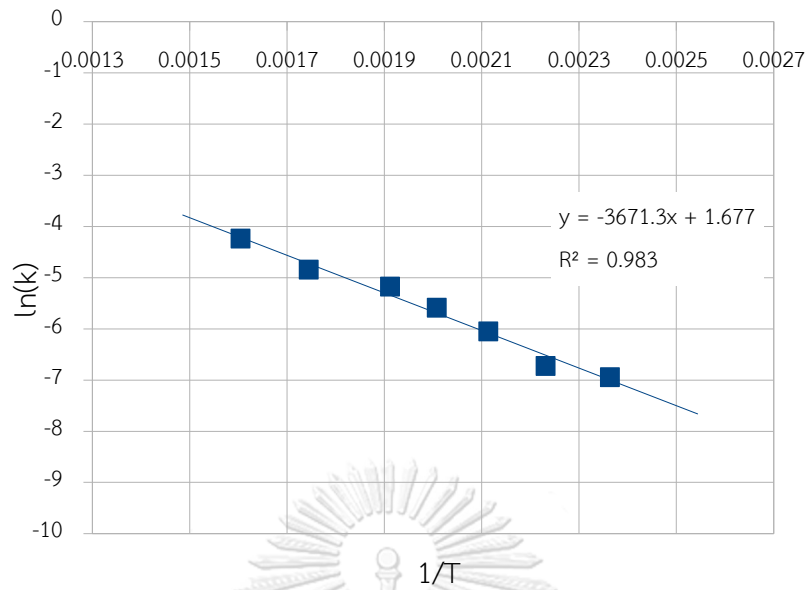
รูปที่ 5.12 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.2M) ที่ 3%vol  $\text{O}_2$  ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน



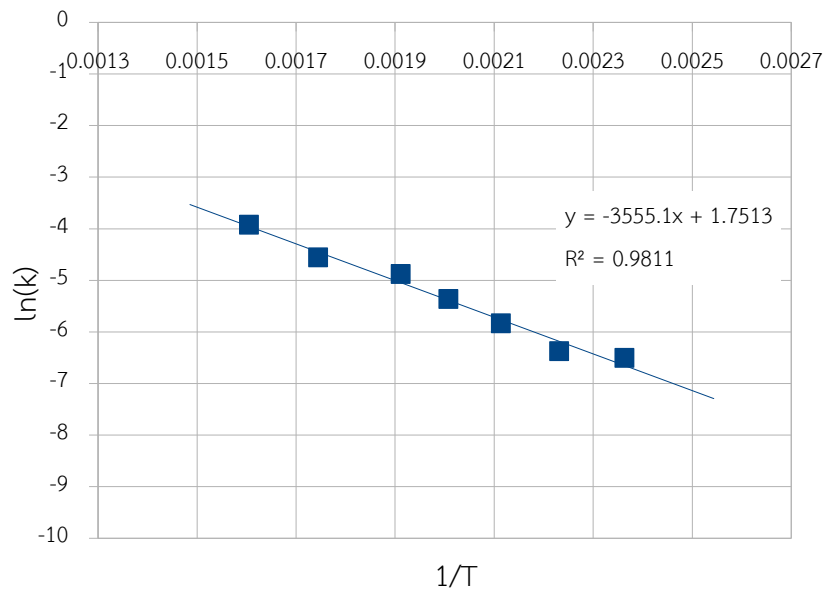
รูปที่ 5.13 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.2M) ที่ 12%vol  $\text{O}_2$  ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอิน



รูปที่ 5.14 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.2M) ที่ 21%vol  $\text{O}_2$  ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอิน

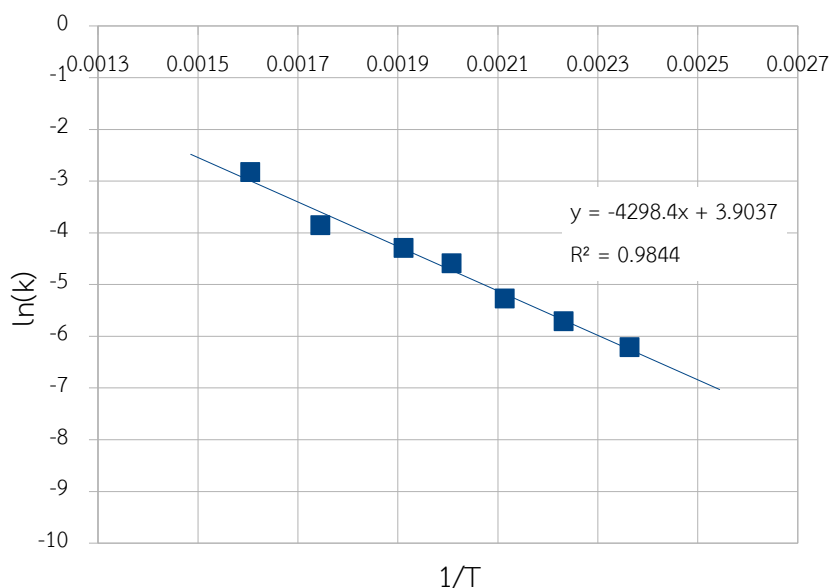


รูปที่ 5.15 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.5M) ที่ 3%vol  $\text{O}_2$  ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอิน



รูปที่ 5.16 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.5M) ที่ 12%vol  $\text{O}_2$  ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอิน





รูปที่ 5.17 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.5M) ที่ 21%vol  $\text{O}_2$  ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน

ในส่วนของแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์ที่เราได้ยกตัวอย่างมีอยู่ 3 แบบด้วยกัน คือ แบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood, แบบจำลองของ Eley-Rideal และแบบจำลองของ Mars Van Krevelen (REDOX)

ซึ่งในกรณีที่แบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood และแบบจำลองของ REDOX นั้นช่วงแรกหากเพิ่มความเข้มข้นของออกซิเจน จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่ไม่ได้เพิ่มตามสัดส่วนออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นซึ่งจะเข้าหาค่าสูงสุดค่าหนึ่ง จากนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของออกซิเจนขึ้นไปจาก 12 %vol เป็น 21%vol ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง จะเป็นไปตามแบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood โดยตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Langmuir-Hinshelwood ถ้าสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งดูดซับบนพื้นผิวได้มากกว่าอีกตัวหนึ่งมากจะทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นอีกตัวบนพื้นผิวนั้นน้อยมาก ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาก็จะลดต่ำลง ถ้าหากเป็นตามแบบจำลองของ Eley-Rideal ที่ความเข้มข้นออกซิเจน 3, 12 และ 21%vol เมื่อเราเพิ่มความเข้มข้นออกซิเจนจาก 3%vol ไปเป็น 12%vol นั้น เป็นการเพิ่มขึ้น 4 เท่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาก็จะต้องเพิ่มขึ้น 4 เท่าด้วยเช่นเดียวกัน ถ้าเพิ่มน้อยกว่านี้ก็แสดงว่าไม่ใช่กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Eley-Rideal และสุดท้ายถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นไม่มากหรือคงที่ จะเป็นไปตามแบบจำลองของ REDOX

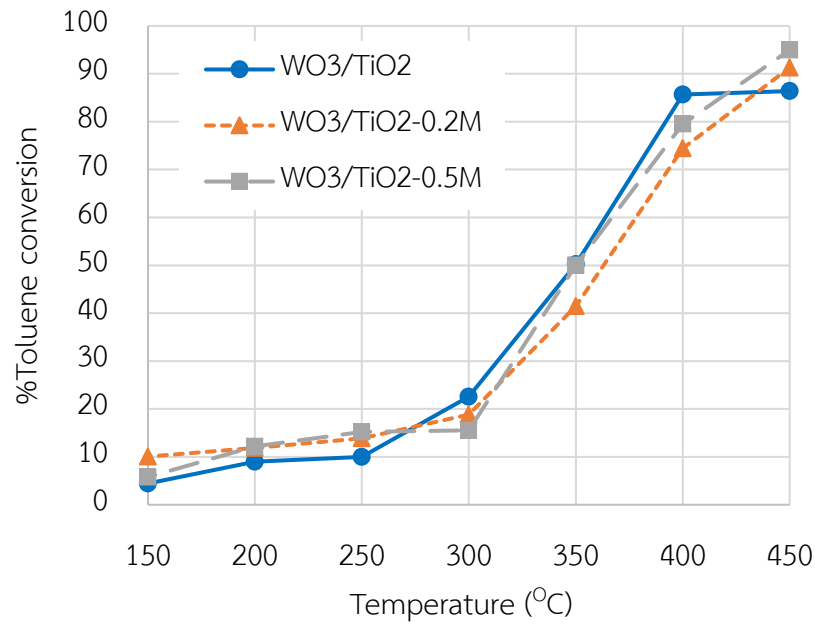
ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์นั้นโดยเฉพาะโลหะออกไซด์  $WO_3$  เป็นการยากที่จะแยกแยะว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นแบบ Langmuir-Hinshelwood หรือแบบ Eley-Rideal เพราะสามารถเกิดขึ้นได้ทั้ง 2 รูปแบบร่วมกัน ซึ่งจากการทดลองความเข้มข้นของออกซิเจนสูงกว่าโทลูอินมาก และที่ความเข้มข้นออกซิเจน 21%vol เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าที่ 12%vol มากก็มีความเป็นไปได้ว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาน่าจะเป็นไปตามแบบจำลองของ Eley-Rideal มากกว่า

#### 5.4 การเปรียบเทียบค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR

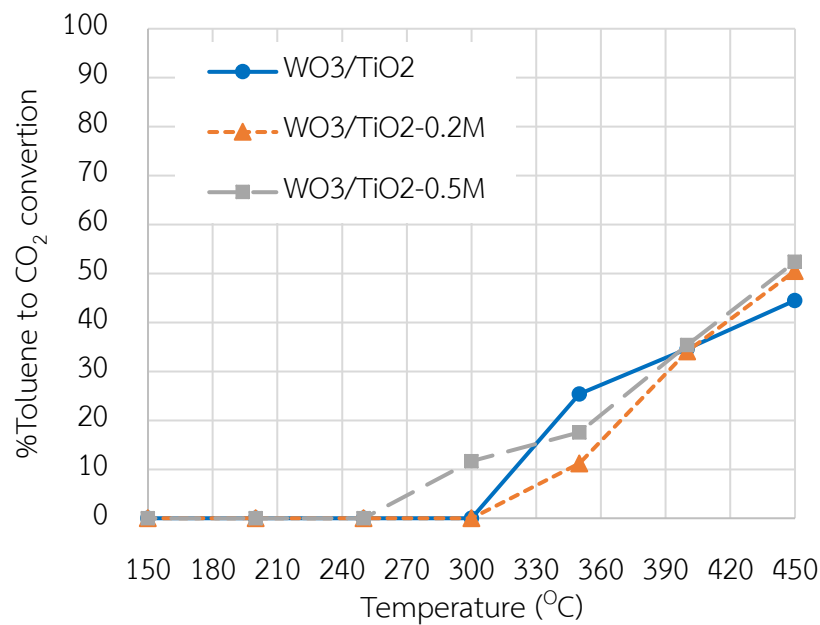
โดยงานวิจัยของนายภฤตยณัฐ เหล่าเลิศรัตน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  เตรียมโดยวิธีเคลือบฝังแบบเปียกและ  $TiO_2$  ที่ไม่ได้รับและได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันความเข้มข้น 0.2 และ 0.5 M คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  ได้รับการวิเคราะห์ พบว่ามีปริมาณโลหะออกไซด์ของ  $WO_3$  บนตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  7 wt.% มีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 40 - 43  $m^2/g.cat$  และปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 33 - 38  $\mu mol/g.cat$  โดยมีการทดลองตั้งแต่ 150 ถึง 450°C และมีแก๊สที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วย โทลูอิน 200 ppm,  $O_2$  15 %vol (คุณลักษณะการทำงานของเครื่องยนต์กั๊กันแก๊ส),  $SO_2$  30 ppm,  $NO$  120 ppm,  $NH_3$  120 ppm และ  $N_2$  ใช้ในการปรับอัตราการไหลรวมของแก๊สทั้งหมดให้เป็น 200 mL/min

ผลของค่า %Toluene conversion ที่ได้จากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR แสดงดังรูปที่ 5.18 และ %Toluene to  $CO_2$  conversion แสดงดังรูป 5.19 สิ่งหนึ่งที่แตกต่างอย่างเห็นได้ชัด คือ ในกรณีที่ไม่มีปฏิกิริยาร่วมในระบบ SCR อยู่ นั่น เรากลับตรวจพบ  $CO_2$  น้อยมาก แม้จะที่อุณหภูมิสูงก็ตาม นั่นแสดงว่าการสลายตัวของสารมัธยันต์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินเปลี่ยนไปเป็น  $CO_2$  น่าจะต้องการ  $NO$  ร่วมด้วย

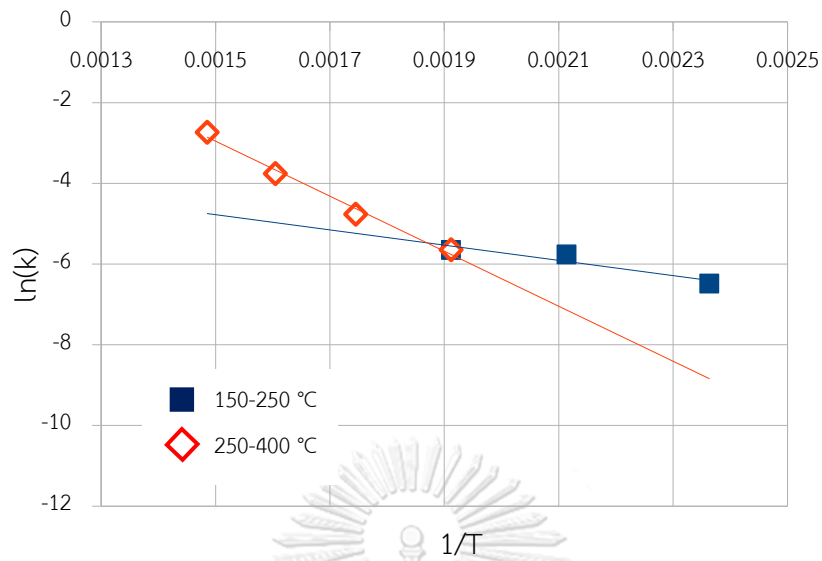
สำหรับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR พบว่าแอมโมเนียที่ใช้ในในระบบ SCR ทำให้การเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินลดลง เนื่องจากมีสารตั้งต้น 2 ตัว แย่งกันดูดซับลงบนตำแหน่งที่ว่างในการเกิดปฏิกิริยา (Active site) แบบเดียวกัน ซึ่ง  $NH_3$  มีความเป็นเบสที่แรงกว่าโทลูอิน จึงเกิดการแย่งกันยึดเกาะกับตำแหน่งที่เป็นกรดได้ดีกว่า จึงส่งผลทำให้ความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยาลดต่ำลงเล็กน้อย



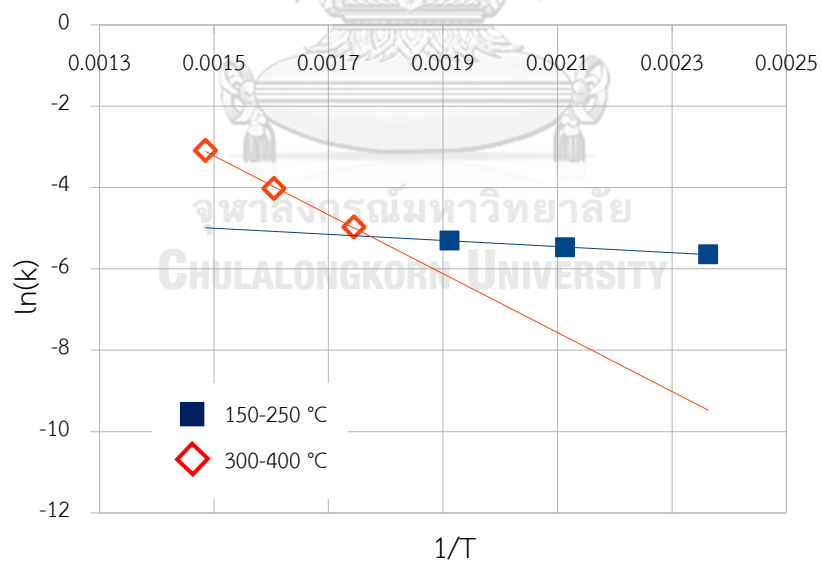
รูปที่ 5.18 %Toluene conversion ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR



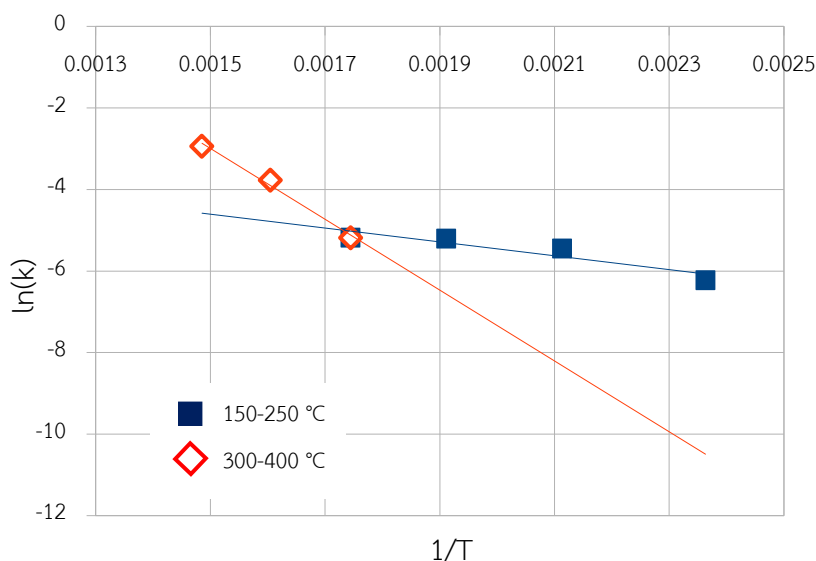
รูปที่ 5.19 %Toluene to CO<sub>2</sub> conversion ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR



รูปที่ 5.20 การประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ที่ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกันในระบบ SCR



รูปที่ 5.21 การประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.2M) ที่ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกันในระบบ SCR



รูปที่ 5.22 การประเมินค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.5M) ที่ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอินร่วมกันในระบบ SCR

เมื่อพิจารณาผลการประมาณพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ แสดงดังรูปที่ 4.20 - 4.22 พบว่ามีปฏิกิริยาอย่างน้อยสองปฏิกิริยาเกิดขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาแรกเริ่มที่อุณหภูมิประมาณ 150 - 250 °C และปฏิกิริยาที่สองเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 250 - 400 °C เนื่องจากเป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่าการเกิดออกซิไดซ์ของกลุ่มอัลคิลที่ติดกับแหวนเบนซีนนั้นง่ายกว่าการแตกของวงแหวน ปฏิกิริยาแรกที่เกิดขึ้นในบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำนั้น อาจจะเป็นการออกซิไดซ์ของกลุ่มเมทิลที่ติดกับวงแหวนเบนซีน ซึ่งนำไปสู่การก่อตัวของกรดเบนโซอิกและการเกิดขึ้นของปฏิกิริยาที่สองเกิดการก่อตัวของ  $\text{CO}_2$  ขึ้น

ตารางที่ 5.5 ค่าพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอินร่วมกันในระบบ SCR

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Kinetics parameters			
	150 – 250 (°C)		300 – 400 (°C)	
	$k_0$	$E_a$ (kJ/mol)	$k_0$	$E_a$ (kJ/mol)
$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$	0.143	15.694	1434.83	56.672
$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (0.2M)	0.021	6.26	2089.75	60.22
$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5M)	0.020	6.05	22925.38	72.23

จากตารางที่ 5.5 เมื่อพิจารณาค่า  $E_a$  จะเห็นว่าปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ มีค่า  $E_a$  ที่ต่ำ เมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากอาจจะมี Active site เกิดขึ้น 2 แบบ คือ แบบแรกอาจจะทำปฏิกิริยาได้สูง และมีความว่องไว ต่อปฏิกิริยาจึงเกิดในช่วงอุณหภูมิต่ำ แต่ก็มีปริมาณต่ำ (จากค่า  $k_0$  ต่ำ) จึงไม่ได้ส่งผลชัดเจนต่อการออกซิไดซ์โทลูอิน แบบที่สองอาจจะมีค่าความว่องไวในการทำปฏิกิริยาไม่มาก แต่เกิดปฏิกิริยาได้ดีในช่วงอุณหภูมิสูง เนื่องจากมีปริมาณสูงมาก (ค่า  $k_0$  สูง) จึงส่งผลต่อปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินได้อย่างชัดเจน สามารถเห็นจาก %Toluene conversion สูงขึ้นในช่วงนี้

ผลของค่า  $E_a$  ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ มีค่าต่ำมากซึ่งอาจจะเป็นผลของปฏิกิริยาระหว่าง NO และโทลูอิน เมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิสูงปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินเกิดได้ดีขึ้น กลับพบว่าในสภาวะที่มีปฏิกิริยาร่วมกันใน SCR ค่าของ  $E_a$  มีค่าสูงกว่ากรณีที่ไม่มีปฏิกิริยาร่วมกันในระบบ SCR ร่วมถึงเท่าตัว ทั้งนี้เป็นไปได้ที่ว่าในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมในระบบ SCR ค่า  $E_a$  ที่สูง อาจเกิดพร้อมกับการก่อเกิดของ  $CO_2$  ด้วย ดังนั้นค่าของ  $E_a$  ในช่วงนี้เมื่อมีปฏิกิริยาร่วมกันในระบบ SCR อาจจะเป็นค่าของ 2 ปฏิกิริยาร่วมกันอยู่ คือ ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินที่หมู่เมทิล ซึ่งนำไปสู่การเกิดสารมัธยันต์และการแตกวงแหวนที่นำไปสู่  $CO_2$

## บทที่ 6

### สรุปผลและข้อเสนอแนะ

บทนี้จะเป็นการสรุปผลการทดลองงานวิจัยที่ได้บรรยายในบทที่ 5 และยังรวมถึงข้อเสนอแนะต่างๆ ที่ควรนำไปศึกษาต่อในอนาคต

#### 6.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาเพื่อประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ) ที่ถูกปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน โดยสามารถสรุปผลได้ดังนี้

จาก 5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ที่เตรียมขึ้น โดยวิธีเคลือบฝูแบบเปียก พบว่าการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันไม่ส่งผลต่อโครงสร้างของตัวรองรับ แต่จะทำให้สัดส่วนของปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น

จาก 5.2 ในสถานะที่ไม่มีปฏิกิริยาร่วมกันในระบบ SCR ความเข้มข้นของ  $\text{O}_2$  จะทำให้ค่า %Toluene conversion เพิ่มสูงขึ้น สำหรับทุกตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่ความเข้มข้นของ  $\text{O}_2$  ที่เท่ากัน การปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันนั้น ไม่ส่งผลถึงค่า %Toluene conversion ที่เด่นชัด ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน ตรวจพบ  $\text{CO}_2$  ในปริมาณที่ต่ำมาก แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ น่าจะเป็นสารอินทรีย์ที่จุดเดือดสูง (เช่น Benzoic acid) ตกค้างอยู่ในระบบ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.5 M) สามารถออกซิไดซ์โทลูอินได้สูงถึง 95%

จาก 5.3 - 5.4 การประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ ชี้ให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  มีประสิทธิภาพในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอิน ซึ่งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินจะเกิดได้ยากขึ้น แต่การสลายตัวของสารมัธยันต์ที่สลายตัวจากโทลูอินเปลี่ยนไปเป็น  $\text{CO}_2$  เกิดได้ง่ายขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่มีปฏิกิริยาร่วมกันในระบบ SCR การที่มี NO จะตรวจพบ  $\text{CO}_2$  ซึ่งเห็นได้จากค่า Toluene to  $\text{CO}_2$  conversion ที่สูงขึ้นและเห็นได้ชัดเจนในช่วงอุณหภูมิสูง (250 - 400 °C) แสดงให้เห็นว่า NO มีบทบาทในการเปลี่ยนสารมัธยันต์ที่เกิดจากการสลายตัวของโทลูอินให้เปลี่ยนไปเป็น  $\text{CO}_2$  ค่า  $E_a$  ที่ปรากฏให้เห็นที่มีปฏิกิริยาร่วมกันในระบบ SCR น่าจะมีผลของการแตกวงแหวนนอกเหนือไปจากปฏิกิริยาที่ไม่ใช่กลุ่มของโทลูอิน

ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  สามารถใช้ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอินร่วมกันในระบบ SCR ได้ แม้ว่ากลไกในสถานะที่มีและไม่มีปฏิกิริยาร่วมกันในระบบ SCR นั้น จะแตกต่างกันอยู่ ซึ่งเมื่อเราศึกษาในสถานะที่ไม่มีปฏิกิริยาร่วมกันในระบบ SCR กลับมองไม่เห็น  $CO_2$  แต่ถ้ามีปฏิกิริยาปฏิกิริยาร่วมกันในระบบ SCR กลับก่อเกิด  $CO_2$  ขึ้นมา

## 6.2 ข้อเสนอแนะ

- หาเทคนิคในการวิเคราะห์และแยกผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยา เพื่อตรวจสอบให้ชัดเจน
- ควรศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โพลูอินที่สถานะอื่นด้วย เพื่อให้ทราบถึงความแตกต่างในกระบวนการของการออกซิไดซ์โพลูอินของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  จะสามารถใช้ได้ดีกับสถานะอื่นหรือไม่
- ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกเตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ มีลักษณะเป็นผงละเอียด ทำให้ต้องใช้ความดันลดของแก๊สที่สูง ดังนั้นจึงควรมีการใช้รูปแบบของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเคลือบฝังบนพื้นผิวของโมนอลิท (monolith) เพื่อช่วยลดความดันลดของการไหลของแก๊สภายในระบบได้



## บรรณานุกรม

1. Fino, D., N. Russo, and G. Saracco, *A multifunctional filter for the simultaneous removal of fly-ash and NO<sub>x</sub> from incinerator flue gases*. Chemical Engineering Science, 2004. 59(22-23): p. 5329-5336.
2. สภาอุตสาหกรรมแห่งประเทศไทย, ก., *Volatile Organic Compounds (VOCs) Management Guideline*. 2555.
3. ชีรวีรุฬห์, ส., มลพิษทางอากาศ: การบริหารจัดการสิ่งแวดล้อมของไทย. Academic Focus 2558.
4. ชินะจิตร, ส., พิษใกล้ตัว (โพลูอิน). 2558.
5. Udron, L., M. Hackel, and G. Schaub, *Catalysis of Reduction and Oxidation Reactions for Application in Gas Particle Filters*. Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe, Germany, 2002.
6. Kobayashi, M. and K. Miyoshi, *WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> monolithic catalysts for high temperature SCR of NO by NH<sub>3</sub>: Influence of preparation method on structural and physico-chemical properties, activity and durability*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. 72(3-4): p. 253-261.
7. Thetkathuek, A.T., สารโพลูอิน การประเมินการรับสัมผัสและผลกระทบต่อสุขภาพ *Toluene Exposure Assessment and Health Effect*. Naresuan University Journal: Science Technology, 2013. 20(2): p. 101-111.
8. Ge, H., G. Chen, and Q. Yuan, *Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor*. Catalysis Today, 2005. 110(1-2): p. 171-178.
9. Kamal, M., S. Razzak, and M. Hossain, *Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review*. Atmospheric Environment, 2016. 140: p. 117-134.
10. Jin, R. and X. Xia, *An effective heterogeneous WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst for selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Catalysis Letters, 1999. 62(1): p. 201-207.
11. Tsukamoto, D., Y. Shiraishi, and T. Hirai, *Selective side-chain oxidation of alkyl-substituted aromatics on TiO<sub>2</sub> partially coated with WO<sub>3</sub> as a photocatalyst*. Catalysis Science & Technology, 2013. 3(9).

12. Busca, G. and M. Baldi, *Evaluation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and alternative SCR catalysts in the abatement of VOCs*. *Catalysis Today* 1999. 54(4): p. 525-533.
13. Yasadayan, A., *Modification of MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst by sulfuric-acid treatment for the simultaneous removal of nitric oxidation and toluene*. Thesis (M.Eng.) Chulalongkorn University, 2016.
14. Imprapantee, N., *Enhanced selective catalytic reaction and toluene combustion actives of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst by sulfuric-acid treatment*. Thesis (M.Eng.) Chulalongkorn University, 2016.
15. Laolertrattana, K., *Modified WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst by sulfuric-acid treatment for the simultaneous removal of NO and toluene*. Thesis (M.Eng.) Chulalongkorn University, 2017.
16. Kaewmanee, P., *Simultaneous elimination of NO and Toluene over MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst doped with MgO*. Thesis (M.Eng.) Chulalongkorn University, 2017.
17. Chaiwongroj, J., *Simultaneous elimination of NO and Toluene over WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst doped with MgO*. Thesis (M.Eng.) Chulalongkorn University, 2017.
18. Wang, J., P. Wang, and Q. Zhao, *Highly dispersed Ag nanoparticles embedded on the surface of CeO<sub>2</sub>/CF nanowires derived from three-dimensional structured Cu foam for toluene catalytic oxidation*. *Molecular Catalysis*, 2020. 486.
19. Chafetz, H. and W.D. Blackley, *Hydrocarbon oxidation with nitric oxide and oxygen*. *Applied Catalysis A: General* 1972.
20. Genty, E., S. Siffert, and R. Cousin, *Investigation of reaction mechanism and kinetic modelling for the toluene total oxidation in presence of CoAlCe catalyst*. *Catalysis Today*, 2019. 333: p. 28-35.
21. Esmailirad, M. and M. Zabihi, *Oxidation of toluene in humid air by metal oxides supported on gamma-alumina*. *J Hazard Mater*, 2017. 333: p. 293-307.
22. taechoo, S. and Y. gillee, *Characteristics of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> supported on sulfated TiO<sub>2</sub> for selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>*. *Applied Catalysis A: General*, 2000. 200(1): p. 177-188.
23. Ma, Z., Y. Yue, and X. Deng, *Nanosized anatase TiO<sub>2</sub> as precursor for preparation of sulfated titania catalysts*. *Journal of Molecular Catalysis A:*

- Chemical, 2002. 178(1-2): p. 97-104.
24. Gómez, R., T. López, and E. Ortiz-Islas, *Effect of sulfation on the photoactivity of TiO<sub>2</sub> sol-gel derived catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. 193(1-2): p. 217-226.
25. Technologies, C.o.C., *Section 3. Technology Characterization Combustion Turbines*. United States Environmental Protection Agency Combined Heat and Power Partnership 2015.
26. Pinitniyom, N., *Characterization of Coke on Dehydrogenation Catalysts*. Thesis (M.Eng.) Chulalongkorn University, 1996.
27. Lee, J. and W.-K. Jo, *Three-Dimensional TiO<sub>2</sub> Structures Incorporated with Tungsten Oxide for Treatment of Toxic Aromatic Volatile Compounds*. Catalysts, 2017. 7(12).





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## ภาคผนวก ก

### การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การคำนวณปริมาณของทั้งสเตนออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ) ให้ได้ปริมาณ  $\text{WO}_3$  เป็น 7 wt.% มีวิธีการคำนวณดังนี้

#### สารตั้งต้นที่ใช้

- ไทเทเนียมไดออกไซด์ Commercial grade ( $\text{TiO}_2$ , P25)
- แอมโมเนียมพาราทั้งสเตน Ammonium (para) tungstate ( $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2[\text{W}_2\text{O}_7]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 99.99%
- กรดออกซาลิก ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )

#### มวลโมเลกุลของสาร

1. สารตั้งต้น ( $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2[\text{W}_2\text{O}_7]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) มวลโมเลกุล 3168.08
2. โลหะออกไซด์  $\text{WO}_3$  มวลโมเลกุล 231.84

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  ที่มีปริมาณของโลหะออกไซด์  $\text{WO}_3$  7 wt.% โดยใช้ตัวรองรับ  $\text{TiO}_2$  ปริมาณ 3 กรัม จะได้

$$\frac{X}{3+X} = 0.07$$

$$X = 0.23 \text{ กรัม} \quad \text{เมื่อ } X \text{ คือ ปริมาณ } \text{WO}_3$$

ถ้า  $\text{WO}_3$  หนัก 231.84 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น ( $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2[\text{W}_2\text{O}_7]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) =  $\frac{3168.08}{12} = 264.01$  กรัม

ถ้าต้องการ  $\text{WO}_3$  หนัก 0.23 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น ( $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2[\text{W}_2\text{O}_7]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) = 0.2619 กรัม

ดังนั้น ต้องใช้ ( $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2[\text{W}_2\text{O}_7]_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) จำนวน 0.2619 กรัม ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  7 wt.%

ภาคผนวก ข  
ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วยเทคนิค SEM-EDX

การคำนวณปริมาณ W สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ  $WO_3$  ด้วยเทคนิค SEM-EDX ทำได้ดังนี้ ซึ่งยกตัวอย่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  (0.5M)

จาก W มวลโมเลกุล 183.84 g/mol	$WO_3$ มวลโมเลกุล 231.84 g/mol
ได้ W 5.6 wt.%	จะได้ $WO_3$ เท่ากับ 7.08 wt.%

ดังนั้น ปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  (0.5M) มีปริมาณ  $WO_3$  เท่ากับ 7.08 wt.%



## ภาคผนวก ค

### การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)

ค.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานสำหรับการสร้าง Calibration curve ของโทลูอีน

ต้องการเตรียมความเข้มข้นโทลูอีนขาเข้า 300 ppm และเก็บตัวอย่างชนิด 2 mL (0.002 L) ที่ความดันบรรยากาศ 1 atm โดยกำหนด ค่าคงที่ของแก๊ส  $0.08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ที่อุณหภูมิแก๊สที่ทำการเก็บ 303.16 K มวลโมเลกุลของโทลูอีน  $92.141 \text{ g mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{แก๊สขาเข้า 2 ml คิดเป็นโมลจาก Mole of gas} &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{1 \text{ (atm)} \times 0.002 \text{ (L)}}{0.08206 \text{ (L} \cdot \text{atm)} / \text{(K} \cdot \text{mol)} \times 303.16 \text{ K}} \\ &= 8.0395 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

สมมติว่าจำนวนโมลโทลูอีนในแก๊ส 2 mL ที่ความเข้มข้นโทลูอีนขาเข้า 300 ppm คิดเป็นกิโลโมล จะได้ว่า  $8.0395 \times 10^{-5} \times (300/10^6) = 2.4118 \times 10^{-8} \text{ mol}$

ถ้าในการสร้าง Calibration curve ปริมาตรสูงสุดที่จะทำการฉีดคือ 1  $\mu\text{L}$  ดังนั้นความเข้มข้นของสารละลายโทลูอีนที่ต้องเตรียมคือ  $(2.4118 \times 10^{-8}) / (1 \times 10^{-6}) = 0.0241189 \text{ mol/L}$  หรือคิดเป็นน้ำหนักโทลูอีน  $0.0241189 \times 92.141 = 2.222 \text{ g/L}$  ถ้าต้องการเตรียมสารละลายเพียงแค่ 100 mL ดังนั้น จะต้องชั่งโทลูอีนประมาณ  $2.222 \times (100/1000) = 0.2222 \text{ g}$  แล้วละลายน้ำให้ได้ปริมาตร 100 mL

ค.2 กราฟมาตรฐานโทลูอีน (Calibration curve of toluene)

การสร้างกราฟมาตรฐานโทลูอีน (calibration curve of toluene) ทำโดยการชั่งโทลูอีนที่ได้จากการคำนวณการเตรียมสารละลายมาตรฐานของโทลูอีน ซึ่งทำการชั่งได้ 0.2331 กรัม ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 mL เติมน้ำลงไปเล็กน้อย แล้วเขย่าเบาๆ ให้เข้ากัน แล้วเติมเมทิลแอลกอฮอล์ลงไปอีกเล็กน้อย เพื่อช่วยให้โทลูอีนสามารถละลายในน้ำได้ จากนั้นใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรให้เป็น 100 mL แล้วทำการฉีดโทลูอีนที่ความเข้มข้นเท่าเดิม แต่ปริมาตรแตกต่างกัน วิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดเป็น FID ทำให้ได้พื้นที่ใต้พีคของ

โทลูอินที่ปริมาตรแตกต่างกัน โดยความเข้มข้นของโทลูอินในสารละลายที่ทำการฉีดวิเคราะห์สามารถคำนวณเป็นจำนวนโมลทั้งหมดที่ทำการฉีดวิเคราะห์ที่ปริมาตรแตกต่างกันได้ดังต่อไปนี้

$$\text{ความเข้มข้นของโทลูอิน ; } C_t \text{ (mol/L)} = \frac{\text{g of toluene}}{\text{M.W. of toluene} \times V}$$

ปริมาณโทลูอินที่ฉีด ;  $V_{inj}$

$$\text{จำนวนโมลของโทลูอินทั้งหมด ; } N_T \text{ (mol)} = C_T \times V_{inj}$$

โดยเราทราบจากการคำนวณจำนวนโมลของโทลูอินในแก๊สเข้าที่ทำการเก็บตัวอย่าง 2 mL มีจำนวน  $8.0395 \times 10^{-5}$  mol เพราะฉะนั้นถ้าจำนวนโมลของโทลูอินทั้งหมดที่ปริมาตรการฉีดที่แตกต่างกัน มีจำนวนโมลและมีพื้นที่ที่พิกเท่านี้แล้ว ถ้าหากอยู่ในแก๊ส 2 mL จำนวนเท่านี้โมล จะสามารถคิดความเข้มข้นโทลูอินได้ออกมาเป็นกีก ppm ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังสมการ ค.1 และผลจากการคำนวณของโทลูอินที่ความเข้มข้น 30-1200 ppm แสดงในตารางที่ ค.1

$$\text{Toluene concentration (ppm)} = \frac{\text{Mass of toluene} \times \text{Inject volume} \times 10^6}{\text{M.W. of toluene} \times \text{Solution volume} \times \text{Mole of gas}} \quad (\text{สมการ ค.1})$$

ตัวอย่าง การคำนวณการฉีดโทลูอินปริมาตร 0.1  $\mu\text{L}$

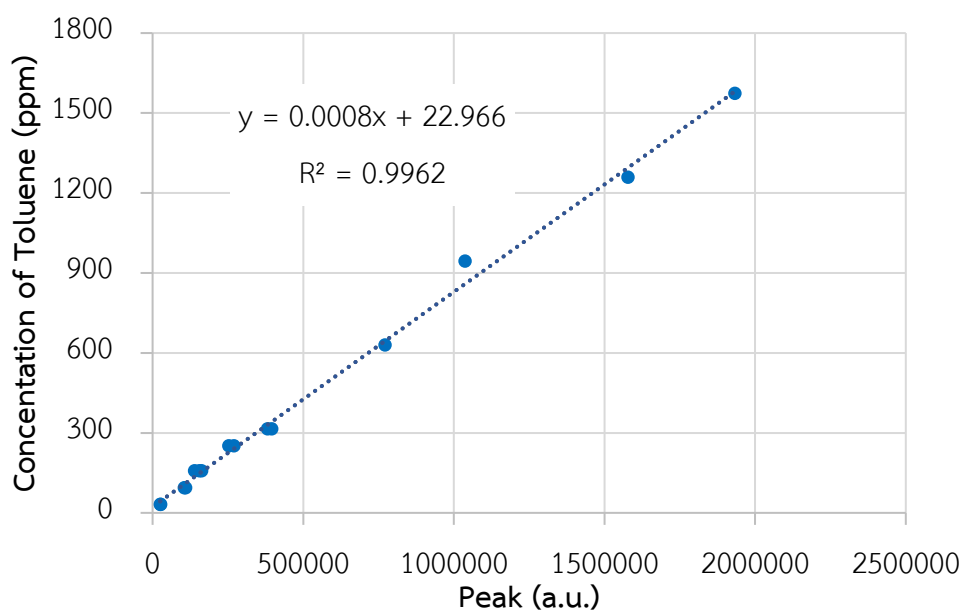
$$\text{Toluene concentration} = \frac{0.2331 \times (0.1 \times 10^{-6}) \times 10^6}{92.14 \times (100/1000) \times 8.0395 \times 10^{-5}} = 31.47 \text{ ppm}$$

**ตารางที่ ค.1** ผลการคำนวณของโทลูอินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (ppm)

Toluene (g)	Volume (mL)	$C_t$ (mol/L)	$V_{inj}$ (mL)	$N_T$ (mol)	Toluene (ppm)
0.2331	100	0.0253	0.0001	$2.5298 \times 10^{-9}$	31.47
0.2331	100	0.0253	0.0003	$7.5895 \times 10^{-9}$	94.40
0.2331	100	0.0253	0.0005	$1.2649 \times 10^{-9}$	157.34
0.2331	100	0.0253	0.0008	$2.0239 \times 10^{-9}$	251.74
0.2331	100	0.0253	0.001	$2.5298 \times 10^{-8}$	314.68
0.2331	100	0.0253	0.002	$5.0596 \times 10^{-8}$	629.35
0.2331	100	0.0253	0.003	$7.5895 \times 10^{-8}$	944.03
0.2331	100	0.0253	0.004	$1.0119 \times 10^{-7}$	1258.70



เมื่อนำค่าพื้นที่ใต้พีคจากเครื่อง Gas Chromatograph ที่มีตัวตรวจวัดเป็น FID มาพล็อตเป็นกราฟระหว่างพื้นที่ใต้พีคและปริมาณของโทลูอินที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ จะได้กราฟมาตรฐานของโทลูอิน ดังแสดงในรูปที่ ค.1



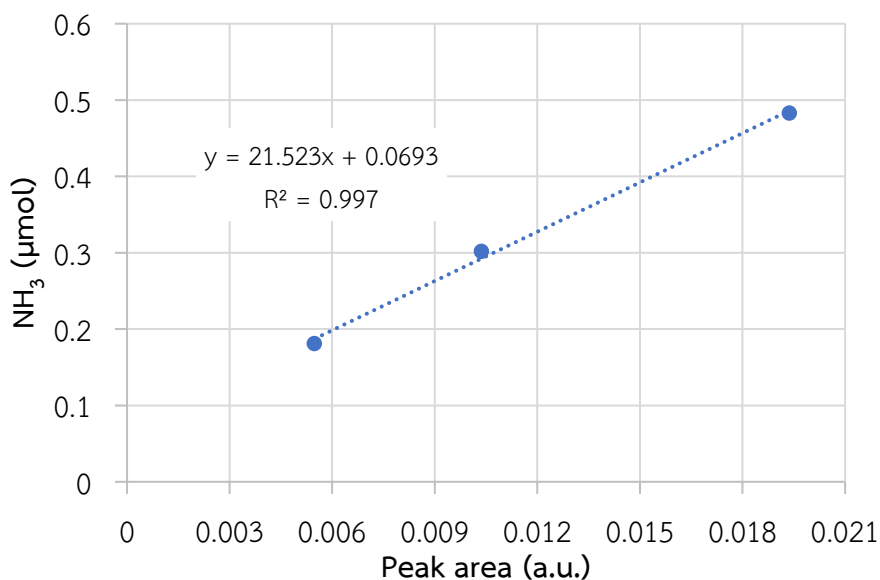
รูปที่ ค.1 กราฟมาตรฐานของโทลูอินที่มีความเข้มข้นในช่วง 30-1200 ppm



ภาคผนวก ง  
การคำนวณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$   
ด้วยเทคนิค  $NH_3$ -TPD

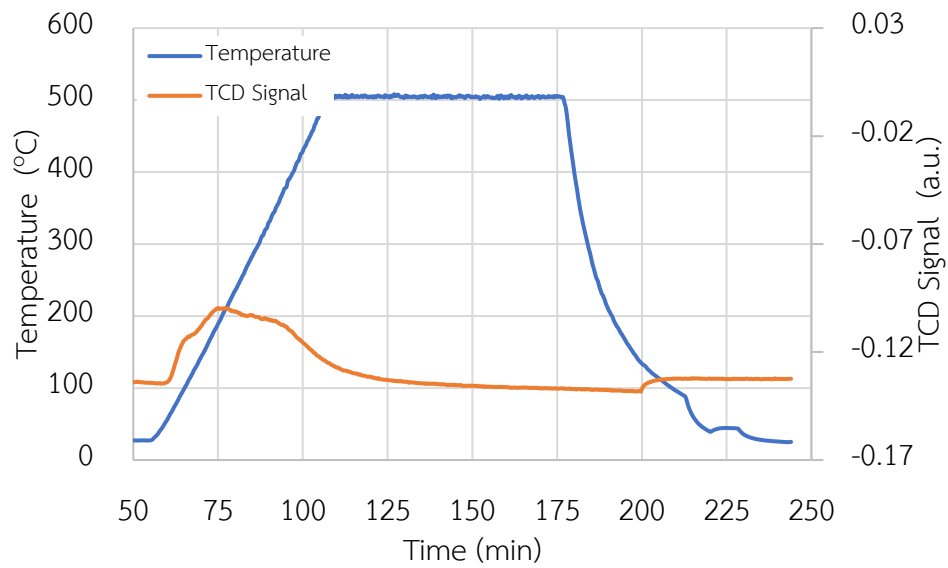
ง. การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค  $NH_3$ -TPD

การคำนวณปริมาณการคายของแอมโมเนีย เพื่อหาปริมาณที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จากเทคนิค  $NH_3$ -TPD ให้เป็นปริมาณความเป็นกรด โดยใช้ Calibration curve ของแอมโมเนีย แสดงดังรูปที่ ง.1

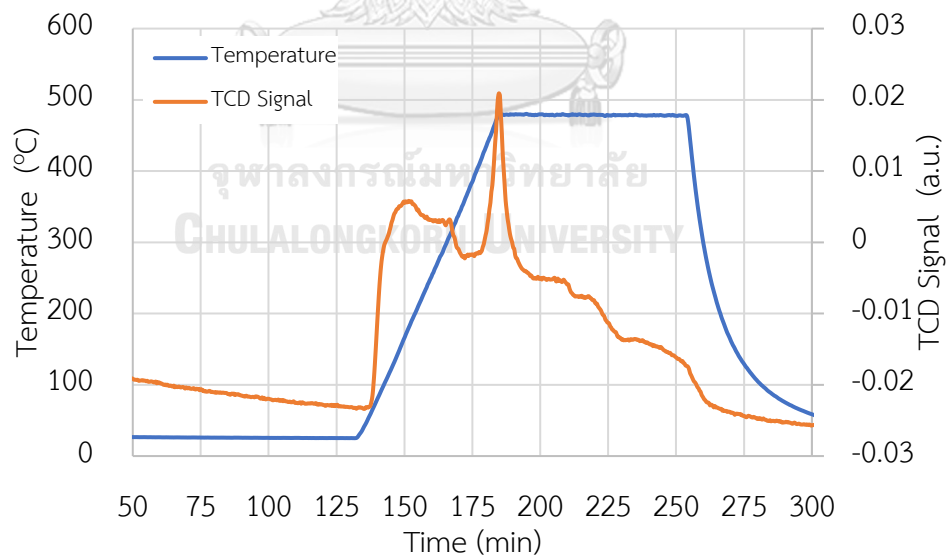


CHULALONGKORN UNIVERSITY

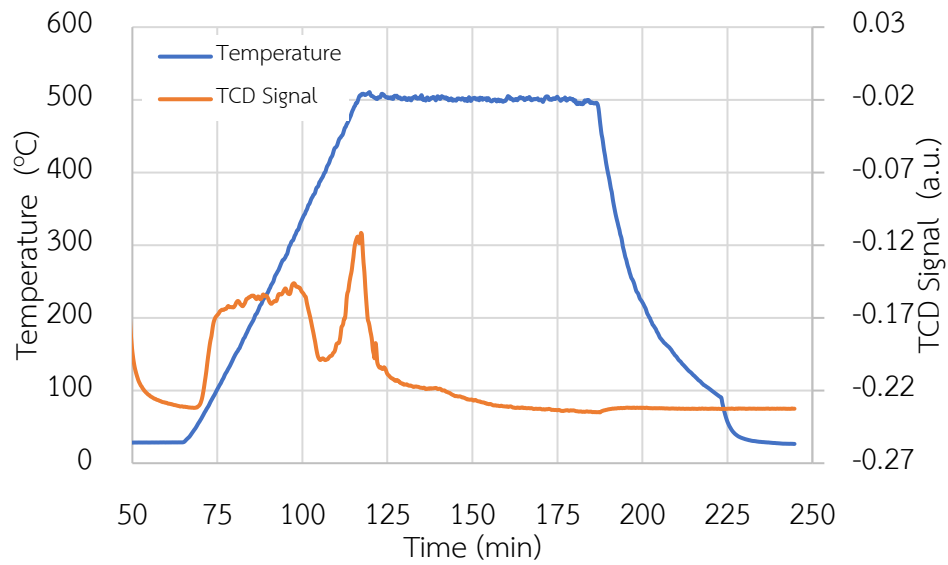
รูปที่ ง.1 กราฟ calibration curve ของแอมโมเนีย



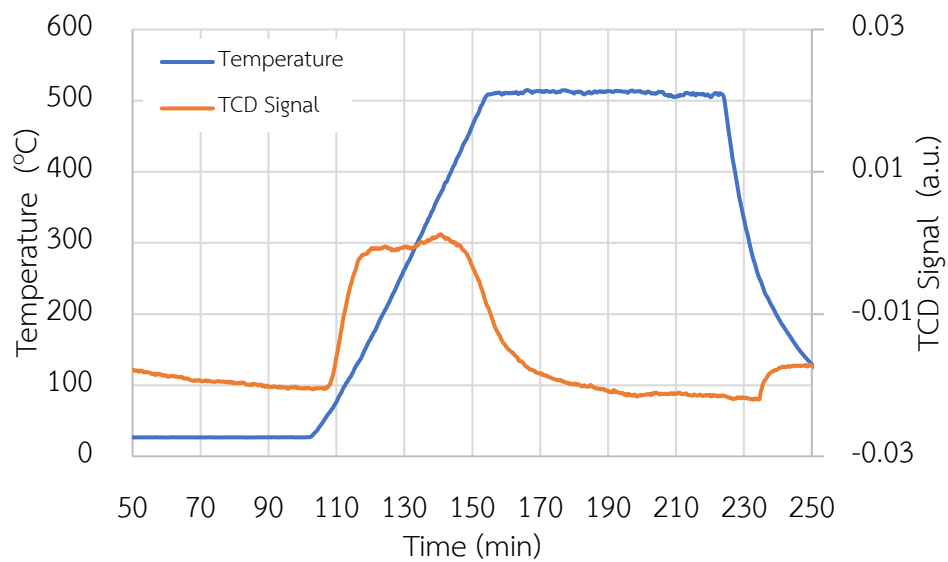
รูปที่ ๑.๒ ข้อมูล NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO<sub>2</sub>



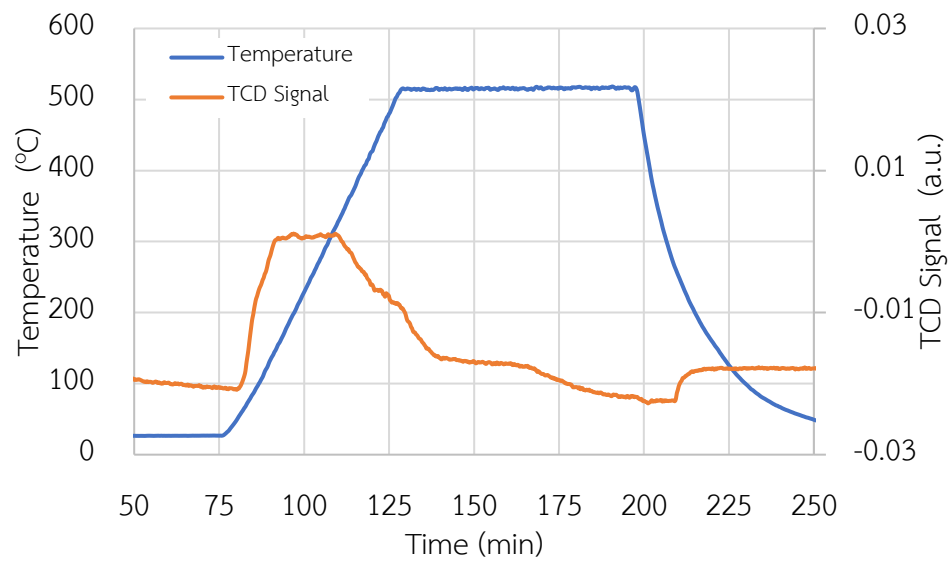
รูปที่ ๑.๓ ข้อมูล NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO<sub>2</sub> (0.2M)



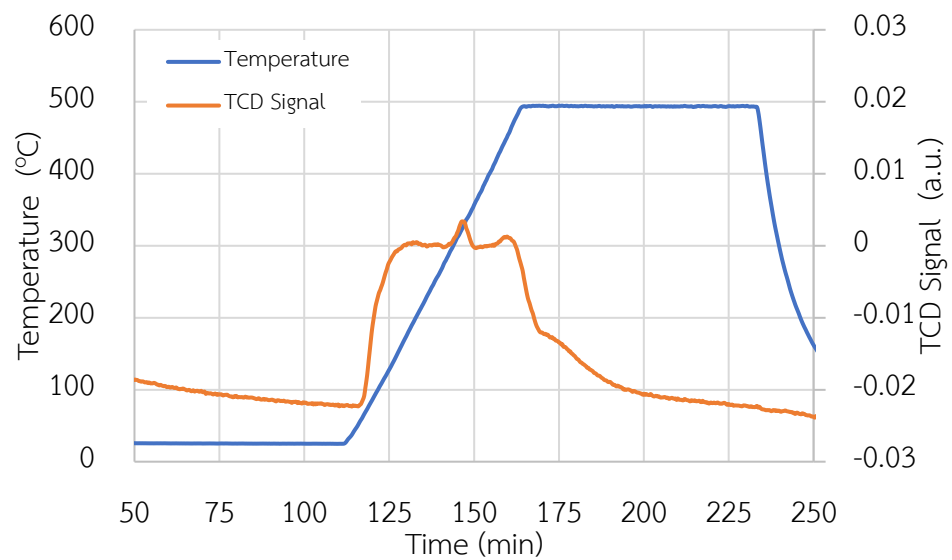
รูปที่ ๔.๔ ข้อมูล NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO<sub>2</sub> (0.5M)



รูปที่ ๔.๕ ข้อมูล NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>



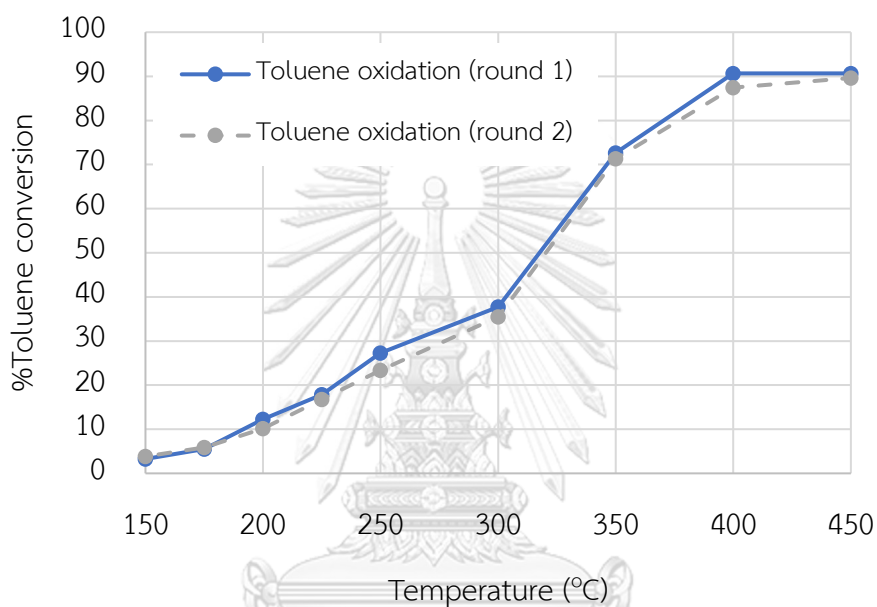
รูปที่ ๖.๖ ข้อมูล NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (0.2M)



รูปที่ ๖.๗ ข้อมูล NH<sub>3</sub>-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (0.5M)

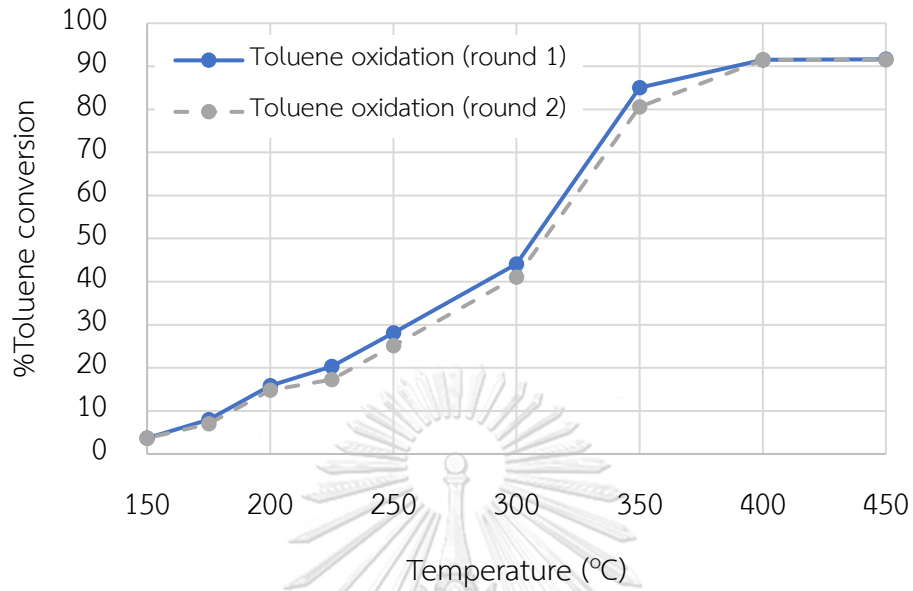
ภาคผนวก จ  
การทดสอบความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลจากการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation) ซึ่งแสดงผลออกมาเป็นค่า %Toluene conversion แสดงดังรูปที่ จ.1 - จ.3

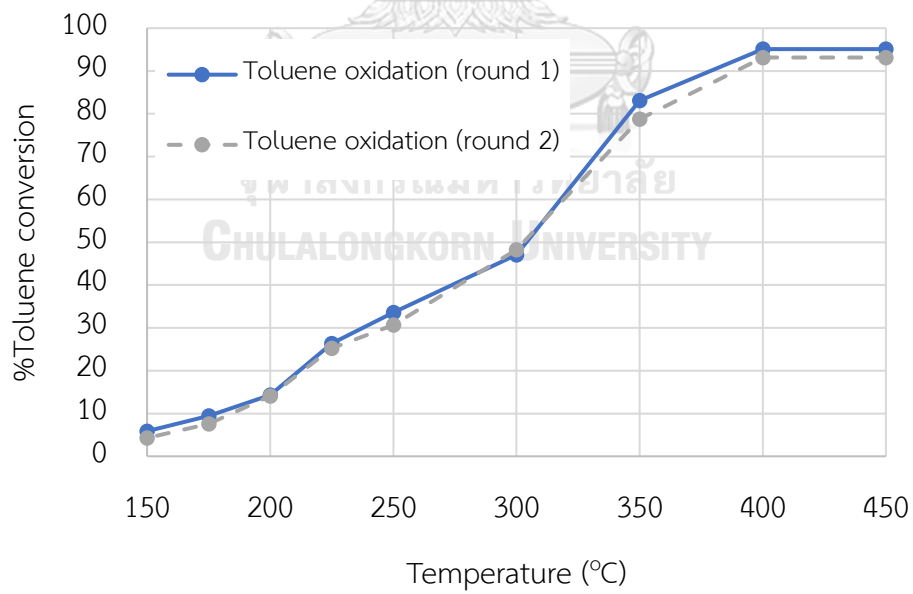


รูปที่ จ.1 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ จ.2 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.2M)



รูปที่ จ.3 ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.5M)

**ภาคผนวก ฉ**  
**ข้อมูลการทดลอง**

ผลจากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาโทลูอินออกซิเดชัน (Toluene oxidation) ซึ่งจะแสดงผลออกมาเป็นค่า %Toluene conversion แสดงดังตารางที่ ฉ.1 - ฉ.3

**ตารางที่ ฉ.1** ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$

อุณหภูมิ (°C)	%Toluene oxidation		
	3%vol O <sub>2</sub>	12%vol O <sub>2</sub>	21%vol O <sub>2</sub>
120	0.28	0.54	2.42
150	1.18	2.61	3.29
175	1.83	4.21	5.48
200	2.05	6.19	12.22
225	5.47	11.41	17.82
250	9.75	19.19	27.28
300	19.79	27.50	37.71
350	34.03	43.03	72.60
400	67.67	79.29	93.88
450	86.33	90.13	95.01



ตารางที่ ฉ.2 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.2M)

อุณหภูมิ (°C)	%Toluene oxidation		
	3%vol $\text{O}_2$	12%vol $\text{O}_2$	21%vol $\text{O}_2$
120	0.41	1.13	2.53
150	0.72	2.86	3.65
175	2.40	4.95	8.01
200	4.57	7.94	15.86
225	10.31	13.94	20.28
250	13.81	19.56	28.13
300	19.18	27.81	44.08
350	40.71	46.21	82.59
400	77.03	83.55	91.47
450	89.22	90.28	95.01

ตารางที่ ฉ.3 ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (0.5M)

อุณหภูมิ (°C)	%Toluene oxidation		
	3%vol $\text{O}_2$	12%vol $\text{O}_2$	21%vol $\text{O}_2$
120	1.61	3.31	4.50
150	2.85	4.40	5.85
175	3.53	4.98	9.47
200	6.79	8.39	14.28
225	10.59	13.13	26.31
250	15.59	20.38	33.59
300	21.03	27.05	47.01
350	35.13	44.81	83.12
400	74.91	89.89	95.10
450	92.11	94.04	95.10

**ภาคผนวก ข**  
**ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์**

ผลจากการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาโทลูอีนออกซิเดชัน (Toluene oxidation) แสดงดังตารางที่ ข.1 - ข.3

**ตารางที่ ข.1** ข้อมูลการคำนวณพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$

Temperature (°C)	1/T (K <sup>-1</sup> )	ln(k)		
		3 %vol O <sub>2</sub>	12 %vol O <sub>2</sub>	21 %vol O <sub>2</sub>
120	0.00254	-9.25	-8.62	-7.11
150	0.00236	-7.83	-7.03	-6.80
175	0.00223	-7.39	-6.55	-6.28
200	0.00211	-7.27	-6.15	-5.44
225	0.00201	-6.28	-5.51	-5.03
250	0.00191	-5.68	-4.95	-4.55
300	0.00174	-4.91	-4.54	-4.15
350	0.00160	-4.28	-3.98	-3.14
400	0.00149	-3.28	-2.95	-2.37

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลการคำนวณพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  (0.2 M)

Temperature (°C)	1/T (K <sup>-1</sup> )	ln(k)		
		3 %vol O <sub>2</sub>	12 %vol O <sub>2</sub>	21 %vol O <sub>2</sub>
120	0.00254	-8.88	-7.87	-7.06
150	0.00236	-8.32	-6.94	-6.69
175	0.00223	-7.12	-6.38	-5.88
200	0.00211	-6.46	-5.89	-5.16
225	0.00201	-5.62	-5.30	-4.89
250	0.00191	-5.31	-4.93	-4.51
300	0.00174	-4.95	-4.52	-3.94
350	0.00160	-4.05	-3.88	-2.84
400	0.00149	-3.02	-2.81	-2.50

ตารางที่ ข.3 ข้อมูลการคำนวณพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  (0.5 M)

Temperature (°C)	1/T (K <sup>-1</sup> )	ln(k)		
		3 %vol O <sub>2</sub>	12 %vol O <sub>2</sub>	21 %vol O <sub>2</sub>
120	0.00254	-7.52	-6.79	-6.48
150	0.00236	-6.94	-6.50	-6.21
175	0.00223	-6.72	-6.37	-5.71
200	0.00211	-6.05	-5.83	-5.27
225	0.00201	-5.59	-5.36	-4.59
250	0.00191	-5.18	-4.88	-4.29
300	0.00174	-4.84	-4.55	-3.86
350	0.00160	-4.24	-3.92	-2.83
400	0.00149	-3.08	-2.57	-2.30

**ภาคผนวก ข**  
**ข้อมูลค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของ**  
**ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีในร่วมนกันในระบบ SCR**

ผลของค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอี  
 นร่วมนกันในระบบ SCR (Simultaneous SCR and toluene oxidation reactions) และข้อมูลการ  
 คำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  แสดงดังตารางที่ ข.1 - ข.3

**ตารางที่ ข.1** ข้อมูล %Toluene conversion ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  ในปฏิกิริยาการ  
 ออกซิไดซ์โทลูอีร่วมนกันในระบบ SCR

อุณหภูมิ (°C)	%Toluene oxidation		
	$WO_3/TiO_2$	$WO_3/TiO_2$ (0.2M)	$WO_3/TiO_2$ (0.5M)
120	1.63	4.7	4.47
150	4.48	10.07	5.77
200	9.00	11.86	12.17
250	10.02	13.87	15.24
300	22.54	18.79	15.52
350	50.26	41.51	50.04
400	85.67	74.47	79.52
450	86.39	91.28	94.98

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $WO_3/TiO_2$  ในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอินร่วมกันในระบบ SCR

Temperature (°C)	1/T (K <sup>-1</sup> )	ln(k)		
		WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (0.2M)	WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (0.5M)
120	0.00254	-7.51	-6.43	-6.49
150	0.00236	-6.48	-5.64	-6.22
200	0.00223	-5.76	-5.47	-5.44
225	0.00211	-5.65	-5.30	-5.20
250	0.00201	-4.77	-4.97	-5.18
300	0.00191	-3.76	-4.02	-3.77
350	0.00174	-2.74	-3.09	-2.94
400	0.00160	-2.71	-2.51	-2.31

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวจิรภา ตรีการมัมติ
วัน เดือน ปี เกิด	29 มกราคม 2539
สถานที่เกิด	ราชบุรี
วุฒิการศึกษา	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร
ที่อยู่ปัจจุบัน	497 หมู่บ้านวังทอง ซอยเพชรเกษม 77 ถนนเพชรเกษม แขวงหนองแขม เขตหนองแขม กรุงเทพมหานคร 10160



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY