

การศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดเบนซีนจากแก๊สปล่อยทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

$V_2O_5 - MoO_3/TiO_2$



นางสาวปพิชญากรณ์ ตันถาวร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

FEASIBILITY STUDY OF BENZENE REMOVAL FROM AN EXHAUST GAS USING

V_2O_5 - MoO_3/TiO_2 CATALYST

Miss Paphitchayakorn Tanthaworn



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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดเบนซีนจากแก๊ส ปล่อยทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5 - MoO_3/TiO_2$
โดย	นางสาวปพิชญากรณ์ ตันถาวร
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมรชัย อภรณ์วิชานพ)

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

.....กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ปารวี วาศน์อำนวย)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร.ธงชัย กลิ่นหรั่ง)

ปริญญานิพนธ์ ดัชนี : การศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดเบนซีนจากแก๊สปล่อยทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5 - MoO_3/TiO_2$ (FEASIBILITY STUDY OF BENZENE REMOVAL FROM AN EXHAUST GAS USING $V_2O_5 - MoO_3/TiO_2$ CATALYST) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.ธรรธร มงคลศรี, 68 หน้า.

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดเบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5 - MoO_3/TiO_2$ ที่เตรียมโดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) และทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP-OES single point BET XRD และ NH_3 -TPD ทำการทดลองในระบบเบดนิ่ง โดยแบ่งศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาใน 2 ระบบ คือ ระบบเดี่ยวที่แยกศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน เพื่อพิจารณาการกำจัดเบนซีนและเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ กับปฏิกิริยา SCR เพื่อพิจารณาการกำจัดไนตริกออกไซด์ และระบบร่วมที่ศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนไปพร้อมกันกับปฏิกิริยา SCR ความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาได้รับการประเมินในช่วงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่ $120 - 450\text{ }^{\circ}C$ ผลการทดสอบพบว่า ในระบบเดี่ยวนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา $2V12Mo$ ให้ค่าการกำจัดเบนซีน และค่าการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงที่สุด ในขณะที่ในกรณีของปฏิกิริยา SCR ตัวเร่งปฏิกิริยา $2V14Mo$ มีค่าการกำจัดไนตริกออกไซด์ที่สูงที่สุดในช่วงอุณหภูมิ $250 - 300\text{ }^{\circ}C$ และเมื่อพิจารณาที่ระบบร่วมในการกำจัดเบนซีนไปพร้อมกันกับไนตริกออกไซด์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $2V12Mo$ มีความเหมาะสมที่สุดเพราะให้ประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์และเบนซีน รวมถึงคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงในช่วงอุณหภูมิการทำงานเท่ากับ $250 - 350\text{ }^{\circ}C$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2558

5770217421 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: BENENE OXIDATION / NH₃-SCR / COMBINE SYSTEM / V₂O₅ / MOO₃ / TIO₂

PAPHITCHAYAKORN TANTHAWORN: FEASIBILITY STUDY OF BENZENE REMOVAL FROM AN EXHAUST GAS USING V₂O₅ - MoO₃/TiO₂ CATALYST.

ADVISOR: ASSOC. PROF.THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., 68 pp.

This research aims to investigate the feasibility study of benzene removal using V₂O₅ – MoO₃/TiO₂. The catalysts are prepared by the wet impregnation method and characterized by ICP-OES, single point BET, XRD and NH₃-TPD techniques. The experiment carried out in a stainless steel fix bed reactor. Firstly, the catalyst activity for benzene oxidation and NO reduction are separately evaluated. Then, the simultaneous removal of benzene and NO of each catalyst is performed. The reaction temperature is between 120 – 450 °C. The experimental results reveal that, in the separate system 2V12Mo has the highest benzene conversion and benzene conversion to CO₂ while 2V14Mo has the highest NO conversion in the temperature range 250 – 300 °C. In the combine system 2V12Mo is the appropriate catalyst for converting benzene to CO₂ and NO removal.



Department: Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2015

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี อาจารย์ที่ปรึกษาที่ให้ คำปรึกษา และข้อเสนอแนะในการแก้ไขปัญหาต่างๆ ในระหว่างการทำวิจัย ตลอดจนแก้ไขและ เพิ่มเติมรายละเอียดของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเป็นที่สมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ประกอบด้วย ผศ.ดร.อมรชัย อภรณ์ วิชานพ ดร.ปารวี วาศน์อำนวย และดร.ธงชัย กลิ่นหรั่ง ที่ได้ให้ข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ให้ วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและเทคโนโลยีปตท. (วังน้อย) บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ที่ สนับสนุนทุนในการวิจัย ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ท้ายสุดนี้ขอขอบพระคุณผู้มีพระคุณที่ไม่ได้กล่าวนาม บิดา มารดาที่สนับสนุนและเป็น กำลังใจให้ตลอดมา หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขอน้อมรับและขออภัยไว้ ณ ที่นี้

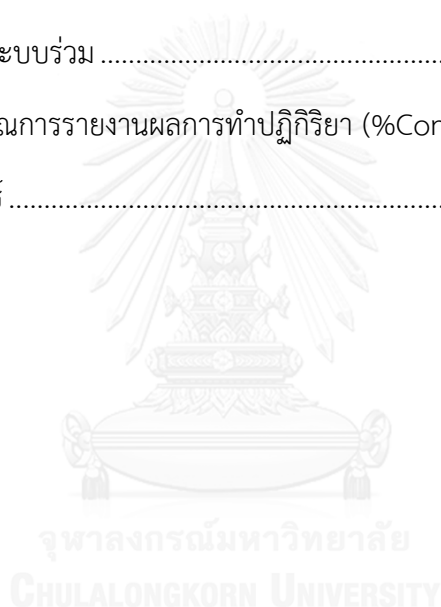
สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
สารบัญตาราง.....	ฏ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 การกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO _x).....	5
2.1.1 กระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา.....	5
2.1.2 ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH ₃ Oxidation).....	6
2.1.3 ปฏิกิริยาซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกซิเดชัน (SO ₂ Oxidation).....	6
2.2 การกำจัดเบนซีน (C ₆ H ₆).....	7
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ – MoO ₃ / TiO ₂	8
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน.....	10
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	10
3.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว.....	11
3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม.....	11

3.2 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	12
3.2.1 การตรวจหาปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy (ICP-OES).....	12
3.2.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Single point BET.....	12
3.3.3 การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการหักเหของรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	12
3.3.4 การวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption และ NH ₃ -Temperature Programmed Desorption (NH ₃ – TPD).....	12
3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	13
3.3.1 การทดสอบความสามารถในการออกซิไดซ์เบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	13
3.3.2 การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction: SCR).....	14
3.3.3 การทดสอบความสามารถในการกำจัดเบนซีนร่วมกับระบบ SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
บทที่ 4 ผลและการอภิปรายผลการทดลอง.....	17
4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
4.1.1 การตรวจหาปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy (ICP-OES).....	18
4.1.2 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Single point BET.....	18
4.1.3 การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการหักเหของรังสีเอ็กซ์ (XRD).....	19
4.1.4 การวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption และ NH ₃ Temperature Programmed Desorption (NH ₃ -TPD).....	20
4.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂	21
4.2.1 การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบเดี่ยว.....	21
4.2.1.1 การทดสอบความสามารถในการกำจัดเบนซีน.....	24

4.2.1.2 การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดักชันแบบ เจาะจง (SCR).....	29
4.2.2 การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบร่วมระหว่างการจัดเบนซีน และไนตริกออกไซด์.....	34
4.2.3 การเปรียบเทียบผลการทำปฏิกิริยาในระบบเดี่ยวและระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา ..	38
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	45
5.1 สรุปผลการทดลอง	45
5.2 ข้อเสนอแนะ	46
รายการอ้างอิง	47
ภาคผนวก ก การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง.....	50
ก.1 ข้อมูลสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	50
ก.2 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว V_2O_5/TiO_2	50
ก.3 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$	51
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP.....	52
ข.1 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมสารละลาย ICP สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ V_2O_5 ใน ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
ข.2 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมสารละลาย ICP สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ MoO_3 ใน ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
ภาคผนวก ค การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve).....	54
ค.1 กราฟมาตรฐานเบนซีน.....	54
ค.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์.....	55
ภาคผนวก ง การคำนวณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5 -$ MoO_3/TiO_2 โดยเทคนิค Pyridine adsorption และ $NH_3 - TPD$	58

ง.1 ตัวอย่างการคำนวณหาจำนวนตำแหน่งความเป็นกรด (acid site) บนพื้นที่ผิวทั้งหมดของ ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี Pyridine adsorption	58
ง.2 ตัวอย่างการคำนวณหาความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธี NH_3 – TPD.....	58
ง.3 ข้อมูล NH_3 -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา	59
ภาคผนวก จ ข้อมูลผลการทดลอง	61
จ.1 ผลการทดลองในระบบเดี่ยว.....	61
จ.2 ผลการทดลองในระบบร่วม	63
จ.3 ตัวอย่างการคำนวณการรายงานผลการทำปฏิกิริยา (%Conversion)	65
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	68



สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 3.1 ระบบการไหลของแก๊สในกระบวนการทดลอง	16
รูปที่ 4.1 การจัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับด้วยเทคนิค XRD	19
รูปที่ 4.2 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบเดี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo.....	22
รูปที่ 4.3 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบเดี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo	22
รูปที่ 4.4 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบเดี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo	23
รูปที่ 4.5 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo.....	26
รูปที่ 4.6 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo.....	26
รูปที่ 4.7 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo.....	27
รูปที่ 4.8 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนของตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (P25).....	27
รูปที่ 4.9 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน (%Benzene conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามตัวและตัวรองรับ TiO ₂	28
รูปที่ 4.10 ความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo	31
รูปที่ 4.11 ความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo.....	31
รูปที่ 4.12 ความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo.....	32
รูปที่ 4.13 ความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR ของตัวรองรับ TiO ₂	32
รูปที่ 4.14 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR (%NO conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามตัวและตัวรองรับTiO ₂	33
รูปที่ 4.15 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo.....	36
รูปที่ 4.16 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo.....	36
รูปที่ 4.17 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo.....	37
รูปที่ 4.18 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดเบนซีน(%Benzene conversion) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo	39

รูปที่ 4.19 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดเบนซีน(%Benzene conversion) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo	39
รูปที่ 4.20 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดเบนซีน (%Benzene conversion) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo	40
รูปที่ 4.21 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%Benzene conversion to CO ₂) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo	41
รูปที่ 4.22 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%Benzene conversion to CO ₂) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo.....	41
รูปที่ 4.23 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%Benzene conversion to CO ₂) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo.....	42
รูปที่ 4.24 แบบจำลองการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบรวม.....	42
รูปที่ 4.25 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนตริกออกไซด์ (%NO conversion) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo	43
รูปที่ 4.26 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนตริกออกไซด์ (%NO conversion) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo	43
รูปที่ 4.27 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนตริกออกไซด์ (%NO conversion) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo	44
รูปที่ ค.1 Calibration curve ของเบนซีนในช่วงความเข้มข้นสูง (100 - 800 ppm)	54
รูปที่ ค.2 Calibration curve ของเบนซีนในช่วงความเข้มข้นสูง (0 - 120 ppm).....	55
รูปที่ ค.3 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000 - 50000 ppm) TCD current 100 mA.....	56
รูปที่ ค.4 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180 - 620 ppm) TCD current 120 mA.....	57

รูปที่ ง.1	NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo.....	59
รูปที่ ง.2	NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo.....	59
รูปที่ ง.3	NH ₃ -TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo.....	60
รูปที่ ง.4	NH ₃ -TPD pattern ของตัวรองรับ TiO ₂	60
รูปที่ จ.1	ตัวอย่างโครมาโทแกรมการวัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ	65



สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2	10
ตารางที่ 3.2	สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้ในการวิเคราะห์	15
ตารางที่ 4.1	สัดส่วนของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา	18
ตารางที่ 4.2	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2	18
ตารางที่ 4.3	ความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2	20
ตารางที่ จ.1	ผลการทดลองระบบเดี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo	61
ตารางที่ จ.2	ผลการทดลองระบบเดี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo	62
ตารางที่ จ.3	ผลการทดลองระบบเดี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo.....	62
ตารางที่ จ.4	ผลการทดลองระบบเดี่ยวของตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (P25).....	63
ตารางที่ จ.5	ผลการทดลองระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo.....	63
ตารางที่ จ.6	ผลการทดลองระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo.....	64
ตารางที่ จ.7	ผลการทดลองระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo	64
ตารางที่ จ.8	ผลการทดลองระบบร่วมของตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (P25).....	65

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันมีการเติบโตของอุตสาหกรรมมากขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมเคมี และสิ่งที่ตามมา คือ มลภาวะทางอากาศที่เกิดจากแก๊สปล่อยทิ้งที่เกิดจากการเผาไหม้จากหน่วยต่างๆ เช่น สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NOx) และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) ที่ก่อให้เกิดหมอกควันและเป็นอันตรายต่อระบบการหายใจของสิ่งมีชีวิตหรือหากแก๊สธรรมชาติที่นำมาเผาเป็นเชื้อเพลิงนั้นมีไฮโดรคาร์บอนหนักปนอยู่ในแก๊สปล่อยทิ้ง ซึ่งสารที่ก่อให้เกิดปัญหามากที่สุดคือ เบนซีน (C₆H₆) เนื่องจากเป็นสารก่อมะเร็งที่มีความสามารถในการก่อมะเร็งสูงกว่าไฮโดรคาร์บอนตัวอื่น ถ้าได้รับเป็นเวลานาน จึงต้องมีการกำจัดแก๊สเหล่านี้ก่อนปล่อยสู่บรรยากาศด้วยวิธีการกำจัดเบนซีนหรือการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นสารประกอบออกไซด์ตัวอื่นที่มีความอันตรายน้อยลง

สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ที่พบในแก๊สปล่อยทิ้งจากการเผาไหม้นั้นส่วนใหญ่แล้วจะมีปริมาณของไนตริกออกไซด์ (NO) มากที่สุด ซึ่งเทคนิควิธีการหนึ่งที่โรงงานอุตสาหกรรมนิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในการกำจัดหรือลดปริมาณของแก๊สไนตริกออกไซด์ก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศนั้นคือ กระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reduction: SCR) กระบวนการดังกล่าวเป็นการเปลี่ยนไนตริกออกไซด์ไปเป็น แก๊สไนโตรเจน (N₂) และไอน้ำ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม อีกทั้งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่ายและมีค่าใช้จ่ายไม่สูง

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเลือกเกิด เพื่อกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ เนื่องจากมีความว่องไวในระบบ SCR ที่ดี และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) [1] ซึ่งวานาเดียมออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเปลี่ยนไนตริกออกไซด์เป็นไนโตรเจน โดยมีไทเทเนียมออกไซด์ที่เป็นตัวรองรับเพื่อเพิ่มการกระจายตัวของวานาเดียมออกไซด์บนพื้นผิวทำให้มีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่วานาเดียมออกไซด์จะทำให้มีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น คือปฏิกิริยาซัลเฟอร์ได

ออกไซด์ออกซิเดชันทำให้เกิดการกัดกร่อนของระบบท่อได้ ดังนั้นการใช้โลหะออกไซด์ผสมเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวส่งเสริม (ProMoter) ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดีและช่วยลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ คือการใช้โมลิบดีนัมออกไซด์ (MoO_3) เพื่อเพิ่มการเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ และยังช่วยลดการเกิดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกซิเดชันได้อีกด้วย ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา SCR ที่มีประสิทธิภาพสูงคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

เบนซีนเป็นหนึ่งในสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย (VOCs) โดยไอระเหยของสารจะส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อนและเป็นอันตรายต่อระบบหายใจและประสาทของมนุษย์ จึงมีการควบคุมการปล่อยสาร VOCs ออกสู่บรรยากาศ โดยมาตรฐานกำหนดค่าการปล่อยเบนซีนออกสู่บรรยากาศเฉลี่ยรายปีต้องไม่เกิน $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [2] ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญที่โรงงานต้องใส่ใจ ดังนั้นการกำจัดเบนซีนในปัจจุบันมีเทคนิควิธีการต่างๆมากมายเพื่อลดอันตรายของเบนซีนก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ ซึ่งวิธีที่นิยมใช้และให้ประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนรวมถึงลดไนโตรเจนออกไซด์ ด้วยนั้นคือ วิธี การเผาไหม้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic combustion) [3] หรือกระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation) ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นการเปลี่ยนเบนซีนให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) ที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายของมนุษย์

จากการพิจารณาข้างต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ มีประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์จากปฏิกิริยา SCR ที่มีการใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมในกระบวนการลดไนโตรเจนออกไซด์ (De-NOx) จากแก๊สปล่อยทิ้งของหน่วยต่างๆ และหากในแก๊สปล่อยทิ้งมีเบนซีนปนอยู่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวที่ใช้ในระบบ SCR มาใช้ในการกำจัดเบนซีนด้วยปฏิกิริยาการเผาไหม้นั้นเป็นสิ่งที่งานวิจัยนี้สนใจศึกษา โดยเป็นการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ ของระบบร่วมระหว่างกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR) กับกระบวนการเผาไหม้ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อกำจัดไนตริกออกไซด์และเบนซีนในเวลาเดียวกัน

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดเบนซีนจากแก๊สปล่อยทิ้ง โดยใช้หน่วยกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย (Selective catalytic reduction : SCR) ที่ใช้วานาเดียมออกไซด์โมลิบดีนัมออกไซด์บนไทเทเนียมออกไซด์ที่เป็นตัวรองรับ (V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา วานาเดียมออกไซด์โมลิบดีนัมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (P25) ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) สัดส่วนวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) โดยประมาณ 2 %wt และปรับสัดส่วนโมลิบดีนัมออกไซด์ (MoO_3) ในช่วง 10 – 14 %wt

1.3.2 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2

1.3.2.1 การตรวจหาปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy (ICP-OES)

1.3.2.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Single point BET

1.3.2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

1.3.2.3 การวิเคราะห์การวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption และ NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD)

1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2

อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองอยู่ในช่วง 120 – 450 °C

1.3.3.1 การทดสอบความสามารถในการออกซิไดซ์เบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะ เบนซีน (C_6H_6) 100 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) 30 ppm ออกซิเจน (O_2) 15 %vol และส่วนที่เหลือคือ ไนโตรเจน (N_2) ที่อัตราการไหลรวม 200 ml/min

- 1.3.3.2 การทดสอบความสามารถในการรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะ แอมโมเนีย (NH_3) 120 ppm ไนตริกออกไซด์ (NO) 120 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) 30 ppm ออกซิเจน (O_2) 15 %vol ไอน้ำ (H_2O) 15%vol และส่วนที่เหลือคือ ไนโตรเจน (N_2) ที่อัตราการไหลรวม 200 ml/min
- 1.3.3.3 การทดสอบความสามารถในกำจัดเบนซีนและไนตริกออกไซด์ในเวลาเดียวกันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะ เบนซีน (C_6H_6) 100 ppm แอมโมเนีย (NH_3) 120 ppm ไนตริกออกไซด์ (NO) 120 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) 30 ppm ออกซิเจน (O_2) 15 %vol และส่วนที่เหลือคือ ไนโตรเจน (N_2) ที่อัตราการไหลรวม 200 ml/min

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ แบ่งเนื้อหาออกเป็นส่วนต่างๆโดยแต่ละบท ประกอบไปด้วย

บทที่ 1 ที่มาและความสำคัญ วัตถุประสงค์ของงานวิจัยรวมถึงขอบเขตของงานวิจัย

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน ที่กล่าวรวมถึงการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและวิธีการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 4 การวิเคราะห์ผลการทดลองเพื่อหาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 5 สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะในงานวิจัย

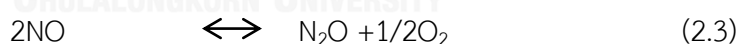
และภาคผนวกท้ายเล่มเป็นการรวบรวมข้อมูลต่างๆที่เกี่ยวข้องกับเนื้อหาในงานวิจัยเล่มนี้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x)

สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (Nitrogen Oxide: NO_x) เกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิสูง จากปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไนโตรเจน (N₂) และแก๊สออกซิเจน (O₂) โดยแก๊สที่สำคัญในกลุ่มนี้ได้แก่ แก๊สไนตริกออกไซด์ (NO) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) และ ไนตรัสออกไซด์ (N₂O) ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าแก๊สเหล่านี้ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ (Air pollutant) ทำให้เกิดแก๊สเรือนกระจก และยังสามารถรวมตัวกับน้ำเกิดเป็นฝนกรดได้ ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต [4] โดยแก๊สในกลุ่มของสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ที่มีปริมาณมากที่สุดที่เกิดจากการเผาไหม้นั้น คือแก๊สไนตริกออกไซด์ สมการการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์นั้น แสดงดังสมการที่ 2.1 – 2.3



2.1.1 กระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับปฏิกิริยาการรีดักชันแบบเลือกเกิดด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (Selective Catalytic Reaction : SCR) เป็นกระบวนการที่โรงงานอุตสาหกรรมส่วนใหญ่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายและมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดหรือลดการปลดปล่อยแก๊สไนตริกออกไซด์จากแก๊สปล่อยทิ้งของหน่วยต่างๆของโรงงานก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมนำมาใช้คือสารประกอบออกไซด์บนตัวรองรับต่างๆ เช่น วานาเดียมออกไซด์บนไทเทเนียมออกไซด์ (V₂O₅/TiO₂) เป็นต้น โดยในระบบนี้จะใช้แก๊สแอมโมเนีย (NH₃) ทำปฏิกิริยากับแก๊สไนตริกออกไซด์ (NO) ในสภาวะที่มีตัวเร่ง

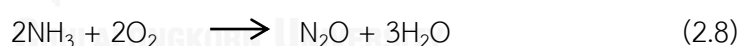
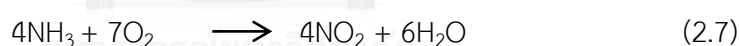
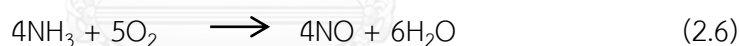
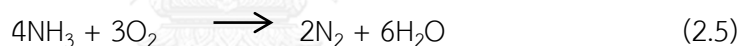
ปฏิกิริยาและแก๊สออกซิเจน (O₂) ในช่วงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อเปลี่ยนแก๊สไนตริกออกไซด์ให้เป็นแก๊สไนโตรเจน (N₂) และ ไอน้ำ (H₂O) ดังสมการที่ 2.4



นอกจากนี้แล้วที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูง (250 – 450 °C) จะมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น คือ ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (Ammonia Oxidation) และปฏิกิริยาซัลเฟอร์ ไดออกไซด์ออกซิเดชัน (Sulfur Oxidation) ส่งผลให้แอมโมเนียในระบบลดลง ประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์จึงลดลงตามไปด้วย รวมทั้งก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ต้องการ[5]

2.1.2 ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH₃ Oxidation)

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอมโมเนีย คือ ปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา SCR โดยแอมโมเนีย (NH₃) จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนแทนไนตริกออกไซด์ ได้เป็นไนโตรเจน (N₂) และ ไนโตรเจนออกไซด์ (NO, NO₂, N₂O) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ดังสมการที่ 2.5 – 2.8

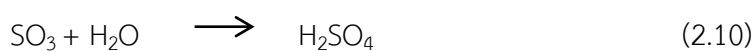
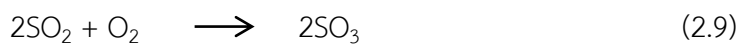


สำหรับปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันโดยตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ของระบบ SCR พบว่าที่อุณหภูมิต่ำปริมาณของวานาเดียมออกไซด์ (V₂O₅) ไม่ส่งผลต่อเกิดไนตริกออกไซด์ และที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 °C พบว่าไนตริกออกไซด์เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อ V₂O₅ เท่ากับ 8%wt [6]

2.1.3 ปฏิกิริยาซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกซิเดชัน (SO₂ Oxidation)

สำหรับการทำปฏิกิริยา SCR หากแก๊สปล่อยทิ้งมีแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) เป็นองค์ประกอบ โดยเฉพาะในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มโลหะออกไซด์ (Metal Oxide) จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยแก๊ส SO₂ จะถูกออกซิไดซ์ไปเป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO₃) ก่อนทำ

ปฏิกิริยากับไอน้ำในระบบได้เป็นกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) [7] ดังสมการที่ 2.9 – 2.10 ซึ่งกรดซัลฟิวริก มีฤทธิ์ในการกัดกร่อนสูง ส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนของระบบท่อได้



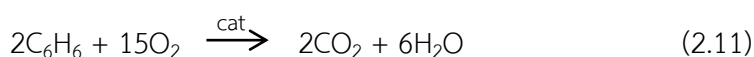
นอกจากนี้ยังพบว่า ไทเทเนียมออกไซด์เป็นตัวรองรับที่มีความเสถียรสูง อีกทั้งยังเป็นตัวต้านทานซัลเฟตสูงในกรณีที่ระบบมีซัลเฟอร์ไดออกไซด์ผสมอยู่ ต่อมามีการเติมโลหะออกไซด์ลงไปเพื่อช่วยปรับปรุงคุณสมบัติของวานาเดียมออกไซด์บนตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) เช่น โมลิบดีนัมออกไซด์ (MoO_3) จากงานวิจัยพบว่าโมลิบดีนัมออกไซด์เป็นตัวยับยั้ง (inhibitor) ไม่ให้เกิดการออกซิไดซ์ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ให้เป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ [8, 9] และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยวานาเดียมออกไซด์โมลิบดีนัมออกไซด์บนตัวรองรับ ไทเทเนียมออกไซด์ ($\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$) จะมีประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำถึงปานกลาง [10, 11]

2.2 การกำจัดเบนซิน (C_6H_6)

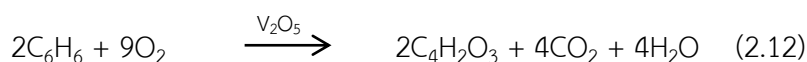
เบนซินเป็นสารเคมีตัวหนึ่งในกลุ่มของสารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compounds : VOCs) จัดเป็นสารระเหยที่มีความเป็นอันตรายสูงที่ส่งผลโดยตรงต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงต้องมีการควบคุมการปลดปล่อยเบนซิน โดยมีเทคนิคต่างๆ ที่ได้นำมาใช้เพื่อกำจัดเบนซิน หรือความอันตรายของเบนซิน ลงก่อนปล่อยสู่บรรยากาศ โดยเฉพาะกระบวนการออกซิเดชันของเบนซินที่ได้รับความนิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย

สำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation Reaction) กระบวนการออกซิเดชันของสารอินทรีย์มีอยู่ 2 รูปแบบคือ

Total Oxidation หรือ Combustion เป็นการออกซิไดซ์เพื่อทำลายสารอินทรีย์ให้กลายเป็น คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ โดยการออกซิไดซ์เช่นนี้ เป็นการกำจัดสารอินทรีย์ที่เป็นพิษออกจากแก๊สก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ โดยในการกำจัดเบนซินที่อยู่ในแก๊สปล่อยทิ้งนั้นใช้ปฏิกิริยา Catalytic Combustion ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาการเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เปลี่ยนเบนซินให้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ ดังสมการที่ 2.11



Partial Oxidation (การออกซิเดชันบางส่วน) เป็นการเปลี่ยนสารอินทรีย์ให้กลายเป็นสารประกอบออกซิเจน (Oxygenate Compound) ที่มีความเป็นพิษน้อยกว่าหรือมีกระบวนการกำจัดได้ง่ายกว่า ซึ่งในกรณีของการออกซิเดชันเบนซีนโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยานั้นหากไม่สามารถออกซิเดชันได้อย่างสมบูรณ์ อาจได้ผลิตภัณฑ์เป็นมาเลอิกแอนไฮไดรย (Maleic Anhydride) คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ [12, 13] ดังสมการที่ 2.12



และหากในระบบมีแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ปฏิกิริยาในการกำจัดเบนซีนด้วย $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำการออกซิเดชันซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ให้เป็นซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ก่อนเกิดปฏิกิริยาซัลโฟเนชันของเบนซีน (Sulfonation of benzene) กล่าวคือ เบนซีนจะเข้าทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ในระบบ เกิดเป็นกรดเบนซีนซัลฟูอิก [14] ดังสมการที่ 2.13 – 2.14



2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$

ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ที่พัฒนาขึ้นมาในช่วงแรกนั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา SCR ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่เพื่อกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NOx) เนื่องจากให้ประสิทธิภาพสูงและทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (250 – 300 °C) ต่อมาได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมตัวส่งเสริม (Promoter) คือ โมลิบดีนัมออกไซด์ (MoO_3) เพื่อลดการเกิดซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ในระบบ และทำให้มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา SCR ที่อุณหภูมิต่ำเพิ่มขึ้น [10, 11] และพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MoO}_3 / \text{TiO}_2$ สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซีนไปเป็นมาเลอิกแอนไฮไดรยโดยมีการเกิด CO_2 ร่วมด้วย [6]

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในส่วนของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับข้อมูลตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะต่างๆที่ใช้ในการทดลองรวมถึง ผลการศึกษาในปฏิกิริยา SCR และการศึกษาปฏิกิริยาข้างเคียงของปฏิกิริยา NH_3 -SCR ได้รวบรวมไว้ในงานวิจัยหัวข้อเรื่อง การเกิด N_2O และ SO_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา SCR ประเภทวานาเดียม ระหว่างการเกิดปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดของ NO ด้วย NH_3 ของนางสาวอัญรัตน์ มโนวรกุล [15]

Debecker. และคณะ [16] การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ และ $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ที่ได้จากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ nonhydrolytic sol-gel และนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซีนและคลอโรเบนซีน เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ fixed bed บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ 0.2 g มีอัตราการไหลของแก๊สผสมเท่ากับ 200 ml/min แก๊สผสมประกอบด้วย benzene 100 ppm O_2 20 %vol ที่เหลือเป็น He ที่อุณหภูมิ 300 °C และวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง GC ผลการทดลองในส่วนของ Benzene total oxidation เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดเบนซีน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะผสม (MoO_3 และ WO_3) และเมื่อค่าสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น จะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนได้สูงขึ้นตามไปด้วย

บุศมาศ ทวีสุข [17] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ สำหรับปฏิกิริยาเลือกกำจัด NO ในแก๊สปล่อยทิ้งด้วย NH_3 พบว่าการเติมโลหะ Mo ลงไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ นั้นทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ มีความว่องไวสูงในการกำจัด NO ในช่วงอุณหภูมิต่ำ ทนต่อ SO_2 ที่อยู่ในแก๊สปล่อยทิ้ง โดย Mo ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ-ปานกลาง (150-300 °C)

Zhanfeng He. และคณะ [18] การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Mo-Modified $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยวิธีการเตรียมแบบ impregnation เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในปฏิกิริยา Combustion of benzene ผลการทดลองพบว่า เมื่อมีการเพิ่ม Mo ในตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนได้สูงกว่า โดยมีค่า %conversion เท่ากับ 90 ที่อุณหภูมิการดำเนินงาน 190 °C

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดเบนซีนและไนตริกออกไซด์ในเวลาเดียวกันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม ($V_2O_5 - MoO_3/TiO_2$) โดยวิธีการดำเนินงานแสดงในบทที่ 3 ซึ่งแบ่งออกเป็น หัวข้อที่ 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา หัวข้อที่ 3.2 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิควิธีการต่าง ๆ และหัวข้อที่ 3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเดี่ยวที่แยกเป็นความสามารถในการกำจัดเบนซีนกับการกำจัดไนตริกออกไซด์ และในระบบร่วมระหว่างการกำจัดเบนซีนและไนตริกออกไซด์ในเวลาเดียวกัน

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์โมลิบดีนัมออกไซด์บนไทเทเนียมออกไซด์ (P25) ที่เป็นตัวรองรับ โดยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation) สารเคมีที่ใช้แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$

สารเคมี	บริษัทผู้ผลิต
AmMonium metavanadate (NH_4VO_3) 99.99 %	Aldrich
AmMonium Molybdenate tetrahydrate ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) > 99.0 %	Aldrich
Oxalic acid hydrate	Fluka
Titanium oxide (P25)	Aeroxide

3.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว (V_2O_5 / TiO_2) ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกมีขั้นตอนดังนี้

1. ใช้ Ammonium metavanadate เป็นสารตั้งต้น (precursor) นำมาละลายด้วยน้ำกลั่นและสารละลายกรดออกซาลิก (Oxalic acid hydrate) จนได้สารละลายใส
2. ใส่ ไทเทเนียมออกไซด์ ($TiO_2 : P25$) ซึ่งเป็นตัวรองรับและทำการปั่นกวนพร้อมให้ความร้อนประมาณ $60\text{ }^{\circ}C$ เพื่อระเหยน้ำออกบางส่วน จนสารละลายมีลักษณะข้น
3. นำสารละลายชั้นที่ได้ ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ $120\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
4. บดให้ละเอียดก่อนนำไปเผาในสภาวะที่มีอากาศ (Calcine) ที่อุณหภูมิ $350\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
5. ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว V_2O_5 / TiO_2

3.1.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม (โมลิบดีนัมออกไซด์ : MoO_3) บน V_2O_5 / TiO_2 (ที่เตรียมได้จาก 3.1.1) ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก มีขั้นตอนดังนี้

1. ใช้ Ammonium Molybdenate tetrahydrate เป็นสารตั้งต้น (precursor) นำมาละลายด้วยน้ำกลั่นและสารละลายกรดออกซาลิก (Oxalic acid hydrate) จนได้สารละลายใส
2. ใส่ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว (V_2O_5 / TiO_2) และทำการปั่นกวนพร้อมให้ความร้อนประมาณ $60\text{ }^{\circ}C$ เพื่อระเหยน้ำออกบางส่วน จนสารละลายมีลักษณะข้น
3. นำสารละลายชั้นที่ได้ ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ $120\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
4. บดให้ละเอียดก่อนนำไปเผาในสภาวะที่มีอากาศ (Calcine) ที่อุณหภูมิ $350\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
5. ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$

3.2 การศึกษาคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 การตรวจหาปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy (ICP-OES) โดยทำการตรวจวัดด้วยเครื่อง Perkin Elmer Model PLASMA-1000 ซึ่งสารตัวอย่างเตรียมได้จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา 0.01 กรัม (สำหรับการตรวจหาปริมาณวานาเดียม) และ 0.1 กรัม (สำหรับการตรวจหาปริมาณโมลิบดีนัม) นำมาละลายด้วยกรดซัลฟูริก ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 99.9 ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และแอมโมเนียมซัลเฟต 15 กรัม ปั่นจนจนได้สารละลายใส แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้ได้ 100 มิลลิลิตร การเตรียมตัวอย่างต้องให้ความเข้มข้นโลหะอยู่ในช่วง 10 ppm สำหรับ โลหะวานาเดียม และ 100 ppm สำหรับโลหะโมลิบดีนัม

3.2.2 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Single point BET โดยทำการตรวจวัดด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP 2020 เป็นการวัดพื้นที่ผิวจากปริมาณการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ซึ่งสารตัวอย่างเตรียมได้จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม ทำการไล่น้ำโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนทำการดูดซับ (Adsorption) ด้วยแก๊สผสมระหว่างแก๊สไนโตรเจน 30%vol และ ฮีเลียม 70%vol โดยหล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลว จน baseline นิ่ง จึงนำไนโตรเจนเหลวออกเพื่อเป็นการคายซับ (Desorption) จากนั้นจึงทำการอ่านพื้นที่ได้กราฟ และนำมาคำนวณหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

3.3.3 การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการหักเหของรังสีเอ็กซ์ (XRD) โดยทำการตรวจวัดด้วยเครื่อง SIEMENS D-5000 ที่ทำการเชื่อมต่อกับโปรแกรม Diffract ZT รุ่น 3.3 ซึ่งตรวจวัดค่าในช่วง 2θ ตั้งแต่ 20 ถึง 40 องศา โดยเพิ่มลำดับ 0.04 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.3.4 การวัดความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption และ NH_3 -Temperature Programmed Desorption (NH_3 – TPD) โดยทำการตรวจหาปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (Acid site) ด้วยวิธี Pyridine adsorption เป็นการดูดซับด้วยแก๊สไพริดีน ในเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์ปริมาณ 0.1 กรัมบรรจุในคอลัมน์รูปถ้วยซึ่งทำจากวัสดุเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless) อุณหภูมิคอลัมน์ 150 °C จากนั้นฉีดไพริดีน 0.2

ไมโครลิตร จนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไฟรีดินจนอิ่มตัว ในขณะที่การตรวจหาความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา (acid strength) ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD ด้วยเครื่อง Micromeritics chemisorb 2750 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการวิเคราะห์ปริมาณ 0.1 กรัม บรรจุในเซลล์ และไล่น้ำออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงเป็น 100 °C แล้วเปิดแก๊สแอมโมเนียเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับแอมโมเนียเป็นเวลา 30 นาทีและไล่แก๊สแอมโมเนียที่ไม่ดูดซับด้วยแก๊สฮีเลียม จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 500 °C เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคายซับแอมโมเนีย โดยสัญญาณจากขั้นตอนดังกล่าวจะนำมาหาความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.1 การทดสอบความสามารถในการออกซิไดซ์เบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยา

โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม แก๊สเข้าประกอบด้วย เบนซีน (C_6H_6) 100 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) 30 ppm ออกซิเจน (O_2) 15 %vol และส่วนที่เหลือคือ ไนโตรเจน (N_2) ที่อัตราการไหลรวม 200 min/l เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 120 – 450 °C โดยทำการเก็บตัวอย่างแก๊สที่เข้าและขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นนำไปตรวจวัดปริมาณเบนซีนด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด FID (Flame Ionisation Detector) และตรวจวัดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด TCD (Thermal Conductivity Detector) ซึ่งแผนผังการกระบวนการทำปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 3.1 และนำพื้นที่ใต้กราฟมาวิเคราะห์หาความเข้มข้นของเบนซีน และคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งคำนวณเป็นค่าการแปลงผันทางเคมี (Conversion) ได้จากสมการที่ 3.1 และ 3.2

$$\% \text{Benzene conversion} = \frac{[\text{Benzene}]_{\text{in}} - [\text{Benzene}]_{\text{out}}}{[\text{Benzene}]_{\text{in}}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\% \text{Benzene conversion to CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2] \text{ in Benzene combustion}}{[\text{Benzene}]_{\text{in}} \times 6} \times 100 \quad (3.2)$$

3.3.2 การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction: SCR)

โดยจะแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ ปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดของไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย และปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอมโมเนีย แผนผังกระบวนการทำปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 3.1

3.3.2.1 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดของไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย เป็นการศึกษาศักยภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม แก๊สเข้าประกอบด้วย ไนตริกออกไซด์ (NO) 120 ppm แอมโมเนีย (NH₃) 120 ซีลเฟอร์ ไดออกไซด์ (SO₂) 30 ppm ออกซิเจน (O₂) 15 %vol ไอน้ำ (H₂O) 15 %vol และส่วนที่เหลือคือ ไนโตรเจน (N₂) ที่อัตราการไหลรวม 200 ml/min เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 120 – 450 °C ตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สไนตริกออกไซด์ (NO) ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด ECD (Electron Capture Detector) ดังรูป 3.1 และนำพื้นที่ใต้กราฟวิเคราะห์หาความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ ซึ่งคำนวณเป็นค่าการแปลงผันทางเคมี (Conversion) ได้จากสมการที่ 3.3

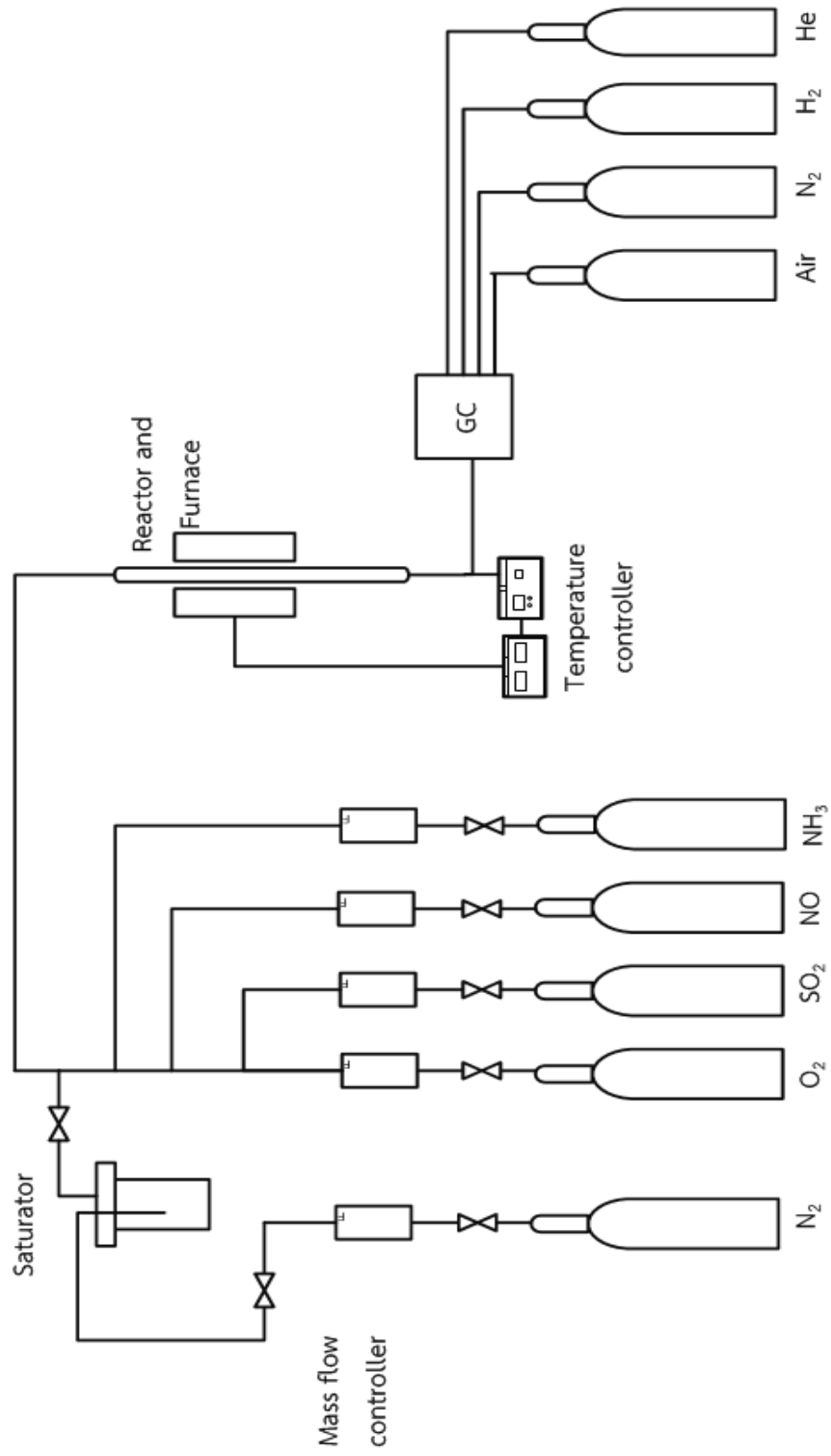
$$\%NO \text{ conversion} = \frac{[NO]_{in} - [NO]_{out}}{[NO]_{in}} \times 100 \quad (3.3)$$

3.3.2.2 การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน เป็นการศึกษาการเกิดแก๊สไนตริกออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅-MoO₃/TiO₂ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม แก๊สเข้าประกอบด้วย แอมโมเนีย (NH₃) 120 ซีลเฟอร์ ไดออกไซด์ (SO₂) 30 ppm ออกซิเจน (O₂) 15 %vol ไอน้ำ (H₂O) 15 %vol และส่วนที่เหลือคือ ไนโตรเจน (N₂) ที่อัตราการไหลรวม 200 ml/min เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 120 – 450 °C ตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สไนตริกออกไซด์ (NO) ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-2014 ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด ECD (Electron Capture Detector)

3.3.3 การทดสอบความสามารถในกำจัดเบนซีนร่วมกับระบบ SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 กรัม แก๊สเข้าประกอบด้วย เบนซีน (C_6H_6) 120 ppm แอมโมเนีย (NH_3) 120 ppm ไนตริกออกไซด์ (NO) 120 ppm ซัลเฟอร์ ไดออกไซด์ (SO_2) 30 ppm ออกซิเจน (O_2) 15 %vol และส่วนที่เหลือคือ ไนโตรเจน (N_2) ที่อัตราการไหลรวม 200 ml/min เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 120 – 450 °C ทำการเก็บตัวอย่างแก๊สที่เข้าและขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ จากนั้นนำไปตรวจวัดปริมาณเบนซีนด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด FID (Flame Ionisation Detector) และตรวจวัดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด TCD (Thermal Conductivity Detector) ระบบการไหลของแก๊สแสดงดังรูปที่ 3.1

ตารางที่ 3.2 สภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ใช้ในการวิเคราะห์

	แก๊สที่ตรวจวัด		
	เบนซีน (C_6H_6)	คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)	ไนตริกออกไซด์ (NO)
แก๊สโครมาโทกราฟ	Shimadzu GC-8A	Shimadzu GC-8A	Shimadzu GC-2014
ตัวตรวจวัด	FID	TCD	ECD
อุณหภูมิตัวตรวจวัด	130°C	130°C	200°C
อุณหภูมิกอลัมน์	130°C	250°C	40°C
แก๊สตัวพา	ไนโตรเจน (N_2)	ฮีเลียม (He)	ไนโตรเจน (N_2)
อัตราการไหล/ความดัน ของแก๊สตัวพา	75 kPa	40 ml/min	240 kPa



รูปที่ 3.1 ระบบการไหลของแก๊สในกระบวนการทดลอง

บทที่ 4

ผลและการอภิปรายผลการทดลอง

ผลการศึกษาวิทยานิพนธ์นี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยในส่วนแรกเป็นการแสดงผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เพื่อตรวจสอบข้อมูลและคุณสมบัติต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง คือ การหาปริมาณโลหะออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา พื้นที่ผิวและโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และในส่วนที่สองแสดงผลการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาใน 3 ส่วนคือ การกำจัดเบนซีนโดยปฏิกิริยาเบนซีนออกซิเดชัน พิจารณาอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อเบนซีนและคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบ การกำจัดไนตริกออกไซด์โดยปฏิกิริยา SCR ที่พิจารณาอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อไนตริกออกไซด์ในระบบ

และสุดท้ายแสดงผลการกำจัดเบนซีนบนระบบ SCR เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ในการกำจัดเบนซีนและไนตริกออกไซด์ไปพร้อมกัน จากการศึกษาในส่วนนี้ทำให้ทราบสถานะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนและไนตริกออกไซด์ในระบบร่วมกัน

4.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย การหาปริมาณโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy (ICP-OES) การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Single point BET การวิเคราะห์จัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการหักเหของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และการวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption เพื่อหาจำนวนตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (acid site) และ NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD) เพื่อหาความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (acid strength)

4.1.1 การตรวจหาปริมาณโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy (ICP-OES)

จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปทำการวิเคราะห์ปริมาณโลหะด้วย ICP-OES ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถคำนวณหาเป็นปริมาณโลหะออกไซด์ได้ แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สัดส่วนของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	V ₂ O ₅ (%wt)	MoO ₃ (%wt)
2V9Mo	2.18	9.42
2V12Mo	2.01	12.07
2V14Mo	1.99	14.08

4.1.2 การหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Single point BET

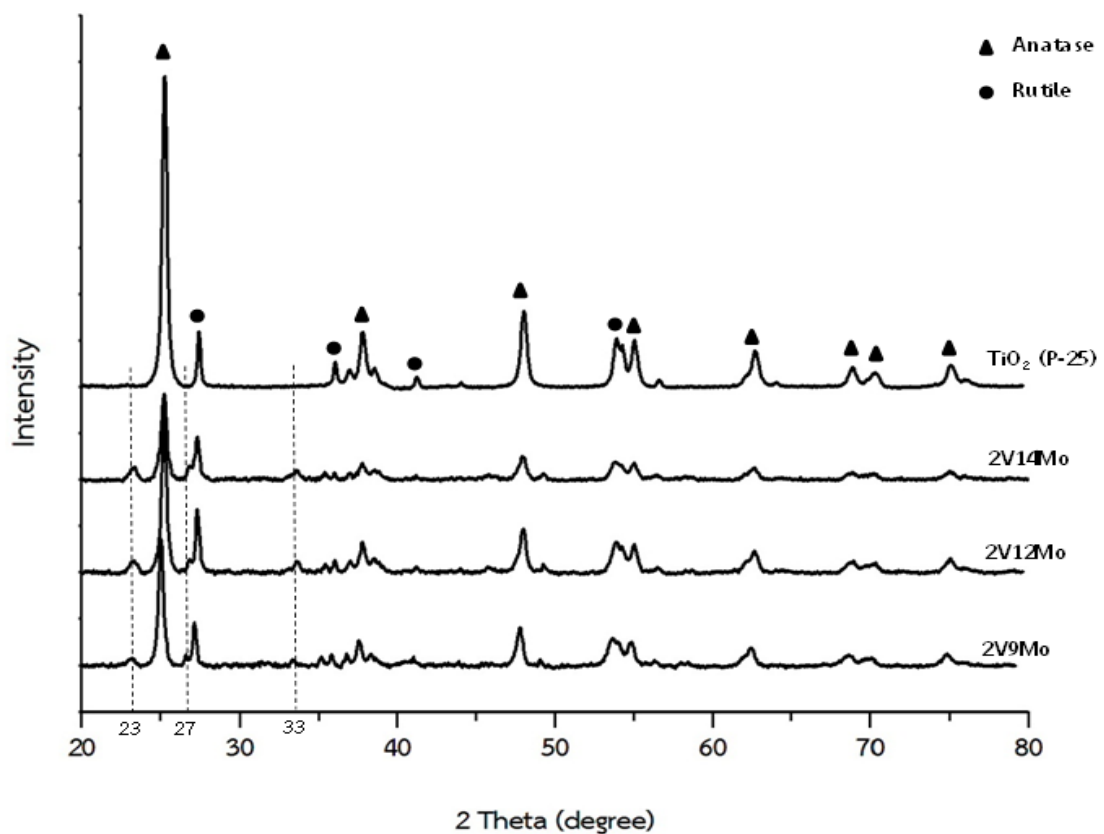
พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์แสดงดังตารางที่ 4.2 จากตารางพบว่า พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมนั้นต่ำกว่าพื้นที่ผิวของตัวรองรับ TiO₂ (P25) เนื่องจากการเคลือบโลหะออกไซด์ลงบนตัวรองรับจะทำให้การดูดตันที่รูพรุนของตัวรองรับ ส่งผลให้เมื่อทำการเติมโลหะออกไซด์ผสม พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จึงมีค่าต่ำกว่าตัวรองรับเพียงอย่างเดียว และเมื่อมีการเติมโลหะออกไซด์ที่มากหรือน้อยเกินไปจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวลดลง

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅-MoO₃/TiO₂

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m ² /g)
TiO ₂ (P25)	28.1
2V9Mo	18.8
2V12Mo	23.4
2V14Mo	15.9

4.1.3 การวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการหักเหของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

รูปแบบการจัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่า TiO_2 (P25) ที่ใช้เป็นตัวรองรับปรากฏเฟสอนาเทสอย่างชัดเจน และเฟสรูไทล์ปนอยู่เพียงเล็กน้อย และเมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีพีคในตำแหน่งของ โมลิบดีนัมออกไซด์ปรากฏเพิ่มเข้ามาที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 23 27 และ 33 องศา โดยเป็นพีคในตำแหน่งที่ชัดเจนของ MoO_3 [19] และพีคที่ตำแหน่งของเฟสอนาเทสและรูไทล์ของตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์น้อยลง แต่ไม่พบตำแหน่งพีคของวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) เนื่องจากมีสัดส่วนน้อยและกระจายตัวได้ดีทำให้ไม่พบผลึกของวานาเดียมออกไซด์



รูปที่ 4.1 การจัดเรียงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวรองรับด้วยเทคนิค XRD

4.1.4 การวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Pyridine adsorption และ NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD)

จากการวัดปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา (acid site) โดยเทคนิค Pyridine adsorption และการวัดความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา (acid strength) โดยเทคนิคการคายซับของ NH_3 ผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4.3

การวัด Pyridine adsorption เป็นวัดจำนวนตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา จากปริมาณไพริดีนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไว้ได้ ส่วน NH_3 - TPD จะบ่งบอกความแรงโดยดูจากปริมาณ NH_3 ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาคายซับออกจนถึงอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการวิเคราะห์ ดังนั้น NH_3 - TPD จะบอกปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดได้ก็ต่อเมื่ออุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการวิเคราะห์นั้นสามารถทำให้ NH_3 หลุดออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้หมด ดังนั้นผลต่างระหว่างปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่วัดได้จากการดูดซับไพริดีนและที่คำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟของ NH_3 - TPD จะบ่งบอกให้เห็นว่ายังคงเหลือ NH_3 บนพื้นผิวมากน้อยเท่าใด

ในงานวิจัยนี้อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ 500°C เพราะไม่ต้องการให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวรองรับ TiO_2 ดังนั้นปริมาณ NH_3 ที่คำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟ จึงบอกได้เพียงปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่คาย NH_3 ออกมาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C ปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดที่แรงกว่า จึงต้องดูจากผลต่างระหว่างค่าที่วัดได้จากการดูดซับไพริดีนและการคายซับของ NH_3

ตารางที่ 4.3 ความเป็นกรดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวความเป็นกรด ($\mu\text{mol H}^+/\text{g}$)		
	Pyridine adsorption	NH_3 - TPD	
		อุณหภูมิ $< 500^\circ\text{C}$	อุณหภูมิ $> 500^\circ\text{C}$
TiO_2 (P25)	54.22	43.30	10.92
2V9Mo	70.97	44.71	26.26
2V12Mo	67.48	35.11	32.37
2V14Mo	95.80	55.75	40.05

4.2 การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$

นำตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม ($V_2O_5-MoO_3/TiO_2$) ที่เตรียมได้มาทดสอบประสิทธิภาพดังนี้

(ก) การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเดี่ยว ซึ่งแยกออกเป็นการออกซิไดซ์เบนซีน และการกำจัด NO ด้วยกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR) และ

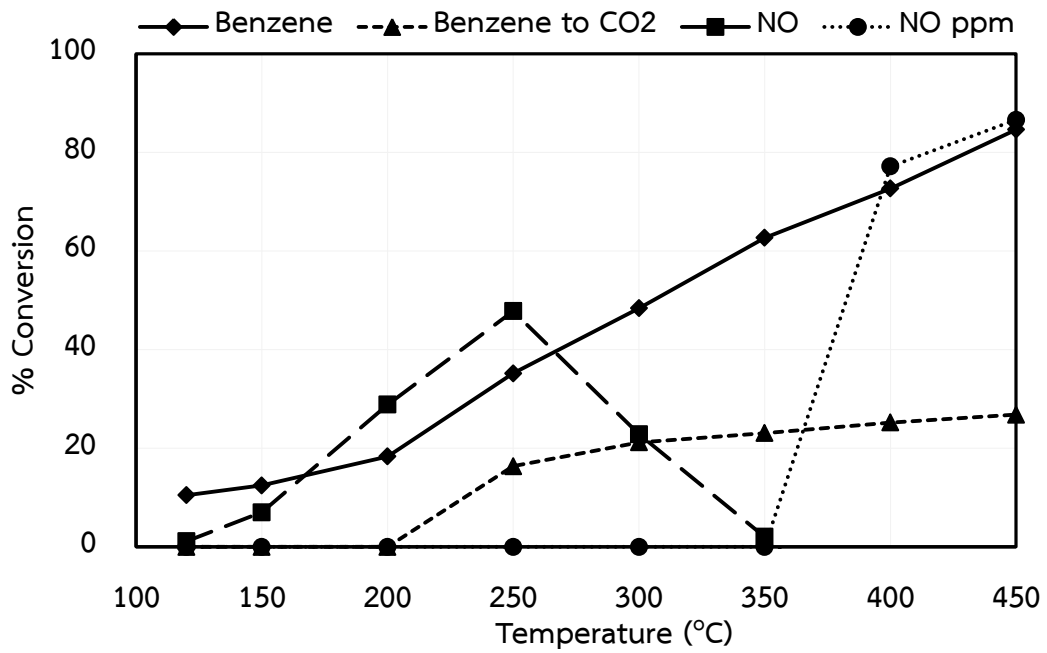
(ข) การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดเบนซีนร่วมกับระบบ SCR ซึ่งได้ผลการทดลอง ดังนี้

4.2.1 การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบเดี่ยว

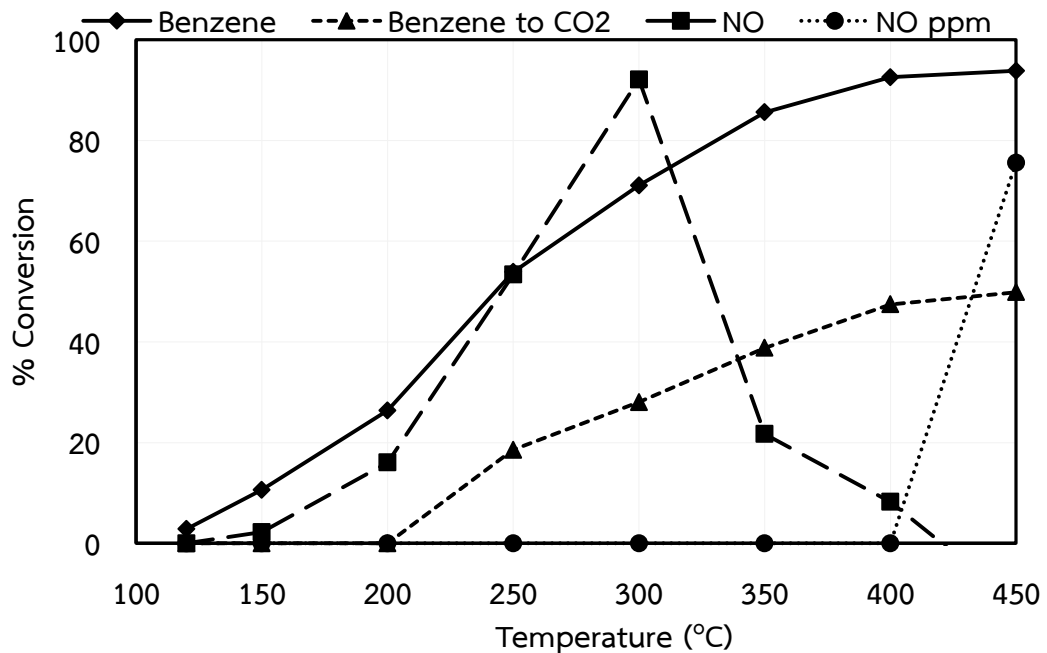
หัวข้อนี้รายงานความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo 2V12Mo และ 2V14Mo โดยปฏิกิริยาที่ทดสอบในระบบเดี่ยวคือ ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนและปฏิกิริยา SCR

ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนนั้นแสดงในรูปของ %benzene conversion และ %benzene conversion to CO_2 ส่วนปฏิกิริยา SCR แสดงในรูปของ %NO conversion

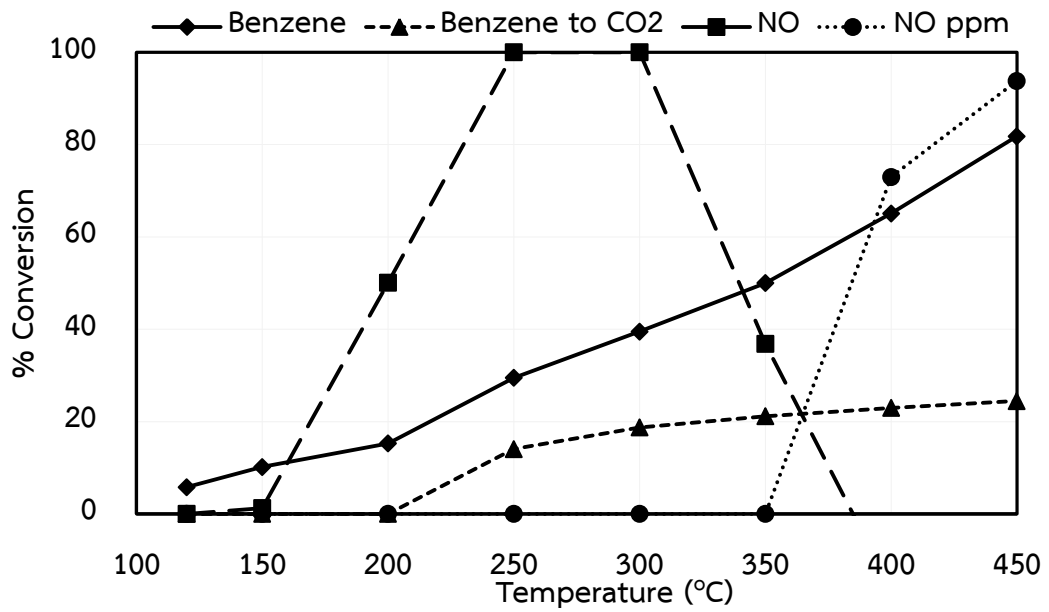
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในอุดมคติควรมีค่า %conversion ของทุกปฏิกิริยาสูงในช่วงอุณหภูมิการทำงานเดียวกัน ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่แสดงดังรูปที่ 4.2 ถึง 4.4 นั้นเส้นกราฟการกำจัดเบนซีน ได้มาจากการทดลองในสถานะที่ไม่มีปฏิกิริยา $NH_3 - SCR$ และเส้นกราฟการกำจัด NO ได้มาจากการทดลองในสถานะที่ไม่มีปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน พบว่าพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาไม่เป็นไปตามที่กล่าวข้างต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาทุกตัวมีพฤติกรรมเหมือนกัน กล่าวคือในส่วนของการกำจัดเบนซีนและการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการทำงานสูงขึ้น แต่ในขณะที่พฤติกรรมของการกำจัดไนตริกออกไซด์เพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิหนึ่งก่อนมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิการทำงานสูงขึ้น และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาในงานวิจัยนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ SCR ที่ใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ ดังนั้นในการศึกษาประสิทธิภาพที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้จึงให้ความสำคัญกับการกำจัดไนตริกออกไซด์เป็นหลักก่อน และให้ความสำคัญกับความสามารถในการออกซิไดซ์เบนซีนและความสามารถในการเปลี่ยนเบนซีนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ รองลงไป



รูปที่ 4.2 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบเดี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo



รูปที่ 4.3 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบเดี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo



รูปที่ 4.4 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบเดี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo

4.2.1.1 การทดสอบความสามารถในการกำจัดเบนซีน

การทดสอบการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo 2V12Mo และ 2V14Mo ใช้แก๊สผสมที่มีอัตราการไหลรวม 200 ml/min โดยมีเบนซีน (C_6H_6) 100 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) 30 ppm ออกซิเจน (O_2) 15 %vol และส่วนที่เหลือคือ ไนโตรเจน (N_2) การศึกษาผลการทดสอบการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน แสดงในรูปของ %benzene conversion และ %benzene conversion to CO_2 โดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ในช่วง 120 - 450 °C ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.5 ถึง 4.9

จากรูปที่ 4.5 ถึง 4.7 จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ส่งผลให้ค่า %benzene conversion และ %benzene conversion to CO_2 เพิ่มมากขึ้น ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อพิจารณาผลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น พบว่ามีสัดส่วนน้อยกว่าเบนซีนที่หายไปค่อนข้างมาก เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดในระบบนั้นส่วนหนึ่งเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) ทำให้ได้เป็นสารออกซิเจนตัวอื่นร่วมด้วยกับคาร์บอนไดออกไซด์

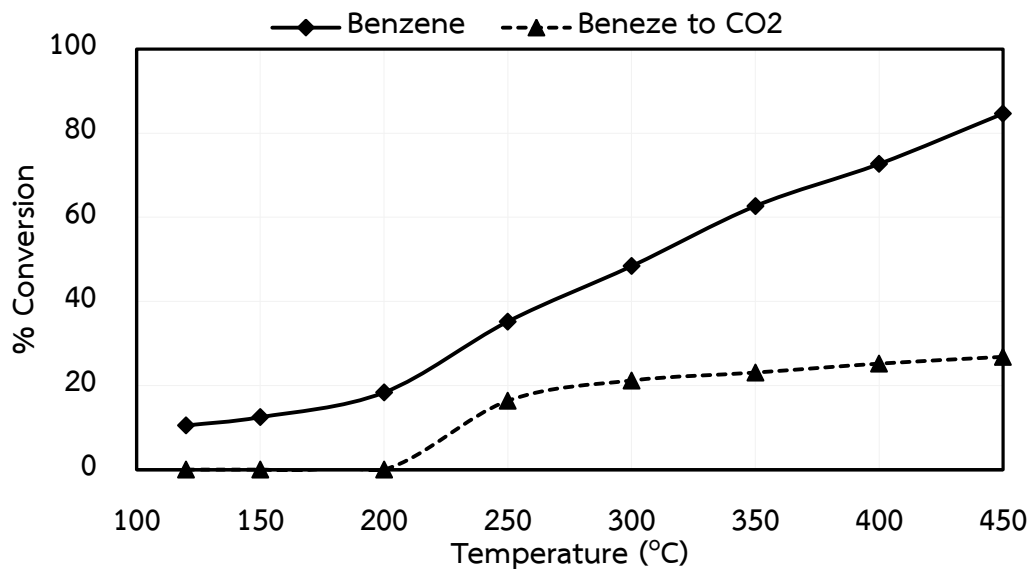
ผลการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่าความสามารถในการกำจัดเบนซีนแปรผันตรงกับอุณหภูมิเช่นเดียวกันแต่ให้ค่า %benzene conversion และ %benzene conversion to CO_2 สูงสุดน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ จึงสามารถสรุปได้ว่าการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ลงบนตัวรองรับทำให้มีประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนดีกว่า

และเมื่อพิจารณาถึงสัดส่วนของโมลิบดีนัมออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดเบนซีน ดังรูปที่ 4.9 จะเห็นได้ว่าเมื่อสัดส่วนของโมลิบดีนัมออกไซด์เพิ่มขึ้น การกำจัดเบนซีนมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนและการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีที่สุด คือ 2V12Mo โดยมีค่า %benzene conversion ที่สูงที่สุดเท่ากับ 94% และค่า %benzene conversion to CO_2 ที่สูงที่สุดเท่ากับ 50% รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo และ 2V14Mo ตามลำดับ ซึ่งมีค่า %benzene conversion เท่ากับ 85% และ 82% ในขณะที่มีค่า %benzene conversion to CO_2 เท่ากับ 27% และ 25% ตามลำดับ ทำให้ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนเกิดได้ดีที่สุดที่สัดส่วนโมลิบดีนัมออกไซด์เท่ากับ 12 9 และ 14 ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ผิวสูง ทำให้มีการกระจายตัวของโลหะออกไซด์บนพื้นผิวได้ดีซึ่ง

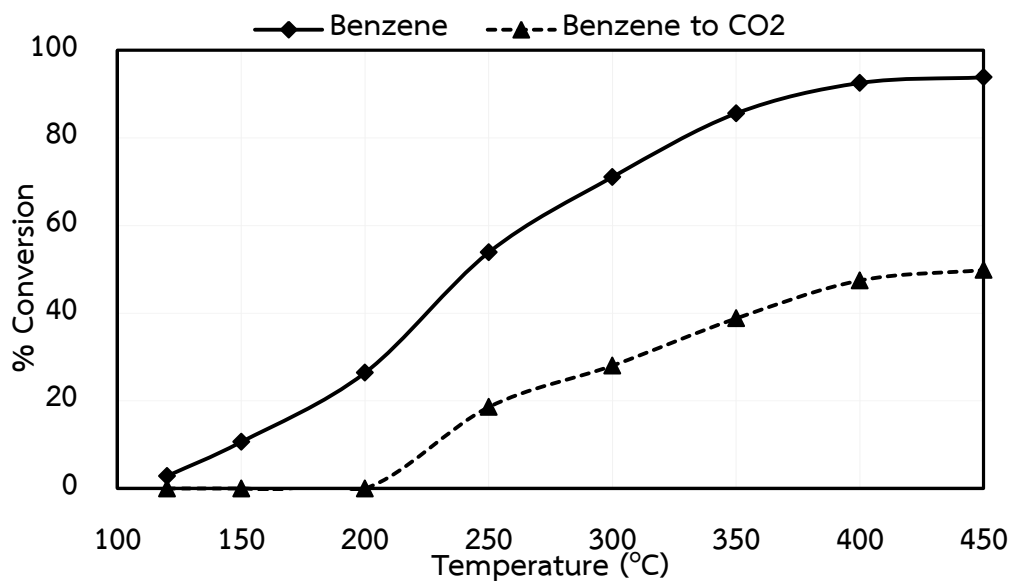
โอกาสที่โลหะออกไซด์จะเกิดการกระจายตัวแบบเป็นพื้นผิวชั้นเดียว (monolayer) จะสูงทำให้โลหะออกไซด์ที่เติมเข้าไปสามารถแผ่กระจายตัวได้ดีขึ้น กระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันของเบนซีนได้ดีขึ้น ส่งผลให้มี %benzene conversion และ %benzene conversion to CO₂ สูงขึ้น

เมื่อพิจารณาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางที่ 4.2) ต่อปริมาณโลหะออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา (ตารางที่ 4.1) พบว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเรียงตามลำดับอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือเมื่อค่าอัตราส่วนนี้สูงความว่องไวจะสูงตาม ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษานั้น อัตราส่วนนี้ เรียงตามลำดับดังนี้ คือ $2V12Mo > 2V9Mo > 2V14Mo$ จึงทำให้ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ที่มีการกระจายตัวของโลหะออกไซด์สูง มีประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนดีที่สุด

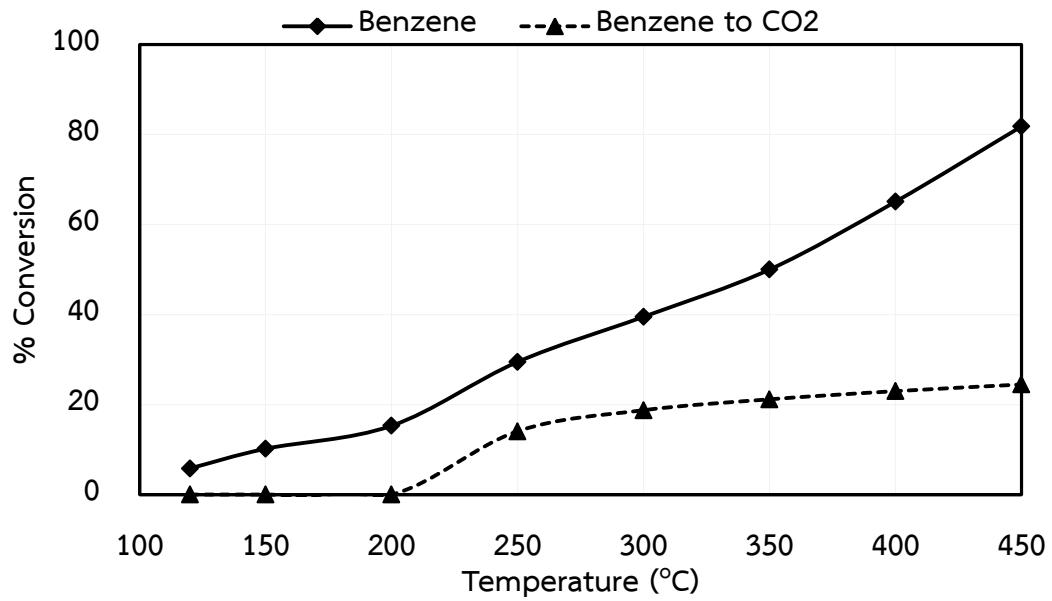




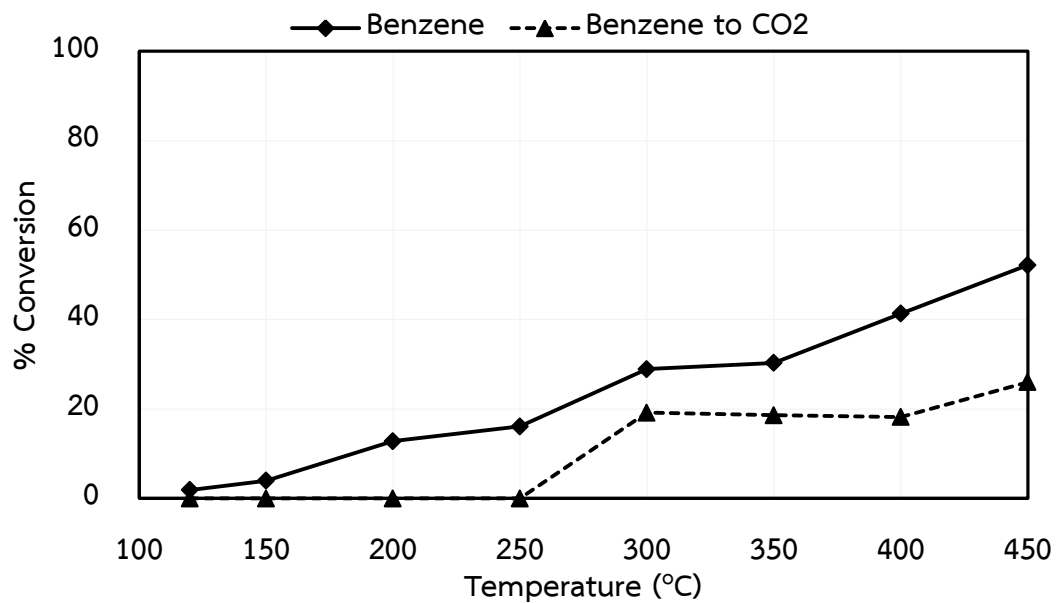
รูปที่ 4.5 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo



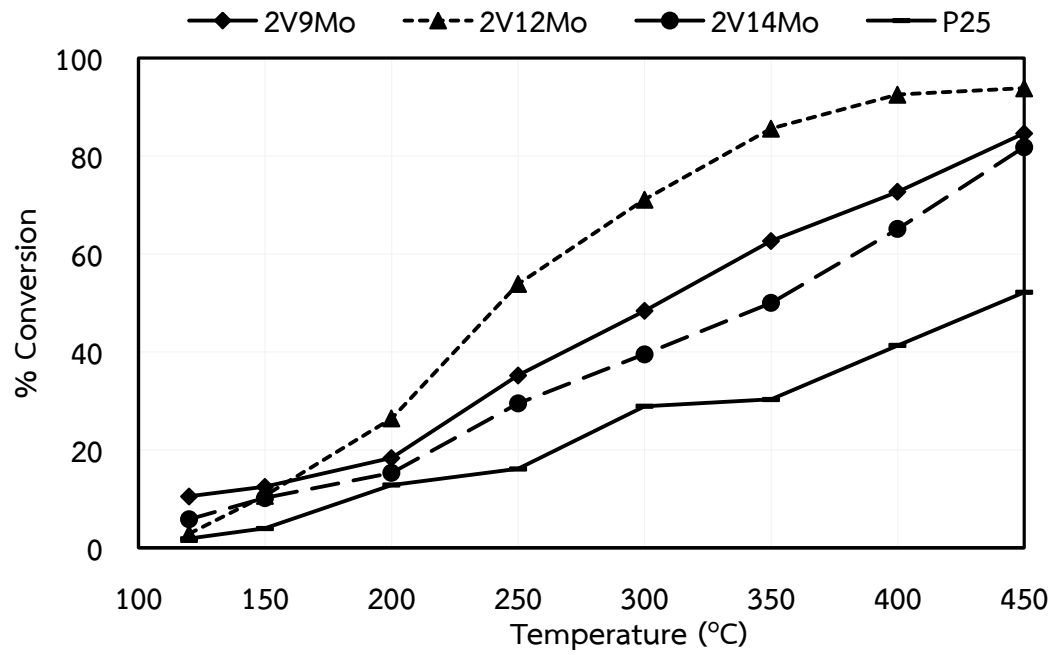
รูปที่ 4.6 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo



รูปที่ 4.7 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo



รูปที่ 4.8 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนของตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (P25)



รูปที่ 4.9 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน (%Benzene conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามตัวและตัวรองรับ TiO_2

4.2.1.2 การทดสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR)

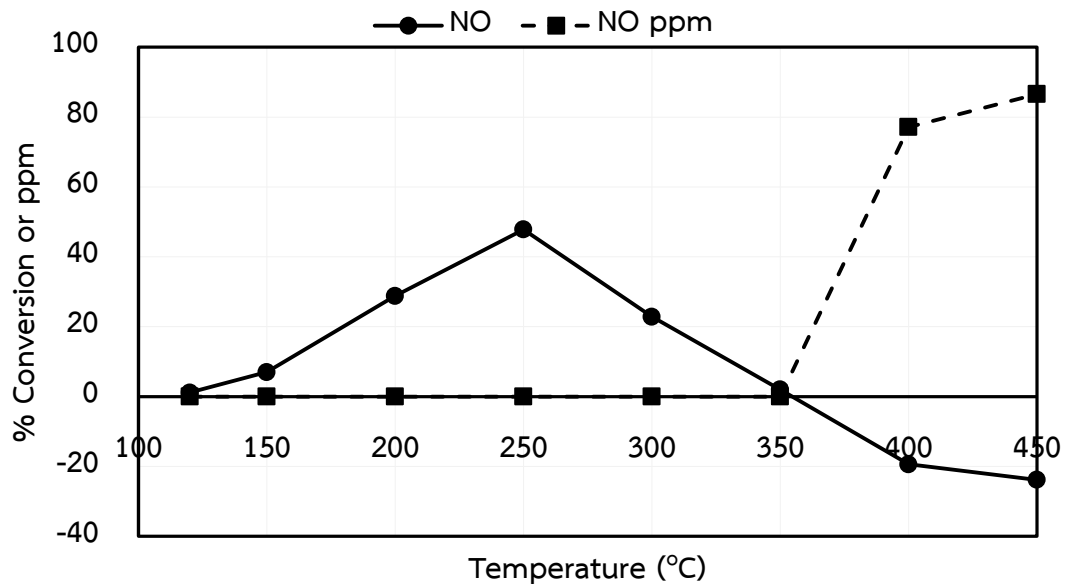
การทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo 2V12Mo และ 2V14Mo ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ แบ่งออกเป็น 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดของไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย และ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอมโมเนีย การทดลองใช้แก๊สผสมที่มีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ซึ่งมีเบนซีน (C_6H_6) 100 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) 30 ppm ออกซิเจน (O_2) 15 %vol และส่วนที่เหลือคือ ไนโตรเจน (N_2) การศึกษาผลการทดสอบการทำปฏิกิริยาแสดงในรูปของ %NO conversion สำหรับปฏิกิริยา SCR และความเข้มข้น NO ที่ตรวจวัดได้ (ppm) สำหรับปฏิกิริยา NH_3 Oxidation โดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองในช่วง 120 - 450 °C ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.10 ถึง 4.14

จากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo 2V12Mo และ 2V14Mo ที่แสดงดังรูปที่ 4.10 ถึง 4.12 จะเห็นได้ว่าในช่วงต้นของการทดลอง คือในช่วงอุณหภูมิต่ำที่ 120 - 150 °C สามารถกำจัดไนตริกออกไซด์ได้น้อยโดยมี %NO conversion น้อยกว่า 10 % ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่ออุณหภูมิในการทดลองสูงขึ้นพบว่าการกำจัดไนตริกออกไซด์ได้มากขึ้น โดยจะมีประสิทธิภาพในการกำจัดได้สูงสุดในช่วงอุณหภูมิ 250 - 300 °C หลังจากนั้นเมื่ออุณหภูมิมากขึ้นการกำจัดไนตริกออกไซด์แย่งกันมีค่า %NO conversion ตีกลับ แสดงให้เห็นว่าในระบบมีความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์มากกว่าความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ตั้งต้น เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอมโมเนีย (NH_3 Oxidation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงด้วยส่งผลให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอมโมเนียเกิดได้ดีกว่าปฏิกิริยา SCR ทำให้เกิดไนตริกออกไซด์ในระบบมากขึ้น อีกทั้งสารตั้งต้นในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอมโมเนียเป็นตัวเดียวกับในปฏิกิริยา SCR ทำให้แอมโมเนียส่วนหนึ่งที่ใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ในระบบ SCR ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอมโมเนีย ทำให้การกำจัดไนตริกออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงมีประสิทธิภาพต่ำลง

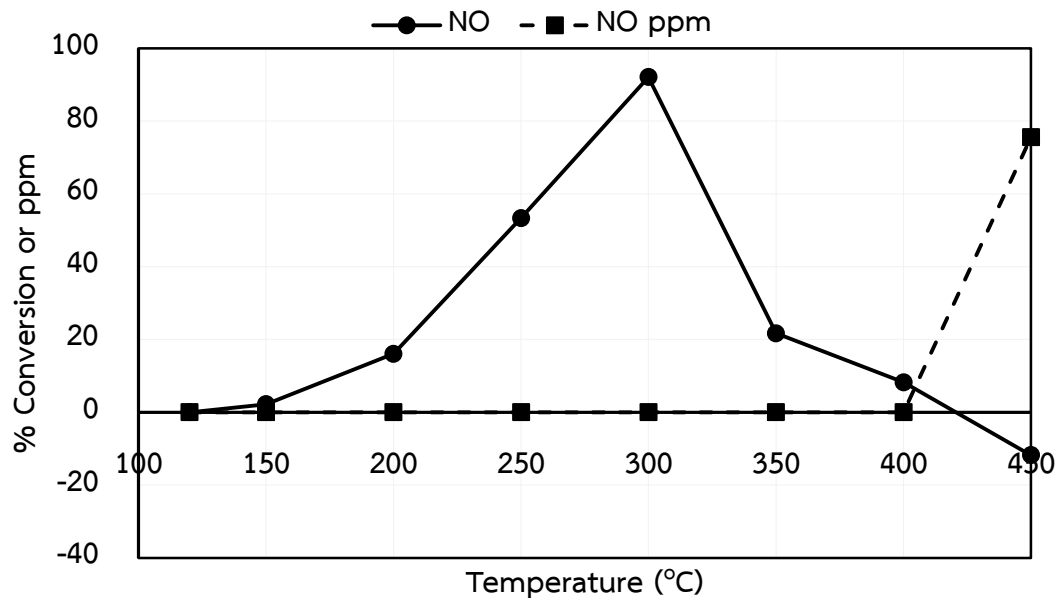
ผลการทำปฏิกิริยา SCR ของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่าความสามารถในการกำจัดไนตริกออกไซด์ ค่อนข้างคงที่ตั้งแต่อุณหภูมิ 300 °C ที่ %NO conversion ประมาณ 30% และลดลงที่อุณหภูมิ 450 °C แสดงให้เห็นว่าการเติมโลหะออกไซด์ลงบนตัวรองรับทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์สูงขึ้น แต่มีการเกิดปฏิกิริยา

ออกซิเดชันของแอมโมเนียน้อยกว่าจึงทำให้ตัวรองรับไม่มีความเข้มข้นของไนตริกออกไซด์ส่วนเกิน ส่งผลให้ไม่มีค่า %NO conversion ติดลบ

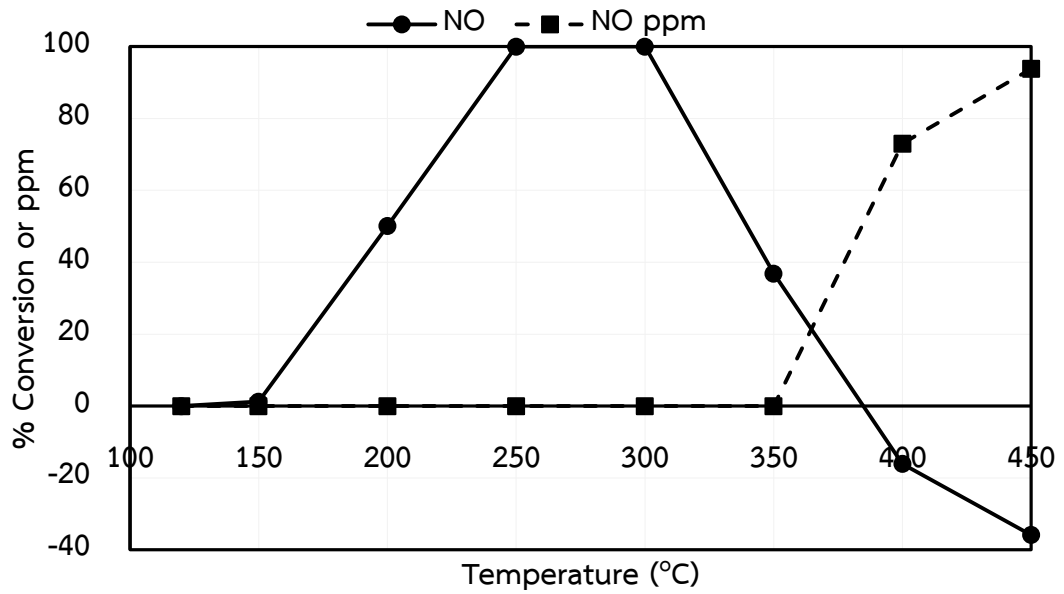
และเมื่อพิจารณาถึงสัดส่วนของโมลิบดีนัมออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในการกำจัดไนตริกออกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.14 จะเห็นได้ว่าเมื่อสัดส่วนโมลิบดีนัมเพิ่มขึ้น การเกิดปฏิกิริยา SCR ก็จะดีขึ้น ทำให้การกำจัดไนตริกออกไซด์มีประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์สูงสุดคือตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ที่มีค่า %NO conversion เท่ากับ 100% ในช่วงอุณหภูมิ 250-300 °C รองลงมาคือ 2V12Mo เท่ากับ 92% ที่อุณหภูมิ 300 °C และ 2V9Mo เท่ากับ 48% ที่อุณหภูมิ 250 °C ตามลำดับ เนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในช่วงอุณหภูมิปานกลางและเมื่อเติมโมลิบดีนัมออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวสนับสนุน (Promoter) ทำให้ช่วยเพิ่มปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดที่มีความแรงมากได้สูงขึ้น ดังเห็นได้จากตารางที่ 4.3 จึงพบว่าเมื่อสัดส่วนของโมลิบดีนัมออกไซด์สูงขึ้น ปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดที่มีความแรงมากกว่า 500 °C ของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าสูงขึ้น ทำให้มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา SCR ได้ดี เนื่องจากปฏิกิริยาการรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนียมีความว่องไวต่อความเป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี จึงสามารถกำจัดไนตริกออกไซด์ได้สูงในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยา SCR คือช่วง 250 – 300 °C



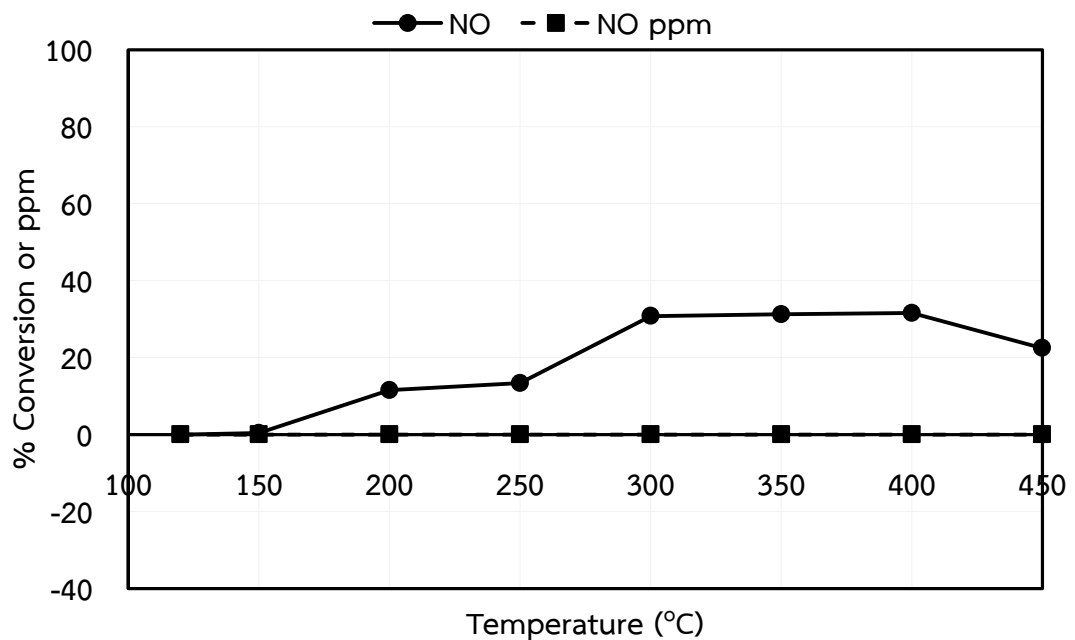
รูปที่ 4.10 ความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo



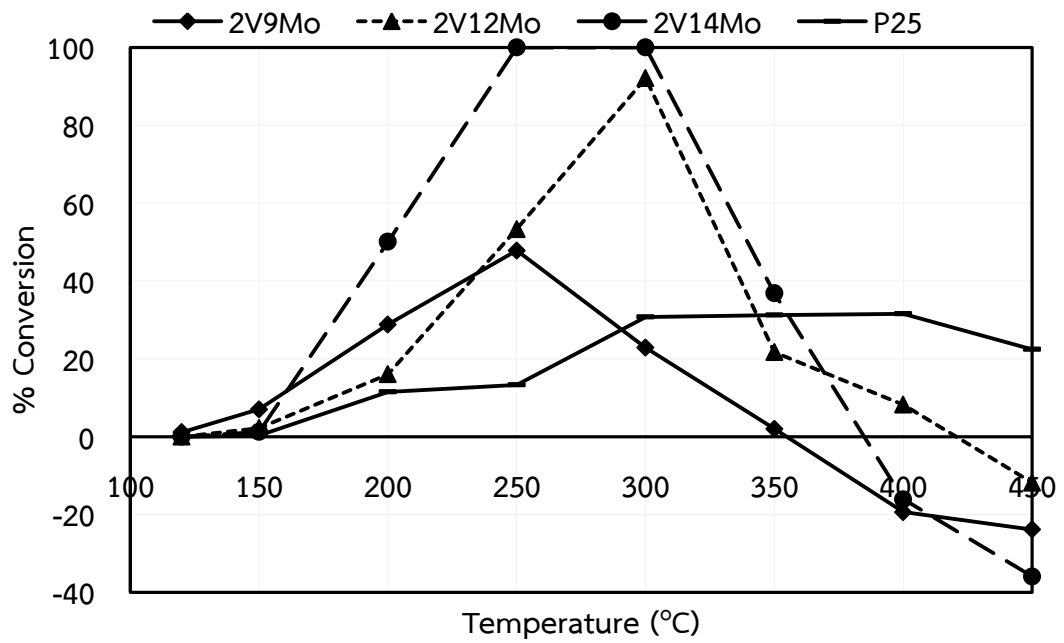
รูปที่ 4.11 ความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo



รูปที่ 4.12 ความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo



รูปที่ 4.13 ความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR ของตัวรองรับ TiO_2



รูปที่ 4.14 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการทำปฏิกิริยา SCR (%NO conversion) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามตัวและตัวรองรับTiO₂

4.2.2 การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบร่วมระหว่างการจัดเบนซีนและไนตริกออกไซด์

หัวข้อนี้รายงานความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo 2V12Mo และ 2V14Mo โดยเป็นการทดสอบการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนไปพร้อมๆกับการทำปฏิกิริยา SCR ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนนั้นแสดงในรูปของ %benzene conversion และ %benzene conversion to CO₂ ส่วนปฏิกิริยา SCR แสดงในรูปของ %NO conversion ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.15 ถึง 4.23

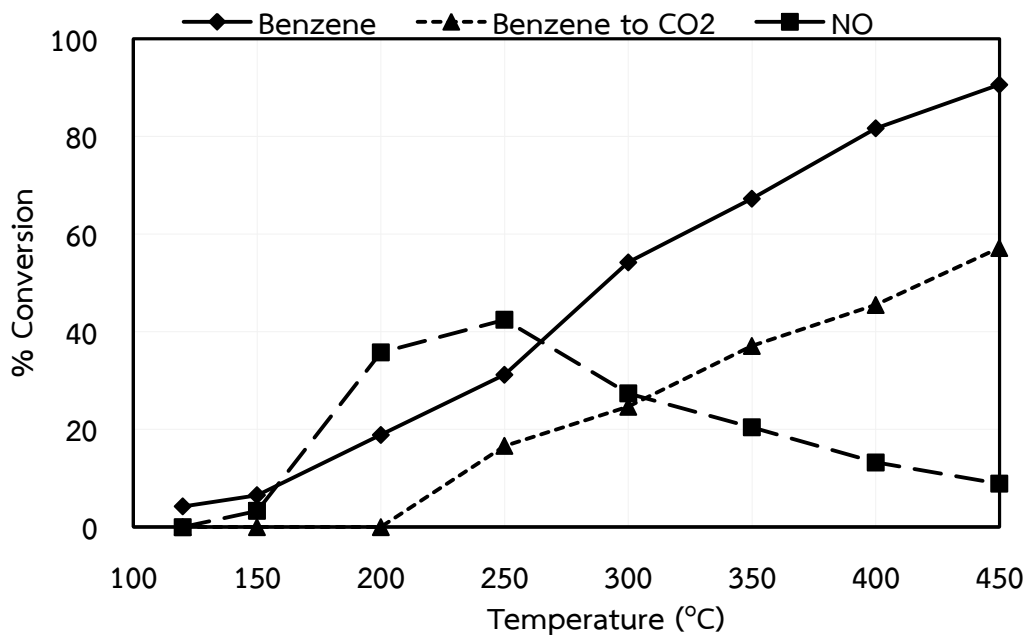
สำหรับในระบบร่วมนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในอุดมคติควรมีค่า %conversion ของทุกปฏิกิริยาสูงในช่วงอุณหภูมิการทำงานเดียวกัน แต่จากผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 4.15 ถึง 4.17 พบว่าพฤติกรรมของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาไม่เป็นไปตามที่กล่าวข้างต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาทุกตัวมีพฤติกรรมเหมือนกัน กล่าวคือในส่วนของกำจัดเบนซีนและการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิดำเนินงานสูงขึ้น แต่ในขณะที่พฤติกรรมของการกำจัดไนตริกออกไซด์เพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิหนึ่งก่อนมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิดำเนินงานสูงขึ้น และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาในงานวิจัยนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ SCR ที่ใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ ดังนั้นในการศึกษาประสิทธิภาพที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้จึงให้ความสำคัญกับการกำจัดไนตริกออกไซด์เป็นหลักก่อน และให้ความสำคัญกับความสามารถในการออกซิไดซ์เบนซีน และความสามารถในการเปลี่ยนเบนซีนเป็นคาร์บอนไดออกไซด์รองลงไป

จากผลการทดสอบจะเห็นได้ว่า เมื่อเราพิจารณาประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์ในปฏิกิริยาSCR ของทั้งสามตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า 2V9Mo มีค่าการกำจัดไนตริกออกไซด์ต่ำที่สุดคือ 42% ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo และ 2V14Mo ให้ค่าการกำจัดไนตริกออกไซด์ใกล้เคียงกันที่ 80% ดังนั้นในการพิจารณาเราจึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมาพิจารณาในส่วนของกำจัดเบนซีนและการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ต่อไป

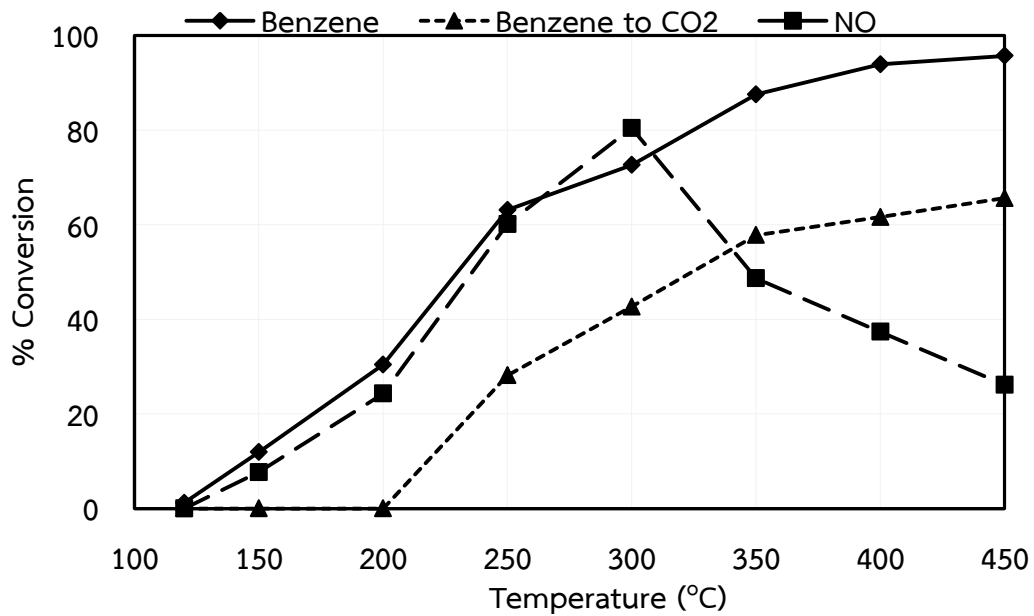
ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ที่ให้ค่า %NO conversion สูงที่สุดเท่ากับ 85% ที่ช่วงอุณหภูมิ 250 - 300 °C แต่เมื่อพิจารณาในส่วนของกำจัดเบนซีนและการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิเดียวกันพบว่า ให้ค่า %benzene conversion และ %benzene conversion to CO₂ เพียง 45% และ 28% ตามลำดับ

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ให้ค่า %NO conversion เท่ากับ 80% ที่อุณหภูมิ 300°C แต่เมื่อพิจารณาในส่วนของการกำจัดเบนซีนและการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิเดียวกันพบว่าให้ค่า %benzene conversion และ %benzene conversion to CO₂ ที่สูงที่สุดเท่ากับ 73% และ 43% ตามลำดับ

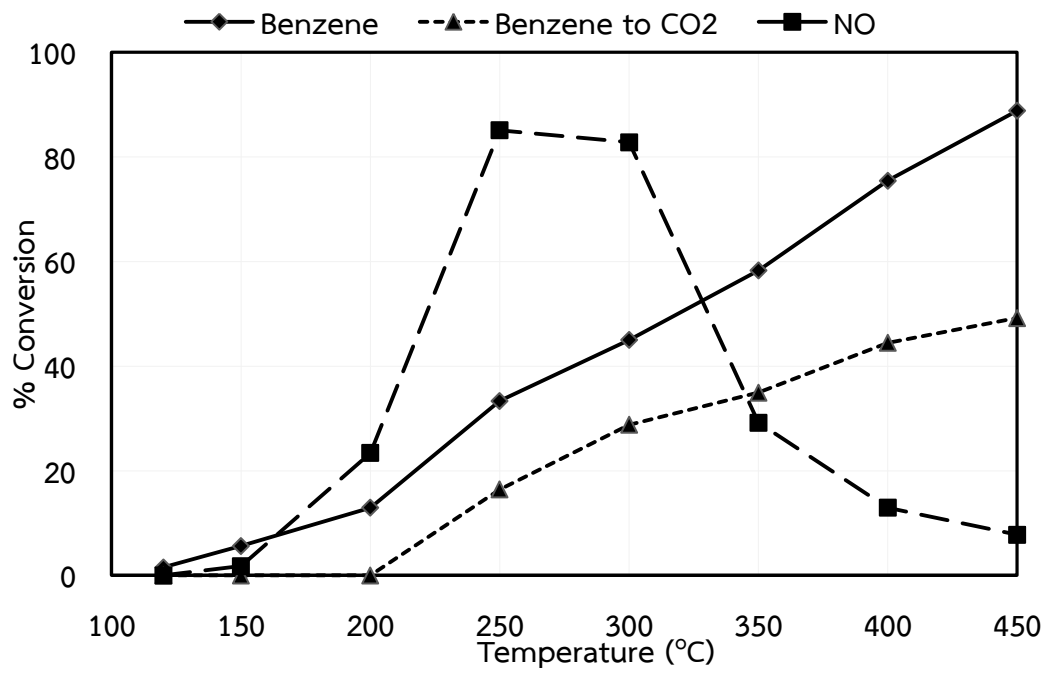




รูปที่ 4.15 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo



รูปที่ 4.16 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo



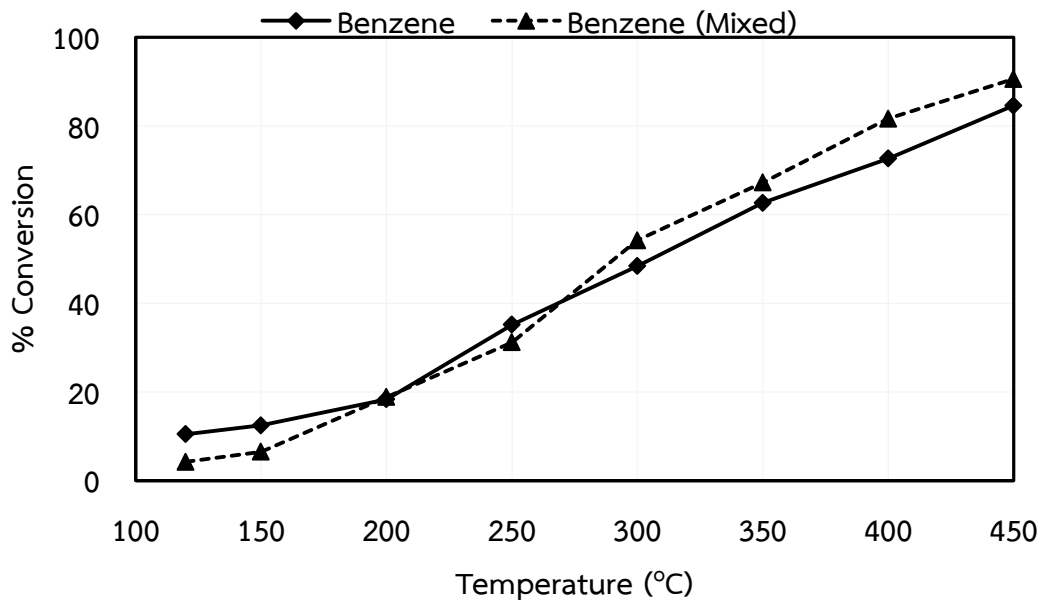
รูปที่ 4.17 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo

4.2.3 การเปรียบเทียบผลการทำปฏิกิริยาในระบบเดี่ยวและระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา

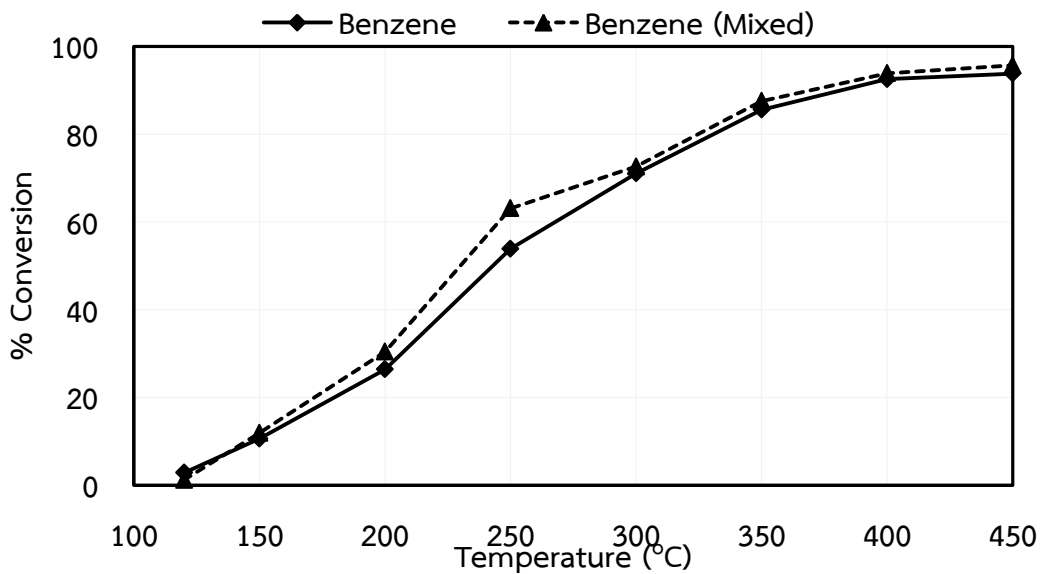
การเปรียบเทียบการกำจัดเบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเดี่ยวและระบบร่วม ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.18 ถึง 4.20 จะเห็นได้ว่าในทุกตัวเร่งปฏิกิริยา %benzene conversion ที่ได้ทั้งสองระบบมีค่าใกล้เคียงกัน โดยที่ระบบร่วมมีค่ามากกว่าในช่วงอุณหภูมิสูง แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการรวมระบบ NH_3 และ NO ในระบบไม่ส่งผลต่อการกำจัดเบนซีนของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้เป็นเพราะมีจำนวนที่ว่องไวอยู่มากเกินไป หรือใช้ตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน ทำให้แต่ละปฏิกิริยาเกิดได้อย่างอิสระ

ในส่วนของการกำจัดเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา การเปรียบเทียบผลการทดสอบระหว่างระบบเดี่ยวและระบบร่วมแสดงดังรูปที่ 4.21 ถึง 4.23 จะเห็นได้ว่าในทุกตัวเร่งปฏิกิริยามี %benzene conversion to CO_2 ในระบบร่วมที่มีค่าสูงกว่าระบบเดี่ยวอย่างมีนัยสำคัญ โดยที่ %benzene conversion จากหัวข้อที่กล่าวมา ไม่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นจากการทำปฏิกิริยาในระบบเดี่ยว เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิสูง ไนตริกออกไซด์ในระบบช่วยออกซิไดซ์สารมัธยันตร์ที่เกิดจากการสลายตัวของเบนซีน ทำให้สารมัธยันตร์ดังกล่าวสลายตัวกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบ โดยแบบจำลองการเกิดแสดงดังรูปที่ 4.24 ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ในระบบร่วมเกิดจากสองส่วนคือ จากทั้งปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน ที่เปลี่ยนเบนซีนไปเป็นสารมัธยันตร์กับคาร์บอนไดออกไซด์ และจากการทำปฏิกิริยาของไนตริกออกไซด์กับสารมัธยันตร์ที่เกิดในระหว่างการสลายตัวของเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ %benzene conversion to CO_2 ในระบบร่วมมีค่ามากกว่าในระบบเดี่ยวที่คาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้มาจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ของเบนซีนเพียงอย่างเดียว

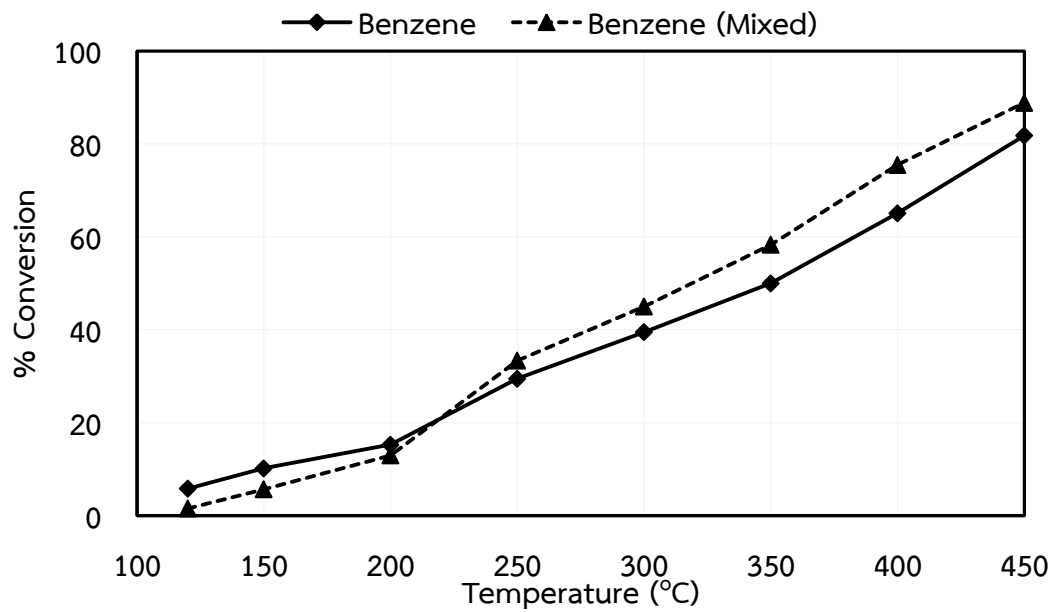
และสุดท้ายในการกำจัดไนตริกออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบเดี่ยวและระบบร่วม ผลการทดสอบที่เปรียบเทียบสองระบบ แสดงดังรูปที่ 4.25 ถึง 4.27 จากกราฟทั้งสามตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มเดียวกัน คือ ในช่วงอุณหภูมิสูงตั้งแต่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ การกำจัดไนตริกออกไซด์ของระบบร่วมมี %NO conversion สูงกว่าระบบเดี่ยวค่อนข้างมาก เนื่องจากสารมัธยันตร์ที่สลายตัวจากเบนซีนมีส่วนช่วยในการรีดิวซ์ ทำให้ %NO conversion มีค่าสูงขึ้น โดยไนตริกออกไซด์จะไปทำปฏิกิริยาเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น



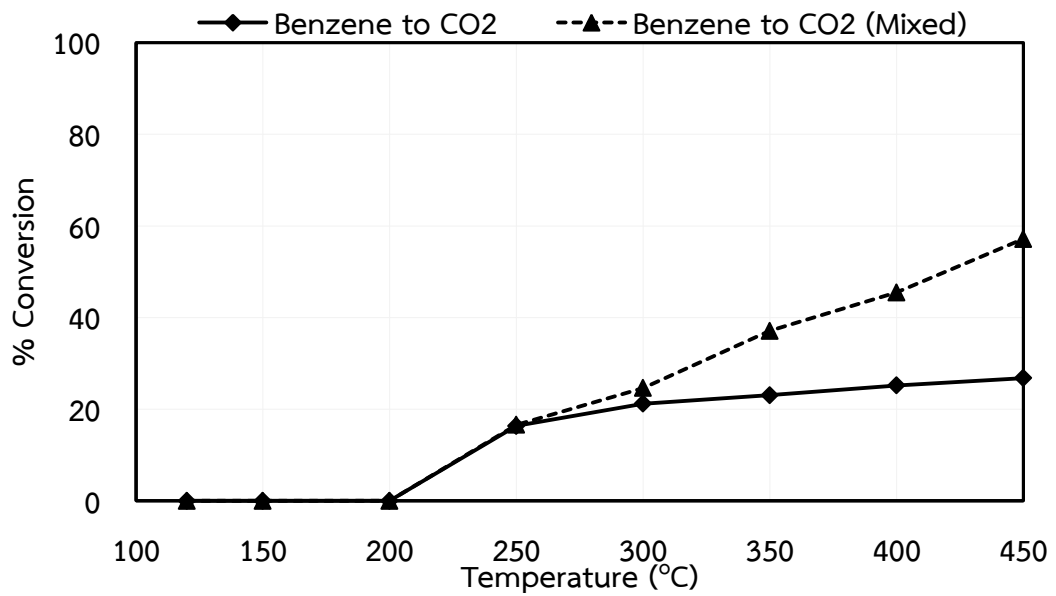
รูปที่ 4.18 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดเบนซีน(%Benzene conversion) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo



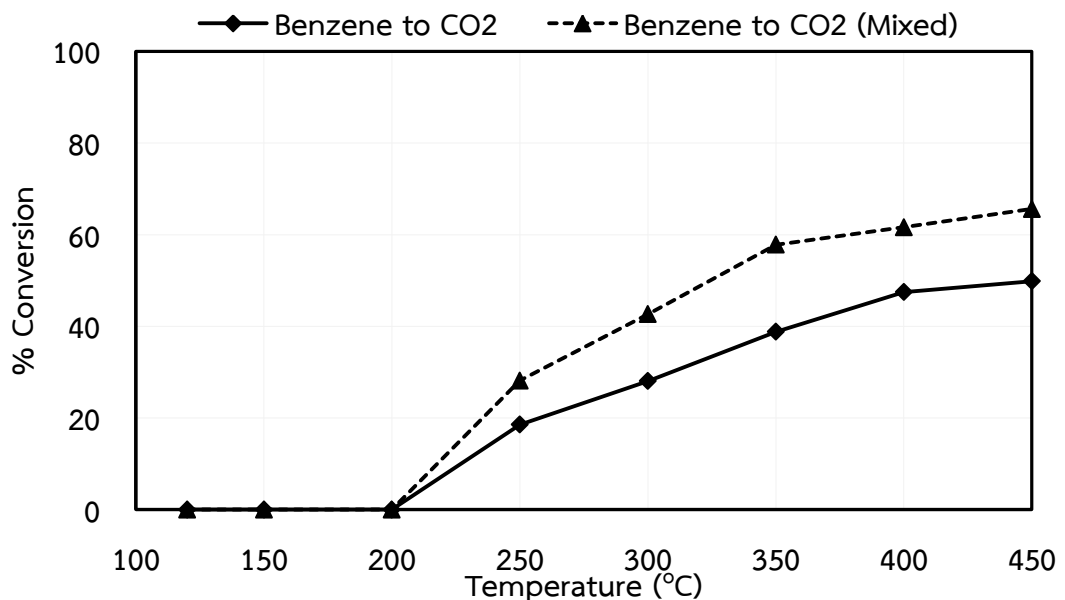
รูปที่ 4.19 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดเบนซีน(%Benzene conversion) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo



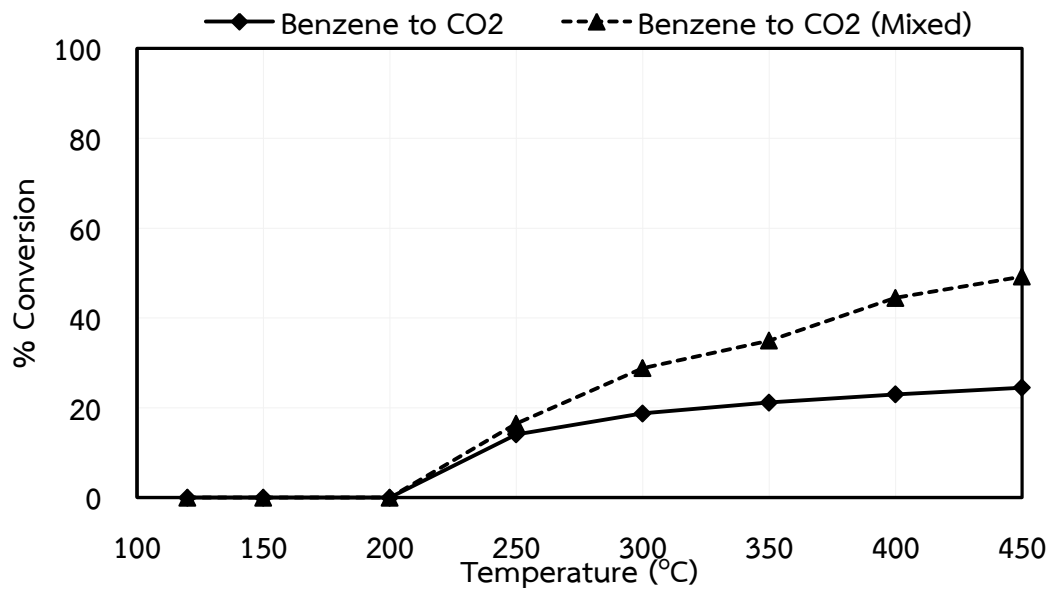
รูปที่ 4.20 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดเบนซีน (%Benzene conversion) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo



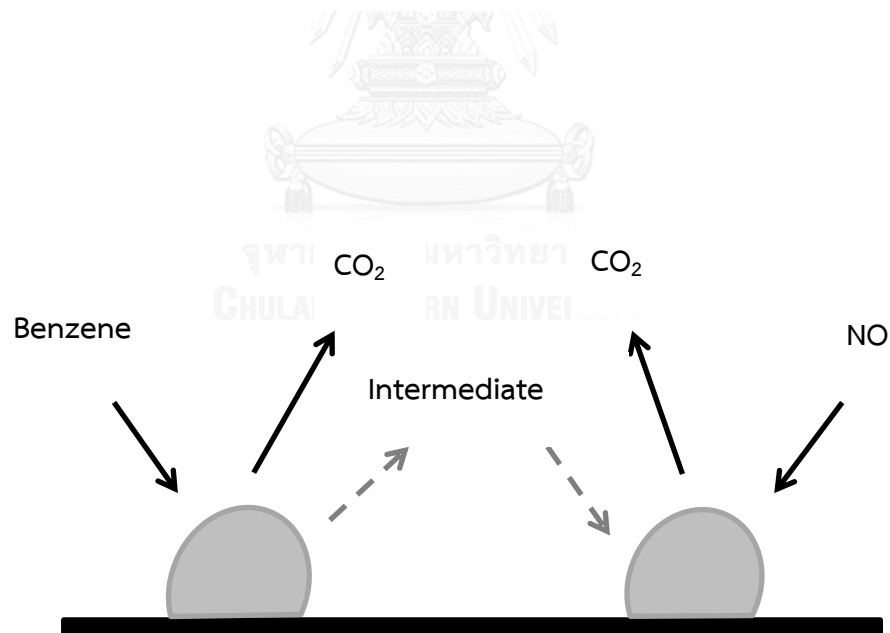
รูปที่ 4.21 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดเบนซินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%Benzene conversion to CO₂) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo



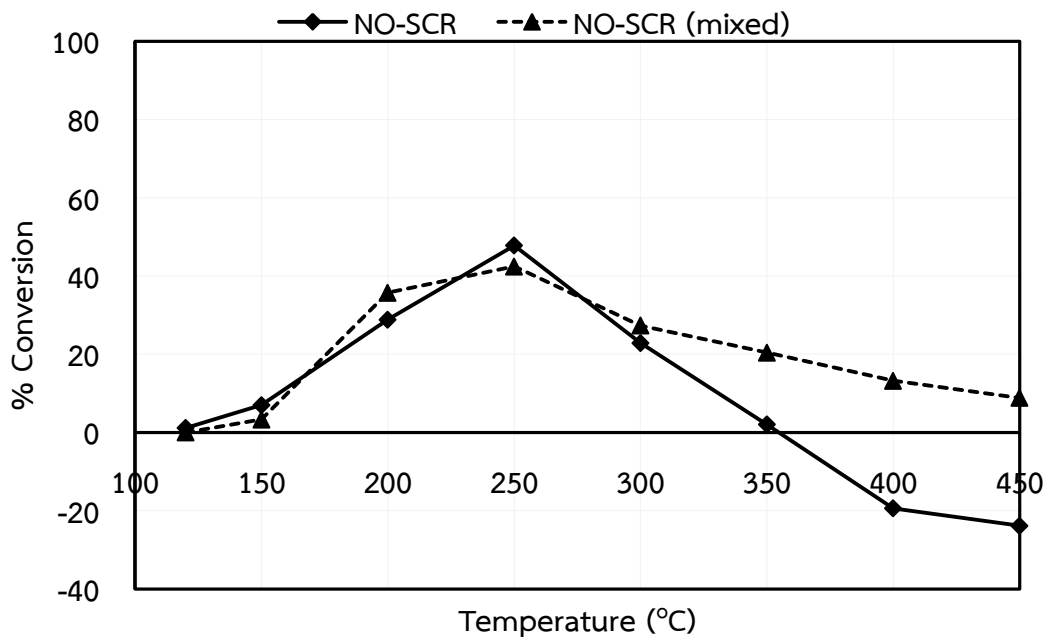
รูปที่ 4.22 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดเบนซินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%Benzene conversion to CO₂) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo



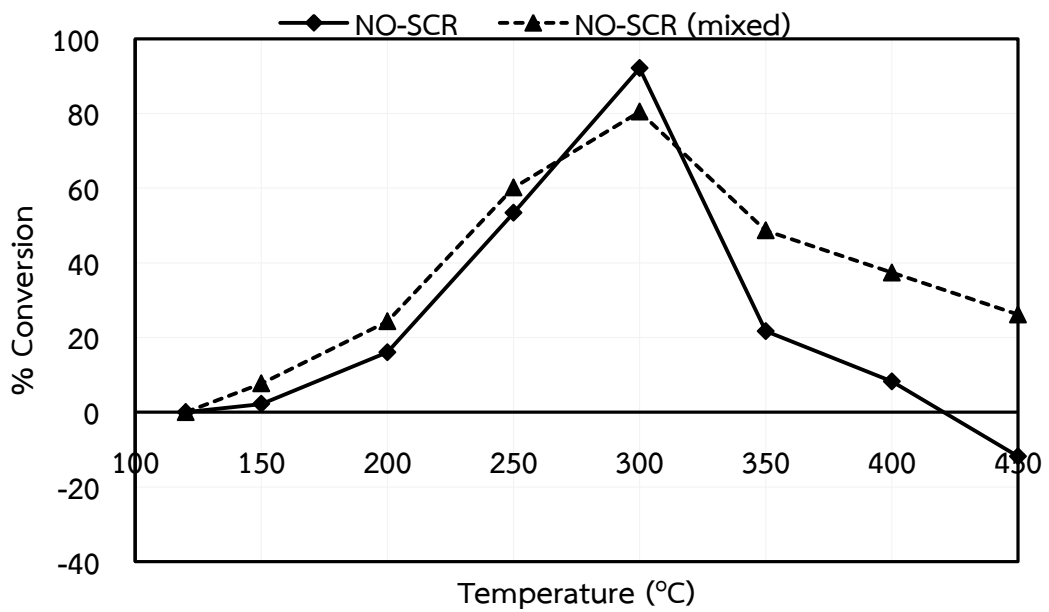
รูปที่ 4.23 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดเบนซินไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%Benzene conversion to CO₂) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo



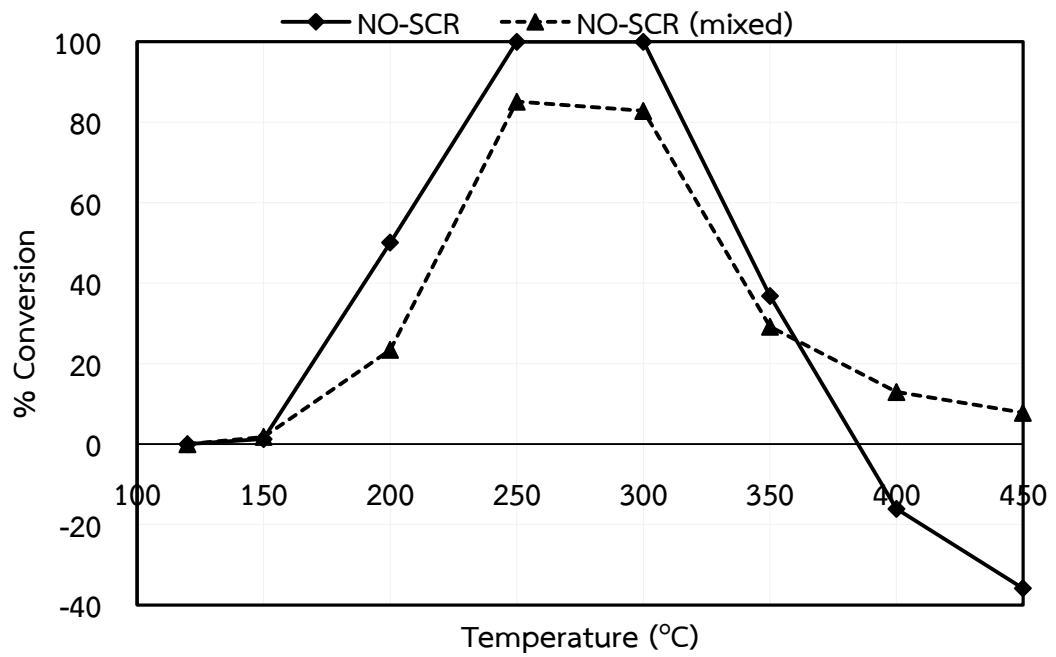
รูปที่ 4.24 แบบจำลองการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบร่วม



รูปที่ 4.25 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนตริกออกไซด์ (%NO conversion) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo



รูปที่ 4.26 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนตริกออกไซด์ (%NO conversion) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo



รูปที่ 4.27 ผลการเปรียบเทียบความสามารถในการกำจัดไนตริกออกไซด์ (%NO conversion) ระหว่างระบบเดี่ยวและระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การพิจารณาประสิทธิภาพความเป็นไปได้ในการกำจัดเบนซีนและไนตริกออกไซด์ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนและปฏิกิริยา SCR โดยการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและสัดส่วนของโมลิบดีนัมออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5 - MoO_3/TiO_2$ ทำการทดลองในสองระบบคือ ระบบเดี่ยวที่แยกศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนกับปฏิกิริยาการรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย และระบบร่วมที่ศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยาการรีดิวซ์ไนตริกออกไซด์ด้วยแอมโมเนีย โดยพิจารณาการกำจัดเบนซีน (%benzene conversion)และค่าการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (%benzene conversion to CO_2) ของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน และการกำจัดไนตริกออกไซด์ (%NO conversion) ของปฏิกิริยา SCR ได้ข้อสรุปดังนี้

ผลการศึกษาในระบบเดี่ยว พบว่าการกำจัดเบนซีนและการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดเบนซีนและการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้สูงที่สุด และ 2V9Mo 2V14Mo รองลงมาตามลำดับ ในขณะที่การกำจัดไนตริกออกไซด์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo ให้ประสิทธิภาพในการกำจัดไนตริกออกไซด์ได้สูงที่สุด ในช่วงอุณหภูมิการทำงานที่ 250 - 300 °C และ 2V12Mo 2V9Mo รองลงมาตามลำดับ

จากผลการศึกษาในระบบร่วม เมื่อพิจารณาปฏิกิริยา SCR เป็นหลัก ในช่วงอุณหภูมิการทำงานที่ให้ค่าการกำจัดไนตริกออกไซด์ได้ดีที่สุดคือที่อุณหภูมิ 300 °C และปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่มีค่าการกำจัดเบนซีน รวมถึงการเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีที่สุดใ อุณหภูมิการทำงานเดียวกัน สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ

ที่สุดในระบบร่วมที่มีการกำจัดเบนซีน การเปลี่ยนเบนซีนไปเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และการกำจัดไนโตริกออกไซด์ในเวลาเดียวกันได้ดีที่สุด

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนพบว่า ในการเกิดปฏิกิริยาส่วนหนึ่งเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน ทำให้เบนซีนสลายตัวกลายเป็นสารออกซิเจนตัวอื่นที่ไม่ใช่คาร์บอนไดออกไซด์ทั้งหมด ดังนั้นในการตรวจวัดควรพิจารณาวิธีการเก็บตัวอย่าง หรือการทำปฏิกิริยาในสถานะที่อัตราการไหลต่ำลง เพื่อให้สามารถเก็บตัวอย่างของสารประกอบออกซิเจนที่เกิดขึ้นในระบบ ออกมาวิเคราะห์หาว่าเป็นสารชนิดใด



รายการอ้างอิง

1. Matsuda, S., et al., *Process for reducing an eliminating nitrogen oxides in an exhaust gas*. 1982, Google Patents.
2. กรมควบคุมมลพิษ, ส. ส่วนคุณภาพอากาศในบรรยากาศ. [cited 2559; Available from: http://infofile.pcd.go.th/air/voc07_standard.pdf?CFID=8720703&CFTOKEN=70237361.
3. Forzatti, P., *Environmental catalysis for stationary applications*. Catalysis Today, 2000. **62**(1): p. 51-65.
4. Grassian, V.H., *Environmental Catalysis*. 2005: CRC press.
5. Clarebout, G., et al., *Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on vanadium oxide catalysts supported on titania-alumina*. Applied Catalysis, 1991. **76**(2): p. L9-L14.
6. Martín, J.A., et al., *Nitrous oxide formation in low temperature selective catalytic reduction of nitrogen oxides with V₂O₅/TiO₂ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **70**(1-4): p. 330-334.
7. Fierro, J.L.G., *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. Chemical Industries. 2005: CRC Press
8. Nova, I., et al., *Characterization and reactivity of TiO₂-supported MoO₃ De-Nox SCR catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **17**(3): p. 245-258.
9. Garcin, E., F. Luck, and R. Surantyn, *V/Mo/W catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides*. 1998, Google Patents.
10. Casagrande, L., et al., *SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior*. Applied Catalysis B: Environmental, 1999. **22**(1): p. 63-77.
11. Lietti, L., et al., *Characterization and Reactivity of V₂O₅-MoO₃/TiO₂ De-NO_x SCR Catalysts*. Journal of Catalysis, 1999. **187**(2): p. 419-435.
12. Uraz, C. and S. Atalay, *V₂O₅-MoO₃ Catalysts Preparation and Performance Testing on the Oxidation of Benzene to Maleic Anhydride in a Fixed Bed Reactor*. Iran. J. Chem. Chem. Eng., 2012. **31**(2): p. 9-13.

13. Dreibelbis, J.A., *Preparation of maleic anhydrides and catalysts thereof*. 1961, Google Patents.
14. LAZĂR LILIANA , S.S., KO-SER HEINZ , BALASANIAN ION INFLUENCE OF SULPHUR DIOXIDE AND HALOGENATED ACIDS UPON BENZENE CONVERSION ON SCR-DeNOx COMMERCIAL CATALYST. Scientific Publications, 2006. **VII, No. 2(SCSCC6)**: p. 293 -300.
15. มโนวรกุล, อ., การเกิด N_2O และ SO_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา SCR ประเภทวานาเดียม ระหว่างการเกิดปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดของ NO ด้วย NH_3 . 2556, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
16. Debecker, D.P., et al., *Total oxidation of benzene and chlorobenzene with MoO_3 - and WO_3 -promoted V_2O_5/TiO_2 catalysts prepared by a nonhydrolytic sol-gel route*. Catalysis Today, 2010. **157(1-4)**: p. 125-130.
17. Taweasuk, B., *Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by ammonia over $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ catalysts in A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering Faculty of Engineering*. 2011, Chulalongkorn University.
18. He, Z., et al., *Mo-modified Pd/Al_2O_3 catalysts for benzene catalytic combustion*. Journal of Environmental Sciences, 2014. **26(7)**: p. 1481-1487.
19. NITIN R. DIGHORE, P.L.A., SURESH T. GAIKWAD, ANJALI S. RAJBHOJ, *Nanosized MoO_3 as a reusable heterogeneous catalyst for the synthesis of 2,6-bis(benzylidene)cyclohexanones*. Materials Science-Poland, 2015. **33(1)**: p. 163-168.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

ก.1 ข้อมูลสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังนี้

1. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) commercial grade P25
2. แอมโมเนียมเมตาวานาเดต (NH₄VO₃) 99.99%
3. แอมโมเนียมเฮปตาโมลิบเดต ((NH₄)₆MO₇O₂₄) ≥99.99%
4. กรดออกซาลิก (H₂C₂O₄)

ก.2 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว V₂O₅/TiO₂

ข้อมูลจำเป็นที่ใช้ในการคำนวณ

- NH₄VO₃ มวลโมเลกุล เท่ากับ 116.98 กรัม/โมล
- (NH₄)₆MO₇O₂₄ มวลโมเลกุล เท่ากับ 1251.98 กรัม/โมล
- V₂O₅ มวลโมเลกุล เท่ากับ 181.88 กรัม/โมล
- MoO₃ มวลโมเลกุล เท่ากับ 143.93 กรัม/โมล

วิธีการคำนวณ

ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่มีปริมาณโลหะออกไซด์ในรูป V₂O₅ 3.0 %wt โดยใช้เกลือ NH₄VO₃ เป็นสารตั้งต้น และใช้น้ำหนักของตัวรองรับ (TiO₂) ปริมาณ 4 กรัม เป็นเกณฑ์เพื่อคิดเทียบจากน้ำหนักของ TiO₂ จะได้ว่า

$$\frac{x}{4+x} = 0.03 \text{ หรือ } x = 0.1237 \text{ กรัม} \quad \text{เมื่อ } x \text{ คือ ปริมาณ } V_2O_5$$

ต้องการ V_2O_5 หนัก 181.88 กรัม ต้องใช้เกลือ $NH_4VO_3 = 2 \times 116.98 = 233.86$ กรัม

ต้องการ V_2O_5 หนัก 0.1237 กรัม ต้องใช้เกลือ $NH_4VO_3 = 0.1591$ กรัม

ดังนั้น ต้องใช้สารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 เท่ากับ 0.1591 กรัม

ก.3 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$

วิธีการคำนวณ

ต้องการตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ ที่มีปริมาณโลหะออกไซด์ในรูป MoO_3 10%wt โดยใช้เกลือ $(NH_4)_6MO_7O_{24}$ เป็นสารตั้งต้น และใช้น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยวที่ได้จาก ก.2 คือ V_2O_5/TiO_2 ปริมาณ 4.1591 กรัม เป็นเกณฑ์เพื่อคิดเทียบจากน้ำหนักของ V_2O_5/TiO_2 จะได้ว่า

$$\frac{x}{4.1591+x} = 0.10 \text{ หรือ } x = 0.4621 \text{ กรัม} \quad \text{เมื่อ } x \text{ คือ ปริมาณ } MoO_3$$

ต้องการ MoO_3 หนัก 143.93 กรัม ต้องใช้เกลือ $(NH_4)_6MO_7O_{24} = 1251.98/7 = 178.85$ กรัม

ต้องการ MoO_3 หนัก 0.4621 กรัม ต้องใช้เกลือ $(NH_4)_6MO_7O_{24} = 0.5742$ กรัม

ดังนั้น ต้องใช้สารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ เท่ากับ 0.5742 กรัม

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณโลหะออกไซด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP

ข.1 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมสารละลาย ICP สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ V_2O_5 ในตัวเร่งปฏิกิริยา

Standard V ที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีความเข้มข้นไม่เกิน 15 ppm (15 mg/L)

ตัวเร่งปฏิกิริยามี V_2O_5 3 %wt

V_2O_5 181.88 กรัม มี V 101.88 กรัม

V_2O_5 0.03 กรัม มี V 0.0168 กรัม

ที่ V 16.805 มิลลิกรัม ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ = 1 กรัม

ที่ V 8 มิลลิกรัม/1000 มิลลิลิตร ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ = 0.476 กรัม

ต้องการเตรียมสารละลาย ICP ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ดังนั้นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ เท่ากับ 0.0476 กรัม

ข.2 ตัวอย่างการคำนวณการเตรียมสารละลาย ICP สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณ MoO_3 ในตัวเร่งปฏิกิริยา

Standard Mo ที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีความเข้มข้น 100 ppm (100 mg/L)

ตัวเร่งปฏิกิริยามี MoO_3 10 %wt

MoO_3 144 กรัม มี Mo 96 กรัม

MoO_3 0.1 กรัม มี Mo 0.067 กรัม

ที่ Mo 67 มิลลิกรัม ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 1 กรัม

ที่ Mo 100 มิลลิกรัม/1000 มิลลิลิตร ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ 1.49 กรัม

ต้องการเตรียมสารละลาย ICP ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ดังนั้นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ เท่ากับ 0.15 กรัม

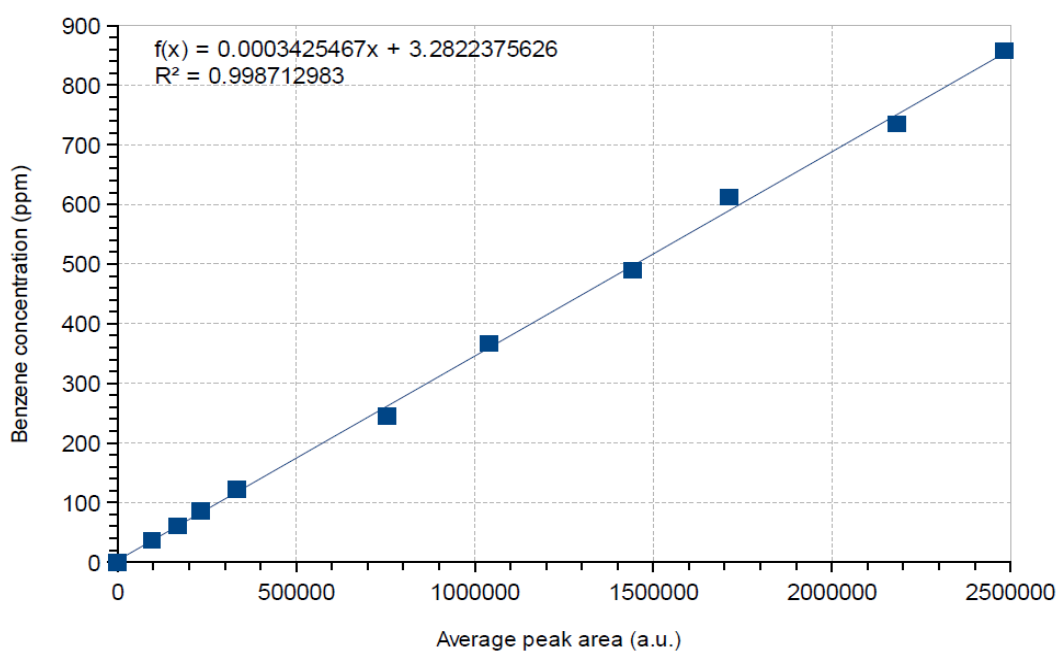


ภาคผนวก ค

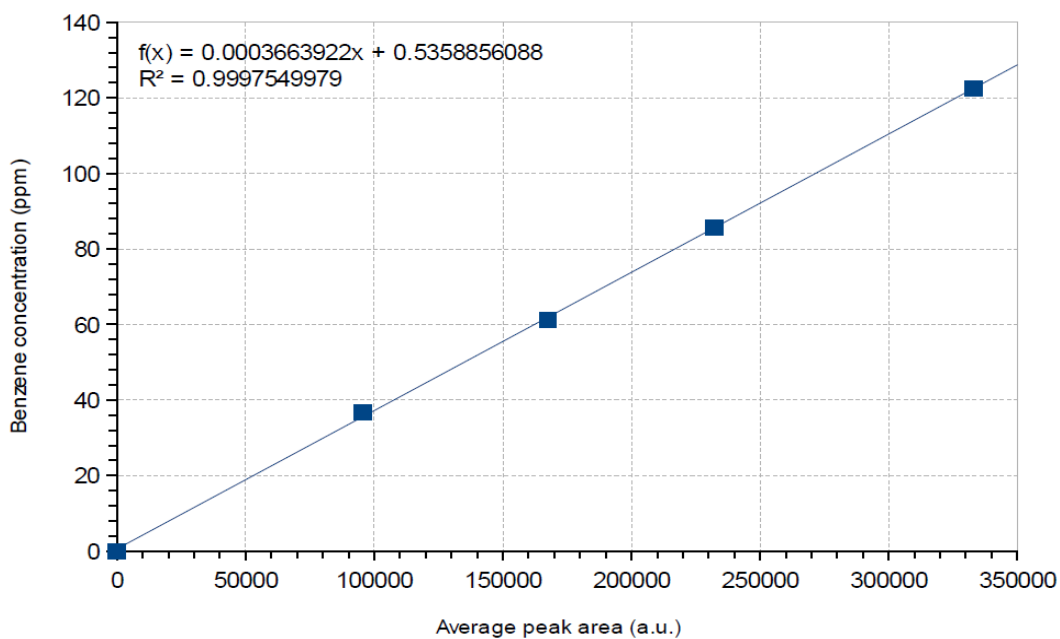
การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)

ค.1 กราฟมาตรฐานเบนซีน

การสร้าง Calibration curve ของเบนซีน โดยใช้สารละลายผสมระหว่างเบนซีน อะซิโตน และน้ำ การเตรียมสารละลาย เริ่มจากชั่งเบนซีน 0.0744 g ลงในขวดวัดปริมาตร 100 ml ก่อนเติมน้ำกลั่น 30 ml จากนั้นค่อยๆเติมตัวทำละลายอะซิโตนลงในขวดวัดปริมาตร จนได้สารละลายใส ก่อนปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้สารละลายมีปริมาตร 100 ml โดยความเข้มข้นของเบนซีนในสารละลายคำนวณได้จากน้ำหนักของเบนซีนในสารละลายนั้น ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ ค.1 ถึง ค.2



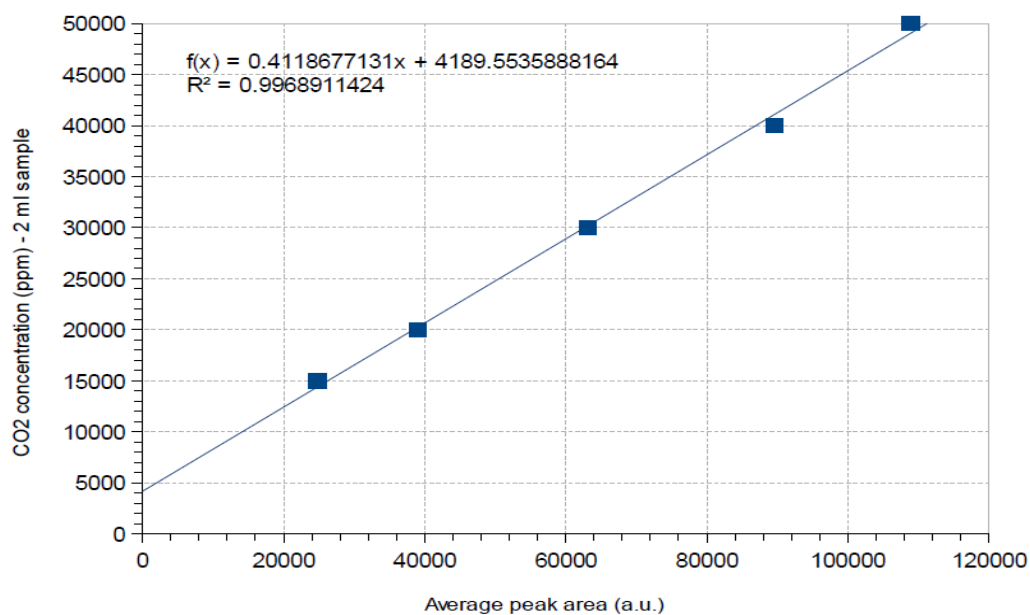
รูปที่ ค.1 Calibration curve ของเบนซีนในช่วงความเข้มข้นสูง (100 - 800 ppm)



รูปที่ ค.2 Calibration curve ของเบนซีนในช่วงความเข้มข้นสูง (0 - 120 ppm)

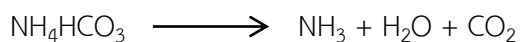
ค.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์

การสร้าง Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการฉีดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (เข้มข้น 100%) โดยใช้ syringe ขนาด 100 μ l ที่ปริมาตรต่าง ๆ แล้วทำการคำนวณกลับว่าถ้าแก๊ส CO₂ ปริมาณดังกล่าวมาจากการฉีดแก๊สตัวอย่าง 2 ml จะเทียบเท่ากับความเข้มข้นกี่ ppm ผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงดังรูป ดังรูปที่ ค.3



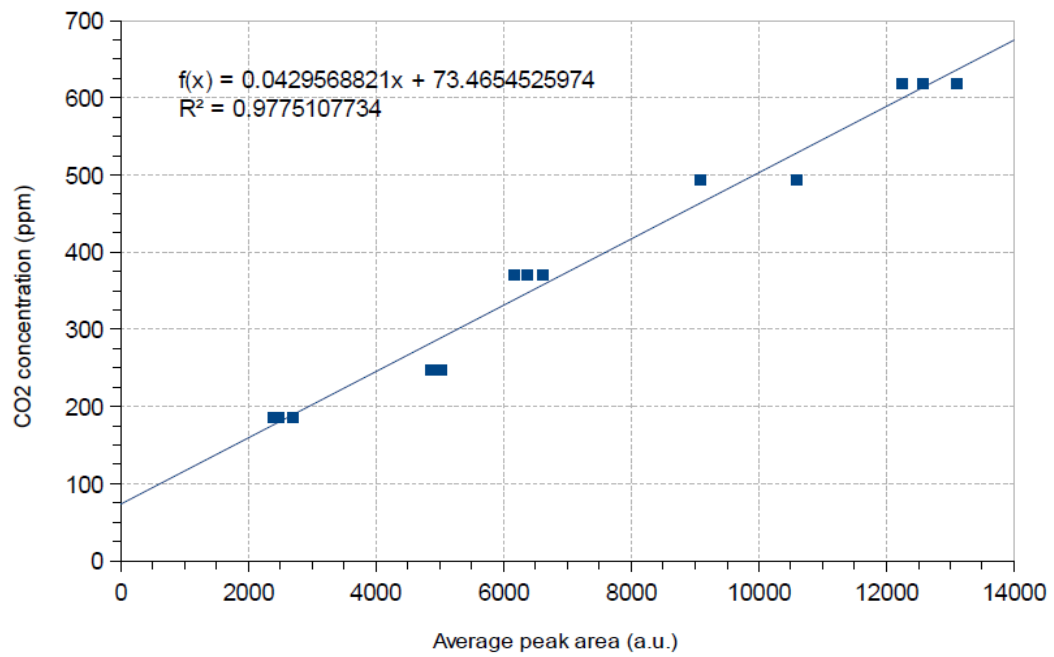
รูปที่ ค.3 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง (15000 - 50000 ppm) TCD current 100 mA

การสร้าง Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ โดยใช้สารละลาย ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3) และ sodium bicarbonate (NaHCO_3) ฉีดในคอลัมน์ GC เพื่อให้สารสลายตัวด้วยความร้อน เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ



ที่ปริมาตร 0.3 - 1.0 μL จะได้กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ ดังรูปที่

ค.4



รูปที่ ค.4 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180 - 620 ppm)

TCD current 120 mA



ภาคผนวก ง

การคำนวณความเป็นกรดทั้งหมดบนพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5 - MoO_3/TiO_2$

โดยเทคนิค Pyridine adsorption และ $NH_3 - TPD$

ง.1 ตัวอย่างการคำนวณหาจำนวนตำแหน่งความเป็นกรด (acid site) บนพื้นที่ผิวทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี Pyridine adsorption

พื้นที่ความเป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9MO

ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม

พื้นที่ได้กราฟทั้งหมดที่ถูกดูดซับ = 1531905.33 คิดเป็น $22.46021E-06$ mol

พื้นที่ได้กราฟที่อิ่มตัว = 4419046.67 คิดเป็น $7.0969E-06$ mol

ดังนั้นที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9MO 1 กรัม จะมี total acid site เท่ากับ $70.97 \mu\text{mol/g}$

ง.2 ตัวอย่างการคำนวณหาความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยวิธี $NH_3 - TPD$

สมการมาตรฐานที่ใช้ในการคำนวณ $y = 0.0508737864x + 0.0898666667$

เมื่อ y คือ พื้นที่ได้กราฟ

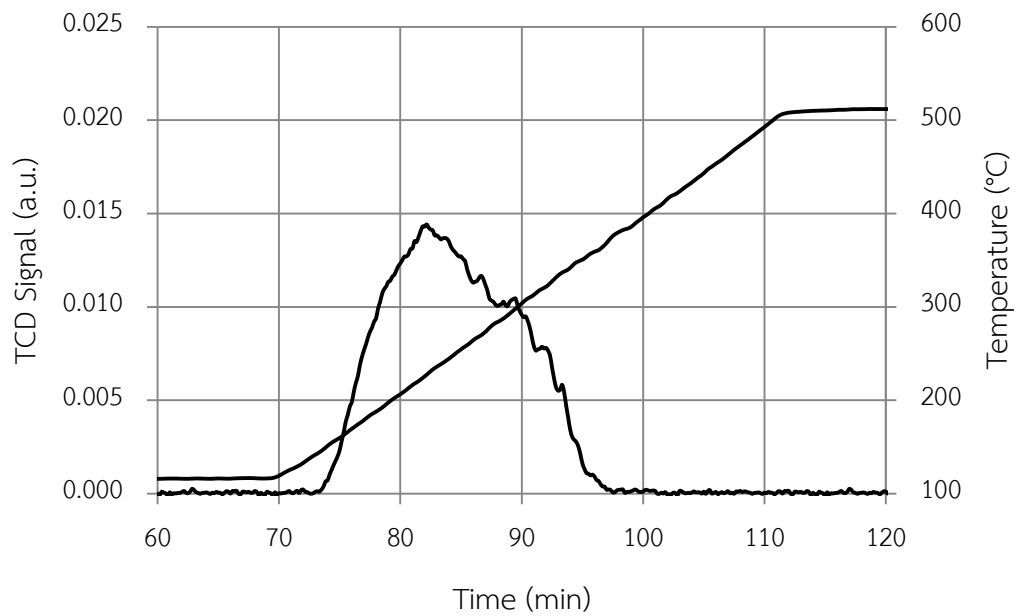
X คือ μmol

ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9MO 0.1 กรัม

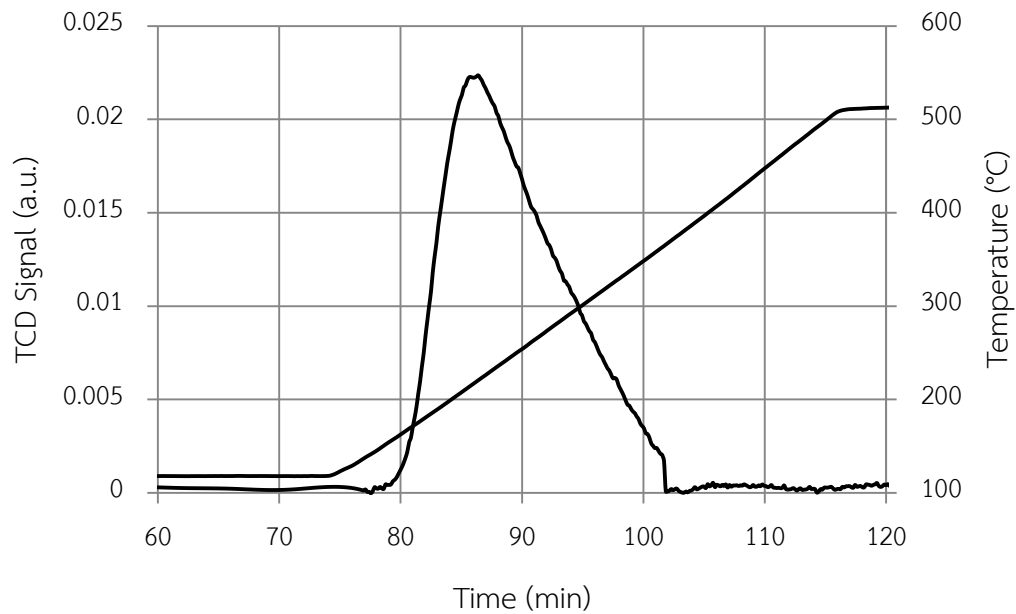
มีพื้นที่ได้กราฟ = 0.3173 คิดเป็น $4.4705 \mu\text{mol}$

ดังนั้นที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9MO 1 กรัม มีความเป็นกรดทั้งหมด เท่ากับ $44.71 \mu\text{mol}$

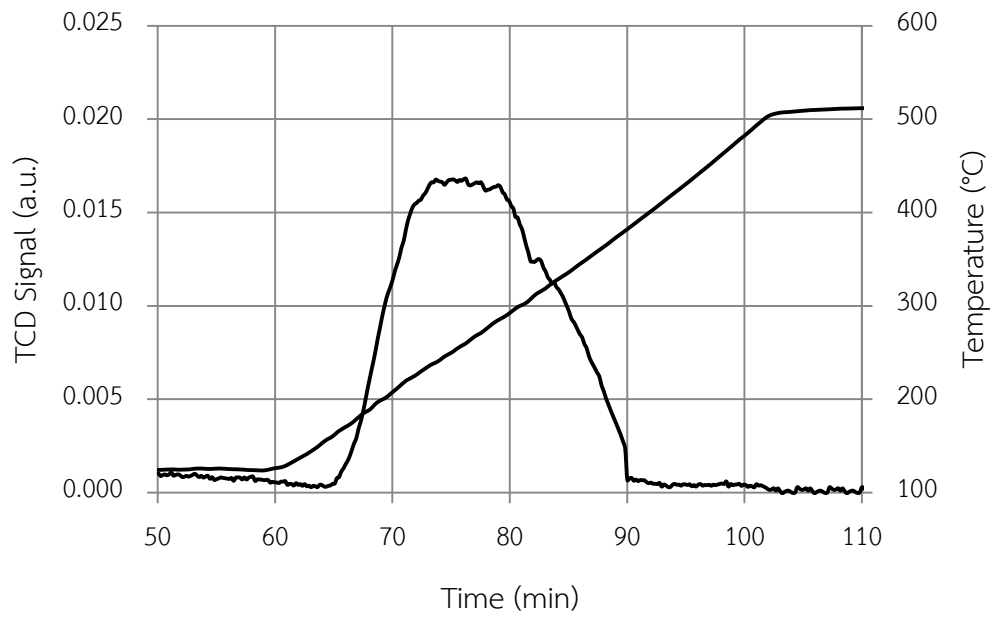
ง.3 ข้อมูล NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา



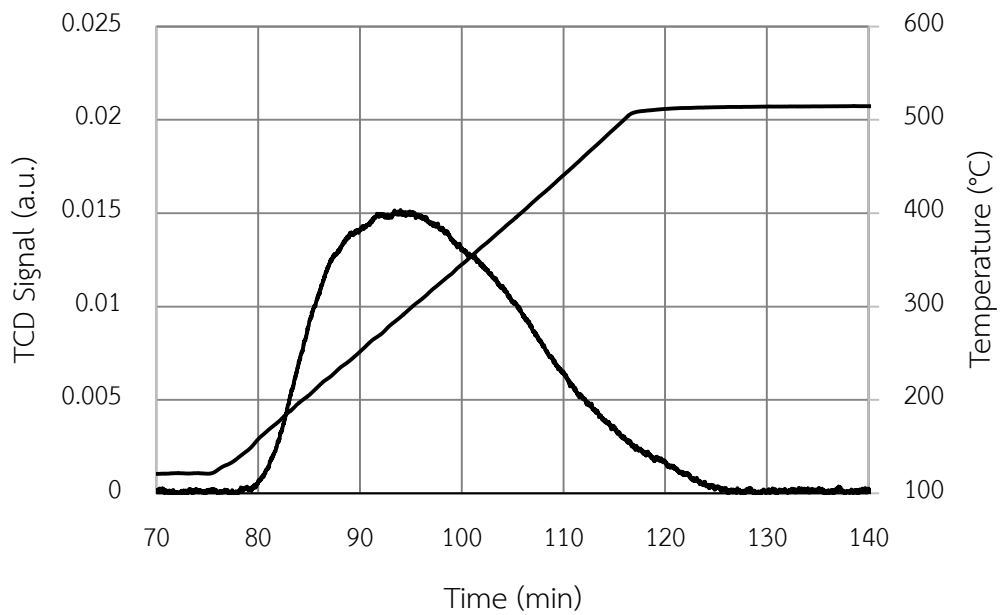
รูปที่ ง.1 NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo



รูปที่ ง.2 NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo



รูปที่ ๓.3 NH₃-TPD pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo



รูปที่ ๓.4 NH₃-TPD pattern ของตัวรองรับ TiO₂

ภาคผนวก จ

ข้อมูลผลการทดลอง

ผลการทดลองในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนและปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5 - MoO_3/TiO_2$ โดยแสดงในรูปของ %benzene conversion, %benzene conversion to CO_2 , %NO conversion และ NO ppm ในระบบเดี่ยวและ แสดงผลการทดลองในรูปของ %benzene conversion, %benzene conversion to CO_2 , และ %NO conversion ในระบบร่วมที่เป็นการกำจัดเบนซีนของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนกับการกำจัดไนตริกออกไซด์ของปฏิกิริยา SCR ในเวลาเดียวกัน และตัวอย่างโครมาโทแกรมที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กันที่ได้จากเครื่อง GC-2014 ECD ที่ใช้ในการตรวจวัดแก๊ส NO

จ.1 ผลการทดลองในระบบเดี่ยว

ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo

ตารางที่ จ.1 ผลการทดลองระบบเดี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo

Temp.	%benzene conversion	%benzene conversion CO_2	%NO conversion	NO ppm
120	10.49	0.00	1.15	0.00
150	12.46	0.00	7.02	0.00
200	18.34	0.00	28.84	0.00
250	35.20	16.36	47.81	0.00
300	48.38	21.19	22.86	0.00
350	62.66	23.08	2.04	0.00
400	72.68	25.20	-19.37	77.16
450	84.62	26.81	-23.82	86.59

ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo

ตารางที่ จ.2 ผลการทดลองระบบเดี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo

Temp.	%benzene conversion	%benzene conversion CO ₂	%NO conversion	NO ppm
120	2.83	0.00	0.00	0.00
150	10.62	0.00	2.22	0.00
200	26.40	0.00	16.04	0.00
250	53.86	18.57	53.36	0.00
300	71.08	28.04	92.10	0.00
350	85.60	38.81	21.71	0.00
400	92.54	47.47	8.23	0.00
450	93.83	49.86	-11.80	75.57

ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo

ตารางที่ จ.3 ผลการทดลองระบบเดี่ยวของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo

Temp.	%benzene conversion	%benzene conversion CO ₂	%NO conversion	NO ppm
120	5.82	0.00	0.00	0.00
150	10.18	0.00	1.25	0.00
200	15.28	0.00	50.07	0.00
250	29.47	14.07	100.00	0.00
300	39.51	18.75	100.00	0.00
350	50.01	21.17	36.84	0.00
400	65.10	22.98	-16.07	73.00
450	81.81	24.47	-35.86	93.81

ตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (P25)

ตารางที่ จ.4 ผลการทดลองระบบเดี่ยวของตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (P25)

Temp.	%benzene conversion	%benzene conversion CO ₂	%NO conversion	NO ppm
120	1.88	0.00	0.00	0.00
150	3.97	0.00	0.36	0.00
200	12.81	0.00	11.51	0.00
250	16.11	0.00	13.33	0.00
300	28.90	19.19	30.78	0.00
350	30.30	18.62	31.24	0.00
400	41.32	18.22	31.58	0.00
450	52.17	26.00	22.44	0.00

จ.2 ผลการทดลองในระบบร่วม

ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo

ตารางที่ จ.5 ผลการทดลองระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo

Temp.	%benzene conversion	%benzene conversion to CO ₂	%NO conversion
120	4.23	0.00	0.00
150	6.51	0.00	3.31
200	18.86	0.00	35.74
250	31.19	16.61	42.43
300	54.22	24.65	27.35
350	67.24	37.10	20.42
400	81.65	45.49	13.23
450	90.59	57.15	8.86

ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo

ตารางที่ จ.6 ผลการทดลองระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V12Mo

Temp.	%benzene conversion	%benzene conversion to CO ₂	%NO Conversion
120	1.18	0.00	0.00
150	11.92	0.00	7.67
200	30.43	0.00	24.31
250	63.11	28.15	60.13
300	72.62	42.67	80.44
350	87.55	57.82	48.66
400	93.92	61.64	37.37
450	95.71	65.62	26.14

ตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo

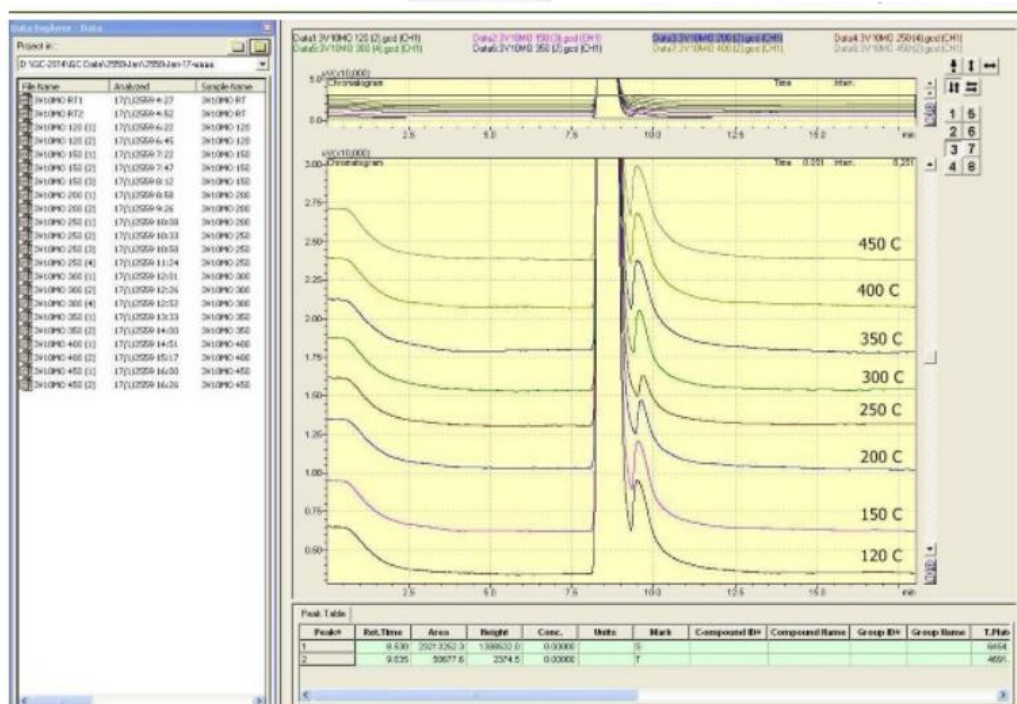
ตารางที่ จ.7 ผลการทดลองระบบร่วมของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V14Mo

Temp.	%benzene conversion	%benzene conversion to CO ₂	%NO Conversion
120	1.55	0.00	0.00
150	5.65	0.00	1.78
200	12.96	0.00	23.41
250	33.37	16.45	85.11
300	45.01	28.82	82.82
350	58.32	34.95	29.20
400	75.49	44.46	12.95
450	88.85	49.22	7.77

ตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (P25)

ตารางที่ จ.8 ผลการทดลองระบบร่วมของตัวรองรับไทเทเนียมออกไซด์ (P25)

Temp.	%benzene conversion	%benzene conversion to CO ₂	%NO Conversion
120	8.02	0.00	0.00
150	10.41	0.00	15.31
200	10.57	0.00	6.87
250	18.22	0.00	14.34
300	34.44	0.00	4.03
350	36.86	0.00	10.71
400	44.53	0.00	-23.87
450	47.94	19.03	-31.72



รูปที่ จ.1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมการวัด NO ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ

จ.3 ตัวอย่างการคำนวณการรายงานผลการทำปฏิกิริยา (%Conversion)

ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน

$$\% \text{Benzene conversion} = \frac{[\text{Benzene}]_{\text{in}} - [\text{Benzene}]_{\text{out}}}{[\text{Benzene}]_{\text{in}}} \times 100$$

เมื่อ $[\text{Benzene}]_{\text{in}}$ = ค่าเฉลี่ยพื้นที่ใต้พีค (ที่ได้จากเครื่อง GC-FID) ของเบนซีนขาเข้า

$[\text{Benzene}]_{\text{out}}$ = ค่าเฉลี่ยพื้นที่ใต้พีค (ที่ได้จากเครื่อง GC-FID) ของเบนซีนขาออก

เทียบเป็นความเข้มข้นของเบนซีนจากกราฟมาตรฐานของเบนซีน ค.1

$$\% \text{Benzene conversion to CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2] \text{ in Benzene combustion}}{[\text{Benzene}]_{\text{in}} \times 6} \times 100$$

เมื่อ $[\text{CO}_2] \text{ in benzene combustion}$ = ความเข้มข้นของ CO₂ ที่ได้จากการนำพื้นที่ใต้พีค (จากเครื่อง GC-TCD) เทียบเป็นความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ ค.2

$[\text{Benzene}]_{\text{in}}$ = ความเข้มข้นของเบนซีนที่ได้จากการนำพื้นที่ใต้พีคเทียบเป็นความเข้มข้นจากกราฟมาตรฐานของเบนซีน ค.1

ปฏิกิริยา SCR

$$\% \text{NO conversion} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}} \times 100$$

เมื่อ $[\text{NO}]_{\text{in}}$ = ค่าเฉลี่ยพื้นที่ใต้พีค (ที่ได้จากเครื่อง GC-ECD) ของ NO ขาออก (ที่ 120°C ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา)

$[\text{NO}]_{\text{out}}$ = ค่าเฉลี่ยพื้นที่ใต้พีค (ที่ได้จากเครื่อง GC-ECD) ของ NO ขาออก (ที่อุณหภูมิการทำงานต่างๆ)

ตัวอย่างการคำนวณการรายงานผลการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา 2V9Mo ในระบบเดี่ยว
ที่อุณหภูมิ 250 °C

$$\% \text{Benzene conversion} = \frac{258910 - 167784}{258910} \times 100 = \mathbf{35.20}$$

$$\% \text{Benzene conversion to CO}_2 = \frac{90.31}{91.97 \times 6} \times 100 = \mathbf{16.36}$$

$$\% \text{NO conversion} = \frac{4263.27 - 2640.12}{4263.27} \times 100 = \mathbf{47.81}$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวปพิชญาภรณ์ ต้นถาวร เกิดวันพฤหัสบดีที่ 9 มกราคม พ.ศ.2535 จังหวัดชลบุรี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนชลกันยานุกูล จังหวัดชลบุรี ในปีการศึกษา 2552 และเข้ารับการศึกษาระดับปริญญาตรีที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2556 และได้ศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

