

การกำจัดเบนซีนออกจากแก๊สปล่อยทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$, V_2O_5/TiO_2 , และ
 Co_3O_4/TiO_2



นางสาวปิยนุช สบายแก้ว

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

REMOVAL OF BENZENE FROM EXHAUST GAS OVER V_2O_5 - Co_3O_4/TiO_2 , V_2O_5/TiO_2 , AND
 Co_3O_4/TiO_2 CATALYSTS.

Miss Piyanut Sabaikaew



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	การกำจัดเบนซีนออกจากแก๊สปล่อยทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$, V_2O_5/TiO_2 , และ Co_3O_4/TiO_2
โดย	นางสาวปิยนุช สบายแก้ว
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์)

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

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.อนงค์นาฏ สมหวังธนโรจน์)

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

ปิยนุช สบายแก้ว : การกำจัดเบนซีนออกจากแก๊สปล่อยทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$, V_2O_5/TiO_2 , และ Co_3O_4/TiO_2 (REMOVAL OF BENZENE FROM EXHAUST GAS OVER $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$, V_2O_5/TiO_2 , AND Co_3O_4/TiO_2 CATALYSTS.) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.ธราธร มงคลศรี, 62 หน้า.

ในงานวิจัยนี้มีการกำจัดเบนซีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$, V_2O_5/TiO_2 , และ Co_3O_4/TiO_2 ที่บรรจุอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation) และวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP, single point BET, NH_3 -TPD, และการดูดซับไพรีดีน การศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ระบบ ระบบแรกเป็นการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา Selective Catalytic Reduction (SCR) และระบบที่สองเป็นการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR โดยทั้งสองระบบทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ $120^\circ C$ ถึง $450^\circ C$ ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 แม้ว่าจะมีความสามารถในการกำจัด NO และเบนซีนที่สูง แต่มีค่าการเลือกเกิด CO_2 ไม่สูง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Co_3O_4/TiO_2 นั้นมีความสามารถในการกำจัดเบนซีนและค่าการเลือกเกิด CO_2 ที่สูงแต่สามารถกำจัด NO ได้ไม่ดี ในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ นั้นพบว่าช่วงอุณหภูมิที่ให้ความสามารถในการกำจัด NO นั้นกว้างขึ้นและยังมีค่าการเลือกเกิด CO_2 ที่สูงในช่วงอุณหภูมินี้ด้วย



ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2558

5770228321 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: BENZENE OXIDATION / SCR / COMBINE OF BENZENE OXIDATION SCR / V₂O₅ / CO₃O₄ / V₂O₅-CO₃O₄ / TiO₂ (P25)

PIYANUT SABAICAEW: REMOVAL OF BENZENE FROM EXHAUST GAS OVER V₂O₅-CO₃O₄/TiO₂, V₂O₅/TiO₂, AND Co₃O₄/TiO₂ CATALYSTS.. ADVISOR: ASSOC. PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., 62 pp.

This research investigated catalytic removal of benzene over V₂O₅-Co₃O₄/TiO₂, V₂O₅/TiO₂, and Co₃O₄/TiO₂ catalysts in a fixed bed reactor. The catalysts were prepared by wet impregnation method and characterized by ICP, single point BET, NH₃-TPD, and pyridine adsorption techniques. The experiments were divided into two systems. In the first system, benzene oxidation and SCR reaction were individually tested. In the second system both reactions were simultaneously carried out. The reaction temperatures were between 120°C and 450°C. The result showed that V₂O₅/TiO₂ catalyst although having high NO removal and benzene oxidation activity but low CO₂ selectivity. Co₃O₄/TiO₂ catalyst exhibited high benzene oxidation activity with high CO₂ selectivity but low NO removal performance. In case of V₂O₅-Co₃O₄/TiO₂, the catalyst illustrated wider operating temperature range for NO removal with high CO₂ selectivity.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Department: Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2015

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ได้รับความอนุเคราะห์จากผู้มีอุปการคุณหลาย ๆ ท่าน ข้าพเจ้าจึงขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคอยช่วยแก้ไข ปัญหาในขณะที่ทำการทดลองตลอดจนวิทยานิพนธ์เล่มนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ซึ่งประกอบด้วย ศาสตราจารย์ ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ รองศาสตราจารย์ ดร.อนงค์นาฏ สมหวังธนโรจน์ และ อาจารย์ ดร. ธงชัย กลิ่นหรั่ง ที่ได้ให้คำแนะนำอันเป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้

ขอขอบพระคุณผู้ที่มีส่วนเกี่ยวข้อง รวมถึงเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีที่ช่วยให้ คำปรึกษาในการดำเนินงานเกี่ยวกับเอกสารการสอบวิทยานิพนธ์

และสุดท้ายขอขอบพระคุณสถาบันวิจัยและเทคโนโลยี ปตท. วังน้อย ที่สนับสนุนทุนใน การทำวิจัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ	ญ
สารบัญตาราง.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ปฏิกริยาที่ใช้ในการกำจัดมลพิษในอากาศ	5
2.1.1 ออกซิเดชัน (Oxidation)	5
2.1.2 รีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction).....	5
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	7
บทที่ 3 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย	15
3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	15
3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	16
3.2.1 เทคนิค Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES).....	16
3.2.2 เทคนิค Single Point BET	16
3.2.3 เทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)	17
3.2.4 เทคนิค NH ₃ Temperature Programmed Desorption (NH ₃ -TPD)	17

3.2.5 เทคนิคการดูดซับไพรีดีน (Pyridine Adsorption)	17
3.3 ระบบการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR (ระบบแยก).....	18
3.3.1 การทดสอบความสามารถในการกำจัดเบนซีนด้วยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน	18
3.3.2 การทดสอบความสามารถในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยา SCR .	18
3.4 ระบบการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR (ระบบรวม).....	19
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	21
4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	21
4.1.1 เทคนิค Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES).....	21
4.1.2 เทคนิค Single Point BET	21
4.1.3 เทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)	22
4.1.4 เทคนิค NH ₃ Temperature Programmed Desorption (NH ₃ -TPD)	23
4.1.5 เทคนิคการดูดซับไพรีดีน (Pyridine Adsorption)	23
4.2 ระบบการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR (ระบบแยก).....	24
4.2.1 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน	24
4.2.2 ปฏิกิริยา SCR และปฏิกิริยาแอมโมเนียออกไซด์	26
4.3 ระบบการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR (ระบบรวม).....	33
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	45
5.1 ข้อเสนอแนะ	46
รายการอ้างอิง	47
ภาคผนวก.....	51
ภาคผนวก ก ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	52
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53

ข.1 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ เดี่ยว	53
ข.2 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ผสม	54
ภาคผนวก ค Calibration curve ของเบนซีนและคาร์บอนไดออกไซด์ (CO ₂)	55
ภาคผนวก ง ผลของการทดลองเบื้องต้น	56
ภาคผนวก จ ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD	57
ภาคผนวก ฉ ตัวอย่างผลการทดลอง	59
ภาคผนวก ช ตัวอย่างการคำนวณค่า %conversion ของเบนซีนและ NO รวมถึง selectivity ของ CO ₂	61
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	62

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1	โครงสร้างของเบนซีน	4
รูปที่ 3.1	แผนผังกระบวนการกำจัดเบนซีน และกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR)	20
รูปที่ 4.1	เฟสของ TiO_2 (P25) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็น TiO_2 (P25)	22
รูปที่ 4.2	ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C	29
รูปที่ 4.3	ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C	30
รูปที่ 4.4	ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C	31
รูปที่ 4.5	ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR ของตัวรองรับ TiO_2 ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C	32
รูปที่ 4.6	ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C	35
รูปที่ 4.7	ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C	36
รูปที่ 4.8	ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C	37
รูปที่ 4.9	ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR ของตัวรองรับ TiO_2 ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C	38
รูปที่ 4.10	ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่ไม่มี NO และ NH_3 (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่มี NO และ NH_3 (ระบบร่วม) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	40
รูปที่ 4.11	ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่ไม่มี NO และ NH_3 (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่มี NO และ NH_3 (ระบบร่วม) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	40

รูปที่ 4.12 ปฏิบัติการออกซีไดซ์เบนซีนที่ไม่มี NO และ NH ₃ (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับ ปฏิบัติการออกซีไดซ์เบนซีนที่มี NO และ NH ₃ (ระบบร่วม) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -Co ₃ O ₄ /TiO ₂	41
รูปที่ 4.13 ปฏิบัติการออกซีไดซ์เบนซีนที่ไม่มี NO และ NH ₃ (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับ ปฏิบัติการออกซีไดซ์เบนซีนที่มี NO และ NH ₃ (ระบบร่วม) ของตัวรองรับTiO ₂	41
รูปที่ 4.14 (ก) การจำลองลักษณะของแอมโมเนียที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดของ ระบบแยก (ข) การจำลองลักษณะของเบนซีนและแอมโมเนียที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่ง ปฏิกิริยาของระบบร่วม.....	42
รูปที่ 4.15 ปฏิบัติการ SCR ที่ไม่มีเบนซีน (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิบัติการ SCR ที่มีเบนซีน ร่วมด้วย (ระบบร่วม) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂	43
รูปที่ 4.16 ปฏิบัติการ SCR ที่ไม่มีเบนซีน (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิบัติการ SCR ที่มีเบนซีน ร่วมด้วย (ระบบร่วม) ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co ₃ O ₄ /TiO ₂	43
รูปที่ 4.17 ปฏิบัติการ SCR ที่ไม่มีเบนซีน (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิบัติการ SCR ที่มีเบนซีน ร่วมด้วย (ระบบร่วม) ของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -Co ₃ O ₄ /TiO ₂	44
รูปที่ 4.18 ปฏิบัติการ SCR ที่ไม่มีเบนซีน (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิบัติการ SCR ที่มีเบนซีน ร่วมด้วย (ระบบร่วม) ของตัวรองรับTiO ₂	44
รูปที่ ค.1 calibration curve ของเบนซีนในช่วงความเข้มข้นต่ำ (0-120 ppm)	55
รูปที่ ค.2 calibration curve ของ CO ₂ ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm).....	55
รูปที่ ง.1 การออกซีไดซ์เบนซีนในสถานะที่ไม่มีแก๊ส SO ₂	56
รูปที่ ง.2 การออกซีไดซ์เบนซีนในสถานะที่มีแก๊ส SO ₂ 30 ppm.....	56
รูปที่ จ.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	57
รูปที่ จ.2 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co ₃ O ₄ /TiO ₂ ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	57
รูปที่ จ.3 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -Co ₃ O ₄ /TiO ₂ ด้วยเทคนิค NH ₃ - TPD	58
รูปที่ จ.4 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวรองรับ TiO ₂ ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD.....	58

รูปที่ ฉ.1 ตัวอย่างผลโครมาโทกราฟ (GC-FID) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในการทำ
 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน 59

รูปที่ ฉ.2 ตัวอย่างผลโครมาโทกราฟ (GC-TCD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในการทำ
 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนจนเกิดแก๊ส CO_2 60

รูปที่ ฉ.3 ตัวอย่างผลการดูดซับไพรีดีนของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 60



สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1	สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	9
ตารางที่ 3.1	สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	15
ตารางที่ 3.2	องค์ประกอบของแก๊สที่ป้อนเข้าในระบบ สำหรับการทดสอบความสามารถในการ กำจัดเบนซีนที่สถานะของปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง.....	19
ตารางที่ 3.3	สรุปขั้นตอนการทดลองทั้งหมด ที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 120-450°C	20
ตารางที่ 4.1	องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
ตารางที่ 4.2	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
ตารางที่ 4.3	ผลของปริมาณไฟรีดินที่ถูกดูดซับ และปริมาณแอมโมเนียที่คายซับ รวมถึงผลต่าง ระหว่างไฟรีดินที่ถูกดูดซับและแอมโมเนียที่คายซับ	24
ตารางที่ 4.4	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับ ปฏิกิริยา SCR	29
ตารางที่ 4.5	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Co_3O_4/TiO_2 ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยก กับปฏิกิริยา SCR.....	30
ตารางที่ 4.6	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน แยกกับปฏิกิริยา SCR.....	31
ตารางที่ 4.7	ผลของตัวรองรับ $TiO_2(P25)$ ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับ ปฏิกิริยา SCR	32
ตารางที่ 4.8	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับ ปฏิกิริยา SCR	35
ตารางที่ 4.9	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา Co_3O_4/TiO_2 ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วม กับปฏิกิริยา SCR.....	36
ตารางที่ 4.10	ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบน ซีน ร่วมกับปฏิกิริยา SCR.....	37
ตารางที่ 4.11	ผลของตัวรองรับ $TiO_2(P25)$ ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับ ปฏิกิริยา SCR	38

ตารางที่ 5.1	สรุปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละปฏิกิริยา.....	45
ตารางที่ ก.1	เกลือโลหะ (precursor) ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และองค์ประกอบของโลหะออกไซด์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในสายแก๊สปล่อยทิ้งจากกระบวนการผลิตกระแสไฟฟ้าของโรงแยกแก๊สธรรมชาติแห่งหนึ่งนั้น พบว่ามีการปะปนของสารอินทรีย์จำพวกเบนซีน ซึ่งเป็นสารที่มีความเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต โดยเบนซีนสามารถก่อให้เกิดโรคมะเร็งโดยเฉพาะโรคมะเร็งเม็ดเลือด ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องมีการกำจัดเบนซีนออกจากแก๊สปล่อยทิ้งก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ

เบนซีน (C_6H_6) มีลักษณะโครงสร้างที่เป็นวงที่มีความเสถียรสูง สามารถทำลายหรือกำจัดได้ยากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารอินทรีย์ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบสายโซ่ หนึ่งในวิธีการที่เหมาะสมสำหรับการกำจัดเบนซีนความเข้มข้นต่ำคือวิธีแคตาไลติกออกซิเดชัน (Catalytic Oxidation) ซึ่งเป็นวิธีที่มีความสามารถในการกำจัดเบนซีนมากที่สุดวิธีการหนึ่ง ในระบบนี้เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะได้น้ำและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์และสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ $150^{\circ}C$ [1, 2] โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ได้แก่ กลุ่มโลหะมีตระกูลที่อยู่บนตัวรองรับและกลุ่มออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน ซึ่งโลหะมีตระกูลที่นิยมใช้ได้แก่ แพลตินัม (Pt) และพัลลาเดียม (Pd) แต่เนื่องจากโลหะมีตระกูลนั้นราคาแพง และมีข้อจำกัดในการใช้งาน ค่าความเสถียรทางความร้อนน้อย อีกทั้งมีแนวโน้มในการเกิดความเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยา [3] จึงทำให้โลหะออกไซด์มีความน่าสนใจที่จะนำมาศึกษาและพัฒนาสำหรับการกำจัดเบนซีนด้วยวิธีแคตาไลติกออกซิเดชัน (Catalytic Oxidation) เนื่องจากเหตุผลทางด้านราคาที่ถูกกว่า และค่าความเสถียรทางความร้อนที่มากกว่า

ในระบบที่งานวิจัยนี้ทำการศึกษามีค่าความดันและอุณหภูมิของแก๊สปล่อยทิ้งค่อนข้างต่ำและ มีปริมาณไม่มาก การเพิ่มหน่วยที่ทำหน้าที่กำจัดเบนซีนเพียงอย่างเดียวจึงไม่เหมาะสมหากพิจารณาในแง่ของค่าใช้จ่าย ดังนั้นจึงเกิดแนวความคิดที่ว่าจะนำแก๊สปล่อยทิ้งที่มีเบนซีนปะปนอยู่ไปเข้าระบบกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยากำจัด NO นี้ทำลายวงเบนซีน ด้วยเหตุที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักของปฏิกิริยา SCR มีความสามารถในการตัดทำลายวงแหวนเบนซีนแต่ให้ค่าการเลือกเกิดของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (selectivity ของ CO_2) ที่ไม่สูงมากนัก จึงมีแนวความคิดที่จะเติมโลหะออกไซด์ตัวที่สองที่มีความสามารถในการกำจัดเบนซีนไปเป็น CO_2 ที่สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 และโลหะออกไซด์ตัวที่

สองที่เลือกมาคือ โคบอลต์ออกไซด์ เติมลงไปเพื่อเพิ่มค่า selectivity ของ CO_2 ทั้งนี้เพราะโคบอลต์ออกไซด์ไม่เพียงแต่มีความสามารถในการกำจัดเบนซีนแต่ยังมีความสามารถในการกำจัด NO ด้วย

วานาเดียมออกไซด์เป็นโลหะทรานซิชันที่มีเลขออกซิเดชันหลายค่า โดยโครงสร้างที่มีเสถียรภาพมากที่สุดคือ V_2O_5 ที่สามารถทำให้เกิดอนุมูลอิสระของออกซิเจน (oxygen radical) ที่ช่วยในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน [4] วานาเดียมออกไซด์มีการนำไปใช้ในงานกำจัดแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ ด้วยปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและปฏิกิริยาการออกซิไดซ์สารประกอบอะโรมาติกและอัลคิลอะโรมาติกไปเป็นสารออกซิเจนโคบอลต์ออกไซด์ถูกจัดอยู่กลุ่มโลหะออกไซด์ที่ว่องไวสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารอินทรีย์ที่ระเหยง่าย มีความสามารถในการออกซิเดชันสูง (high oxidation potential) [5] มีอนุภาคของออกซิเจนที่เคลื่อนที่ได้ (mobile oxygen atom) และสามารถกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดี นอกจากนี้โคบอลต์ออกไซด์ยังสามารถนำไปใช้ในการควบคุมมลพิษในอากาศสำหรับการกำจัดแก๊สในกลุ่มไนโตรเจนออกไซด์ และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ [6] ในงานวิจัยส่วนใหญ่โคบอลต์ออกไซด์จะถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยา Fischer-Tropsch และผลิตแบตเตอรี่แบบชาร์จไฟซ้ำได้ [7-9] โคบอลต์ออกไซด์นั้นมีเลขออกซิเดชันหลายค่าโดยมีโครงสร้างที่มีเสถียรภาพมากที่สุดคือ Co_3O_4

ในส่วนของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ซึ่งเป็นตัวรองรับที่มีความสามารถสูงทั้งในระบบการกำจัดเบนซีน [10] และการกำจัด NO ในสายแก๊สปล่อยทิ้งที่มีแก๊ส SO_2 ปะปนอยู่

ด้วยเหตุนี้จึงนำมาสู่แนวทางในการทำงานวิจัยเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในการกำจัดเบนซีน ยิ่งไปกว่านั้นยังมีการศึกษาความสามารถในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ ซึ่งพบว่าปนอยู่ในสายแก๊สปล่อยทิ้งด้วยเช่นกัน ดังนั้นจึงจำเป็นต้องกำจัดแก๊สเหล่านี้ก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศภายนอก โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้ TiO_2 ที่เป็นมาตรฐานอ้างอิงที่มีจำหน่ายในเชิงพาณิชย์ภายใต้ชื่อรหัส P25

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาความสามารถในการกำจัดเบนซีนที่ปนมาในสายแก๊สปล่อยทิ้งด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์ที่รองรับด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) , โคบอลต์ออกไซด์ที่ถูกรองรับด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$), และโลหะออกไซด์ผสมระหว่างวานาเดียมออกไซด์กับโคบอลต์ออกไซด์ที่ถูกรองรับด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$)

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

ศึกษาความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ในกระบวนการกำจัดเบนซีนที่ปนมาในสายแก๊สปล่อยทิ้งร่วมกับแก๊สไนโตรเจนออกไซด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 , Co_3O_4/TiO_2 , และ $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ ด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation) โดยใช้ TiO_2 (P25) โดยในงานวิจัยนี้จะทำการป้อนแก๊สผสมที่อัตราการไหล 200 ml/min ประกอบด้วย เบนซีน 90-120 ppm แก๊สออกซิเจน 15%V ไอน้ำ 15%V แก๊ส SO_2 30 ppm ส่วนที่เหลือคือ แก๊สไนโตรเจน เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งเพื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิตั้งแต่ $120^\circ C$ - $450^\circ C$

ทำการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), เทคนิค single point BET, X-Ray Diffraction (XRD), NH_3 -TPD, และการดูดซับไพริดีน (pyridine adsorption)

เนื้อหาในวิทยานิพนธ์เล่มนี้แบ่งออกเป็นบทต่างๆดังนี้

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 3 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

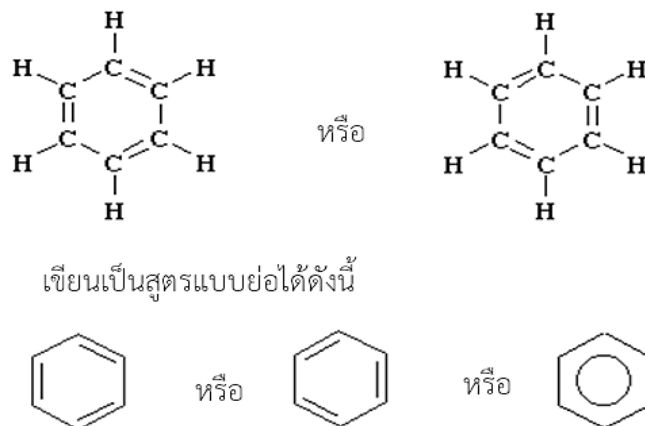
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ข้อมูลเกี่ยวกับการคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH_3 -TPD นอกจากนี้ยังมีตัวอย่างผลโครมาโทกราฟที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionisation Detector (FID) และ Thermal Conductivity Detector (TCD) รวมถึงตัวอย่างการคำนวณ %conversion ของเบนซีนและ NO ค่า selectivity ของ CO_2 ซึ่งแสดงไว้ในภาคผนวกท้ายเล่ม

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Chemicals : VOCs) เป็นสารที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม โดยชนิดที่พบมากและมีความอันตรายคือ เบนซีน ซึ่งใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี, อุตสาหกรรมสี, อุตสาหกรรมการเคลือบ, อุตสาหกรรมผลิตพลาสติก, การผลิตเหล็กกล้า, เป็นตัวทำละลาย, และเป็นส่วนผสมของน้ำมันเชื้อเพลิง เป็นต้น โดยเบนซีนจะมีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี ระเหยได้ที่อุณหภูมิห้องและความดันปกติ มีกลิ่นหอม ไวไฟมาก ไม่ละลายน้ำหรือละลายน้ำได้น้อยมาก แต่ละลายได้ดีในแอลกอฮอล์ อะซิโตน อีเทอร์ กรดอะซิติก และสามารถละลายในไขมันได้ดี เบนซีนเป็นสารที่อันตรายต่อร่างกายของสิ่งมีชีวิต โดยซึมเข้าสู่ร่างกายได้ทางผิวหนัง และทางระบบทางเดินหายใจโดยการสูดดม หรือปนเปื้อนไปพร้อมกับอาหารและน้ำดื่ม อันตรายของเบนซีนมีผลต่อการระคายเคืองอย่างรุนแรงทั้งต่อผิวหนัง ดวงตา และอวัยวะภายในโดยเฉพาะกระเพาะอาหารและตับ วิงเวียนศีรษะสามารถถึงขั้นหมดสติ นอกจากนี้ยังทำลายไขกระดูก และทำให้เซลล์เม็ดเลือดแดงแตก ปริมาณเม็ดเลือดขาวน้อย และเกล็ดเลือดต่ำ ซึ่งก่อให้เกิดโรคมะเร็งเม็ดเลือดขาว (Leukemia) อีกทั้งยังทำให้เกิดโรคประสาทเสื่อม [11, 12]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเบนซีน [13]

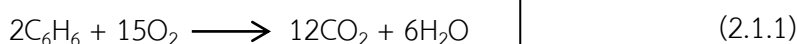
2.1 ปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดมลพิษในอากาศ

2.1.1 ออกซิเดชัน (Oxidation)

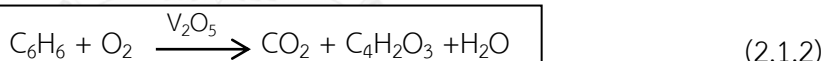
กระบวนการออกซิเดชันคือกระบวนการที่สารอินทรีย์ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเพื่อเปลี่ยนสารอินทรีย์ให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ หรือผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นๆซึ่งอาจอยู่ในรูปของอนุมูลอิสระ (radical) หรือสารประกอบอินทรีย์อื่นๆ

การกำจัดสารอินทรีย์ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยทั่วไปจะแบ่งออกเป็นการออกซิเดชันแบบสมบูรณ์ (Total Oxidation) และการออกซิเดชันเพียงบางส่วน (Partial Oxidation)

กลไกปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบสมบูรณ์ของเบนซีน

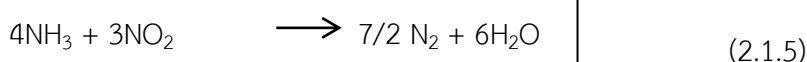
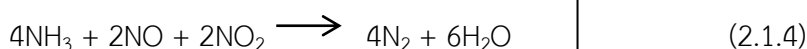
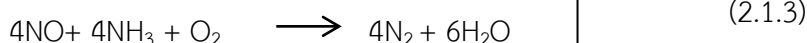


กลไกของปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงบางส่วน โดยทั่วไปเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น V_2O_5 จะสามารถเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในกลุ่มของสารออกซิจีเนต (oxygenate) ได้แก่ maleic acid หรือ maleic anhydride ที่มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว [14] เกิดขึ้นดังสมการที่ 2.1.2



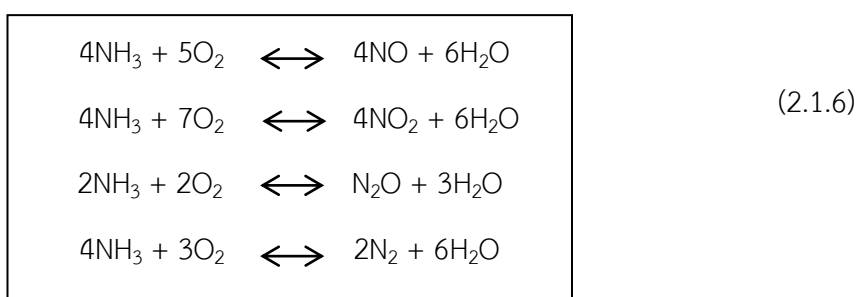
2.1.2 รีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction)

การกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_x) จะมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้อง ดังนี้ รีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction : SCR) โดยใช้แอมโมเนีย (NH_3) เพื่อกำจัด NO_x ที่ปนอยู่สายแก๊สปล่อยทิ้งให้กลายเป็นแก๊สไนโตรเจนและน้ำ ก่อนที่จะปล่อยออกสู่บรรยากาศ



โดยในสมการที่ (2.1.3) เป็นสมการทั่วไปของปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง โดยใช้ปริมาณออกซิเจนที่มากเกินไปสำหรับปฏิกิริยาที่ (2.1.4) ในสายแก๊สป้อนเข้ามีจำนวนโมลของ NO และ NO₂ เท่ากัน ปฏิกิริยาจะสามารถเกิดขึ้นได้เร็วกว่าปฏิกิริยาทั่วไป [15]

นอกจากนี้แก๊สแอมโมเนียสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ ทำให้เกิดเป็นแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ หรือไนตริกออกไซด์ (NO), ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂), และไนตรัสออกไซด์ (N₂O) ซึ่งได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่า ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน แสดงดังสมการ 2.1.6



สมการ (2.1.6) ทั้งหมดเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนสูง (highly exothermic) และเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ [16]

ยิ่งไปกว่านั้นระบบรีดักชันแบบเจาะจงที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง โดยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ป้อนมาในสายแก๊สขาเข้าระบบ เมื่อมาเจอกับออกซิเจนที่มากเกินไปอาจจะเกิดแก๊สซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO₃) และเมื่อเพิ่มปริมาณโลหะออกไซด์มากขึ้น ทำให้การออกซิเดชันของ SO₂ ไปเป็น SO₃ ก็มากขึ้นด้วย [17] และหากแก๊สซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO₃) รวมตัวกับไอน้ำหรือความชื้นในอากาศจะเกิดเป็นกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) โดยปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดได้ก็ต่อเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในระบบ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนสูง (highly exothermic) [18]



2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์ โดยเทคนิคจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ประกอบด้วย ส่วนแรกคือ การกระจายตัวของโลหะออกไซด์บนตัวรองรับ โดยนิยมใช้วิธีการเคลือบฝังและการตกตะกอนร่วม และในส่วนที่สองคือ การเผาในอากาศที่อุณหภูมิสูง

วิธีที่นิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ วิธีการเคลือบฝังทั้งการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet Impregnation) และการเคลือบฝังแบบเปียกพอตัว (Incipient Wetness Impregnation) ซึ่งเป็นวิธีที่สามารถควบคุมปริมาณของโลหะได้ แต่มีข้อจำกัดในเรื่องของความสามารถในการละลายของเกลือโลหะ ซึ่งเกลือโลหะที่ใช้คือแอมโมเนียมเมตาวานาเดท (ammonium metavanadate: NH_4VO_3) ที่เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) อย่างไรก็ตามในการเตรียมสารละลายเกลือโลหะจะมีการใช้กรดออกซาลิก (oxalic acid) เพื่อช่วยในการละลายของแอมโมเนียมเมตาวานาเดทในน้ำกลั่น [19] วิธีการเคลือบฝังแบบเปียกพอตัวต้องมีการเคลือบฝังหลายครั้งเพื่อให้ได้ปริมาณโลหะออกไซด์ที่มากเพียงพอ เนื่องจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละครั้งจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่น้อย ส่วนวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกจะมีการให้ความร้อนอย่างช้าๆ เพื่อให้แก๊สค่อยๆ ออกจากรูพรุนของตัวรองรับ จากนั้นสารละลายเกลือโลหะก็จะเข้าแทนที่ในรูพรุน ทำให้โลหะออกไซด์สามารถถูกรองรับได้ทั้งบนผิวภายนอกและภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา ยิ่งไปกว่านั้นวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาได้ในปริมาณที่มากกว่าวิธีการเคลือบฝังแบบเปียกพอตัว

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษาแล้วค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.1 โดยแบ่งเป็น 2 ส่วน คือส่วนที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดเบนซีน และส่วนที่สองคือการกำจัด NO ด้วยปฏิกิริยา SCR

จากการสืบค้นข้อมูลเกี่ยวกับการกำจัดเบนซีนด้วยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 , Co_3O_4 , และ $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4$ ด้วยตัวรองรับ TiO_2 รวมถึงปฏิกิริยาเบนซีนออกซิเดชันร่วมกับปฏิกิริยา SCR ไม่พบงานวิจัยที่เหมือนกับงานวิจัยนี้ แต่มีบางส่วนที่คล้ายคลึงกัน ซึ่งความแตกต่างของงานวิจัยที่ค้นคว้ามากับงานวิจัยนี้ได้แก่

1. องค์ประกอบของแก๊สในระบบ โดยงานวิจัยส่วนใหญ่ใช้ความเข้มข้นของสารเคมีที่มากกว่า ประกอบกับอัตราการไหลที่น้อยกว่า จึงส่งผลให้มีเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากกว่าของงานวิจัยนี้
2. สัดส่วนของโลหะออกไซด์ที่มีมากกว่า
3. ตัวรองรับ สำหรับโคบอลต์ออกไซด์นิยมใช้เป็นซิลิกา และอะลูมินา

งานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นการกำจัดเบนซีน แต่ส่วนน้อยที่ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนไปเป็นผลิตภัณฑ์ CO_2 ที่เกิดขึ้น และนอกจากนี้ยังไม่พบการรวมระบบในการกำจัดเบนซีนเข้า

กับระบบในการกำจัด NO ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 , Co_3O_4/TiO_2 , และ $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนพร้อมทั้งตรวจวัดปริมาณผลิตภัณฑ์ CO_2 ที่เกิดขึ้น ปฏิกิริยา SCR และปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 , Co_3O_4/TiO_2 , และ $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$



ตารางที่ 2.1 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ชื่องานวิจัย	รายละเอียด	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความสามารถ
Catalytic Oxidation of benzene, 1937 [14]	เบนซีนอาจเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพียงบางส่วนด้วยออกซิเจนอิสระ (free oxygen) จะได้ maleic acid	V ₂ O ₅ น้อยกว่า 2%	ปฏิกิริยามีเกิดได้ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 300°C และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนอย่างรุนแรง
Nanosize gold catalysts promoted by vanadium oxide supported on titania and zirconia for complete benzene oxidation, 2000 [20]	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ เบนซีน : 0.019 molm ⁻³ ใน O ₂ ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 150–300°C	Au (3%) - V ₂ O ₅ (4%) บนตัวรองรับ TiO ₂ และ ZrO ₂ ปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.2 cm ³ ขนาด 0.25–0.50 mm	สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ /TiO ₂ %Benzene conversion ที่อุณหภูมิ 250 °C มีค่าอยู่ที่ 55% แต่เมื่อเพิ่มโลหะทองส่งผลให้ค่า %conversion เพิ่มขึ้นเป็น 95%
Catalytic Combustion of Benzene over Supported Metal Oxides Catalysts, 2002 [10]	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ เบนซีน : 1% O ₂ : 20 % อัตราการไหลรวมของแก๊ส GHSV : 30,000 h ⁻¹ ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 200-500 °C	Co ₃ O ₄ TiO ₂ (P-25) เตรียมด้วยวิธีการเคลือบ ฝังแบบเปียก	- ที่สัดส่วน 5.5%wt ให้ค่า%conversion เบนซีนสูงสุดเท่ากับ 98 ที่ 500°C และ 95 ที่ 450°C ซึ่งความเข้มข้นของ %conversion กับอุณหภูมินั้นมีลักษณะเป็นรูปตัว s - ในทุกตัวเร่งปฏิกิริยาจะตรวจพบ CO ₂ และสารที่วัดไม่ได้ซึ่งมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบอยู่พบถึง 90% ในช่วงอุณหภูมิ 440-460°C - นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบความสามารถพบว่าตัวรองรับ TiO ₂ >Al ₂ O ₃ >SiO ₂

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	รายละเอียด	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความสามารถ
Influence of the preparation method on the structure activity of cobalt oxide catalysts supported on alumina for complete benzene oxidation, 2004 [21]	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ เบนซีน : 250 ppm O ₂ : 20 % N ₂ : สมดุล อัตราการไหลรวมของแก๊ส 60 mL min ⁻¹ ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 200–300°C	Cobalt oxide / γ -Al ₂ O ₃ ที่สัดส่วน 4.8, 11, 16 และ 21% (w/w)	ความสามารถ - การเตรียมแบบเคลือบฝังให้ค่า %conversion มากที่สุดถึง 100 ที่อุณหภูมิ 350°C
Influence of sulphur dioxide and Halogenated acids upon benzene conversion On SCR-DeNO _x commercial catalyst, 2006 [22]	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ เบนซีน : 80-100 ppm O ₂ : air 90 ppm SO ₂ : 350 ppm H ₂ O : 5% vol อัตราการไหลรวมของแก๊ส GHSV : 6400 h ⁻¹ . ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 300 – 350°C	V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ V ₂ O ₅ 0.53%wt WO ₃ 7.7 %wt TiO ₂ : Anatase	- %Benzene conversion สูงถึง 90% ในช่วงอุณหภูมิ 300-350°C - เกิด selectivity CO ₂ สูงสุดประมาณ 60%

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	รายละเอียด	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความสามารถ
Cobalt-aluminum mixed oxides prepared from layered doublehydroxides for the total oxidation of benzene , 2015 [1]	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ เบนซีน : 516 ppm O ₂ : 21 % N ₂ : สมดุล อัตราการผลิตรวมของแก๊ส WHSV : 36,000 mLg ⁻¹ h ⁻¹ . ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา อุณหภูมิห้อง ถึง 500°C	Co-Al ด้วยวิธีตกตะกอน รวม ใช้ทำปฏิกิริยา 1 g	- ความสามารถ - สัดส่วน Co 5%wt เหมาะสมที่สุดโดยให้ค่า %Benzene conversion สูงสุดที่ 400°C - เมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์สูงขึ้นส่งผลให้ค่า %VOCs conversion สูงขึ้นตาม ค่า reducibility ของ Co ₃ O ₄ - จากการทดสอบเสถียรภาพที่ 300°C และ 500°C โดยที่ 500 °C หลังจากใช้เวลาผ่านไป 24 h มีเสถียรภาพที่ต่ำกว่าที่ 300°C

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	รายละเอียด	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความสามารถ
Co ₃ O ₄ based catalysts for NO oxidation and NO _x reduction in fast SCR process, 2008 [6]	<p>องค์ประกอบของแก๊สในระบบ</p> <p>NO : 150 ppm</p> <p>O₂ : 10%</p> <p>SO₂ : 70 ppm</p> <p>NH₃ : 500 ppm</p> <p>H₂O : 8% vol</p> <p>N₂ : สมดุล</p> <p>อัตราการไหลรวมของแก๊ส</p> <p>GHSV : 100,000 h⁻¹.</p> <p>ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา</p> <p>200-350°C</p>	<p>Co₃O₄/TiO₂ (20%wt)</p> <p>ด้วยวิธีเคลือบฝัง</p>	<p>ความสามารถ</p> <ul style="list-style-type: none"> - %conversion ของ NO ของ Co₃O₄/TiO₂ มีค่า 40 ที่อุณหภูมิ 300°C และมีการเปรียบเทียบ SV พบว่าที่ 150000h⁻¹ ได้ %NO conv สูงสุด 76 ที่อุณหภูมิ 300°C และเมื่อเพิ่ม SV ทำให้ได้ %conversion ของ NO ต่ำลง - Co₃O₄ จะออกไซด์ซึ้กับ SO₂ มากกว่า NO เนื่องจาก SO₂ จะดูดซับอยู่บนพื้นผิวที่ว่างไวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน เป็นผลให้เมื่อมี SO₂ อยู่ในสายป้อนเข้าระบบจะทำให้ได้ความสามารถที่ดียิ่งกว่าแบบไม่มี SO₂ - Co₃O₄ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถสูงโดยมี %conversion ของ NO ที่สูง - มีการใช้ Co-WO₃ พบว่าให้ความสามารถในการกำจัด NO สูงขึ้น

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	รายละเอียด	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความสามารถ
<p>การเกิด N_2O และ SO_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา SCR ประสิทธิภาพนาเดียมระหว่างการผลิต ปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดของ NO ด้วย NH_3, 2013 [23]</p>	<p>องค์ประกอบของแก๊สในระบบ</p> <p>NO : 120 ppm</p> <p>NH_3 : 120 ppm</p> <p>O_2 : 15%</p> <p>SO_2 : 30 ppm</p> <p>H_2O : 15% vol</p> <p>N_2 : สมดุล</p> <p>อัตราการไหลรวมของแก๊ส 200 ml/min</p> <p>ช่วงอุณหภูมิที่ใช้กับปฏิกิริยา 120-450°C</p>	<p>$V_2O_5(2.92\%wt)/TiO_2$</p> <p>$V_2O_5-MoO_3/TiO_2$</p> <p>$V_2O_5-WO_3/TiO_2$</p> <p>เตรียมด้วยวิธีเคลือบผง</p> <p>แบบเปียกพอดิตและตัวรองรับถูกเตรียมด้วยวิธีโซล - เจล</p>	<p>ความสามารถ V_2O_5/TiO_2 นั้นมีความสามารถในการกำจัดแก๊ส NO ได้สูงถึง 80% ในช่วงอุณหภูมิ 200-250°C โดยมีพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา 65.2 m^2/g</p> <p>- เมื่อเติมโลหะโมเลบดินท์หรือทังสเตนเข้าไปพบว่าทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีเสถียรภาพที่สูงขึ้น และช่วยให้เกิดปฏิกิริยาที่ดีขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่ำลง (Mo) และสูงขึ้น (W)</p> <p>- นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้มีการค้นคว้าข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยา SCR ไว้มากมาย จึงไม่ขอกล่าวซ้ำอีก</p>

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

ชื่องานวิจัย	รายละเอียด	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความสามารถ
A microwave-based method to monitor The ammonia loading of a vanadia-based SCR catalyst, 2015 [15]	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NO_x : 900 ppm O_2 : 7% H_2O : 5% N_2 : สมดุล อัตราการไหลรวมของแก๊ส $\text{GHSV} : 60,000 \text{ h}^{-1}$ ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 150 - 500°C	$\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ เป็นโมโนลิทแบบรังผึ้ง (300 cpsi)	% NO conversion สูงถึง 90% ตั้งแต่ 300-400°C แล้วจากนั้น %NO conversion ค่อยๆ ลดลง
Performance Study of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Mixed Metal Oxide Nanocatalysts in Selective Catalytic Reduction of NO_x Prepared by Co-Precipitation Method, 2015 [24]	องค์ประกอบของแก๊สในระบบ NO_x และ NH_3 : 1000 ppm O_2 : 5% Ar : สมดุล ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 100-400 °C	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ น้ำหนัก 0.2 g	%conversion ของ NO สูงสุดที่ 42% ที่อุณหภูมิ 400°C (ที่ ANOVA ทำนายไว้ได้ 39%)

บทที่ 3

ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

ในส่วนของบทที่ 3 นี้จะมีการอธิบายเกี่ยวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค ICP, single point BET, NH_3 -TPD, และการดูดซับไพรีดิน ระบบการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR และระบบการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ และ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ที่อยู่บนตัวรองรับ TiO_2 (P25) ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้วิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet Impregnation) ซึ่งสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สารเคมี	บริษัท
Ammonium metavanadate (NH_4VO_3), 99.99%	Aldrich
Cobalt(II) nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $\geq 98\%$	Aldrich
Oxalic acid hydrate ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6$)	Fluka
Titanium dioxide (TiO_2) ชนิด Degussa P25	Aeroxide

สารเคมี Ammonium metavanadate (NH_4VO_3), 99.99% จะถูกนำมาละลายในน้ำกลั่นจนได้สารละลายใส หากพบว่ายังมีตะกอนของแข็งที่ไม่ละลายอยู่ให้นำ Oxalic acid hydrate ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6$) ค่อยๆเติมลงไป และกวนจนได้สารละลายใสสีเหลืองอมส้ม จากนั้นเติมตัวรองรับ TiO_2 (P25) ลงไป กวนและให้ความร้อนอย่างช้าๆ จนได้สารละลายที่ค่อนข้างหนืดลักษณะคล้ายกับเนื้อมะพร้าว จึงนำไปอบไล่ไอน้ำที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำมาบดให้ละเอียด จากนั้นนำไปเผา

ด้วยอากาศที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จนได้เป็นผงของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co_3O_4/TiO_2 เตรียมโดยใช้ สารเคมี Cobalt(II) nitrate hexahydrate ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), $\geq 98\%$ ละลายในน้ำกลั่นจนได้สารละลายใส จากนั้นทำการเตรียมคล้ายกับของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 และสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ เตรียมโดยการนำสารเคมี Ammonium metavanadate (NH_4VO_3), 99.99% ละลายกับน้ำกลั่นจนได้สารละลายใส มาผสมกับสารละลาย Cobalt(II) nitrate hexahydrate ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), $\geq 98\%$ ซึ่งถูกละลายในน้ำกลั่นแล้ว จากนั้นเติมตัวรองรับ TiO_2 (P25) ลงไป ปั่นกวนพร้อมทั้งมีการให้ความร้อนอย่างช้าๆ และในขั้นตอนต่อไปทำคล้ายกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้น

3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$, V_2O_5/TiO_2 และ Co_3O_4/TiO_2 ด้วยเทคนิคดังต่อไปนี้

3.2.1 เทคนิค Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

เพื่อตรวจหาองค์ประกอบของโลหะที่มีอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว โดยอาศัยการเผาละลายของสารอินทรีย์ที่เตรียมได้จากการใช้ผงตัวเร่งปฏิกิริยาละลายในกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เข้มข้น 99 % และเกลือแอมโมเนียมซัลเฟต ($(NH_3)_2SO_4$) ที่อุณหภูมิประมาณ 150°C

3.2.2 เทคนิค Single Point BET

เพื่อหาพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่อง Micromeritics chemisorb 2750 (Pulse Chemisorption System) ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) โดยอาศัยการดูดซับและคายซับของแก๊สไนโตรเจนผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.1 g ซึ่งถูกบรรจุอยู่ในหลอดแก้วรูปตัวยู (U) จากนั้นป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าไปเพื่อไล่น้ำและแก๊สอื่นๆที่ไม่ต้องการออกจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาทำการปรับลดอุณหภูมิมาที่ 25°C หลังจากนั้นป้อนแก๊สไนโตรเจน 30 % ในฮีเลียมเข้าไปผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกหล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลวเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับแก๊สไนโตรเจน

ไวจันอิม (สัญญาณ TCD จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง) และเมื่อเทไนโตรเจนเหลวออก แก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับเอาไว้ก็เกิดการคายซับออกมารอจนกว่าสัญญาณ TCD จะไม่เปลี่ยนแปลง เพื่อให้ได้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.3 เทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)

เพื่อหาเฟสของตัวรองรับไทเทเนียมไดออกไซด์ โดยอาศัยการหักเหของรังสีเอ็กซ์เรย์ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer ที่เชื่อมต่อกับโปรแกรม Diffract ZT ซึ่งในการวิเคราะห์จะทำการแผ่รังสีของคลื่น CuK α มีความยาวคลื่น (λ) 0.154056 nm วิเคราะห์ที่มุม 2θ ระหว่าง 20° - 80°

3.2.4 เทคนิค NH₃ Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD)

เพื่อหาความแรงของกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่อง Micromeritics chemisorb 2750 ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Thermal Conductivity Detector (TCD) โดยอาศัยการดูดซับและคายซับแอมโมเนียของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.1 g ซึ่งถูกบรรจุอยู่ในหลอดแก้วรูปตัวยู (U) จากนั้นป้อนแก๊สฮีเลียม เพื่อทำการไล่ก๊าซออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาทำการปรับลดอุณหภูมิมาที่ 120°C เพื่อทำการดูดซับแอมโมเนียโดยป้อนแก๊สแอมโมเนียเข้าไปเป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลาก็เปลี่ยนมาป้อนแก๊สฮีเลียม เข้าไปเพื่อไล่แก๊สแอมโมเนียที่ไม่เกิดการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาออก จากนั้นรอกจนเส้นสัญญาณนิ่ง แล้วปรับเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเป็น 500°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น $10^\circ\text{C}/\text{นาที}$ เพื่อให้แอมโมเนียที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการคายซับออกมา ซึ่งจะค้างที่อุณหภูมิ 500°C ไว้เป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลาทำการปรับอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง

3.2.5 เทคนิคการดูดซับไพริดีน (Pyridine Adsorption)

การวัดความเป็นกรดของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการดูดซับไพริดีน ซึ่งเป็นการบ่งบอกถึงจำนวนตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์ทำได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.1 g บรรจุลงในท่อรูปตัวยู (U) ที่ติดตั้งอยู่ในเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Shimadzu GC-8A ที่มีตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionisation Detector (FID) โดยตั้ง

อุณหภูมิคอลัมน์ไว้ที่ 150°C จากนั้นทำการฉีดไพรีดินปริมาตร 0.5 ไมโครลิตรเข้าเครื่องโครมาโทกราฟ จนกระทั่งวัดปริมาณไพรีดินทางด้านขาออกได้คงที่ ซึ่งหมายความว่าตัวเร่งปฏิกิริยานั้นดูดซับไพรีดินไว้จนอิ่ม โดยปริมาณตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวสามารถคำนวณได้จากผลรวมของ (ผลต่างของปริมาณไพรีดินที่ดูดซับจนอิ่มตัวกับปริมาณไพรีดินที่เหลือจากการดูดซับในแต่ละครั้ง)

3.3 ระบบการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR (ระบบแยก)

3.3.1 การทดสอบความสามารถในการกำจัดเบนซีนด้วยปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน

ในการทดลองมีการป้อนแก๊สผสมที่อัตราการไหล 200 ml/min ซึ่งประกอบด้วย เบนซีน 90-120 ppm, แก๊ส O₂ 15 %V, แก๊ส SO₂ 30 ppm และส่วนที่เหลือคือแก๊สไนโตรเจน เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂, Co₃O₄/TiO₂ และ V₂O₅-Co₃O₄/TiO₂, ในปริมาณ 0.1 g เพื่อทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 120-450°C โดยเครื่องปฏิกรณ์ทำจากท่อสแตนเลสสตีล ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 6 mm ความยาว 472 mm พร้อมทั้งเก็บแก๊สตัวอย่างไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของเบนซีนทั้งขาเข้าและขาออกด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด FID โดยเก็บสารตัวอย่างในปริมาณครั้งละ 1 ml ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ GC-FID นอกจากนี้มีการวัดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น Shimadzu ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด TCD

3.3.2 การทดสอบความสามารถในการกำจัดแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยา SCR

ในการทดลองส่วนนี้ มีการป้อนแก๊สผสมที่อัตราการไหล 200 ml/min ประกอบด้วย แก๊ส NO 120 ppm, แก๊ส NH₃ 120 ppm, แก๊ส SO₂ 30 ppm, แก๊ส O₂ 15 %V โดยปริมาตร, ไอน้ำ 15 %V และส่วนที่เหลือคือ แก๊สไนโตรเจน ซึ่งเป็นองค์ประกอบของแก๊สที่เป็นข้อมูลจากกระบวนการผลิตไฟฟ้าของโรงงานแยกแก๊สธรรมชาติ ทำการทดสอบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเดียวกันกับหัวข้อ 3.3.1 ที่อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ในช่วง 120-450°C และขณะทำปฏิกิริยาจะมีการวัด %conversion ของ NO จากขา

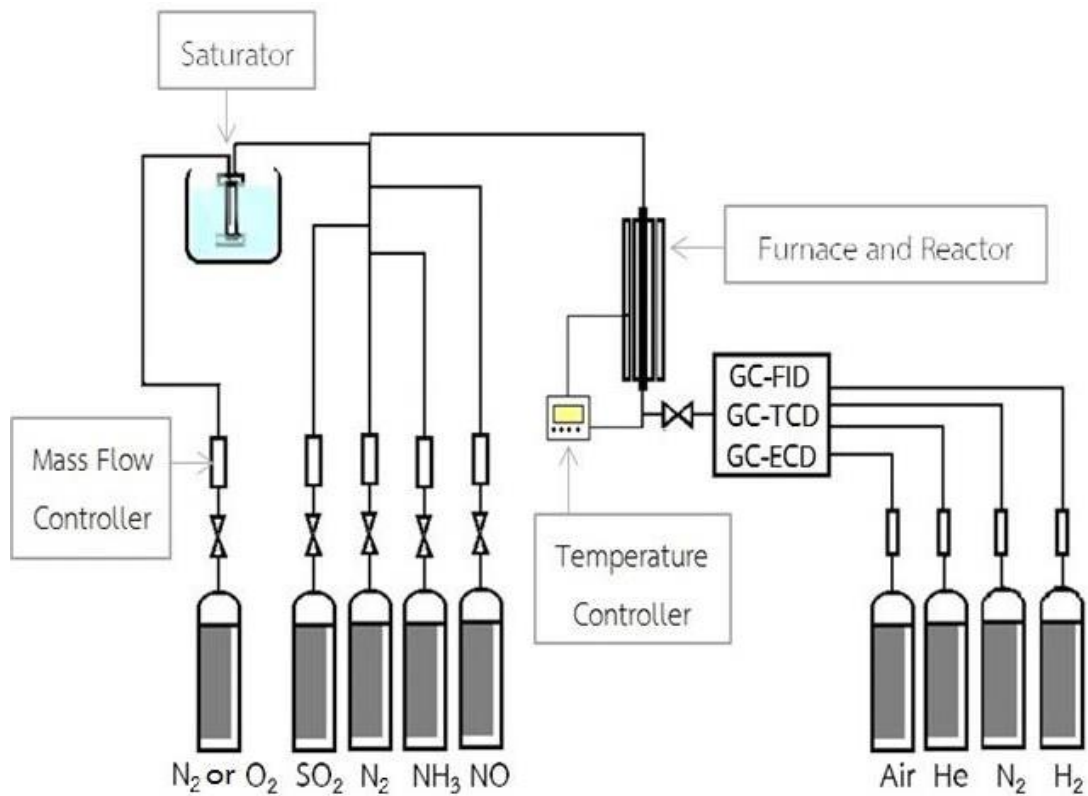
ออกของเครื่องปฏิกรณ์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ติดตั้งตัวตรวจวัด Electron Capture Detector (ECD)

3.4 ระบบการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR (ระบบรวม)

ในการทดลองปฏิกิริยาดังกล่าว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังหัวข้อ 3.3 ทำการเก็บสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 120, 150, 200, 250, 300, 350, 400 และ 450°C ตามลำดับ จะมีการป้อนแก๊สผสมที่อัตราการไหล 200 ml/min โดยสัดส่วนขององค์ประกอบแสดงในตารางที่ 3.2 ขณะทดลองจะวัดความเข้มข้นของเบนซีนทั้งขาเข้าและขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อหา %conversion ของเบนซีนตรวจวัดด้วยเครื่องโครมาโทกราฟ (GC) ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด FID นอกจากนี้มีการวัดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด TCD และมีการวัด %conversion ของ NO จากขาออกของเครื่องปฏิกรณ์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ติดตั้งตัวตรวจวัด Electron Capture Detector (ECD)

ตารางที่ 3.2 องค์ประกอบของแก๊สที่ป้อนเข้าในระบบ สำหรับการทดสอบความสามารถในการกำจัดเบนซีนที่สภาวะของปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง

ชนิดของแก๊ส	องค์ประกอบของแก๊ส
เบนซีน	90-120 ppm
ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO ₂)	30 ppm
ไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO)	120 ppm
แอมโมเนีย (NH ₃)	120 ppm
ออกซิเจน (O ₂)	15 % โดยปริมาตร
ไอน้ำ (H ₂ O)	15 % โดยปริมาตร
ไนโตรเจน (N ₂)	ตามสมดุล



รูปที่ 3.1 แผนผังกระบวนการกำจัดเบนซีน และกระบวนการรีดักชันแบบเจาะจง (SCR)

ตารางที่ 3.3 สรุปขั้นตอนการทดลองทั้งหมด ที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 120-450°C

ขั้นตอน การทำ ทดลอง	รายละเอียด ปฏิกิริยา	ชนิดตัว ตรวจวัด แก๊ส	แก๊สที่ถูกป้อนเข้าสู่ระบบ						
			C ₆ H ₆	NO	SO ₂	NH ₃	H ₂ O	O ₂	N ₂
1	ออกซิเดชัน ของเบนซีน	FID TCD	/		/			/	/
2	SCR (Run1)	ECD		/	/	/	/	/	/
3	SCR (Run2)	ECD		/	/	/	/	/	/
4	แอมโมเนีย ออกซิเดชัน	ECD			/	/	/	/	/
5	ออกซิไดซ์เบน ซีนที่สภาวะ SCR	FID TCD	/	/	/	/	/	/	/

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในส่วนของบทที่ 4 นี้จะอธิบายถึงผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและความสามารถในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เขียนอยู่ในรูปของโครงสร้างที่มีความเสถียร V_2O_5/TiO_2 , $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$, Co_3O_4/TiO_2 และตัวรองรับ $TiO_2(P25)$ โดยจัดเรียงหัวข้อตามลำดับ ดังนี้ หัวข้อที่ 4.1 เป็นการอธิบายผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา หัวข้อที่ 4.2 เป็นผลการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR และในหัวข้อที่ 4.3 เป็นผลการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR

4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ด้วยเทคนิคในการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

4.1.1 เทคนิค Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

จากผลการทดสอบทำให้ทราบถึงปริมาณของโลหะที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ดังแสดงดังในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา
V_2O_5 /TiO_2	2.3 %wt
$V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$	V_2O_5 2.5 %wt กับ Co_3O_4 5.7 %wt
Co_3O_4/TiO_2	5.7 %wt

4.1.2 เทคนิค Single Point BET

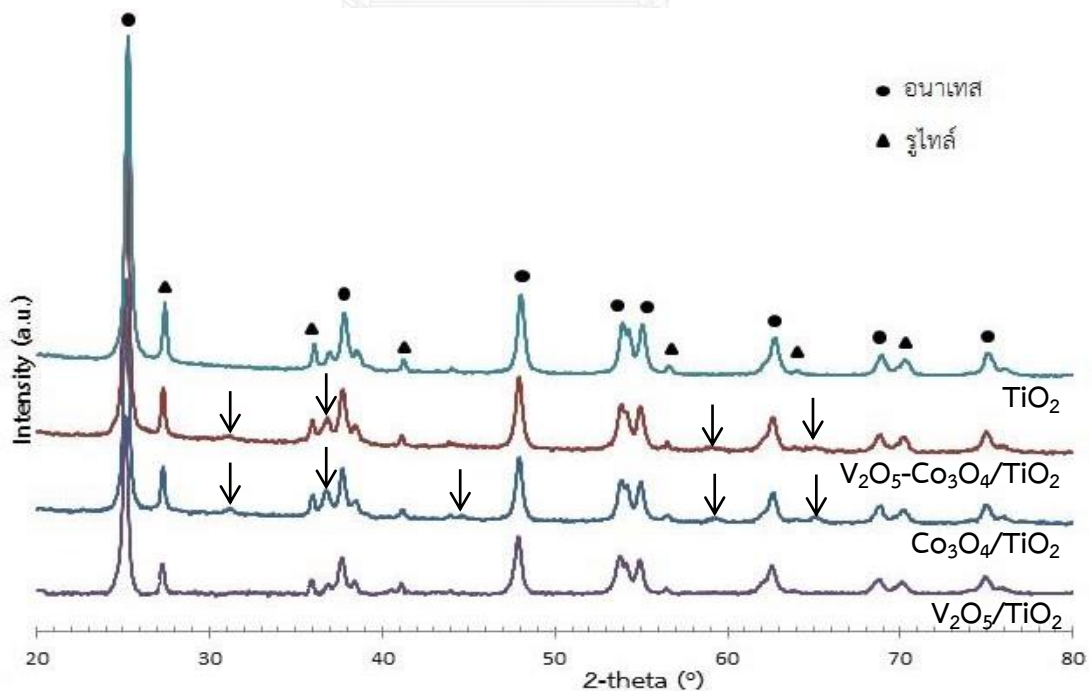
จากการดูดซับและคายซับแก๊สไนโตรเจนจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ทราบถึงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (m^2/g)
TiO ₂	28.2
V ₂ O ₅ /TiO ₂	23.9
V ₂ O ₅ -Co ₃ O ₄ /TiO ₂	20.9
Co ₃ O ₄ /TiO ₂	18.4

4.1.3 เทคนิค X-Ray Diffraction (XRD)

จากผลการหักเหของรังสีเอ็กซ์ในช่วง 2-theta ตั้งแต่ 20-80 องศา แสดงให้เห็นถึงเฟสของตัวรองรับ TiO₂ (P25) ที่ประกอบไปด้วยเฟสอนาเทสเป็นส่วนใหญ่ประมาณ 80% และเฟสรูไทล์อีก 20% นอกจากนี้ยังแสดงถึงความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา Co₃O₄/TiO₂ ซึ่งปรากฏพีคที่ 31, 38, 45, 59, 65 องศา [25, 26] และตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅-Co₃O₄/TiO₂ ที่ปรากฏพีคในตำแหน่งคล้ายกับ Co₃O₄/TiO₂ คือตำแหน่งที่ 31, 38, 59, 65 องศา แต่มีความเป็นผลึกน้อยกว่าซึ่งสังเกตได้จากความสูงของพีคที่ปรากฏ ณ ตำแหน่งเดียวกัน ในส่วนของ V₂O₅/TiO₂ จะสังเกตได้ว่าไม่มีพีคปรากฏ [27, 28] แสดงถึงการไม่รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนผลึก กล่าวคือ โลหะวานาเดียมออกไซด์สามารถกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ [29]



รูปที่ 4.1 เฟสของ TiO₂ (P25) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตัวรองรับเป็น TiO₂ (P25)

4.1.4 เทคนิค NH_3 Temperature Programmed Desorption (NH_3 -TPD)

ผลจากการดูดซับแก๊สแอมโมเนียที่อุณหภูมิ 120°C และคายซับแก๊สแอมโมเนียโดยเริ่มตั้งแต่อุณหภูมิ 120°C จนถึง 500°C ตามลำดับ พบว่าพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความสามารถในการดูดซับแก๊สแอมโมเนียที่มีความเป็นเบสได้ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 500°C เพื่อให้เกิดการคายซับของแอมโมเนียพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ และ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ มีการคายซับแอมโมเนียออกมาที่อุณหภูมิสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ซึ่งถือว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ และ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ มีความแรงของกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามาก ทำให้ยังสามารถดูดซับเบสได้ดีกว่า

4.1.5 เทคนิคการดูดซับไพริดีน (Pyridine Adsorption)

จากการวัดการดูดซับของไพริดีนด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟติดตั้งตัวตรวจวัด FID ที่อุณหภูมิคอลัมน์ 150°C ซึ่งมีการฉีดไพริดีนเข้าไปครั้งละ $0.2 \mu\text{L}$ เพื่อดูความสามารถในการดูดซับปริมาณไพริดีนของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ซึ่งผลแสดงในตารางที่ 4.3

เทคนิค NH_3 -TPD นี้เป็นการบ่งบอกถึงความแรงของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยดูจากปริมาณแอมโมเนียที่คายซับออกมาจนถึงอุณหภูมิสูงสุดที่ใช้ทำการวิเคราะห์ ซึ่งเทคนิค NH_3 -TPD จะบ่งบอกถึงปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ก็ต่อเมื่อมีการคายซับแอมโมเนียทั้งหมดออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C ดังนั้นผลต่างระหว่างปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาจากการดูดซับไพริดีนและการคายซับแอมโมเนียที่คำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟของเทคนิค NH_3 -TPD ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C ซึ่งผลต่างนี้ยังบ่งบอกถึงปริมาณแอมโมเนียที่คงเหลืออยู่บนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยทำการวิเคราะห์ถึงอุณหภูมิสูงสุดที่ 500°C เพื่อไม่ยากให้เกิดการเปลี่ยนเฟสของตัวรองรับ TiO_2 จากผลต่างระหว่างไพริดีนที่ถูกดูดซับและแอมโมเนียที่คายซับที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวสามารถดูดซับเบสได้ดีกว่าตัวรองรับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ นั้นมีปริมาณแอมโมเนียคงเหลืออยู่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ และ $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดที่แรงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.3 ผลของปริมาณไพริดีนที่ถูกดูดซับ และปริมาณแอมโมเนียที่คายซับ รวมถึงผลต่างระหว่างไพริดีนที่ถูกดูดซับและแอมโมเนียที่คายซับ

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ TiO ₂	ปริมาณไพริดีนที่ถูกดูดซับ (μmol/g)	ปริมาณแอมโมเนียที่คายซับ (μmol/g)	ผลต่างระหว่างไพริดีนที่ถูกดูดซับและแอมโมเนียที่คายซับ (μmol/g)
V ₂ O ₅ /TiO ₂	149	20.00	129
V ₂ O ₅ -Co ₃ O ₄ /TiO ₂	82.1	24.29	57.7
Co ₃ O ₄ /TiO ₂	93.5	32.28	61.2
TiO ₂	49.8	43.30	6.5

4.2 ระบบการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR (ระบบแยก)

ก่อนเริ่มทำการทดลองได้มีการศึกษาความเป็นไปได้ในการกำจัดเบนซีนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂, V₂O₅-Co₃O₄/TiO₂, และ Co₃O₄/TiO₂ ในสถานะที่มีแก๊ส SO₂ และไม่มีแก๊ส SO₂ (ผลการทดลองแสดงไว้ในภาคผนวก ง.) พบว่าในสถานะที่มีแก๊ส SO₂ ทำให้ความสามารถในการกำจัดเบนซีนเพิ่มมากขึ้น แต่ตัวรองรับที่ใช้นั้นไม่ใช่ตัวรองรับที่มีการใช้งานในเชิงพาณิชย์ จึงต้องมีการเลือกใช้ตัวรองรับที่มีการใช้งานในเชิงพาณิชย์ TiO₂ (P25) เพื่อทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน รวมถึงปฏิกิริยา SCR

โดยในการทดสอบระบบแยกจะมีการทดสอบใน 2 ปฏิกิริยา

- ประกอบด้วย 1. ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน
2. ปฏิกิริยา SCR และปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน

4.2.1 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างปริมาณเบนซีนกับออกซิเจน (O₂) จะเห็นว่าในระบบการทำปฏิกิริยานั้นมีปริมาณ O₂ ที่มากเกินไปสำหรับการออกซิไดซ์เบนซีนให้เกิดเป็น CO₂ ได้อย่างสมบูรณ์โดยค่า %conversion ของเบนซีนคำนวณได้จาก

$$\%conversion \text{ ของเบนซีน} = \frac{(\text{ปริมาณเบนซีนขาเข้า} - \text{ปริมาณเบนซีนขาออก}) \times 100}{\text{ปริมาณเบนซีนขาเข้า}}$$

ในระหว่างการทดลองจะเก็บตัวอย่างแก๊สวิเคราะห์โดยเริ่มที่อุณหภูมิ 120°C เมื่อระบบเข้าสู่สภาวะคงที่จะมีการเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาขึ้นเป็น 150°C เพื่อเก็บตัวอย่างถัดไป จากนั้นทำเช่นเดิมโดยเพิ่มอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาขึ้นทีละ 50°C ไปจนถึง 450°C ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการกำจัดเบนซีนสูงขึ้นตามไปด้วยสำหรับทุกๆตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นส่งผลทำให้พลังงานกระตุ้นนั้นน้อยลง ปฏิกิริยาจึงเกิดดีขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวให้ค่า %conversion สูงสุดที่อุณหภูมิ 450°C เมื่อพิจารณาแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า V_2O_5/TiO_2 (รูปที่ 4.2) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่า %conversion ของเบนซีนสูงที่สุดถึง 98.82 รองลงมาคือ Co_3O_4/TiO_2 (รูปที่ 4.3) มีค่า %conversion ของเบนซีนอยู่ที่ 98.68 ซึ่งถือว่ามีความใกล้เคียงกัน และ $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ (รูปที่ 4.4) มีค่า %conversion ของเบนซีนอยู่ที่ 64.62 ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบกับ TiO_2 (รูปที่ 4.5) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด สามารถกำจัดเบนซีนได้โดยมีค่า %conversion สูงกว่า TiO_2 ซึ่งเป็นตัวรองรับทั้งสิ้น

โดยผลการทดลองที่ได้นี้อาจเป็นผลมาจากปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่วิเคราะห์ด้วยการดูดซับไฟรีดินดังตารางที่ 4.3 รวมทั้งพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดังตารางที่ 4.2 และนอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง V_2O_5 และ Co_3O_4 มีความสามารถในการจ่ายออกซิเจนให้กับเบนซีนได้ดีกว่า TiO_2 [1,14] แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ มีค่า %conversion ของเบนซีนน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโลหะเดี่ยวทั้ง 2 ชนิดทั้ง ๆ ที่มีสัดส่วนของปริมาณโลหะที่มากกว่า เนื่องจากโลหะออกไซด์ที่เติมเพิ่มลงไปอาจทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง

ในส่วนของการพิจารณา selectivity ของ CO_2 ซึ่งคำนวณได้จาก

$$\text{selectivity ของ } CO_2 = \frac{(\text{ปริมาณของ } CO_2 \text{ ที่เกิดขึ้น}/6)}{\text{ความเข้มข้นของเบนซีนที่เปลี่ยนแปลง}} \times 100$$

พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิด selectivity ของ CO_2 ได้สูงสุดที่อุณหภูมิ 300°C ถึง 96.91 หากเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ค้นคว้า [22]

พบว่า selectivity ของ CO₂ มีค่าเพียง 60 ที่อุณหภูมิ 300-350°C ซึ่งนั่นแสดงให้เห็นว่าในงานวิจัยนี้เบนซิน 1 โมล สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็น CO₂ ได้เกือบทั้งหมด หรือเรียกว่าได้ว่าเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันเบนซินแทบจะสมบูรณ์ โดยคิดเป็นค่าความเข้มข้นของแก๊ส CO₂ อยู่ที่ 144.33 ppm

แต่เมื่อพิจารณาควบคู่ระหว่างค่า %conversion ของเบนซินกับค่า selectivity ของ CO₂ กลับพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅-Co₃O₄/TiO₂ มีค่า %conversion ของเบนซินต่ำที่สุด ดังนั้นหากพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับปฏิกิริยาการออกซิเดชันเบนซินจะพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Co₃O₄/TiO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากได้ค่า %conversion ของเบนซินและค่า selectivity ของ CO₂ ที่สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 450°C ซึ่งสอดคล้องกับหลายงานวิจัยที่บอกว่าโคบอลต์ออกไซด์เป็นตัวออกซิเดชันที่ดี สามารถเกิดปฏิกิริยาการออกซิเดชันสารอินทรีย์แบบสมบูรณ์ได้ [1, 10]

4.2.2 ปฏิกิริยา SCR และปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน

ในการเกิดปฏิกิริยา SCR จำเป็นที่ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีความสามารถในการตรึงแอมโมเนียไว้ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปริมาณแอมโมเนียที่ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถจับไว้ได้นั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

เมื่อคำนวณปริมาณแก๊ส NO ในสายแก๊สขาออก ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C เทียบกับปริมาณ NO ขาเข้า (ในขณะที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120°C) โดยคำนวณค่า %conversion ของ NO ได้จาก

$$\%conversion \text{ ของ NO} = \frac{\text{ปริมาณ NO ขาเข้า} - \text{ปริมาณ NO ขาออกที่อุณหภูมิใดๆ}}{\text{ปริมาณแก๊ส NO ขาเข้า}} \times 100$$

ผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (รูปที่ 4.2) ให้ค่า %conversion ของ NO สูงที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 350°C เนื่องจากความสามารถในการดูดซับแอมโมเนียไว้บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มาก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นในช่วงอุณหภูมิประมาณ 350°C-450°C ค่า %conversion ของ NO มีการลดลง เป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงแอมโมเนียออกซิเดชันที่มากขึ้น ทำให้ปริมาณแอมโมเนียสำหรับทำปฏิกิริยากับ NO ลดลง เนื่องจากถูก

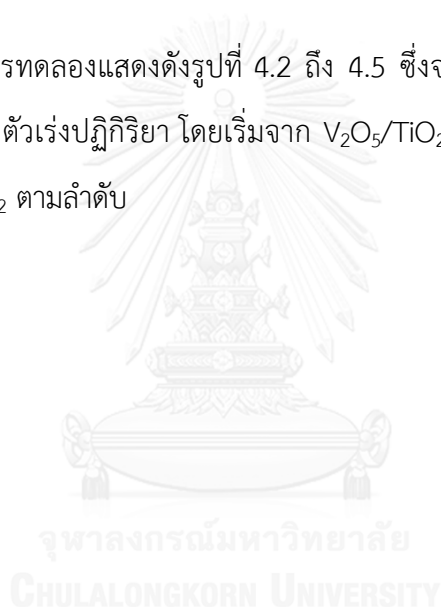
นำไปใช้ในการทำปฏิกิริยากับ O_2 แทนที่จะเป็น NO ทำให้เกิดปริมาณ NO เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ค่า %conversion ของ NO ที่ได้ลดลง นอกจากนี้ยังเป็นผลมาจากการที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดการคายซับแอมโมเนียออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้แอมโมเนียนั้นทำปฏิกิริยากับ NO ลดลง เป็นผลให้ %conversion ของ NO จึงลดลง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co_3O_4/TiO_2 (รูปที่ 4.3) มีพฤติกรรมคล้ายคลึงกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 แต่ให้ค่า %conversion ของ NO ที่น้อยกว่า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ (รูปที่ 4.4) มีค่า %conversion ของ NO น้อยที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ พิจารณาได้จากปริมาณของตำแหน่งที่เป็นกรดทั้งหมดและปริมาณของตำแหน่งที่มีความเป็นกรดที่แรงบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นน้อยที่สุดดังตารางที่ 4.3

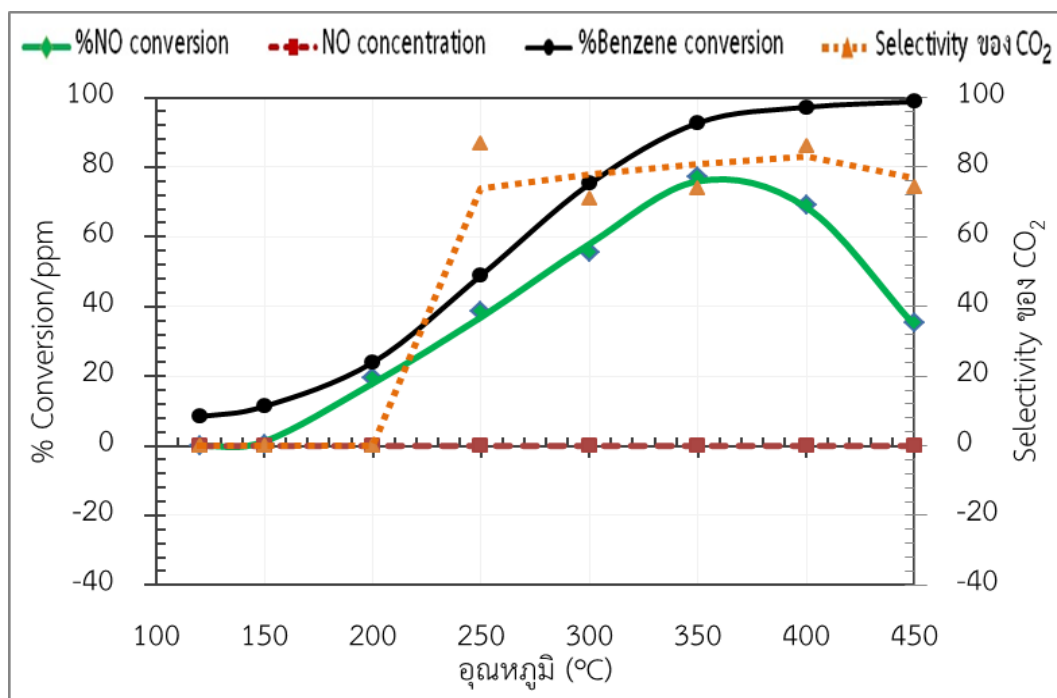
เมื่อพิจารณาที่ %conversion ของ NO จากปฏิกิริยา SCR ควบคู่กับปริมาณ NO ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 (รูปที่ 4.2 เส้นประ สัญลักษณ์รูปสี่เหลี่ยม) นั้นเหมาะสมที่สุดเนื่องจากมีความสามารถในการกำจัด NO มากที่สุดได้ในช่วงอุณหภูมิ 350-400°C สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co_3O_4/TiO_2 มีความสามารถในการกำจัด NO ได้สูงในช่วงอุณหภูมิ 300-350°C และตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ มีความสามารถในการกำจัด NO ได้ในช่วงอุณหภูมิ 250-400°C และเพิ่มขึ้นช่วง 450°C ถึงแม้จะพบว่า มีผลของปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันร่วมด้วยก็ตาม แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 , Co_3O_4/TiO_2 รวมถึงตัวรองรับ TiO_2 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ค่า %conversion ของ NO จะลดลง

เมื่อทำการพิจารณาทั้งในส่วนของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนและปฏิกิริยา SCR พบว่าหากใช้ช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา SCR ที่สูงสุดเป็นเกณฑ์ จะสังเกตว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 นั้นเหมาะสมที่สุด โดยในช่วงอุณหภูมิ 350-400°C นั้นเป็นช่วงที่มีความสามารถในการกำจัด NO และเบนซีนสูง เนื่องจากมีค่า %conversion ของเบนซีนและ NO ที่สูงที่สุด นอกจากนี้มีค่า selectivity ของ CO_2 ที่สูงสุดอีกด้วยดังแสดงในรูปที่ 4.2 (เส้นประ สัญลักษณ์รูปสามเหลี่ยม) สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co_3O_4/TiO_2 โดยในช่วงอุณหภูมิ 300-350°C มีการเพิ่มขึ้นของ %conversion ของเบนซีน และ selectivity ของ CO_2 อย่างรวดเร็วซึ่งมีค่าอยู่ประมาณ 60-80 ดังรูปที่ 4.3 ซึ่งถือว่าน้อยกว่าความสามารถของตัวเร่ง

ปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ มีช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา SCR ในช่วงกว้างตั้งแต่อุณหภูมิ 250-450°C ประกอบกับมีค่า selectivity ของ CO_2 ที่สูง แต่กลับมีค่า %conversion ของเบนซีน และ %conversion ของ NO ต่ำเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอีก 2 ชนิดก่อนหน้านี้ กล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ สามารถทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแล้วเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ CO_2 ได้เกือบทั้งหมด ดังรูปที่ 4.4 และเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาทุกตัวเปรียบเทียบกับตัวรองรับ TiO_2 ทำให้เห็นว่าการเติมโลหะวานาเดียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ลงไปบนตัวรองรับ $TiO_2(P25)$ สามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการกำจัดเบนซีนและการกำจัดไนโตรเจนมอนอกไซด์ได้

ในช่วงผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.2 ถึง 4.5 ซึ่งจะเรียงตามความสามารถในการทำปฏิกิริยาของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเริ่มจาก V_2O_5/TiO_2 , Co_3O_4/TiO_2 , $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ และตัวรองรับ TiO_2 ตามลำดับ

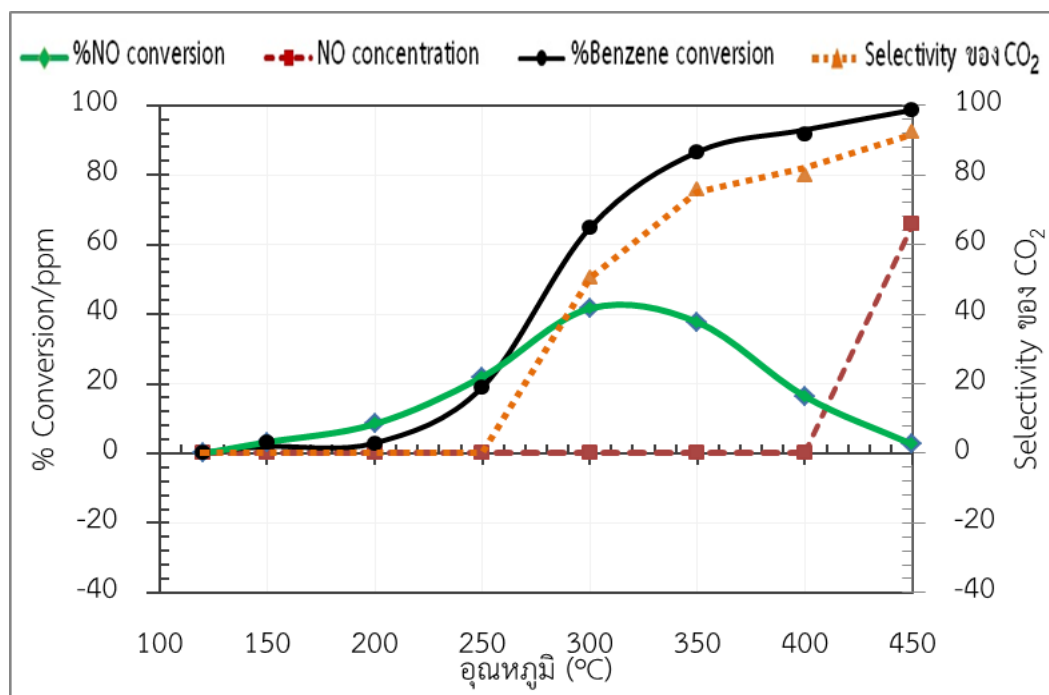




รูปที่ 4.2 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C

ตารางที่ 4.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR

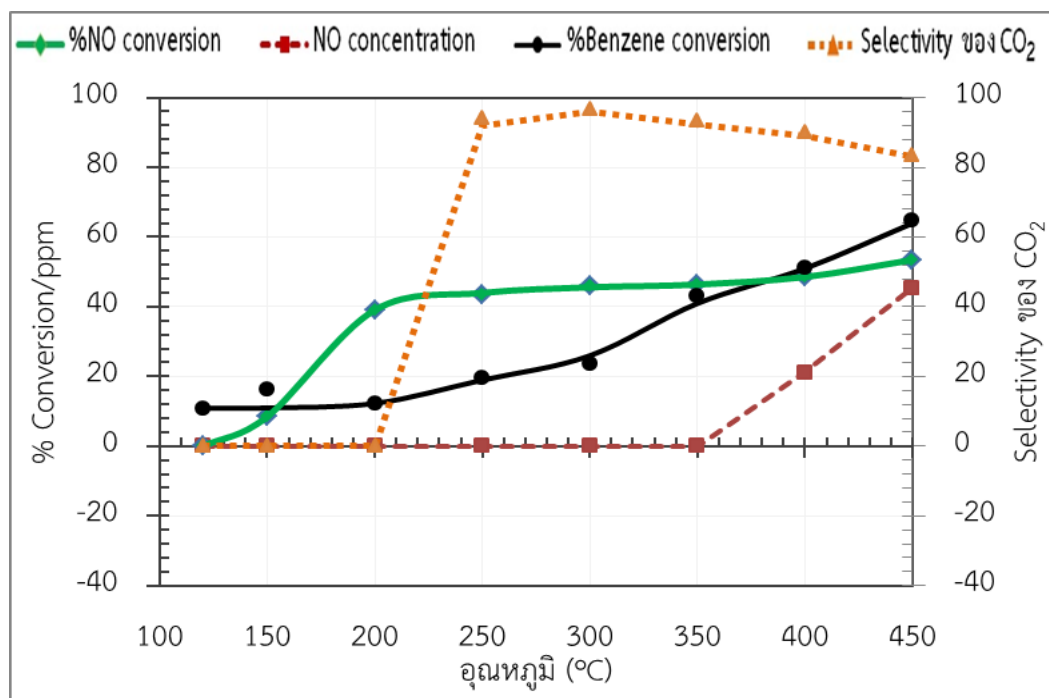
อุณหภูมิ (°C)	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย V_2O_5 /TiO_2			
	%conversion ของเบนซีน	selectivity ของ CO_2	%conversion ของ NO	ความเข้มข้นของ NO ขาออก (ppm)
120	8.36	0.00	0.00	0.00
150	11.36	0.00	0.38	0.00
200	23.98	0.00	19.67	0.00
250	49.01	86.91	38.71	0.00
300	75.23	70.81	55.63	0.00
350	92.73	74.00	77.40	0.00
400	97.24	86.07	69.23	0.00
450	98.82	74.34	35.38	0.00



รูปที่ 4.3 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C

ตารางที่ 4.5 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR

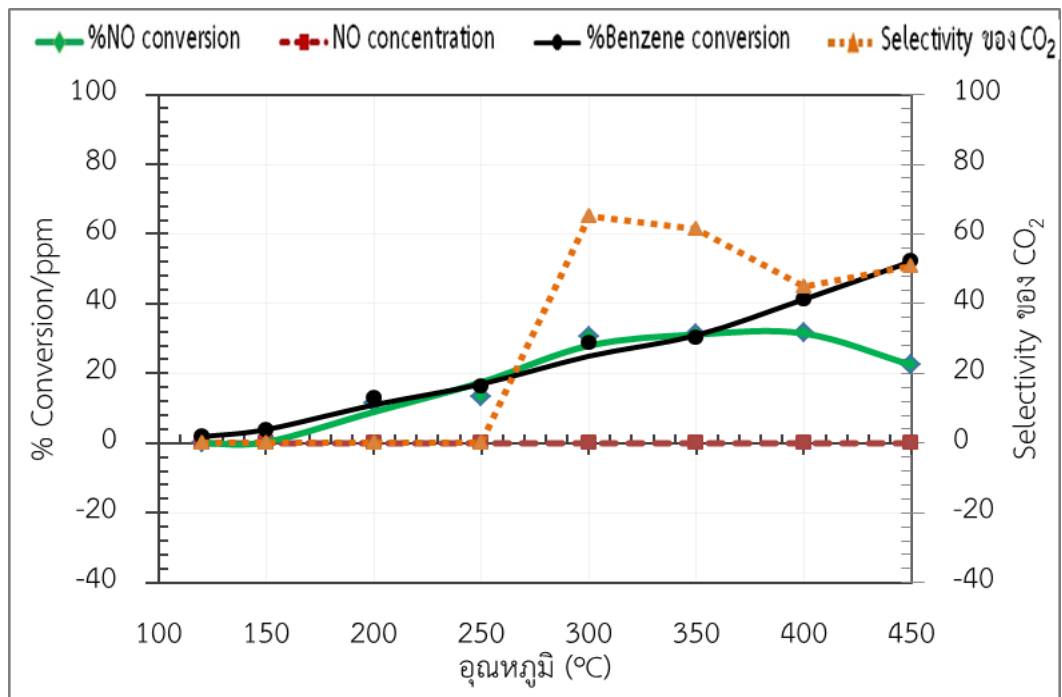
อุณหภูมิ (°C)	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$			
	%conversion ของเบนซีน	selectivity ของ CO_2	%conversion ของ NO	ความเข้มข้นของ NO ขาออก (ppm)
120	0.33	0.00	0.00	0.00
150	3.23	0.00	3.27	0.00
200	2.89	0.00	8.48	0.00
250	19.08	0.00	22.02	0.00
300	64.86	50.41	41.66	0.00
350	86.64	75.89	37.71	0.00
400	91.54	79.86	16.37	0.00
450	98.68	92.36	2.62	65.92



รูปที่ 4.4 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C

ตารางที่ 4.6 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR

อุณหภูมิ (°C)	$V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$			
	%conversion ของเบนซีน	selectivity ของ CO ₂	%conversion ของ NO	ความเข้มข้นของ NO ขาออก (ppm)
120	10.88	0.00	0.00	0.00
150	16.46	0.00	8.51	0.00
200	12.30	0.00	39.09	0.00
250	19.46	94.28	43.51	0.00
300	23.54	96.91	46.16	0.00
350	42.97	93.50	46.39	0.00
400	51.13	90.04	48.57	21.18
450	64.62	83.41	53.46	45.34



รูปที่ 4.5 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR ของตัวรองรับ TiO_2 ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C

ตารางที่ 4.7 ผลของตัวรองรับ $\text{TiO}_2(\text{P25})$ ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนแยกกับปฏิกิริยา SCR

อุณหภูมิ (°C)	TiO_2			
	%conversion ของเบนซีน	selectivity ของ CO_2	%conversion ของ NO	ความเข้มข้นของ NO ขาออก (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	65.31	30.78	0.00
350	30.30	61.36	31.24	0.00
400	41.32	44.81	31.58	0.00
450	52.17	50.77	22.44	0.00

4.3 ระบบการศึกษาปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR (ระบบร่วม)

เพื่อศึกษาความสามารถในการกำจัดเบนซีนในสถานะที่มี NO และ NH₃ และความสามารถในการกำจัด NO ในสถานะที่มีเบนซีน

ในการศึกษาจะพิจารณาที่ 3 ปัจจัย ดังต่อไปนี้

1. อุณหภูมิที่ใช้ในการกำจัด NO ได้มากที่สุด (อุณหภูมิที่ได้ %conversion ของ NO สูงสุด)
2. อุณหภูมิที่ใช้ในการกำจัดเบนซีนได้มากที่สุด (อุณหภูมิที่ได้ %conversion ของเบนซีนสูงสุด)
3. selectivity ของ CO₂

เมื่อป้อนเบนซีนเข้าไปทำปฏิกิริยาร่วมปฏิกิริยา SCR แล้วทำการวิเคราะห์โดยวัดค่า %conversion ของเบนซีนที่เปลี่ยนแปลงไป พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทุกตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ %conversion ของเบนซีนเพิ่มสูงขึ้นด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ (รูปที่ 4.6) และตัวเร่งปฏิกิริยา Co₃O₄/TiO₂ (รูปที่ 4.7) มีค่า %conversion ของเบนซีนที่สูงที่อุณหภูมิ 450°C ซึ่งค่า %conversion ของเบนซีนที่ได้นั้นใกล้เคียงกัน โดยมีค่า %conversion ของเบนซีนเท่ากับ 97.07 และ 97.58 ตามลำดับ

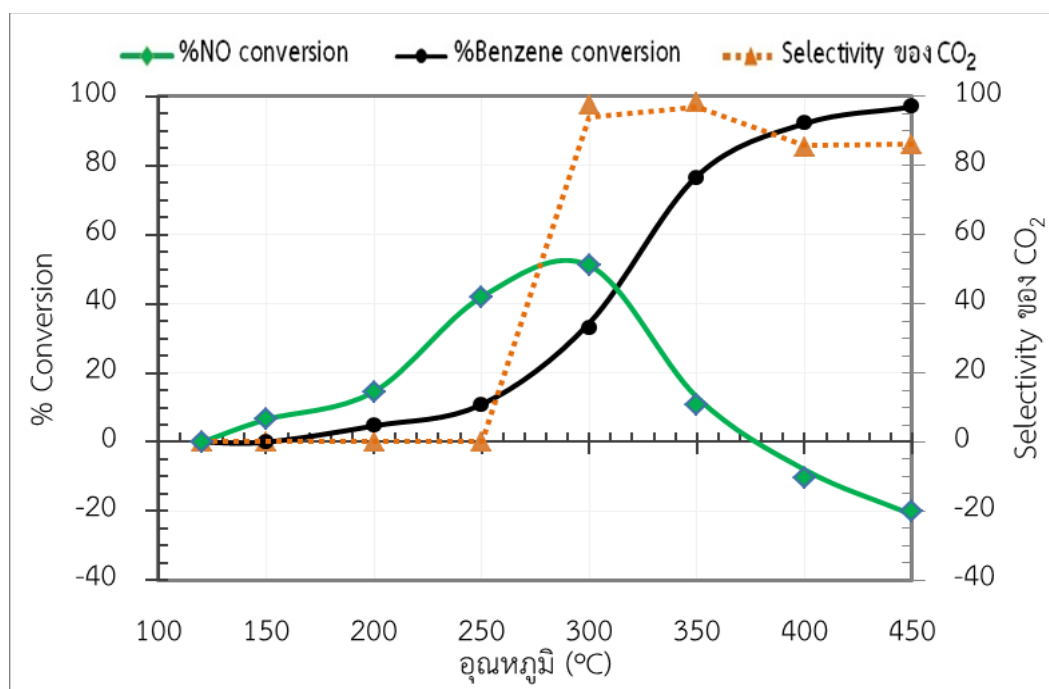
พิจารณาการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์แบบสมบูรณ์จนได้มาเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (selectivity ของ CO₂) พบว่าเมื่ออุณหภูมิอยู่ในช่วง 250-300°C ค่า selectivity ของ CO₂ เพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยตัวเร่งปฏิกิริยา Co₃O₄/TiO₂ ดังรูปที่ 4.7 (เส้นประ สัญลักษณ์รูปสามเหลี่ยม) เกิดปฏิกิริยาดีที่สุดมีค่า selectivity ของ CO₂ เท่ากับ 98.95 ที่อุณหภูมิ 350°C ซึ่งใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่มีค่า selectivity ของ CO₂ เท่ากับ 98.43 ที่อุณหภูมิ 350°C

นอกจากนี้ในส่วนของปฏิกิริยา SCR ตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ดังรูปที่ 4.6 (เส้นทึบ สัญลักษณ์รูปสี่เหลี่ยม) ให้ค่า %conversion ของ NO สูงที่สุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 51.12 ในช่วงอุณหภูมิ 250-300°C โดยเป็นช่วงอุณหภูมิเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา Co₃O₄/TiO₂ ที่มีค่า %conversion ของ NO อยู่ที่ 42.67 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅-Co₃O₄/TiO₂ นั้นให้ค่า %conversion ของ NO สูงสุดอยู่ที่ 34.85 ในช่วงอุณหภูมิ 250-350°C แสดงผลดังรูปที่ 4.6 ถึง 4.9 ซึ่งจะแบ่งตามความสามารถใน

การทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR ของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเริ่มจาก V_2O_5/TiO_2 , Co_3O_4/TiO_2 , $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ และตัวรองรับ TiO_2 ตามลำดับ

หากพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR พบว่าโดยภาพรวมแล้ว ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการกำจัด NO ได้มากที่สุดนั้นเป็นคนละช่วงอุณหภูมิกันกับที่ใช้ในการกำจัดเบนซีนให้ได้มากที่สุด ซึ่งหากใช้ช่วงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา SCR ที่สูงสุดเป็นเกณฑ์จะสังเกตว่า สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ในช่วงอุณหภูมิ 250-300°C นั้นเป็นช่วงที่มีความสามารถในการกำจัดเบนซีนต่ำประมาณ 32.91 และในช่วงอุณหภูมินี้ค่า selectivity ของ CO_2 มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากโดยเริ่มตั้งแต่ 0 จนถึง 97.52 จากรูปที่ 4.6 พบว่า %conversion ของเบนซีน และ selectivity ของ CO_2 จะเกิดได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูง ซึ่งมีแนวโน้มที่คล้ายคลึงกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา Co_3O_4/TiO_2 ที่ให้ค่าน้อยว่าในทุกๆปฏิกิริยา แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 250-350°C เป็นช่วงอุณหภูมิที่กว้าง ซึ่งมีค่า selectivity ของ CO_2 สูงและค่อนข้างคงที่กว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 แต่ค่า %conversion ของเบนซีนน้อยกว่าเล็กน้อยเมื่อเทียบในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน ในส่วนของตัวรองรับ TiO_2 ในช่วงอุณหภูมิ 150-250°C %conversion ของ NO และ %conversion ของเบนซีนมีค่าแตกต่างอย่างไม่มีนัยสำคัญ ซึ่งมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ อีกทั้งยังไม่พบ selectivity ของ CO_2 ในช่วงอุณหภูมินี้

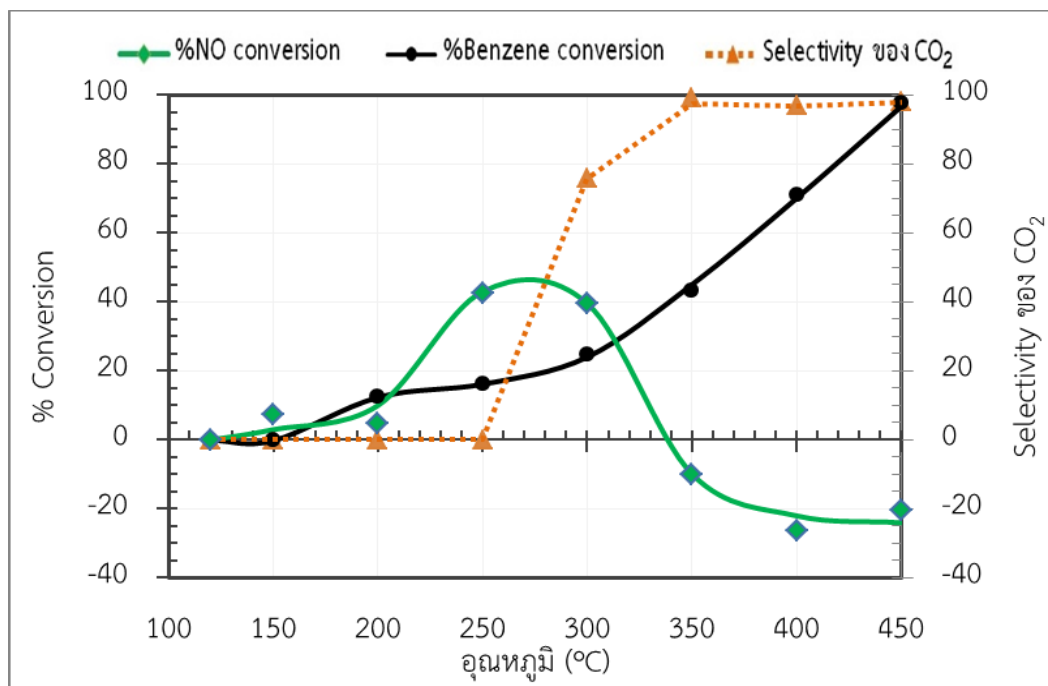
ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.6 ถึง 4.9 ซึ่งจะเรียงตามความสามารถในการทำปฏิกิริยาของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเริ่มจาก V_2O_5/TiO_2 , Co_3O_4/TiO_2 , $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ และตัวรองรับ TiO_2 ตามลำดับ



รูปที่ 4.6 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C

ตารางที่ 4.8 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR

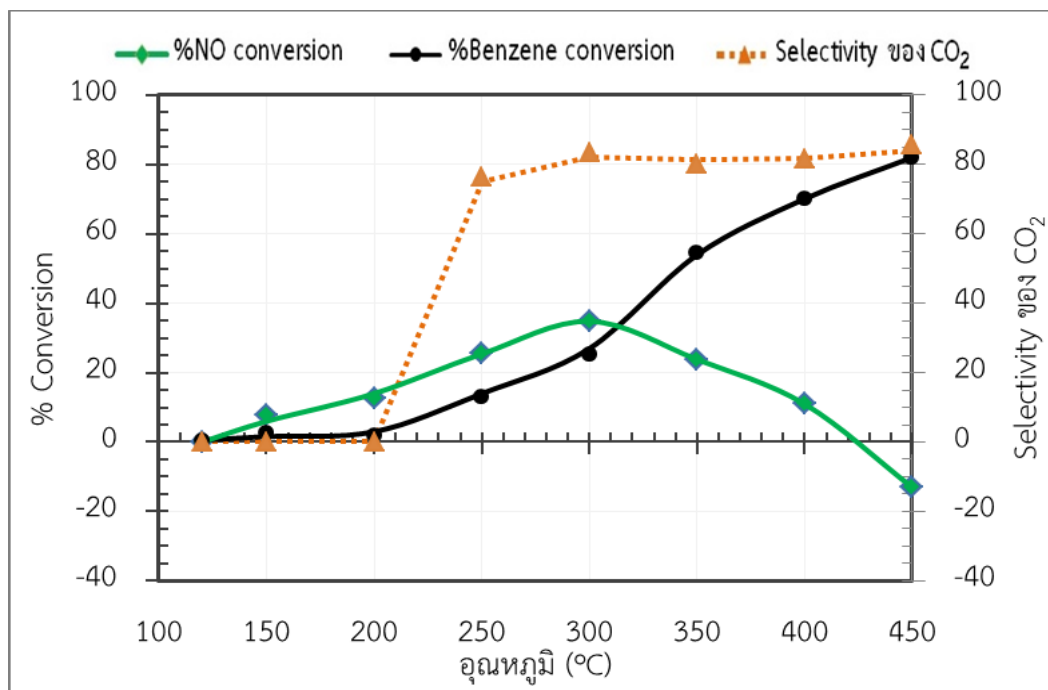
อุณหภูมิ (°C)	V ₂ O ₅ /TiO ₂		
	%conversion ของเบนซีน	selectivity ของ CO ₂	%conversion ของ NO
120	0.00	0.00	0.00
150	0.00	0.00	6.55
200	4.72	0.00	14.61
250	10.90	0.00	42.03
300	32.91	97.52	51.12
350	76.43	98.43	10.89
400	92.23	85.29	-10.49
450	97.07	86.08	-20.01



รูปที่ 4.7 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C

ตารางที่ 4.9 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR

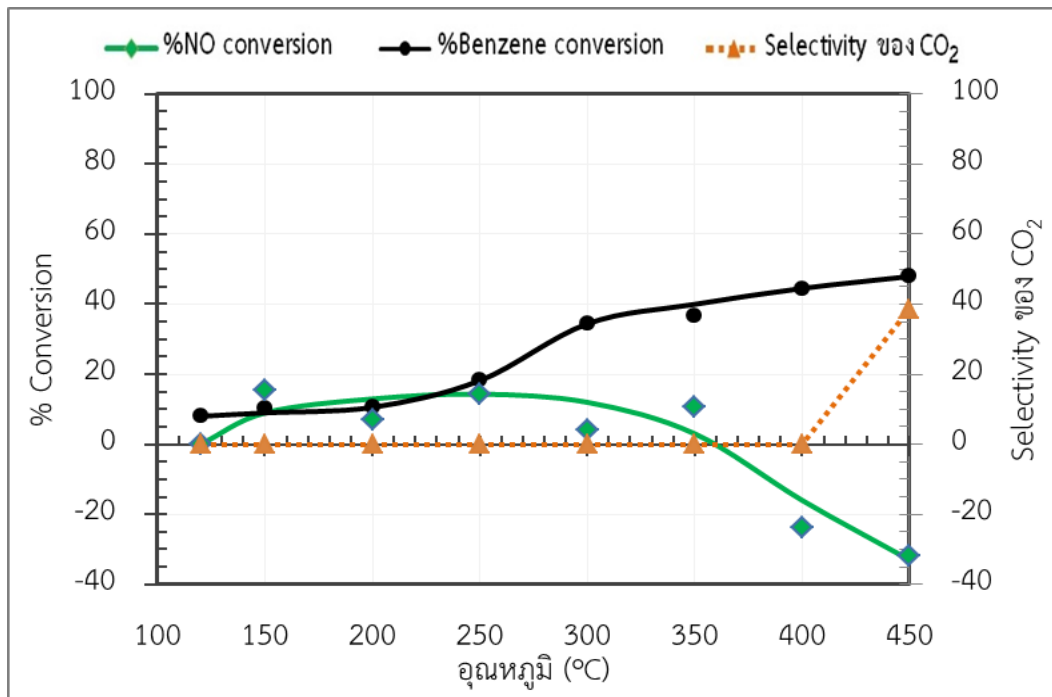
อุณหภูมิ (°C)	$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$		
	%conversion ของเบนซีน	selectivity ของ CO ₂	%conversion ของ NO
120	0.00	0.00	0.00
150	0.00	0.00	7.23
200	12.35	0.00	4.65
250	16.14	0.00	42.67
300	24.77	75.66	39.49
350	43.05	98.95	-9.89
400	70.94	96.86	-26.42
450	97.58	97.88	-20.25



รูปที่ 4.8 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR ของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C

ตารางที่ 4.10 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR

อุณหภูมิ (°C)	$V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$		
	%conversion ของเบนซีน	selectivity ของ CO ₂	%conversion ของ NO
120	0.51	0.00	0.00
150	2.73	0.00	7.87
200	1.75	0.00	12.46
250	13.16	76.42	25.45
300	25.12	83.43	34.85
350	54.55	80.11	23.82
400	70.14	81.71	10.96
450	82.11	85.73	-13.09

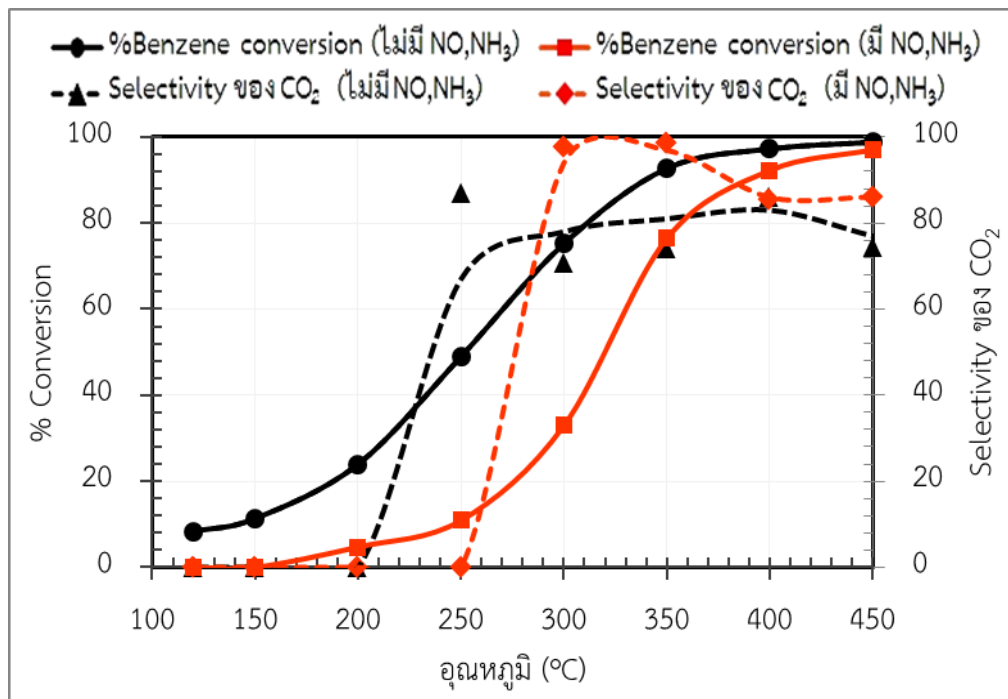


รูปที่ 4.9 ความสามารถในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR ของตัวรองรับ TiO₂ ในช่วงอุณหภูมิ 120°C ถึง 450°C

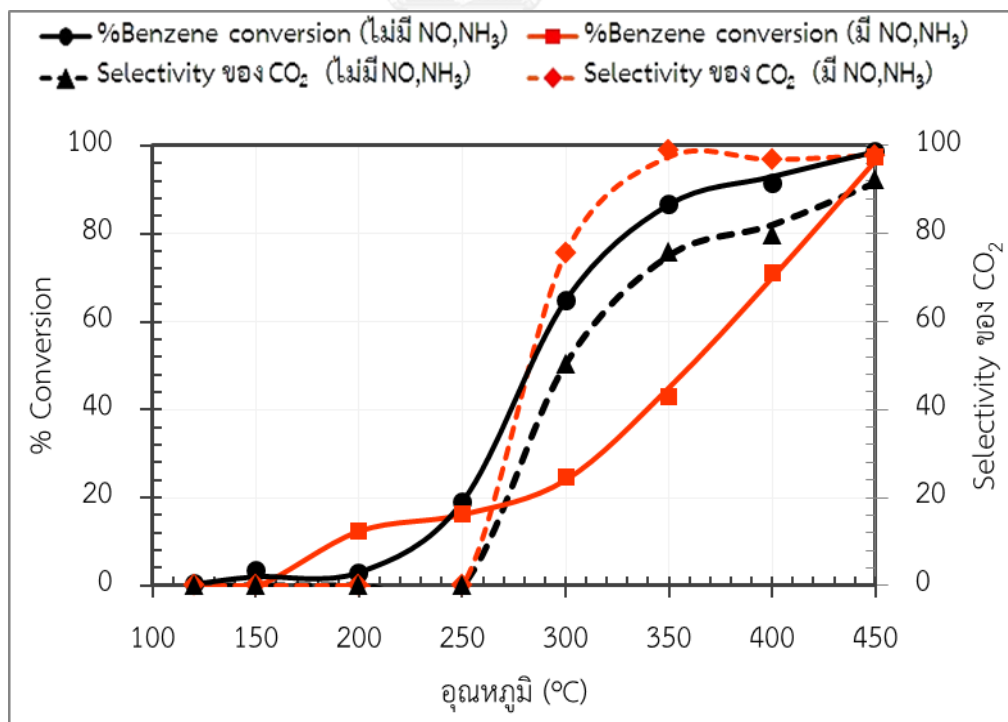
ตารางที่ 4.11 ผลของตัวรองรับ TiO₂(P25) ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR

อุณหภูมิ (°C)	TiO ₂		
	%conversion ของเบนซีน	selectivity ของ CO ₂	%conversion ของ NO
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	38.62	-31.72

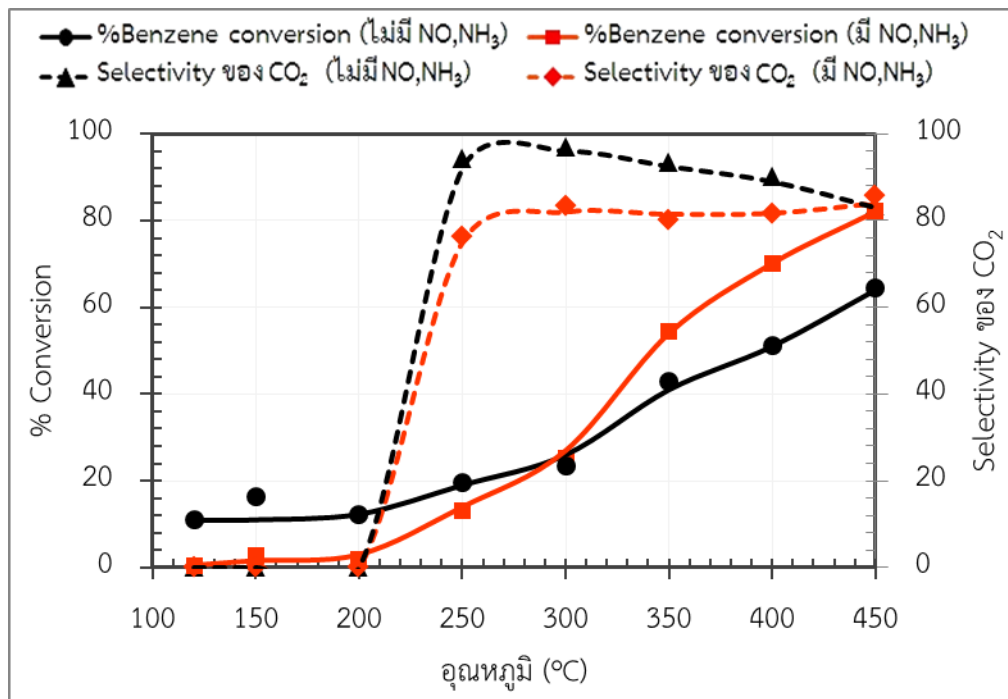
เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนในสถานะที่ไม่มี NO และ NH₃ (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนในสถานะที่มี NO และ NH₃ (ระบบรวม) ของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ พบว่าระบบรวมนี้ให้ค่า %conversion ของเบนซีนลดลงตลอดช่วงอุณหภูมิ ส่วนค่า selectivity ของ CO₂ ลดลงในช่วงอุณหภูมิปานกลางประมาณ 200-300°C และสูงขึ้นในช่วงอุณหภูมิประมาณ 300-450°C ดังรูปที่ 4.10 เนื่องจากอาจเกิดสารที่ขัดขวางหรือยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาในส่วนของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนมากกว่า การเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่สมบูรณ์จนเกิดเป็น CO₂ จึงทำให้ %conversion ของเบนซีนลดลง มากกว่า selectivity ของ CO₂ ซึ่งมีแนวโน้มคล้ายกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา Co₃O₄/TiO₂ ที่ระบบรวมจะให้ค่าที่ต่ำกว่าในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 250-450°C แต่ในช่วงอุณหภูมิต่ำตั้งแต่ 120-250°C มีค่า %conversion ของเบนซีนสูงกว่าเล็กน้อย นอกจากนี้ค่า selectivity ของ CO₂ เพิ่มขึ้นสังเกตได้จากช่วงอุณหภูมิ 250-450°C ดังรูปที่ 4.11 แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅-Co₃O₄/TiO₂ กลับให้ผลที่ตรงกันข้ามกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น โดยให้ค่า %conversion ของเบนซีนลดลงในช่วงอุณหภูมิ 120-300°C และเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิสูงตั้งแต่ 300-450°C ส่วนค่า selectivity ของ CO₂ ลดลงตั้งแต่ช่วง 120-450°C ดังรูปที่ 4.12 เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง V₂O₅/TiO₂ และ Co₃O₄/TiO₂ โดย V₂O₅/TiO₂ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไวกว่าทำให้เบนซีนเกิดปฏิกิริยาเป็นสารออกซิเจน แต่เนื่องจากความแรงของกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานั้นลดลงกว่าระบบแยกเลยทำให้การเกิดปฏิกิริยาของสารออกซิเจนไปเป็น CO₂ นั้นลดลง ค่า selectivity ของ CO₂ นั้นจึงลดลง ในส่วนของตัวรองรับ TiO₂ ให้ค่า %conversion ของเบนซีนมีค่าใกล้เคียงเดิม แต่มีการเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยในช่วงอุณหภูมิสูงตั้งแต่ 250-400°C ส่วนค่า selectivity ของ CO₂ ลดลง ซึ่งมีแนวโน้มคล้ายกับตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅-Co₃O₄/TiO₂ แต่ให้ความสามารถที่ต่ำกว่า ดังรูปที่ 4.13



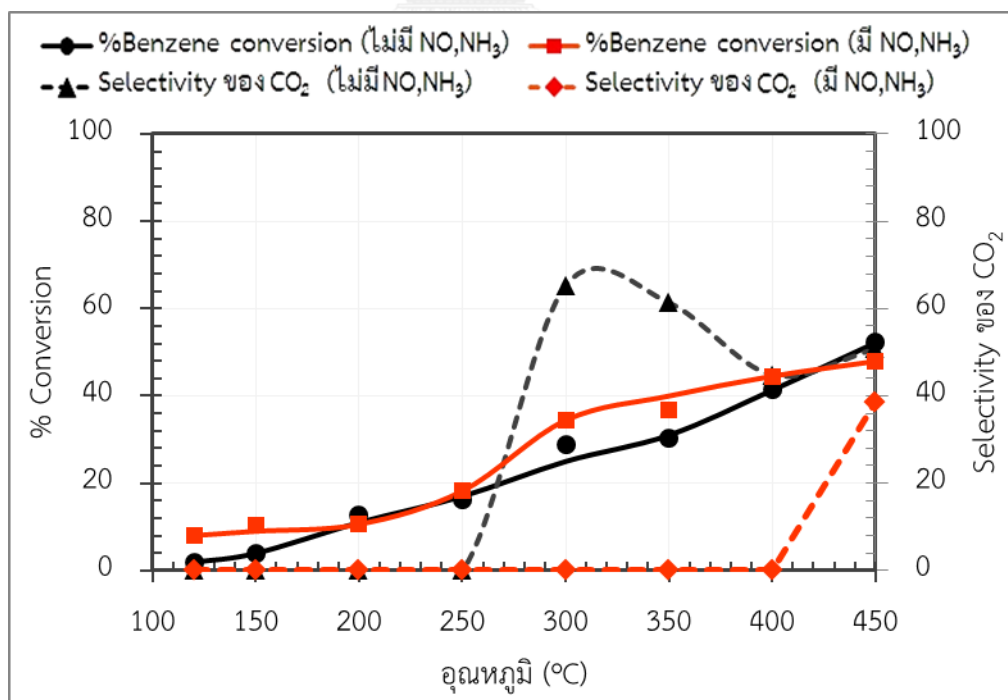
รูปที่ 4.10 ปฏิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่ไม่มี NO และ NH₃ (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่มี NO และ NH₃ (ระบบร่วม) ของตัวเร่งปฏิริยา V₂O₅/TiO₂



รูปที่ 4.11 ปฏิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่ไม่มี NO และ NH₃ (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่มี NO และ NH₃ (ระบบร่วม) ของตัวเร่งปฏิริยา Co₃O₄/TiO₂

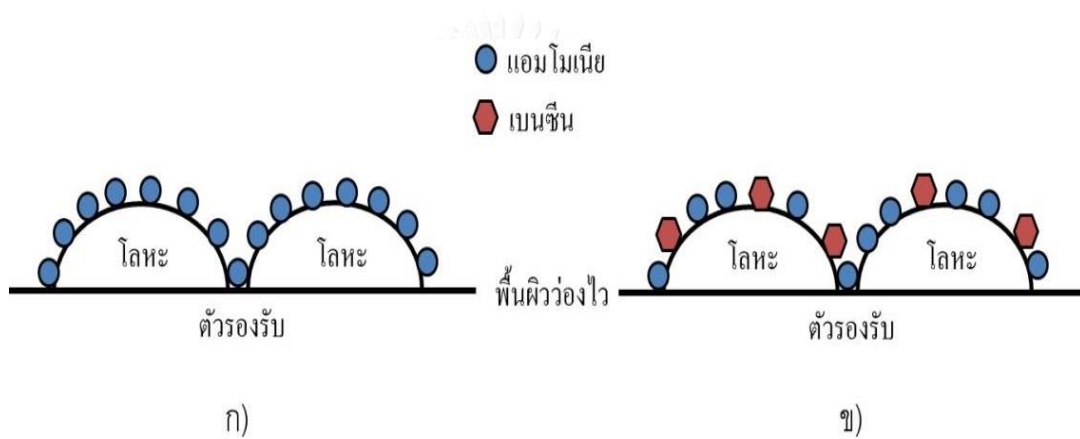


รูปที่ 4.12 ปฏิกริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่ไม่มี NO และ NH₃ (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิกริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่มี NO และ NH₃ (ระบบร่วม) ของตัวเร่งปฏิกริยา V₂O₅-Co₃O₄/TiO₂

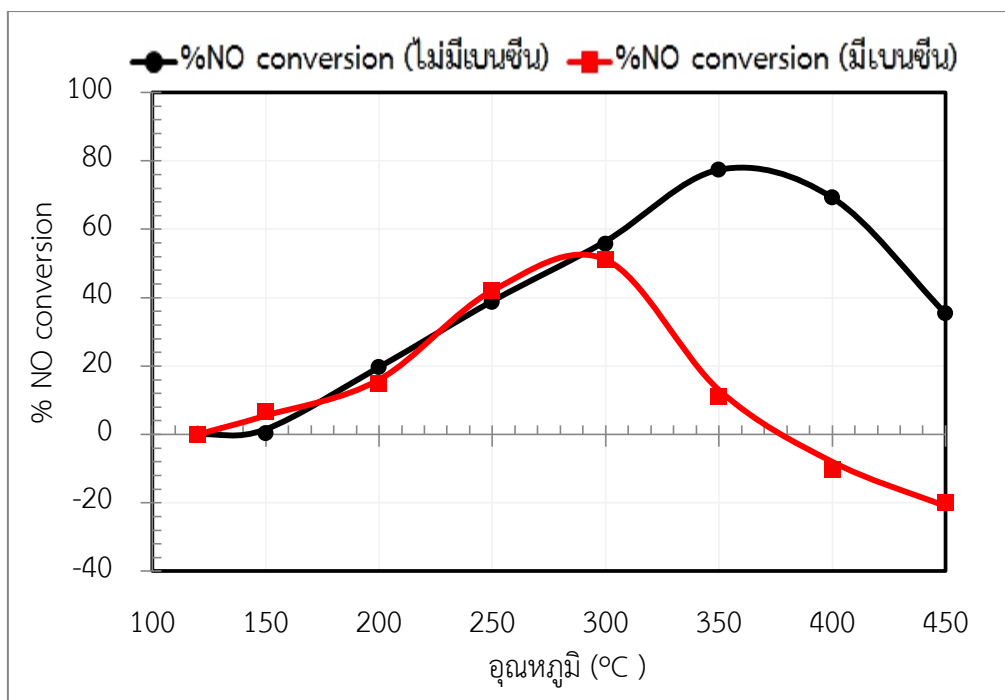


รูปที่ 4.13 ปฏิกริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่ไม่มี NO และ NH₃ (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิกริยาการออกซิไดซ์เบนซีนที่มี NO และ NH₃ (ระบบร่วม) ของตัวรองรับ TiO₂

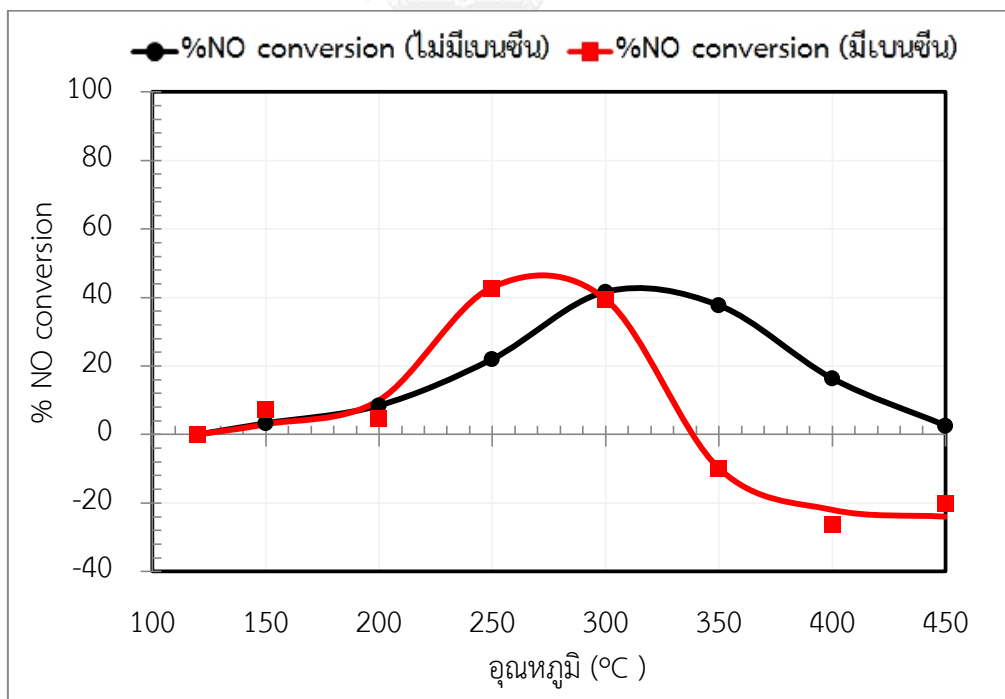
นอกจากนี้เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบในปฏิกิริยา SCR ในสถานะที่ไม่มีเบนซีน (ระบบแยก) เทียบกับปฏิกิริยา SCR ในสถานะที่มีเบนซีน (ระบบรวม) ของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพิจารณาที่ค่า %conversion ของ NO สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 , Co_3O_4/TiO_2 , $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ รวมถึงตัวรองรับ TiO_2 แสดงดังรูปที่ 4.15 ถึง รูปที่ 4.18 พบว่าระบบรวมนั้นมี %conversion ของ NO ลดลง เนื่องจากผลจากการเกิดปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันที่เพิ่มสูงขึ้น และอาจเป็นผลจากการที่เบนซีนแย่งเกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูป 4.14 (ข) แต่ NO กลับเลือกทำปฏิกิริยาแค่กับแอมโมเนียเพียงอย่างเดียว โดยไม่ทำปฏิกิริยากับเบนซีน ดังนั้น %conversion ของ NO ที่ได้จึงลดลงกว่าสถานะที่ไม่มีเบนซีน (ระบบแยก)



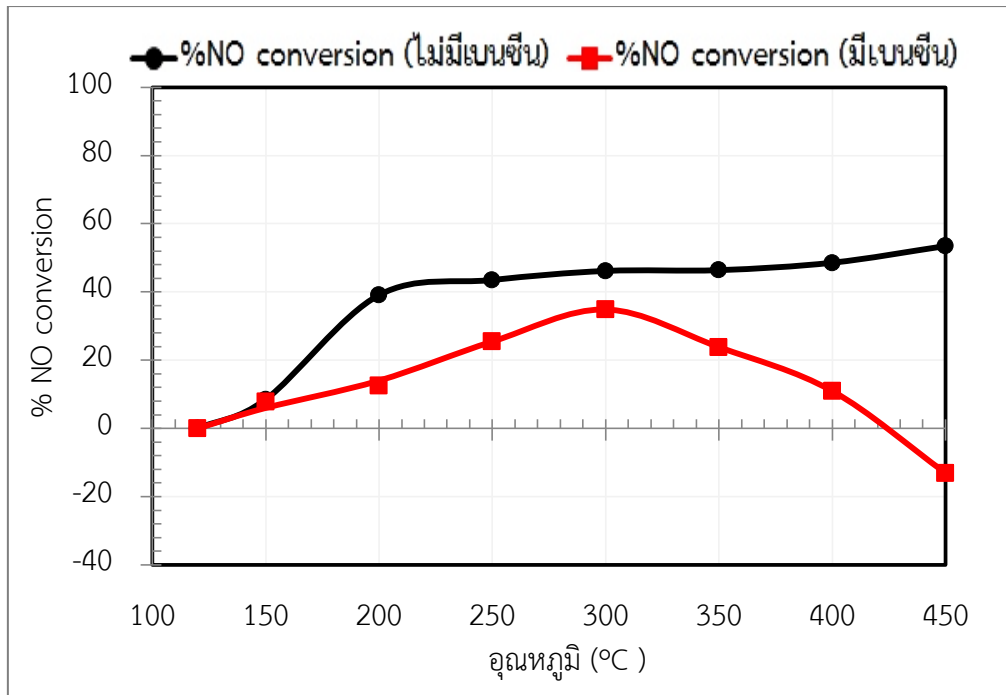
รูปที่ 4.14 (ก) การจำลองลักษณะของแอมโมเนียที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดของระบบแยก (ข) การจำลองลักษณะของเบนซีนและแอมโมเนียที่เกาะบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาของระบบรวม



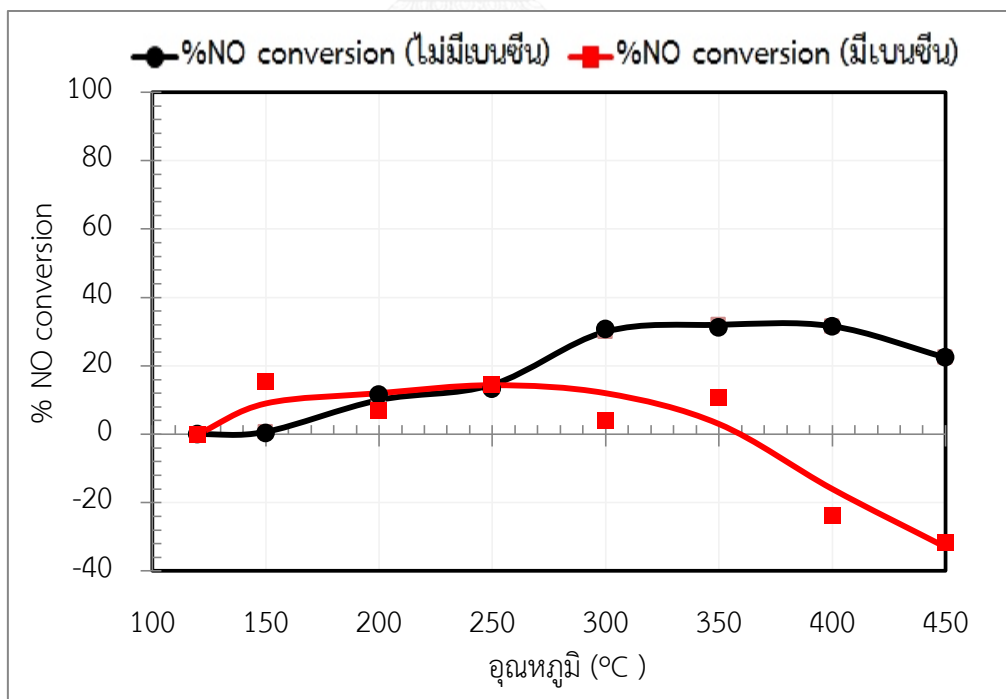
รูปที่ 4.15 ปฏิกริยา SCR ที่ไม่มีเบนซีน (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิกริยา SCR ที่มีเบนซีนร่วมด้วย (ระบบร่วม) ของตัวเร่งปฏิกริยา V_2O_5/TiO_2



รูปที่ 4.16 ปฏิกริยา SCR ที่ไม่มีเบนซีน (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิกริยา SCR ที่มีเบนซีนร่วมด้วย (ระบบร่วม) ของตัวเร่งปฏิกริยา Co_3O_4/TiO_2



รูปที่ 4.17 ปฏิกริยา SCR ที่ไม่มีเบนซีน (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิกริยา SCR ที่มีเบนซีนร่วมด้วย (ระบบร่วม) ของตัวเร่งปฏิกริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$



รูปที่ 4.18 ปฏิกริยา SCR ที่ไม่มีเบนซีน (ระบบแยก) เปรียบเทียบกับปฏิกริยา SCR ที่มีเบนซีนร่วมด้วย (ระบบร่วม) ของตัวรองรับ TiO_2

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองในบทที่ 4 สามารถนำมาสรุปตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในแต่ละปฏิกิริยาได้ดังแสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 สรุปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดของการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละปฏิกิริยา

ปฏิกิริยา	ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา		
	V_2O_5/TiO_2	Co_3O_4/TiO_2	$V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$
ภาพรวมของระบบแยก	ดีมาก (เบนซีน,SCR)	ดีมาก (เบนซีน,CO ₂)	ดีมาก (CO ₂)
การออกซิไดซ์เบนซีน	ดีมาก (450°C)	ดีมาก (450°C)	ปานกลาง (450°C)
Selectivity ของ CO ₂	ดี (400°C)	ดีมาก (450°C)	ดีมาก (300°C)
SCR	ดี (350°C)	พอใช้ (300°C)	พอใช้ (300-450°C)
ภาพรวมของระบบรวม	ดีมาก (เบนซีน,SCR)	ดีมาก (เบนซีน,CO ₂)	ดี (เบนซีน,CO ₂)
การออกซิไดซ์เบนซีน	ดีมาก (450°C)	ดีมาก (450°C)	ดี (450°C)
Selectivity ของ CO ₂	ดีมาก (350°C)	ดีมาก (350°C)	ดี (300°C)
SCR	ปานกลาง (300°C)	พอใช้ (250°C)	พอใช้ (300°C)

หมายเหตุ 90-100 ถือว่าดีมาก

70-89 ถือว่าดี

50-69 ถือว่าปานกลาง

30-49 ถือว่าพอใช้

โดยภาพรวมของแต่ละระบบพิจารณาจากช่วงอุณหภูมิที่ทำให้เกิด %conversion ของ NO สูงที่สุด

อุณหภูมิที่ได้ค่า %conversion สูงที่สุดของปฏิกิริยาออกซิไดซ์เบนซีนกับปฏิกิริยา SCR นั้น อยู่คนละช่วงอุณหภูมิกัน โดยทำการพิจารณาที่ปฏิกิริยา SCR เป็นหลัก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5/TiO_2 นั้นเหมาะสมที่สุด นอกจากนี้หากมองถึงการออกซิไดซ์เบนซีนในช่วงอุณหภูมิเดียวกันนั้น จะได้ %conversion ของเบนซีนในระบบแยกอยู่ที่ 92.73 ที่อุณหภูมิ 350°C และค่า selectivity ของ CO_2 อยู่ที่ 74.00 สำหรับระบบรวมอยู่ที่ 32.9 ที่อุณหภูมิ 300°C มีค่า selectivity ของ CO_2 อยู่ที่ 97.53

หากพิจารณารวมทั้งในส่วนของปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนและปฏิกิริยา SCR แล้ว ในการดำเนินการจริงที่จะทำปฏิกิริยา SCR แล้วมีการปะปนของเบนซีนในระบบด้วยนั้นสามารถดำเนินการได้โดยให้ค่า %conversion ของเบนซีนลดลงจากปฏิกิริยาแยก แต่ค่า selectivity สูงขึ้น และอาจทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่สั้นลง เนื่องจากมีการเกิดทั้งสองปฏิกิริยาควบคู่กัน โดยระบบที่เหมาะสมในการวิจัยนี้คือระบบแยก โดยทำการซ่อนเบตตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำเอาเบต ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดเบนซีนไว้ทางด้าน upstream เพื่อกำจัดเบนซีนที่รบกวนต่อปฏิกิริยา SCR ออกก่อนที่จะทำปฏิกิริยา SCR และบรรจุเบตของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัด NO ไว้ทางด้าน downstream

5.1 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากปริมาณสัดส่วนของโลหะส่งผลต่อความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นควรที่จะเพิ่มปริมาณสัดส่วนของโลหะให้เหมาะสม โดยการปรับเปลี่ยนค่าสัดส่วนปริมาณของโลหะทั้งวานาเดียมออกไซด์และโคบอลต์ออกไซด์ให้มากขึ้น เพื่อทำการศึกษาหาสัดส่วนที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนร่วมกับปฏิกิริยา SCR นอกจากนี้ทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซ่อนเบตโดยนำเอาเบตของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัดเบนซีนไว้ทางด้าน upstream และบรรจุเบตของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการกำจัด NO ไว้ทางด้าน downstream

รายการอ้างอิง

- [1] Li, D., Ding, Y., Wei, X., Xiao, Y., and Jiang, L. Cobalt-aluminum mixed oxides prepared from layered double hydroxides for the total oxidation of benzene. Applied Catalysis A: General 507 (2015): 130-138.
- [2] Liotta, L.F., et al. Total oxidation of propene at low temperature over Co₃O₄-CeO₂ mixed oxides: Role of surface oxygen vacancies and bulk oxygen mobility in the catalytic activity. Applied Catalysis A: General 347(1) (2008): 81-88.
- [3] Liotta, L.F., et al. Catalytic Removal of Toluene over Co₃O₄-CeO₂ Mixed Oxide Catalysts: Comparison with Pt/Al₂O₃. Catalysis Letters 127(3) (2008): 270-276.
- [4] Sutradhar, M., Martins, L.M.D.R.S., Guedes da Silva, M.F.C., and Pombeiro, A.J.L. Vanadium complexes: Recent progress in oxidation catalysis. Coordination Chemistry Reviews 301-302 (2015): 200-239.
- [5] Balzer, R., Probst, L.F.D., Drago, V., Schreiner, W.H., and Fajardo, H.V. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (n-hexane, benzene, toluene, o-xylene) promoted by cobalt catalysts supported on γ-Al₂O₃-CeO₂. Brazilian Journal of Chemical Engineering 31(3) (2014): 757-769.
- [6] Irfan, M.F., Goo, J.H., and Kim, S.D. Co₃O₄ based catalysts for NO oxidation and NO_x reduction in fast SCR process. Applied Catalysis B: Environmental 78(3-4) (2008): 267-274.
- [7] Liang, Y.T.J.Z.J.L.L.L.S. Facile Synthesis of Cobalt Vanadium Oxides and Their Applications in Lithium Batteries. International Journal of Electrochemical Science 8(1) (2013): 1138.
- [8] Soled, S.L., Iglesia, E., Fiato, R.A., and Ansell, G.B. Method for stabilizing titania supported cobalt catalyst (C-2715). 1995, Google Patents.
- [9] Zakeri, M., Samimi, A., Khorram, M., Atashi, H., and Mirzaei, A. Effect of forming on selectivity and attrition of co-precipitated Co-Mn Fischer-Tropsch catalysts. Powder Technology 200(3) (2010): 164-170.

- [10] Hong, S.-S., Lee, G.-H., and Lee, G.-D. Catalytic combustion of benzene over supported metal oxides catalysts. Korean Journal of Chemical Engineering 20(3): 440-444.
- [11] ฐานความรู้เรื่องความปลอดภัยด้านสารเคมี. เบนซีน 2546. Available from: <http://www.chemtrack.org/Chem-Detail.asp?ID=00289&NAME=%E0%BA%B9%AB%D5%B9>
- [12] สยามเคมี.คอม. เบนซีน (Benzene) Available from: <http://www.siamchemi.com/%E0%B9%80%E0%B8%9A%E0%B8%99%E0%B8%8B%E0%B8%B5%E0%B8%99/>
- [13] NPC Safety and Environment Service Co., L. อันตรายจากเบนซีน Available from: http://www.npc-se.co.th/knowledge_center/npc_knowledge_detail.asp?id_head=5&id_sub=7&id=282
- [14] Weiss, J.M. Catalytic oxidation of benzene. 1919, Google Patents.
- [15] Rauch, D., Albrecht, G., Kubinski, D., and Moos, R. A microwave-based method to monitor the ammonia loading of a vanadia-based SCR catalyst. Applied Catalysis B: Environmental 165 (2015): 36-42.
- [16] bentsen, P.c. Kinetics of low temperature oxidation of ammonia trace quantities. Doctor of philosophy, Chemical engineering Texas Tech University, 1973.
- [17] Phil, H.H., Reddy, M.P., Kumar, P.A., Ju, L.K., and Hyo, J.S. SO₂ resistant antimony promoted V₂O₅/TiO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO_x at low temperatures. Applied Catalysis B: Environmental 78(3-4) (2008): 301-308.
- [18] Xmetech. Converter (Catalytic Oxidation of Sulfur Dioxide (SO₂) to Sulfur Trioxide) Available from: <http://www.xmetech.com/technology/others.asp>
- [19] R., S.N. Supported vanadium oxide catalysts in oxidation and oxidative dehydrogenation reactions: Structure and catalytic properties. Doctor of philosophy, Catalysis division national chemical laboratory University of pune, 2004.
- [20] Andreeva, D., Tabakova, T., Ilieva, L., Naydenov, A., Mehanjiev, D., and Abrashev, M.V. Nanosize gold catalysts promoted by vanadium oxide

- supported on titania and zirconia for complete benzene oxidation. Applied Catalysis A: General 209(1-2) (2001): 291-300.
- [21] Ataloglou, T., Vakros, J., Bourikas, K., Fountzoula, C., Kordulis, C., and Lycourghiotis, A. Influence of the preparation method on the structure-activity of cobalt oxide catalysts supported on alumina for complete benzene oxidation. Applied Catalysis B: Environmental 57(4) (2005): 299-312.
- [22] Liliana Lazăr¹, S.S., Heinz Köser², Ion Balasanian¹. Influence of sulphur dioxide and halogenated acids upon benzene conversion on scr-denox commercial catalyst. Scientific study & research VII (2) (2006).
- [23] มโนวรกุล, อ. การเกิด N_2O และ SO_3 บนตัวเร่งปฏิกิริยา SCR ประเภทวานาเดียม ระหว่างการเกิด ปฏิกิริยารีดิวซ์แบบเลือกเกิดของ NO ด้วย NH_3 . วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, วิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2556.
- [24] Parsa, M.H., et al. Performance Study of V_2O_5/TiO_2 Mixed Metal Oxide Nanocatalysts in Selective Catalytic Reduction of NO_x Prepared by Co-Precipitation Method. Procedia Materials Science 11 (2015): 655-660.
- [25] Meng, B., Zhao, Z., Wang, X., Liang, J., and Qiu, J. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over Co_3O_4 nanocrystals with different shapes. Applied Catalysis B: Environmental 129 (2013): 491-500.
- [26] Mei, J., Zhao, S., Xu, H., Qu, Z., and Yan, N. The performance and mechanism for the catalytic oxidation of dibromomethane (CH_2Br_2) over Co_3O_4/TiO_2 catalysts. RSC Advances 6(37) (2016): 31181-31190.
- [27] Ji, P., Gao, X., Du, X., Zheng, C., Luo, Z., and Cen, K. Relationship between the molecular structure of V_2O_5/TiO_2 catalysts and the reactivity of SO_2 oxidation. Catalysis Science & Technology 6(4) (2016): 1187-1194.
- [28] Swanson, H.E. and United, S. Standard x-ray diffraction powder patterns. NBS monograph ;25, section 1-<12, 14-21>. Washington, DC: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards : For sale by the Supt. of Docs., U.S. G.P.O., 1953.
- [29] Giakoumelou, I., Fountzoula, C., Kordulis, C., and Boghosian, S. Molecular structure and catalytic activity of V_2O_5/TiO_2 catalysts for the SCR of NO by

NH₃: In situ Raman spectra in the presence of O₂, NH₃, NO, H₂, H₂O, and SO₂. Journal of Catalysis 239(1) (2006): 1-12.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก
ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ ก.1 เกลือโลหะ (precursor) ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และองค์ประกอบของโลหะออกไซด์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	เกลือโลหะ (precursor)	องค์ประกอบของโลหะออกไซด์ (% loading)
$\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{TiO}_2$	Cobalt(II) nitrate hexahydrate $\geq 98\%$	Co_3O_4 8 %wt
$\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$	Ammonium paravanadate 99.99% Oxalic acid hydrate	V_2O_5 3 %wt
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$	Ammonium paravanadate 99.99% Cobalt(II) nitrate hexahydrate $\geq 98\%$ Oxalic acid hydrate	Co_3O_4 8 %wt V_2O_5 3 %wt
TiO_2	P25	อนาเทส 80% รูไทล์ 20%

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ข.1 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์เดี่ยว

ในการคำนวณที่ใช้ในการเตรียมโลหะออกไซด์เดี่ยวและโลหะออกไซด์ผสม โดยจะใช้โลหะออกไซด์เดี่ยวเป็น V_2O_5/TiO_2 และ Co_3O_4/TiO_2 โลหะออกไซด์ผสมเป็น $Co_3O_4-V_2O_5/TiO_2$ ซึ่งในการคำนวณจะใช้การอ้างอิงจากโลหะออกไซด์เดี่ยว V_2O_5/TiO_2 ในปริมาณ 3 %wt โดยคิดจากปริมาณโมลที่เท่ากัน

น้ำหนักของโลหะวานาเดียม (V) ใน 3%wt ของ V_2O_5

$$\begin{aligned} \text{g ของ V (ใน 3\%wt ของ } V_2O_5) &= \frac{3 \times \text{MW ของ V}}{\text{MW ของ } V_2O_5} \\ &= \frac{3 \times (2 \times 50.942)}{181.884} \\ &= 1.680 \text{ g ใน } 100 \text{ g}_{\text{catalyst}} \\ &= 0.033 \text{ \%mole V} \end{aligned}$$

ให้เทียบด้วยโมลที่เท่ากัน ดังนั้น mole V = mole Co

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของโลหะโคบอลต์ (Co)} &= \text{Mole V} \times \text{MW ของ Co} \\ &= 0.033 \times 58.933 \\ &= 1.944 \text{ g ของ Co} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของ } Co_3O_4 &= \frac{\text{g ของ Co}}{\text{MW ของ Co}} \times \text{MW ของ } Co_3O_4 \\ &= \text{mole Co} \times \text{MW ของ } Co_3O_4 \\ &= 0.033 \times 240.799 \\ &= 7.946 \text{ หรือประมาณ } 8\% \end{aligned}$$

การคำนวณหาปริมาณเกลือโลหะที่ต้องใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 2 g สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา V_2O_5 3%wt

โดยให้ X แทน น้ำหนักของ V_2O_5

$$\frac{X}{2+X} = 0.03$$

จะได้ปริมาณของ V_2O_5 อยู่ที่ 0.062 g

V_2O_5 หนัก 181.884 g ต้องใช้เกลือ NH_4VO_3 2 X 116.979 g

ถ้า V_2O_5 หนัก 0.062 g ต้องใช้เกลือ NH_4VO_3 0.080 g

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co_3O_4 8%wt

โดยให้ Y แทน น้ำหนักของ Co_3O_4

$$\frac{X}{2+X} = 0.08$$

จะได้ปริมาณของ Co_3O_4 อยู่ที่ 0.174 g

Co_3O_4 หนัก 240.800 g ต้องใช้เกลือ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 3 x 291.126 g

ถ้า Co_3O_4 หนัก 0.174 g ต้องใช้เกลือ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.631 g

ข.2 ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง V_2O_5 3%wt และ 8%wt

โดยให้ X แทน น้ำหนักของ V_2O_5

และให้ Y แทน น้ำหนักของ Co_3O_4

$$\frac{X}{2+X+Y} = 0.03$$

$$\frac{Y}{2+X+Y} = 0.08$$

จะได้ปริมาณของ V_2O_5 อยู่ที่ 0.067 g

จะได้ปริมาณของ Co_3O_4 อยู่ที่ 0.018 g

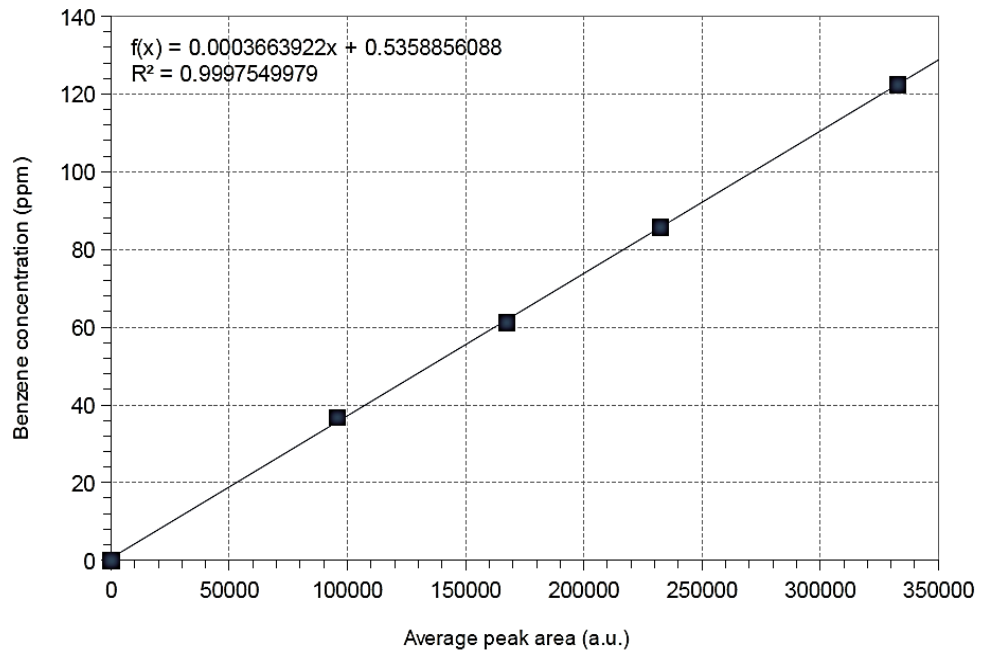
V_2O_5 หนัก 181.884 g ต้องใช้เกลือ NH_4VO_3 2 X 116.979 g

ถ้า V_2O_5 หนัก 0.067 g ต้องใช้เกลือ NH_4VO_3 0.087 g

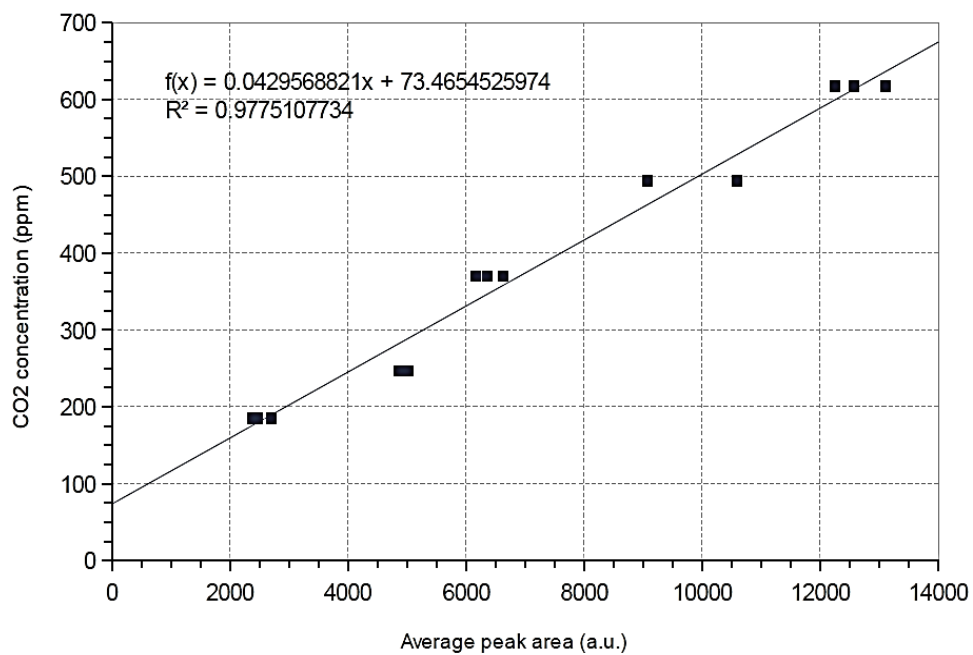
Co_3O_4 หนัก 240.800 g ต้องใช้เกลือ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 3 x 291.126 g

ถ้า Co_3O_4 หนัก 0.018 g ต้องใช้เกลือ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.652 g

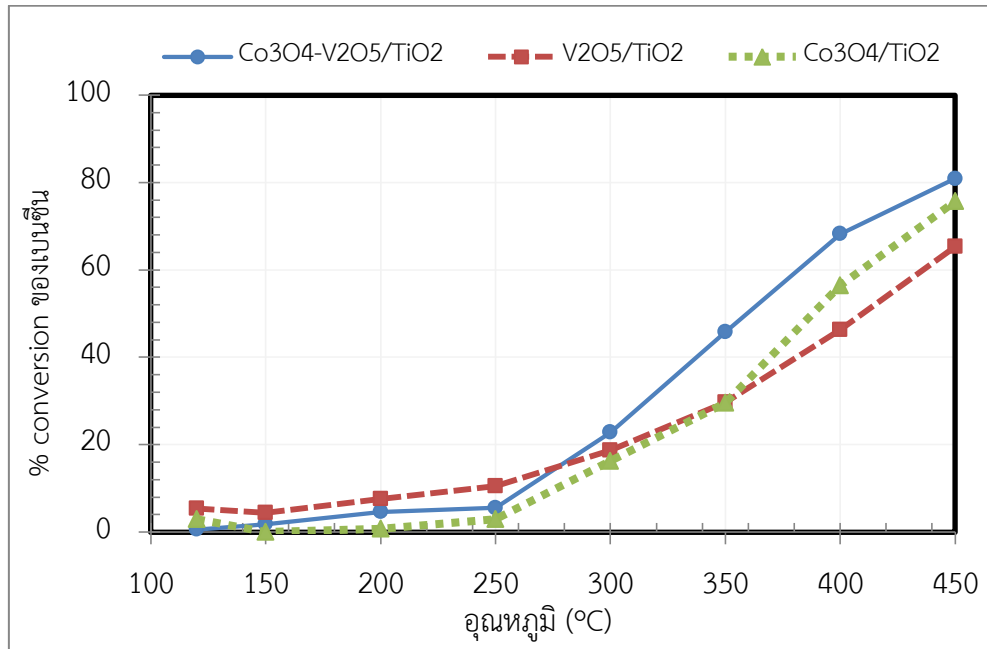
ภาคผนวก ค

Calibration curve ของเบนซีนและคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂)

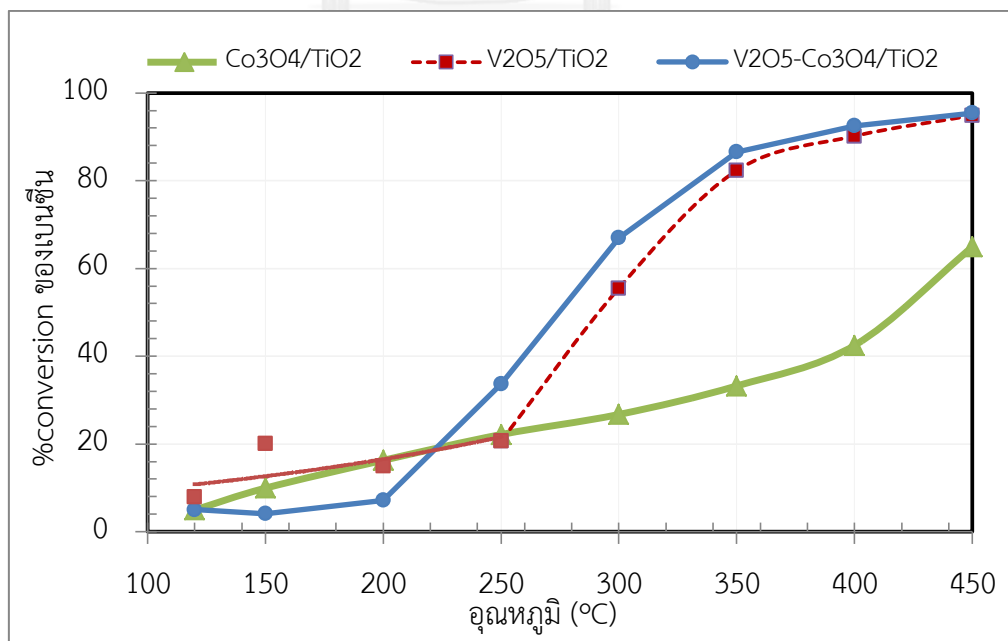
รูปที่ ค.1 calibration curve ของเบนซีนในช่วงความเข้มข้นต่ำ (0-120 ppm)

รูปที่ ค.2 calibration curve ของ CO₂ ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm)

ภาคผนวก ง
ผลของการทดลองเบื้องต้น

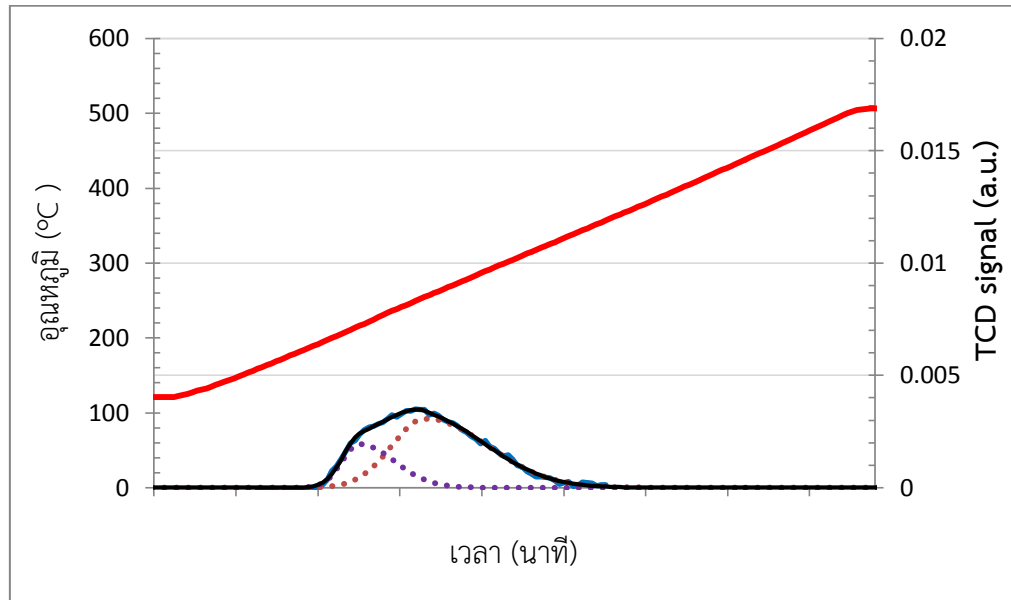


รูปที่ ง.1 การออกซิไดซ์เบนซีนในสภาวะที่ไม่มีแก๊ส SO₂

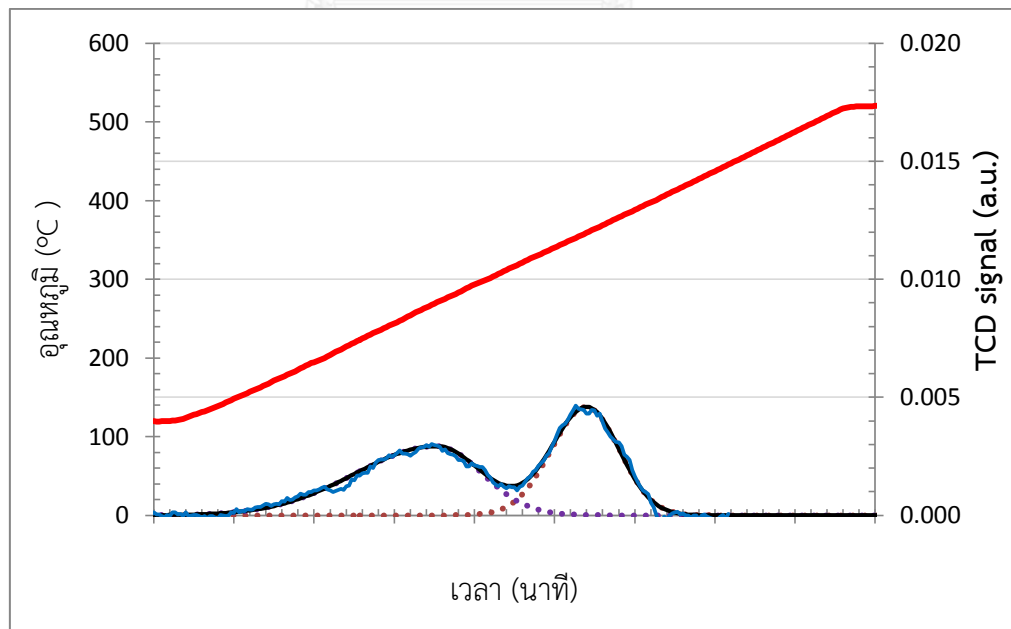


รูปที่ ง.2 การออกซิไดซ์เบนซีนในสภาวะที่มีแก๊ส SO₂ 30 ppm

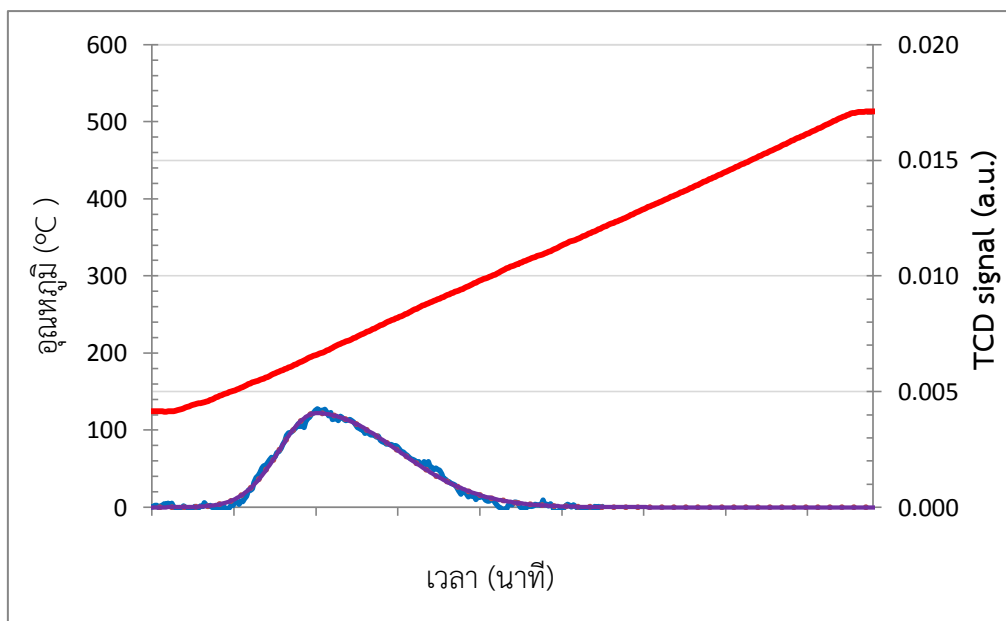
ภาคผนวก จ
ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค NH₃-TPD



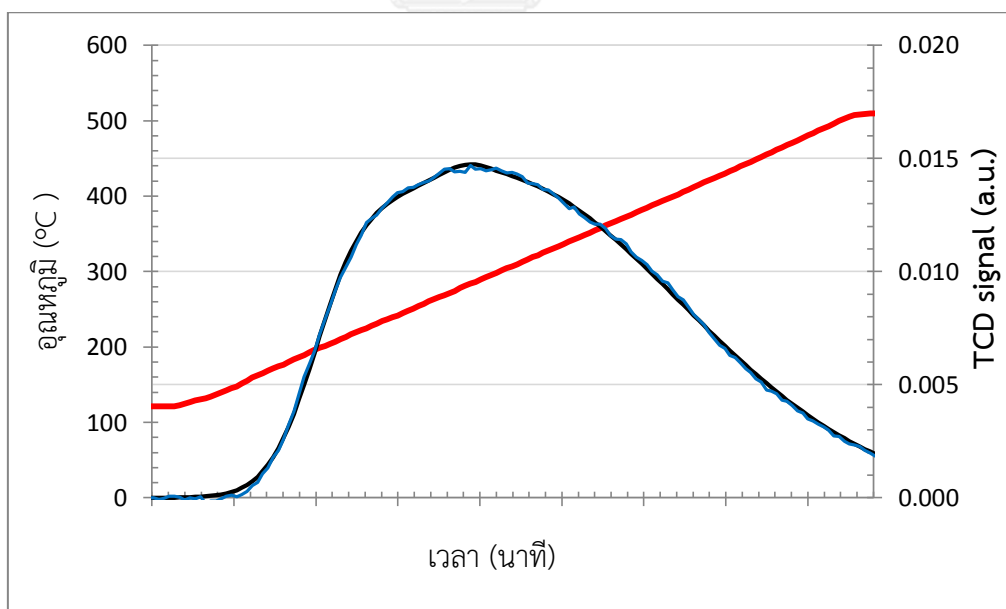
รูปที่ จ.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ด้วยเทคนิค NH₃-TPD



รูปที่ จ.2 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา Co₃O₄/TiO₂ ด้วยเทคนิค NH₃-TPD

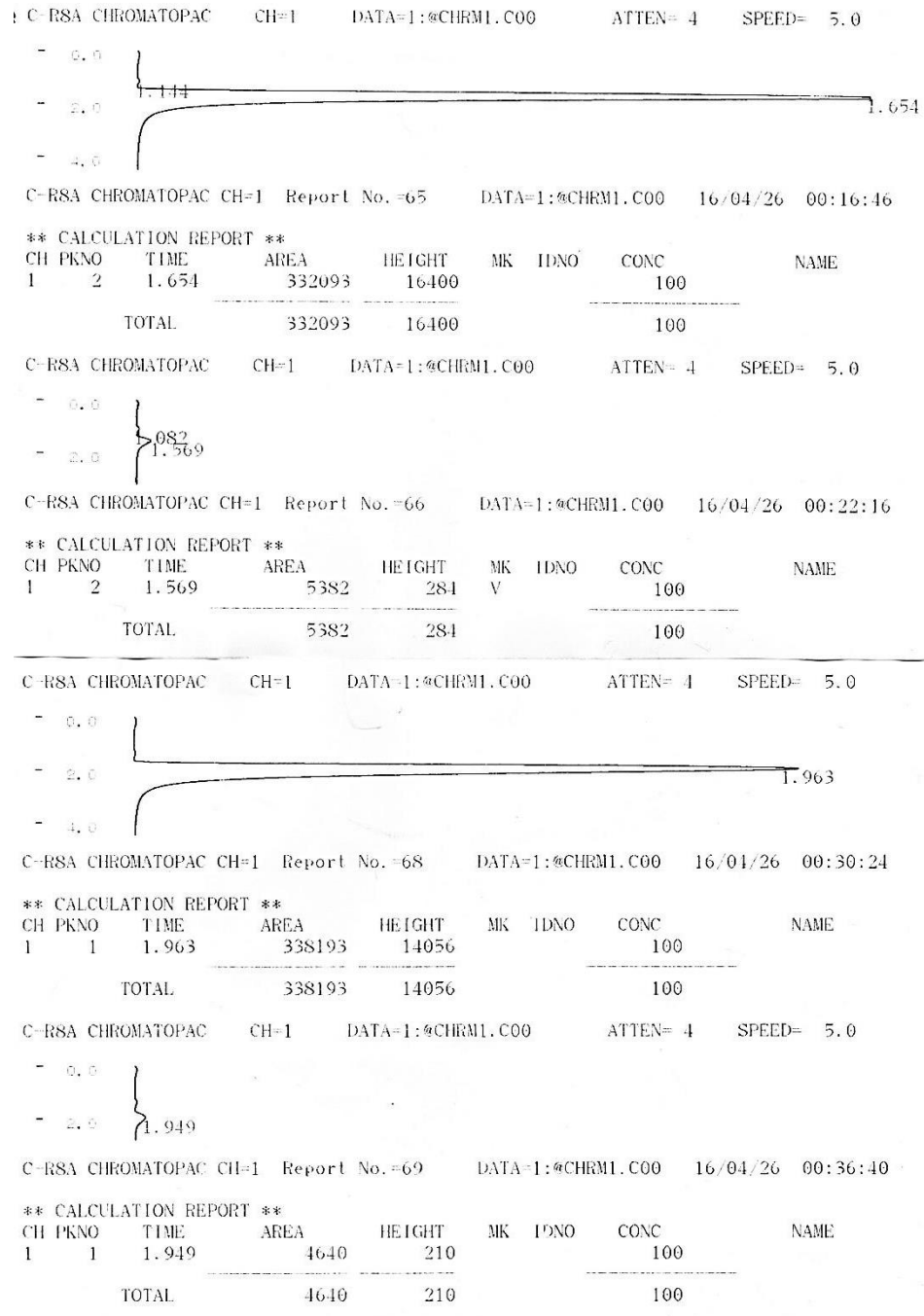


รูปที่ จ.3 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา $V_2O_5-Co_3O_4/TiO_2$ ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD

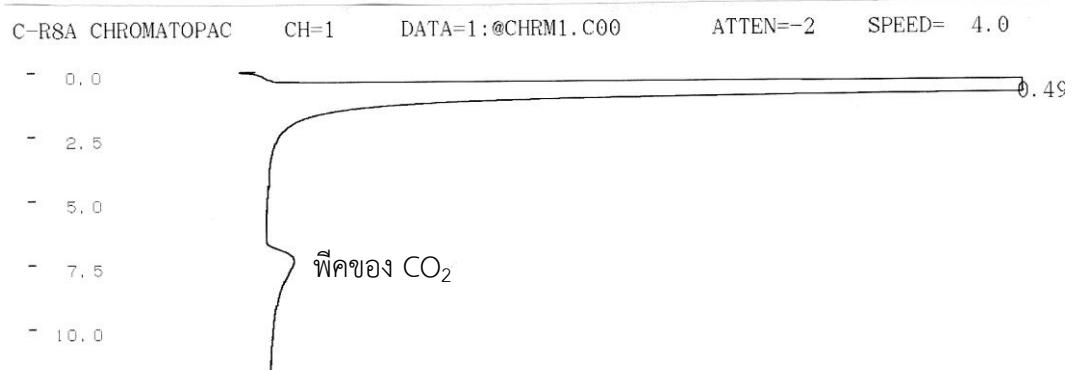


รูปที่ จ.4 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวรองรับ TiO_2 ด้วยเทคนิค NH_3 -TPD

ภาคผนวก ฉ
ตัวอย่างผลการทดลอง



รูปที่ ฉ.1 ตัวอย่างผลโครมาโทกราฟ (GC-FID) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีน

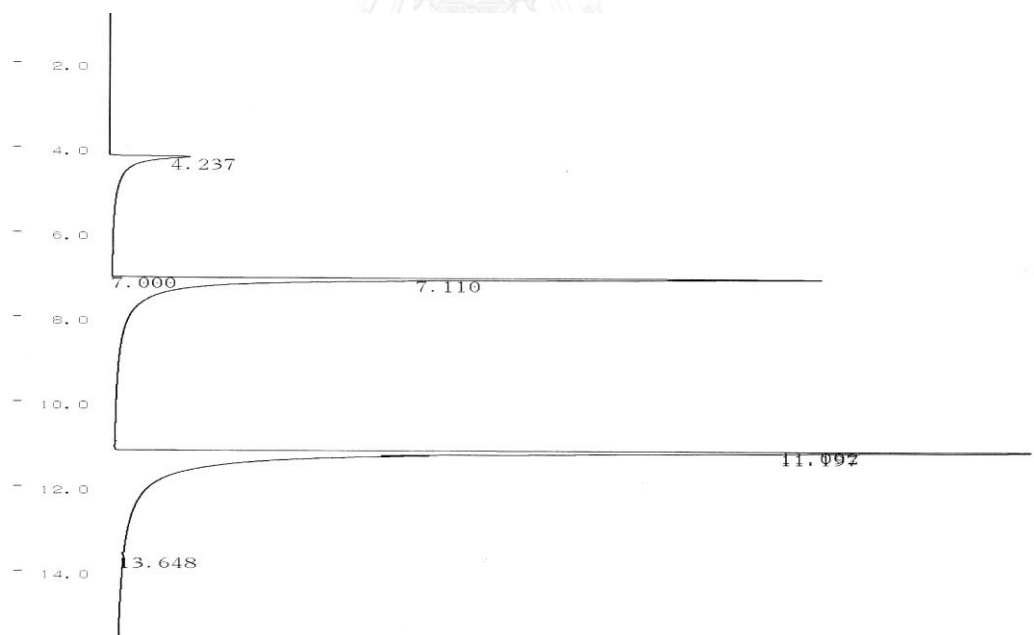


C-R8A CHROMATOPAC CH=1 Report No.=18 DATA=1:@CHRM1.C00 16/04/26 00:17:30

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	0.494	6324856	702814			100	

รูปที่ ๑.2 ตัวอย่างผลโครมาโทกราฟ (GC-TCD) ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์เบนซีนจนเกิดแก๊ส CO_2



C-R8A CHROMATOPAC CH=1 Report No.=3 DATA=1:@CHRM1.C00 16/05/06 10:14:3

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	4.237	82327	5573			7.0938	
	3	7.11	379116	49163	V		32.6671	
	5	11.197	696836	74535	SV		60.0439	
	6	13.648	2266	126	T		0.1952	
TOTAL			1160545	129397			100	

รูปที่ ๑.3 ตัวอย่างผลการดูดซับไพรีดินของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณค่า %conversion ของเบนซีนและ NO รวมถึง selectivity ของ CO₂

จากผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยา V₂O₅/TiO₂ ที่อุณหภูมิ 350°C โดยข้อมูลที่ได้เป็นข้อมูลเฉลี่ยที่ได้จากการวัดสารตัวอย่างเมื่อระบบเข้าสู่สมดุลทั้ง 3 ครั้ง

ปริมาณแก๊สเบนซีนขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ 244752.67

ปริมาณแก๊สเบนซีนขาออกเครื่องปฏิกรณ์ 57694.33

ปริมาณเบนซีนที่เปลี่ยนแปลง 187058.33

ความเข้มข้นของเบนซีนที่เปลี่ยนแปลง 69.073 ppm

ปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ที่เกิดขึ้น 407.91 ppm

ปริมาณแก๊ส NO ขาเข้า (ในขณะที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา) 3767.78

ปริมาณแก๊ส NO ขาออกในขณะเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350°C 3357.39

การคำนวณ %conversion ของเบนซีน สามารถคำนวณได้จาก

$$\begin{aligned} \text{\%conversion ของเบนซีน} &= \frac{(\text{ปริมาณเบนซีนขาเข้า} - \text{ปริมาณเบนซีนขาออก})}{\text{ปริมาณเบนซีนขาเข้า}} \times 100 \\ &= \frac{244752.67 - 57694.33}{244752.67} \times 100 \\ &= 76.43 \end{aligned}$$

การคำนวณ selectivity ของ CO₂ สามารถคำนวณได้จาก

$$\begin{aligned} \text{selectivity ของ CO}_2 &= \frac{(\text{ปริมาณของ CO}_2 \text{ ที่เกิดขึ้น}/6)}{\text{ความเข้มข้นของเบนซีนที่เปลี่ยนแปลง}} \times 100 \\ &= \frac{407.91 \text{ ppm} / 6}{69.073 \text{ ppm}} \\ &= 98.426 \end{aligned}$$

การคำนวณ %conversion ของ NO สามารถคำนวณได้จาก

$$\begin{aligned} \text{\%conversion ของ NO} &= \frac{(\text{ปริมาณ NO ขาเข้า} - \text{ปริมาณ NO ขาออกที่อุณหภูมิใดๆ})}{\text{ปริมาณแก๊ส NO ขาเข้า}} \times 100 \\ &= \frac{3767.78 - 3357.39}{3767.78} \\ &= 10.892 \end{aligned}$$

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวปิยนุช สบายแก้ว เกิดเมื่อวันที่ 14 มกราคม พ.ศ.2535 ที่จังหวัดระยอง สำเร็จ การศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนระยองวิทยาคม ในปี พ.ศ. 2553 จากนั้น เข้าศึกษาต่อในที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอม เกล้าธนบุรี จนได้รับปริญญาหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ในปี พ.ศ. 2557 และได้เข้าศึกษา ต่อที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในหลักสูตรปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

