การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ ด้วยกรดกำมะถันเพื่อใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ ร่วมกับโทลูอีน



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 2559 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย MODIFICATION of MoO_3/TiO_2 CATALYST BY SULFURIC-ACID TREATMENT FOR THE SIMULTANEOUS REMOVAL OF NITRIC OXIDE AND TOLUENE



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 2016 Copyright of Chulalongkorn University

| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ ด้วยกรด |
|---------------------------------|--|
| | กำมะถันเพื่อใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ร่วมกับโทลูอีน |
| โดย | นายอนุวัฒน์ ยะสาดายัน |
| สาขาวิชา | วิศวกรรมเคมี |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | รองศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี |

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

| | | คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์ |
|---------|--|-------------------------------------|
| | (ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ เตชวรสินสกุล) | |
| คณะกรรม | เการสอบวิทยานิพนธ์ | |
| | | ประธานกรรมการ |
| | (ศาสตราจารย์ ดร. ไพศาล กิตติศุภกร) | |
| | | อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก |
| | (รองศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี) | |
| | Chulalongkorn Unive | _กรรมการ |
| | (ดร. พิมพ์พร พลเพชร) | |
| | | กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย |
| | (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวร | รรณ) |

อนุวัฒน์ ยะสาดายัน : การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ ด้วยกรดกำมะถันเพื่อใช้ ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ร่วมกับโทลูอีน (MODIFICATION of MoO₃/TiO₂ CATALYST BY SULFURIC-ACID TREATMENT FOR THE SIMULTANEOUS REMOVAL OF NITRIC OXIDE AND TOLUENE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. ธราธร มงคลศรี, 69 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมออกไซด์บนตัวรองรับไท ้เทเนีย (MoO₃/TiO₂) ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ ร่วมกับโทลูอีนที่มีอยู่ร่วมกันในแก๊สปล่อยทิ้ง โดย ตัวรองรับไทเทเนีย P25 ได้รับการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันเข้มข้น 0, 0.2 และ 0.5 โมลต่อลิตร ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝั่งแบบเปียก ทำการวิเคราะห์ คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคต่างๆ ประกอบด้วย การวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption การวัดปริมาณโลหะออกไซด์ด้วยเทคนิค Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) การศึกษาความเป็นผลึกของ ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) การวัดความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เทคนิค Pyridine adsorption และ NH₃ Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD) การทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แบ่งออกเป็น 3 ระบบ ได้แก่ ระบบการกำจัดในตริกออก ไซด์ โดยใช้ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงด้วยแอมโมเนีย ระบบการกำจัดโทลูอีนโดยใช้ปฏิกิริยา ออกซิไดซ์ และระบบการกำจัดในตริกออกไซด์ ร่วมกับโทลูอีน (ปฏิกิริยารวม) โดยทำการทดลอง ในช่วงอุณหภูมิ 120-450°C ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดเบดนิ่ง สำหรับการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ พบว่า ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงและปฏิกิริยารวม ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₂/TiO₂ ที่ผ่านการปรับสภาพ ด้วยกรดกำมะถันเข้มข้น 0.2 M เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่า %NO conversion สูงที่สุด ส่วนปฏิกิริยา การออกซิไดซ์โทลูอีนนั้นพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO3/TiO2 ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน เข้มข้น 0.5 M มีค่า %Toluene conversion สูงที่สุด และยังสามารถเพิ่มปริมาณการเกิด CO_2 ได้ มากขึ้น สำหรับระบบปฏิกิริยารวม พบว่าการมีโทลูอีนทำให้การกำจัดไนตริกออกไซด์ทำได้ดีขึ้นที่ ้อุณหภูมิสูงเมื่อเปรียบเทียบกับระบบการกำจัดในตริกออกไซด์ที่ปราศจากโทลูอีน นอกจากนี้ยังมีการ ตรวจพบสารเบนโซไนไตรล์ที่เกิดจากปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชันของโทลูอีน ในช่วงอุณหภูมิ 250-450°C

| ภาควิชา | วิศวกรรมเคมี | ลายมือชื่อนิสิต |
|------------|--------------|----------------------------|
| สาขาวิชา | วิศวกรรมเคมี | ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก |
| ปีการศึกษา | 2559 | |

KEYWORDS:

ANUWAT YASADAYAN: MODIFICATION of MoO₃/TiO₂ CATALYST BY SULFURIC-ACID TREATMENT FOR THE SIMULTANEOUS REMOVAL OF NITRIC OXIDE AND TOLUENE. ADVISOR: ASSOC. PROF. THARATHON MONGKHONSI, Ph.D., 69 pp.

This research studies the possibility of using molybdenum oxide catalyst supported on titania P25 (MoO_3/TiO_2) in removing nitric oxide and toluene co-exist in an exhausted gas. The TiO₂ support were treated with sulfuric acid aqueous solutions having concentrations 0, 0.2 and 0.5 M before catalyst preparation by wet impregnation method. The prepared catalysts were characterized by various techniques. Surface area was obtained by using Nitrogen Physisorption. Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) is used to identify percentage of metal oxide loading. The crystal structure of catalysts are determined by X-ray diffraction (XRD). Finally pyridine adsorption and NH₃ Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD) are applied to find the total amount of acid sites. Catalytic performance evaluation was divided into three systems. The first system is nitric oxide removal system by selective catalytic reduction (SCR) using ammonia. The second system is the elimination of toluene through oxidation and the third system is the simultaneous nitric oxide and toluene removal system (mixed system). The reaction is carried out in the reaction temperature range 120-450°C in a fixed bed catalytic reactor. The results show that for the SCR system MoO_3/TiO_2 catalyst treated with 0.2 M sulfuric acid has the highest NO reduction activity while MoO₃/TiO₂ catalyst treated with 0.5 M sulfuric acid has the best performance for toluene removal and toluene converted to CO₂. For the mixed system, it is found that the presence of toluene enhanced the NO reduction at high reaction temperature compared with the SCR system without toluene. In addition, a significant amount of benzonitrile formed from the ammoxidation of toluene is also observed in the reaction temperature range 250-450°C.

| Department: | Chemical Engineering | Student's Signature |
|-----------------|----------------------|---------------------|
| Field of Study: | Chemical Engineering | Advisor's Signature |
| neta of Study. | | |
| Academic Year: | 2016 | |

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ บิดา มารดา รวมถึงครอบครัวของข้าพเจ้าที่ในการสนับสนุนทั้ง ด้านการเงิน การศึกษา และคำแนะนำต่าง ๆ นอกจากนี้ วิทยานิพนธ์จะสำเร็จได้ หากขาดคำชื่ แนะ และความช่วยเหลือจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี อาจารย์ที่ปรึกษา ที่เป็นผู้ คอยในคำแนะนำ และช่วยแก้ปัญหาในการทำวิจัย มอบความรู้ความรู้รอบตัวต่าง ๆ ที่มีประโยชน์ ต่อการดำเนินชีวิต

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ประกอบด้วย ศาสตราจารย์ ดร. ไพศาล กิตติศุภกร รองศาสตราจารย์ ดร. ธราธร มงคลศรี อาจารย์ ดร. พิมพ์พร พลเพชร และผู้ช่วย ศาสตราจารย์ ดร. สร้อยพัทธา สร้อยสุวรรณ ที่ให้คำแนะนำ ให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

สุดท้ายข้าพเจ้าขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ในภาควิชาวิศวกรรมเคมี เพื่อน พี่และน้อง ๆ ทุก คนที่ให้ความช่วยเหลือและกำลังใจในการทาวิจัย และทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

| หน้า |
|--|
| บทคัดย่อภาษาไทยง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษจ |
| กิตติกรรมประกาศ |
| สารบัญช |
| สารบัญตาราง1 |
| สารบัญรูปภาพ2 |
| บทที่ 1 บทนำ5 |
| 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา5 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย |
| 1.3 ขอบเขตงานวิจัย |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและ งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง |
| 2.1 ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH3 |
| 2.2 ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH3 oxidation)9 |
| 2.3 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation)9 |
| 2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์10 |
| 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน (Sulfated TiO ₂)10 |
| 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง |
| บทที่ 3 วิธีการทดลอง |
| 3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา |
| 3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา |
| 3.3 การทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิรยา21 |
| 3.4 การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยา22 |

| | หน้า |
|--|------|
| บทที่ 4 ผลการทดลอง | 27 |
| 4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา | 27 |
| 4.2 ผลการทดสอบความเสถียรภาพตัวเร่งปฏิกิริยา | |
| 4.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา | |
| 4.4 สรุปผลการทดลอง | |
| บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ | |
| 5.1 สรุปผลการทดลอง | |
| 5.2 ข้อเสนอแนะที่เกี่ยวกับงานวิจัย | |
| รายการอ้างอิง | |
| ภาคผนวก | 52 |
| ภาคผนวก ก การคำนวณในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา | 53 |
| ก.1 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoO3/TiO2 | 53 |
| ภาคผนวก ข การคำนวณผลการวิเคราะห์ และการเตรียมวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา | 54 |
| ข.1 การคำนวณการเตรียมวิเคราห์เทคนิค ICP | 54 |
| ข.2 การคำนวณผลการวิเคราะห์เทคนิค Pyridine adsorption | 54 |
| ภาคผนวก ค การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) | 55 |
| ค.1 กราฟมาตรฐานโทลูอีน | 55 |
| ค.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์ | 56 |
| ค.3 กราฟมาตรฐานเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) | 58 |
| ค.4 กราฟมาตรฐาน NH3-TPD | 59 |
| ภาคผนวก ง ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา | 61 |
| ง.1 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค NH ₃ -TPD | 61 |
| ง.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค FTIR | 64 |

| | | หน้า |
|--------------------|------------------|------|
| ภาคผนวก จ | ข้อมูลผลการทดลอง | |
| ประวัติผู้เขียนวิท | ายานิพนธ์ | |



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

สารบัญตาราง

| ตารางที่ 2.1 งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในปฏิกิริยา SCR | . 11 |
|--|------|
| ตารางที่ 2.2 งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในการกำจัดสาร VOC | . 14 |
| ตารางที่ 2.3 งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดเข้มข้น | |
| ในปฏิกิริยาต่างๆ | . 16 |
| ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา | . 19 |
| ตารางที่ 3.2 สารเคมี และก๊าซที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา | . 22 |
| ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ BET | . 27 |
| ตารางที่ 4.2 ผลการวัดความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับ และไม่ปรับสภาพด้วยกรดที่ความ | |
| เข้มข้นต่างๆ | . 29 |
| ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณความเข้มข้นเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) แต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาที่ | |
| อุณหภูมิต่างๆ | . 42 |
| ตารางที่ 5.1 แสดงผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในแต่ละระบบ | . 47 |
| ตารางที่ ค.1 แสดงการคำนวณค่ากราฟมาตรฐานโทลูอีน | . 55 |
| ตารางที่ ค.2 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO ₂ ที่ช่วงความเข้มข้นสูง | . 56 |
| ตารางที่ ค.3 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO ₂ ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ | . 58 |
| ตารางที่ ค.4 แสดงการคำนวณกราฟมาตรฐานเบนโซไนไตรล์ | . 58 |
| ตารางที่ ค.5 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NH ₃ และความเข้มข้นของ NH ₃ ที่ปริมาตรต่างๆ | . 59 |

สารบัญรูปภาพ

| รูปที่ 2.1 กราฟแสดง %NOx conversion ของช่วงที่เกิดปฏิกิริยา SCR กำจัด NO และปฏิกิริยา | |
|--|----|
| NH ₃ Oxidation | 9 |
| รูปที่ 3.1 แผนผังระบบในการกำจัดไนตริกออกไซด์ | 23 |
| รูปที่ 3.2 แผนผังระบบในการกำจัดโทลูอีน | 24 |
| รูปที่ 3.3 แผนผังระบบการกำจัดไนตริกออกไซด์ ร่วมกับ โทลูอีน | 25 |
| รูปที่ 4.1 กราฟ XRD pattern ของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ | 28 |
| รูปที่ 4.2 โครงสร้างแบบ polymeric structure ของ Sulfated TiO ₂ | 30 |
| รูปที่ 4.3 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0 M) | 30 |
| รูปที่ 4.4 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.2 M) | 31 |
| รูปที่ 4.5 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.5 M) | 31 |
| รูปที่ 4.6 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ (0 M) | 32 |
| รูปที่ 4.7 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ (0.2 M) | 32 |
| รูปที่ 4.8 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ (0.5 M) | 33 |
| ร ูปที่ 4.9 แสดงผล %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชั้นแบบเจาะจง | 35 |
| รูปที่ 4.10 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยา SCR | 35 |
| รูปที่ 4.11 แสดงผล %Toluene conversion ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน ของแต่ละตัวเร่ง | 26 |
| นี้ เสื้อการเป็นเป็น เกิดเป็น เกิด | 50 |
| รูปที่ 4.12 แสดงผล %Toluene convert to CO ₂ ในปฏิกิริยาออกซิโดซ์เทลูอิน ของแต่ละ ตัวเร่งปฏิกิริยา | 37 |
| รูปที่ 4.13 แสดงผลการเปรียบเทียบ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง และ | |
| ปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0 M) | 38 |
| รูปที่ 4.14 แสดงผลการเปรียบเทียบการ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง | |
| และปฏิกิริยารวม TiO ₂ (0.2 M) | 39 |

| รูปที่ 4.15 แสดงผลการเปรียบเทียบ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชั้นแบบเจาะจง และ ปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.5 M) |
|--|
| รูปที่ 4.16 แสดงผลการเปรียบเทียบ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง และ ปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ (0 M)40 |
| รูปที่ 4.17 แสดงผลการเปรียบเทียบ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง และ ปฏิกิริยารวม MoO ₃ /TiO ₂ (0.2 M) |
| รูปที่ 4.18 แสดงผลการเปรียบเทียบ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง และ ปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ (0.5 M)41 |
| รูปที่ 4.19 แสดงแผนผังการเกิดปฏิกิริยา ammoxidation ระหว่าง Toluene และ NH ₃ 42 |
| รูปที่ 4.20 แสดงแผนผังเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในระบบรวม [24] |
| รูปที่ 4.21 แสดงผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO ₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0 M)43 |
| รูปที่ 4.22 แสดงผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO ₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.2 M) |
| รูปที่ 4.23 แสดงผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO ₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.5 M) |
| รูปที่ 4.24 แสดงผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO ₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ (0 M)45 |
| รูปที่ 4.25 แสดงผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO ₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ (0.2 M) 45 |
| รูปที่ 4.26 แสดงผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO ₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ (0.5 M) 46 |
| รูปที่ ค.1 แสดงกราฟ calibration curve toluene ความเข้มข้นระหว่าง 30-700 ppm |
| รูปที่ ค.2 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง |
| รูปที่ ค.3 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm) 57 |
| รูปที่ ค.4 Calibrate curve ของเบนโซไนไตรล์ที่ความเข้มข้นต่างๆ |

| รูปที่ | ค.5 | Calibrate curve ของแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ | 60 |
|--------|-------------|--|----|
| รูปที่ | গ .1 | แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0M) ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD | 61 |
| รูปที่ | গ .2 | แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.2M) ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD | 61 |
| รูปที่ | ۹.3 | แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO ₂ (0.5M) ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD | 62 |
| รูปที่ | <u> </u> | แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ (0M) ด้วยเทคนิค NH ₃ -TPD | 62 |
| รูปที่ | ۹.5 | แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.2M) ด้วยเทคนิค NH₃-TPD | 63 |
| รูปที่ | .6 | แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.5M) ด้วยเทคนิค NH₃-TPD | 63 |
| รูปที่ | গ .7 | แสดงผลการวิเคราะห์ตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR | 64 |



จุฬาลงกรณมหาวทยาลย Chulalongkorn University

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันการเติบโตทางเศรษฐกิจเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วส่งผลทำให้เกิดการพัฒนาใน ภาคอุตสาหกรรมขึ้นไปพร้อมกัน ซึ่งปัญหาที่ตามมาคือ มลภาวะทางอากาศ ซึ่งอุตสาหกรรมปิโตรเคมี จัดอยู่ในกลุ่มอุตสาหกรรมต้นๆที่ก่ออากาศที่เป็นพิษ และมีการปลดปล่อยก๊าซปล่อยทิ้งเป็นจำนวน มาก โดยสารที่ถูกนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่มีการควมคุมการปลดปล่อยอกสู่ บรรยากาศ จะได้แก่สารจำพวก สารประกอบอะโรมาติกส์ ที่ประกอบไปด้วย เบนซีน โทลูอีน และไซ ลีน สารจำพวกนี้เป็นตัวทำละลาย (Solvent) ที่มักถูกนำมาใช้เป็นตัวกลางในการผสมสารต่างๆ รวมเข้าด้วยกันเพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ และปล่อยให้ระเหยออกไปในอากาศเมื่อนำผลิตภัณฑ์ไปใช้งาน เช่น สี สเปรย์ น้ำยาลบคำผิด เป็นต้น ในปัจจุบันสารโทลูอีนนิยมนำมาใช้เป็นตัวกลางมากกว่าเบนซีน เนื่องจากเบนซีนมีปัญหาเรื่องความเป็นพิษที่เป็นสารก่อมะเร็ง (Carcinogen) สูง

ในการใช้สารโทลูอีนเป็นตัวกลางสกัดหรือการทำปฏิกิริยานั้น จะมีการแยกตัวทำละลายออก จากสารตั้งต้นที่เหลือ และผลิตภัณฑ์ที่ได้ เพื่อนำเอาตัวทำละลายกลับไปใช้ใหม่ อย่างไรก็ตามก็มักจะ เกิดปัญหาการสูญเสียตัวทำละลายในรูปไอระเหยที่ออกมากับก๊าซปล่อยทิ้งในกระบวนการได้ โดยค่า มาตรฐานของประเทศไทยสำหรับการปลดปล่อยโทลูอีนออกสู่บรรยากาศกำหนดไว้ที่ TLV-TWA 200 ppm [1] ดังนั้นจึงต้องมีการกำจัดหรือเปลี่ยนเป็นสารอินทรีย์ตัวอื่นที่มีความเป็นพิษหรือมีความเป็น อันตรายน้อยกว่าก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ

การกำจัดโทลูอีน หรือ สาร VOC มีหลายวิธี เช่น การดูดซับ การเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา โดยวิธีการดูดซับจะใช้ระบบดูดซับด้วยผงถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon- Adsorption Process) แต่ข้อเสียของการใช้กระบวนการดูดซับคือ สารที่ใช้ดูดซับเมื่อเกิดการอิ่มตัวก็จะไม่สามารถ ดูดซับได้อีก จึงจำเป็นต้องไล่สารเคมืออกไปเพื่อให้สามารถนำกลับมาใช้งานได้ใหม่ [2] อีกทาง ตัวเลือกที่สามารถนำมาใช้กำจัดคือ การเผาไหม้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic combustion) หรือ การออกซิไดซ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการ ช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไหม้ จึงช่วยลดค่าใช้จ่ายเชื้อเพลิง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับ แก๊สปล่อยทิ้งที่มีความเข้มข้นออกซิเจนสูงคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

ในส่วนกรณีของโรงงานผลิตไฟฟ้าจากหน่วยการผลิตใกล้เคียงที่ใช้กระบวนการเผาไหม้ก๊าซ ธรรมชาติด้วยเครื่องยนต์กังหันก๊าซ (gas turbine) มีการปลดปล่อยก๊าซปล่อยทิ้งเช่นกัน โดย องค์ประกอบส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วย สารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ (NOx) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) ซึ่งสารประกอบไนโตรเจนออกไซด์ส่วนใหญ่แล้วจะมีปริมาณของไนตริกออกไซด์ (NO) ใน ปริมาณที่สูง โดยค่ากำหนดมาตรฐานควบคุมการปล่อยก๊าซปล่อยทิ้งจากโรงไฟฟ้าที่ใช้ก๊าซธรรมชาติ เป็นเชื้อเพลิงอยู่ที่ 120 ppm ประกาศโดยกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม บังคับใช้ ตั้งแต่ 15 มกราคม 2553 ซึ่งปกติแล้วการกำจัดหรือเปลี่ยนก๊าซไนตริกออกไซด์ไปเป็นสารที่อันตราย น้อยกว่านั้น จะใช้กระบวนการรีดักชันแบบเลือกเกิด (Selective Catalytic Reduction: SCR) ด้วย ก๊าซแอมโมเนีย (NH₃) หนึ่งในตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้ในกระบวนการดังกล่าวคือตัวเร่งปฏิกิริยา โมลิบดินัม ออกไซด์ (Molybdenum oxide: MoO₃) ที่สามารถทำปฏิกิริยาได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำถึงปานกลาง (150-300°C) มีความเสถียรภาพสูง อีกทั้งยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่มีความสามารถในการ ออกซิไดซ์สารอินทรีย์

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวความคิดที่จะนำก๊าซปล่อยทิ้งที่ประกอบไปด้วยไนตริกออกไซด์ และโทลูอีน ของทั้งสองระบบนำมากำจัดร่วมกัน เพื่อเป็นการประหยัดค่าใช้จ่าย เพราะไม่เพียงแต่จะ ใช้เวลาในการดำเนินงานลดลง แต่ยังทำให้ภาระงานของผู้ปฏิบัติงานในแต่ละกะก็ลดลงไปด้วยเช่นกัน แต่อย่างไรก็ตามระบบการกำจัดสารทั้งสองยังมีปัญหาคือ ช่วงการเกิดปฏิกิริยา SCR ได้ดีนั้นอาจทำ การออกซิไดซ์โทลูอีนได้ไม่ดีนัก แต่เป็นที่ทราบกันดีว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นกรดสูงนั้นสามารถ ทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ได้ดี ในกรณีของ TiO₂ (anatase) ก็เป็นที่ทราบกันดีว่าการปรับสภาพด้วย สารละลายกรดกำมะถันสามารถเพิ่มความเป็นกรดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จากงานวิจัยที่รายงาน การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (anatase) ด้วยสารละลายกรดกำมะถัน (Sulfuric acid) แสดง ให้เห็นว่าการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดสามารถเพิ่มความเป็นกรดของพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งงผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดอะซิติค และ นอร์มอล-บิวทานอล [3] ฉะนั้นสิ่งที่งานวิจัยนี้ต้องการทดสอบคือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ MoO₃ บนตัวรองรับTiO₂ ที่ปรับสภาพด้วยกรดว่าจะสามารถเพิ่มความแรงตำแหน่งความเป็นกรดบน พื้นผิว anatase สามารถเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยาในระบบร่วมระหว่างกระบวนการ รีดักชันแบบเจาะจง (SCR) กับกระบวนการออกซิไดซ์โทลูอีนได้มากน้อยเพียงใด

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมออกไซด์ (MoO₃) บนตัวรองรับ ไทเทเนียมออกไซด์ TiO₂ (P25) ที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันเข้มข้นในการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ ร่วมกับโทลู-อีน

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดินัมออกไซด์ (MoO₃) บนการตัวรองรับ TiO₂ (P25) ที่ ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันเข้มข้น ด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (Wet impregnation)

1.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ จะประกอบไปด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption, Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), NH₃ Temperature Programmed Desorption (NH₃-TPD), Pyridine adsorption และ X-ray diffraction (XRD)

1.3.3 การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

 1.3.3.1 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบ เจาะจง (Selective Catalytic Reduction: SCR) ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ ด้วยก๊าซแอมโมเนีย ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450℃ แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม 200 ml/min ไม่รวมไอน้ำ ประกอบด้วย ไนตริกออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แอมโมเนีย ออกซิเจน ไอน้ำ และไนโตรเจน

 1.3.3.2 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 120–450°C แก๊สผสมมีอัตราการไหลรวม
 200 ml/min ไม่รวมไอน้ำ ประกอบด้วย โทลูอีน ในตริกออกไซด์ แอมโมเนีย ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ออกซิเจน ไอน้ำ และไนโตรเจน

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จะแบ่งเนื้อหาออกเป็นบทต่างๆ ซึ่งประกอบด้วย บทที่ 1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ และ ขอบเขตงานวิจัย บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง บทที่ 3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และการทดสอบประสิทธิภาพ ในการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ และโทลูอีน ของตัวเร่งปฏิกิริยา บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และ ผลการทดสอบประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไน ตริกออกไซด์และ โทลูอีน ของตัวเร่งปฏิกิริยา บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และ ข้อเสนอแนะ และส่วนท้ายของเล่มวิทยานิพนธ์ เป็นส่วนของภาคผนวกซึ่งรวบรวมการคำนวณและเนื้อหา ส่วนที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ไว้

บทที่ 2 ทฤษฎีและ งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เนื้อหาในบทที่ 2 จะประกอบไปด้วยสองส่วนหลัก ส่วนแรกจะอธิบายเกี่ยวกับทฤษฎีต่างๆที่ เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา SCR และปฏิกิริยาการออกซิไดส์โทลูอีน รวมถึงปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้น ใน ส่วนที่สองจะกล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องซึ่งประกอบไปด้วย งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ในปฏิกิริยา SCR ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ที่ในปฏิกิริยาออกซิเดชันไฮโดรคาร์บอน และงานวิจัย การเติม Sulfate ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ TiO₂ เป็นตัวรองรับ

2.1 ปฏิกิริยาการรีดิวซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเลือกเกิดของ NO โดยใช้ NH₃

ก๊าซในกลุ่มออกไซด์ของไนโตรเจน (NOx) ประกอบไปด้วย ไนตรัสออกไซด์ (N₂O) ไนตริกอ อกไซด์ (NO) ไดไนโตรเจนไตรออกไซด์ (N₂O₃) ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) ไดไนโตรเจนเตตรา ออกไซด์ (N₂O₄) และไดไนโตรเจนเพนตอกไซด์ (N₂O₅) ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะ NO เนื่องจากเป็นก๊าซที่ มีปริมาณมากที่สุดที่อยู่ในก๊าซเสียจากโรงงานเช่น โรงงานผลิตไฟฟ้า โรงงานผลิตกรดไนตริก เป็นต้น อีกทั้งก๊าซนี้ยังส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตมากกว่าสารประกอบออกไซด์ของไนโตรเจนตัวอื่นๆ ส่วน เทคนิคที่ได้รับความนิยมใช้ในการกำจัด NO คือ ปฏิกิริยาการรีดิวซ์ก๊าซไนตริกออกไซด์ แบบเลือกเกิด ด้วยก๊าซแอมโมเนีย (Selective Catalytic Reduction: SCR) [4] ดังในสมการที่ 2.1 ข้างล่าง

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$
(2.1)

นอกจากนี้ในระหว่างการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ได้ที่ช่วง อุณหภูมิสูง (300-450°C) นั่นคือปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (Ammonia oxidation) ซึ่งปฏิกิริยา ดังกล่าวจะทำให้ประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ลดลง โดยภายในระบบปฏิกิริยาการ กำจัดไนตริกออกไซด์ จะแบ่งออกเป็น 2 ช่วง คือ ช่วงที่เกิดปฏิกิริยา SCR กำจัด NO และ ช่วงที่ เกิดปฏิกิริยา NH₃ Oxidation ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.1 [5]



รูปที่ 2.1 กราฟแสดง %NOx conversion ของช่วงที่เกิดปฏิกิริยา SCR กำจัด NO และปฏิกิริยา NH₃ Oxidation

2.2 ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH $_3$ oxidation)

ปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชันคือ ปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา SCR โดย แอมโมเนียทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (O₂) ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์ดังสมการที่ 2.2-2.5

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$
(2.2)

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$
(2.3)

$$4NH_3 + 7O_2 \rightarrow 4NO_2 + 6H_2O \tag{2.4}$$

$$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O$$
(2.5)

2.3 ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation)

การออกซิไดซ์สารอะโรมาติก เช่นเบนซีนจะต้องเริ่มที่วงแหวนโดยตรงทำให้วงแหวนแตก ออกหรือสลายตัว (เช่นการผลิตมาเลอิกแอนไฮดราย) ในขณะที่การออกซิไดซ์โมเลกุลโทลูอีนจะเกิดที่ ตำแหน่งวงแหวนหรือเกิดที่ตำแหน่งหมู่เมทิล (methyl group: -CH₃) ก็ได้ แต่การออกซิไดซ์หมู่เมทิล จะเกิดง่ายกว่า เพราะโครงสร้างอะโรมาติก (aromatic) มีเสถียรภาพค่อนข้างสูง จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ เกิดจากการออกซิไดซ์โทลูอีนที่หมู่เมทิลคือ กรดเบนโซอิก (Benzoic acid :C₇H₆O₂) เป็นหลักยังคง อะตอม C เท่าเดิม โดยไม่มีการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังสมาการที่ 2.6 [6]

$$C_7 H_8 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow C_7 H_6 O_2 + H_2 O$$
 (2.6)

และในกรณีของการออกซิไดซ์โทลูอีนที่ตำแหน่งวงแหวน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตำแหน่งที่เป็น กรดมีความแรงในระดับหนึ่งจะสามารถแตกวงแหวนออกได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจะได้ CO₂ และน้ำ เรียก ปฏิกิริยานี้ว่าการเผาไหม้แบบสมบูรณ์ (Total combustion) แสดงดังสมการ 2.7

$$C_{7}H_{8} + 11O_{2} \rightarrow 7CO_{2} + 4H_{2}O$$

$$(2.7)$$

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกโลหะออกไซด์ ถูกนำมาใช้ในการกำจัดสารจำพวกสารประกอบอะโร มาติก เช่น เบนซีน โทลูอีน ไซลีน นอกจากนี้ยังใช้ในการกำจัดไนตริกออกไซด์ เนื่องจากมีคุณสมบัติ เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี โดยความสามารถในการออกซิไดซ์จะขึ้นอยู่กับความแรง (acid strength) ของ ตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณ (amount) ของตำแหน่งที่เป็นกรดบนตัวเร่ง ปฏิกิริยาของโลหะออกไซด์แต่ละชนิด งานวิจัยนี้จึงใช้โลหะออกไซด์ MoO₃ เพราะมีคุณสมบัติในการ ทำปฏิกิริยา SCR ได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ ส่วนตัวรองรับที่ใช้เป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) ชนิด P25 ซึ่งช่วยในการเพิ่มพื้นที่ผิว และช่วยในการกระจายตัวของตัวว่องไว (active phase) และที่สำคัญ คือทนต่อ SO₂ ในก๊าซ ทำให้ความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น [7]

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน (Sulfated TiO₂)

ปัจจุบันมีการนำเอา TiO₂ ได้รับการปรับสภาพด้วยการเติมซัลเฟตมาใช้ทดสอบตัวเร่ง ปฏิกิริยา Sulfated TiO₂ ปัจจุบันมีการนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาต่างๆ เช่น Friedel–Crafts acylation, Esterification, CFC decomposition, Photocatalytic oxidation, Hydrocarbon oxidation เป็นต้น เนื่องจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความเป็นกรดที่สูง เสถียรภาพทาง ความร้อนที่สูง เหมาะกับปฏิกิริยาที่ต้องการความเป็นกรดในการช่วยทำปฏิกิริยา

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องอธิบายเกี่ยวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ MoO₃ มาใช้ในการกำจัดสารจำพวก VOC และปฏิกิริยา SCR ที่ใช้กำจัด NO ด้วย NH₃ อีกทั้งการใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ผ่านปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันเข้มข้น ที่นำใช้ในปฏิริยาต่างๆ

| ผู้วิจัย/ชื่องานวิจัย | ตัวเร่งปฏิกิริยา | สารที่กำจัด/ตัวแปรต่างๆ | สรุปผลการทดลอง |
|---|---|--|--|
| Characterization and | - V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂ | ON- | - การเพิ่มปริมาณโลหะ V ₂ O5 บนตัวรองรับ |
| Reactivity of V ₂ O ₅ – | โดย V_2O_5 loadings: 0.4, 0.8, | องค์ประกอบในระบบ | TiO ₂ มากขึ้นทำให้ ค่า %N ₂ selectivity |
| MoO ₃ /TiO ₂ De-NOx | 1.5, 2.3% w/w llat MoO ₃ = | - NH_3 800 ppm, NO 800 ppm, CO $_2$ | ଗଡ଼ାର |
| SCR Catalysts [8] | %9 | 9000 ppm, Ar 1500 ppm | - ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ %NO conversion สูง |
| | วิธีการเตรียม | อัตราการใหลรวมของก๊าซผสม | ที่สุดคือ 1.5%V ₂ O5-6%MoO3/TiO2และ |
| | - Wet impregnation | - Balance helium 200 ml/min (STP) | ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ %N ₂ selectivity สูง |
| | ser r | <u>อุณหภูมิในการทดลอง</u> | ที่สุดคือ 0.8%V ₂ O5-6%MoO ₃ /TiO ₂ |
| | ил [,] | 150-400°C | |
| Selective catalytic | วิธีการเตรียม | - NO | - การเติมปริมาณโลหะ MoO ₃ ที่เหมาะสม |
| reduction of nitric | - incipient wetness | องค์ประกอบในระบบ | ลงบนตัวรองรับ TiO ₂ ควรอยู่ที่ 10-15wt% |
| oxide with ammonia | impregnation | - NO 0.1 vol.%, NH $_3$ 0.106 vol%, O $_2$ | เพื่อให้ได้ %NO conversion สูงที่สุด |
| using MoO_3/TiO_2 : | - MoO ₃ /TiO ₂ | 3 vol% balance helium | |
| Catalyst structure | | อัตราการใหลรวมของก๊าซผสม | |
| and | | - 50 ml/min | |
| activity [9] | | | |

ตารางที่ 2.1 งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในปฏิกิริยา SCR

| ผู้วิจัย/ชื ่องานวิจ ัย | ตัวเร่งปฏิกิริยา | สารที่กำจัด/ตัวแปรต่างๆ | สรุปผลการพคลอง |
|--------------------------------|--|--|--|
| Molybdenum- | วิธีการเตรียม | ON- | - ค่า %NO conversion จะเพิ่มขึ้น เมื่อ |
| titanium oxide | - Equilibrium deposition | องค์ประกอบในระบบ | %MO loading เพิ่มขึ้น ของตัวเร่ง |
| catalysts: the | filtration (EDF) method | - NO 800 ppm | ปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ ที่เตรียมด้วยวิธี |
| influence of the | - Non-dry impregnation | - NH ₃ 800 ppm | equilibrium deposition filtration |
| preparation | (NDI) method | - O ₂ 4%vol | (EFD) |
| conditions on their | - MoO ₃ /TiO ₂ | อัตราการใหลรวมของก๊าชผสม | - การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoO ₃ /TiO ₂ |
| activity for the | โตย MoO ₃ loading (NDI): | - Balance N ₂ 150 ml/min | ด้วยวิธี EDF ให้ความว่องไวกว่าวิธีการ |
| selective catalytic | 3.7wt% | อุณหภูมิในการทตลอง | នៅរឹមង non-dry impregnation (NDI) |
| reduction of NO by | MoO ₃ loading (EDF): 3.7, | 250-450°C | ที่ช่วงอุณหภูมิ 250-350°C |
| NH ₃ [10] | 2.8, 1.5wt% | | |
| A microwave-based | - V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ | ON - | - %NO conversion สูงถึง 90% ที่ |
| method to monitor | แบบ honeycomb monolith | องค์ประกอบในระบบ | 300°C แล้วจากนั้น %NO conversion |
| The ammonia loading | | - NO 900 ppm, NH ₃ 900 ppm,O ₂ 7%vol | ค่อยมีการลดลง สาเหตุเกิดจากการ |
| of a vanadia-based | | อัตราการใหลรวมของก๊าซผสม | ปฏิกิริยาการออกซิไตซ์แอมโมเนียที่ |
| SCR catalyst [11] | | - Balance N ₂ GHSV (60,000 h^{-1}) | ងេសាខឹង |
| | | อุณหภูมิในการทดลอง | |
| | | 150-450°C | |

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

| ผู้วิจัย/ชื่องานวิจัย | ตัวเร่งปฏิกิริยา | สารที่กำจัด/ตัวแปรต่างๆ | สรุปผลการทดลอง |
|--|---|---|---|
| Promotional roles of | - V ₂ O ₅ -WO ₃ / TiO ₂ -ZrO ₂ | - NO | - ตัวเร่งปฏิกิริยา V ₂ O ₅ -9%WO ₃ /TiO ₂ - |
| ZrO_2 and WO_3 in | โตย WO ₃ loadings:6, 9, | องค์ประกอบในระบบ | ZrO_2 ได้ค่า NOx conversion สูงที่สุดที่ |
| V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ -ZrO ₂ | 12wt% | - NO 0.08%, NH ₃ 0.08%, O ₂ 5vol% | อุณหภูมิ ระหว่าง 300 และ 450°C |
| catalysts for NOx | <u>วิธีการเตรียม</u> | อัตราการไหลรวมของก๊าซผสม | - การเคลือบฝังโลหะ WO ₃ ที่ 9 wt% ช่วย |
| reduction by NH ₃ : | - Wet impregnation | - N2 balance 100 ml/min | เพิ่มการกระจายตัวบนตัวรองรับ และเพิ่ม |
| Catalytic | - V ₂ O ₅ / TiO ₂ -ZrO ₂ | อุณหภูมิในการทดลอง | ความเป็นกรดในตำแหน่ง Bronsted acid |
| performance, | โตย WO ₃ loadings:9 wt% | 200-450°C | site ในส่วนผลของการเติมตัว promoter |
| morphology, and | IN U | | TiO ₂ -ZrO ₂ สามารถเพิ่มความเป็นกรดใน |
| reaction mechanism | NIV | | ต้าแหน่ง Lewis acid site ซึ่งช่วยเพิ่ม |
| [12] | ERSI | | หางเลือกของ การกำจัด NO 2 ทางคือ |
| | ΤY | | [NH4 ⁺ -NO-Brönsted acid site], [NH2- |
| | | | NO-Lewis acid site] |

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

| ผู้วิจัย/ชื่องานวิจัย | ตัวเร่งปฏิกิริยา | สารที่กำจัด/ตัวแปรต่างๆ | สรุปผลการทดลอง |
|---|---|---|---|
| Mo-modified | - 1%Pd/Al ₂ O ₃ | - Benzene | - ตัวเร่งปฏิกิริยา Pd-Mo/Al ₂ O ₃ มีความ |
| Pd/Al ₂ O ₃ catalysts for | - Pd-5%MoO ₃ /Al ₂ O ₃ | องค์ประกอบในระบบ | ว่องไวและ มีความเสถียรที่สูง ซึ่งได้ค่า |
| benzene catalytic | วิธีการเตรียม | - เบนซีน 0.2 vol.%, O ₂ 20% ใน N ₂ | %benzene conversion ถึง 90% ที่ |
| combustion [13] | - Wet impregnation | อัตราการใหลรวมของก๊าซผสม | อุณหภูมิ 190°C |
| | JLAI | - 200 mVmin (GHSV: 4,800 hr ⁻¹) 150- | |
| | LONG | 450°C | |
| Role of Singlet | - V ₂ O ₅ -MoO ₃ | -Toluene | - ตัวเร่งปฏิริยา V ₂ 0 ₅ -MoO ₃ ให้ค่า |
| Oxygen in the | วิธีการเตรียม | องค์ประกอบในระบบ | %Toluene conversion สูงสุดอยู่ที่ |
| Oxidation of Toluene | - Co-precipitation | -Toluene : oxygen = 1:10, 1:6 | 100% ที่อุณหภูมิระหว่าง 500°C และ |
| on Vanadium | ERSI | อัตราการใหลรวมของก๊าซผสม | %yield ของ maleic anhydride ที่ |
| Molybdenum | ТҮ | - 90 ml/min | 26.9 |
| Catalytic Systems [14] | | | |
| Production of | - V ₂ O ₅ -MoO ₃ | - Toluene | - %yield Benzonitrile ที่สูงที่สุดคือ |
| Benzonitrile [15] | | องค์ประกอบในระบบ | 79.5% โดยอัตราส่วน O $_2$ ต่อ toluene |
| | | -Toluene, NH ₃ , O ₂ โดยเปลี่ยนความเข้มขั้น | ខម្ ល ់ៅ 2.92 |
| | | อุณหภูมิในการทคลอง | - Benzonitrile yield ลดลงก็ต่อเมื่อ |
| | | 300-550°C | ความเข้มข้นออกซิเจนลดลง |

ตารางที่ 2.2 งานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในการกำจัดสาร VOC

| ผู้วิจัย/ชื่องานวิจัย | ตัวเร่งปฏิกิริยา | สารที่กำจัด/ตัวแปรต่างๆ | สรุปผลการพดลอง |
|--|---|--|--|
| Selective oxidation | - V ₂ O ₅ /TiO ₂ | -Toluene | - ในปฏิกิริยา selectivity partial |
| of toluene over | - V ₂ O ₅ -MoO ₃ /TiO ₂ | องค์ประกอบในระบบ | oxidation ซึ่งต้องการผลิตภัณฑ์คือ |
| V ₂ O ₅ /TiO ₂ catalysts. | <u>วิธีการเตรียม</u> | Toluene: oxygen: helium molar ratio 1: | (Benzoic Acid, Benzaldehyde) พบว่า |
| Effect of vanadium | - Wet impregnation | 13:38 | V_2O_5 ที่ 4% loading บน TiO $_2$ ได้ค่า |
| loading and of | JLAI | อุณหภูมิในการทดลอง | %yield และค่า %selectivity สูงที่สุด |
| molybdenum | ONG | 300-400°C | - การเคลือบฝังโลหะ Mo ทำให้การ |
| addition on the | KOR | | กระจายตัวของ V ₂ O5 บนตัวเร่งปฏิกิริยา |
| catalytic properties | IN U | | TiO ₂ แย่ลง |
| [16] | INIV | | |
| V ₂ O ₅ -MoO ₃ catalysts | - V ₂ O ₅ -MoO ₃ | - Benzene | - V ₂ O ₅ -MoO ₃ ให้ค่า %conversion |
| for benzene | ΤΥ | อุณหภูมิในการทดลอง | Benzene สูงสุดที่ 100% ที่ 400°C และ |
| oxidation | | 300-450°C | เบนซื้นไปเป็นมาเลอิกแอนไฮดราย สูงสุด |
| [17] | | | อยู่ที่ 75% ที่ 350°C |
| Hydrocarbon | - ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา | - Toluene | - การใช้ NO ในปฏิกิริยา oxidation เกิด |
| oxidation with nitric | | องค์ประกอบในระบบ | ans benzoic acid, $lpha$ -nitro toluene, |
| oxide and oxygen | | O_2 250 mVmin, NO 25 mVmin ในระบบ | benzaldehyde, benzyl nitrate |
| [18] | | separation gases | ortho- และ para-nitrotoluenes |

| (ต่อ) | |
|----------|--|
| 2.2 | |
| ตารางที่ | |

| เมื่อจัย/พื่องานวิจัย เมื่อจัย/พื่องานวิจัย | ้ ตัวเร่งๆ โภิริยา ตัวเร่งๆ โภิริยา | สารที่กำจัด/1 มิภิริยา/ตัวแขร | สรา ผลการทดลอง |
|---|--|---|---|
| | ·) | 。)))))))))))))))))))))))))))))))))))) | |
| Effect of sulfation on | - TiO ₂ | - 2,4-dinitroaniline | - ตัวเรงปฏิกิรียา TiO ₂ -SO ₄ - มิความ |
| the photoactivity of TiO ₂ | - TiO ₂ -SO ₄ - ² | <u>องค์ประกอบในระบบ</u> | ว่องไวในการสลายตัวของ 2,4- |
| sol-gel derived catalysts | วิธีการเตรียม | - UV lamp Black-Ray model XX-15L | dinitroaniline มากว่าตัวเร่งปฏิกิริยา |
| [19] | - Sol-gel method และ | λ = 254 nm | TiO ₂ |
| | impregnation ທັ່ງຍ | | - การปรับสภาพ TiO ₂ ด้วย sulfate ทำ |
| | ammonium sulfate 1mol/l | | ให้เกิดโครงสร้าง O=S=O ซึ่งช่วยเพิ่ม |
| | តល័រ KOR | | ความสามารถในการสลายตัวของ 2,4- |
| | יאז ^י או U | | dinitroaniline |
| Sol-gel derived V ₂ O ₅ - | - 2%V ₂ O ₅ -TiO ₂ | - Chlorobenzene | - ตัวเร่งปฏิกิริยา 2%V ₂ O ₅ -TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ |
| TiO ₂ mesoporous | - 2%V ₂ O ₅ -TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ | องค์ประกอบในระบบ | ได้ค่า %Chlorobenzene |
| materials as catalysts for | วิธีการเตรียม | - Chlorobenzene 100 ppm, O $_2$ | conversion ของ สูงถึง 96% ที่ |
| the total oxidation of | - Sol-gel method และทำการ | 20vol% | อุณหภูมิ 400°C |
| chlorobenzene [20] | ເທີນ sulfuric acid molar ratio | อัตราการใหลรวมของก๊าซผสม | - หมู่ซัลเฟตทำปฏิกิริยา กับ V ₂ O5 |
| | S/Ti=0.1 และ 0.2 ด้วยวิธี | - Balance helium 200 ml/min | species ทำให้เพิ่มตำแหน่งความเป็น |
| | impregnation | (GHSV) =37,000 hr ⁻¹) อุณหภูมิ 100- | กรดตำแหน่ง weak acid site ส่งผลทำ |
| | | 400°C | ให้ปฏิกิริยาการออกซีไตซ์ |
| | | | Chlorobenzene ได้ดีที่อุณหภูมิสูง |

ตารางที่ 2.3 งานวิจัยที่ใช้ตัวแร่งฯ ไม้กิริยาโลหะออกไซด์ ที่ฯไร้ฯ เสภาพด้วยเสารละลายกรดเข้น ขึ้นใบฯ ไม้กิริยาต่างๆ

| สรุปผลการทดลอง | - ผลการทดลองสรุปว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ | เตรียมด้วยวิธี sol-gel hydrothermal | ใต้ %conversion สูงที่สุดทั้ง 2 | ปភ្ជិកិรិยา | - การใช้ TiO ₂ มาปรับสภาพด้วย H ₂ SO4 | ช่วยเพิ่มปริมาณชัดเฟตของตัวเร่ง | ปฏิกิริยา และทำให้ตำแหน่งที่แรงของ | กรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อีกทั้งยัง | ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเสถียรทาง | ความร้อนที่สูง |
|------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------|---|---------------------------------|------------------------------------|---|--------------------------------------|---------------------|
| สารที่กำจัด/ปฏิกิริยา/ตัวแปร | - ปฏิกิริยา isopropanol dehydration | ដេតិ៥ cumene cracking | <u>อุณหภูมิในการทคลอง</u> | 150, 175, 200°C | | | | | | |
| ตัวเร่งปฏิกิริยา | - TiO ₂ -SO ₄ -2 | วิธีการเตรียม | - Sol-gel hydrothermal | method และ immersing | ด้วย H ₂ SO ₄ 1 mol/l | กรร | น์มห ORN | ราวิจ 1 | ายาว IIVEF | ลัย เรเ า |
| ผู้วิจัย/ชื่องานวิจัย | Nanosized anatase TiO ₂ | as precursor for | preparation of sulfated | titania catalysts [21] | | | | | | |

ตาราง 2.3 (ต่อ)

จากตารางที่ 2.1 ที่แสดงข้อมูลงานวิจัยตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃ และงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาอื่นๆ ในปฏิกิริยา SCR พบว่าส่วนใหญ่แล้วอุณหภูมิในการทดลองอยู่ที่ประมาณ 150-450°C โดยอุณหภูมิที่ให้ค่า %NO conversion สูงสุดจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิในช่วงต่ำในช่วงประมาณ 250-350°C และจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือ ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ แอมโมเนีย ในส่วนของการเติมปริมาณโลหะที่เหมาะสมในการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ได้สูงสุดอยู่ที่ 10-15 wt% ซึ่งในงานวิจัยนี้มีการเติมปริมาณโลหะอยู่ที่ 8 wt% เนื่องจากต้องการศึกษาผลของความ เข้มข้นกรดกำมะถันที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยา SCR และปฏิกิริยาออกซิไดส์สารประกอบ ไฮโดรคาร์บอน จึงต้องการให้ค่า %conversion ไม่สูงเกินไปจนเปรียบไม่ได้ และตัวแปรต่างๆที่มี ความเหมือนในงานวิจัยนี้คือ การใช้ NO ต่อ NH₃ ในสัดส่วนที่เท่ากัน และใช้อัตราการไหลรวมที่ 200 ml/min แต่จะใช้สัดส่วนของ O₂ %vol ที่ต่ำกว่าจากงานวิจัยนี้ โดยจะอยู่ที่ O₂ 15%vol

จากตารางที่ 2.2 แสดงข้อมูลเกี่ยวกับงานวิจัยในปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃ ส่วนใหญ่แล้วจะอยู่รูปโลหะออกไซด์ผสมกับตัวอื่นๆ แล้วนำไปใช้กำจัดสาร VOC โดยจะให้ %conversion สูงที่สุด ต่างจากปฏิกิริยา SCR โดยอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 400-500℃ ซึ่งเป็น อุณหภูมิที่ค่อนข้างสูง และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องบางส่วนจะไม่มีการกล่าวถึง %selectivity ของ CO₂ ที่ เป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์ และงานวิจัยที่มีการนำ NO หรือ NH₃ มาใช้ในปฏิกิริยา ออกซิเดชันโทลูอีนโทลูอีนจะได้สารที่จะเป็นสารประกอบพวกเบนโซไนไตรล์ หรือ สารประกอบ ในโตรเจน ตัวอื่นๆเป็นต้น ดังนั้นงานวิจัยนี้มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดกรณี 2 กรณีคือ 1) การทำ ปฏิกิริยา SCR ร่วมกับการออกซิไดซ์โทลูอีน ทำให้ %NO conversion เพิ่มขึ้น หรือ 2) การทำ ปฏิกิริยา SCR ร่วมกับการออกซิไดซ์โทลูอีน ทำให้เกิดสารประกอบจำพวกเบนโซไนไตรล์ หรือ สารประกอบไนโตรเจน ขึ้นมาในระบบ

จากตารางที่ 2.3 แสดงข้อมูลงานวิจัยในส่วนของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Sulfated TiO₂ จะ เห็นได้ว่า sulfated TiO₂ ทำให้เกิดโครงสร้างที่มีความเสถียร และตำแหน่งที่มีความเป็นกรดบนพื้นผิว ตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น โดยงานวิจัยส่วนใหญ่นำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาใช้ในปฏิกิริยาที่ต้องการ ความเป็นกรดในการช่วยทำปฏิกิริยา และใช้วิธีการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีเคลือบฝัง (impregnation) ซึ่งงานวิจัยต่างๆ มีชนิดของกรดที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้น (precursor) ที่แตกต่างกัน

อย่างไรก็ตามงานวิจัยข้างต้นที่ได้กล่าวมาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃ ยังไม่พบว่ามีการนำ ตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ในกระบวนการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ ในปฏิกิริยา SCR ระบบการออกซิไดซ์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃ (โลหะออกไซด์แบบเดี่ยว) หรือระบบที่กำจัด ในตริกออกไซด์ ที่มีองค์ประกอบของก๊าซไนโตรเจน (N₂) และก๊าซไนตริกออกไซด์ (NO) เข้ามาร่วมกับ การกำจัดโทลูอีน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงอยากจะพัฒนาในสิ่งที่งานวิจัยอื่นไม่มีในส่วนนี้ เพื่อทำให้เกิดองค์ ความรู้ใหม่ในการศึกษาในงานวิจัยอื่นๆต่อไป

บทที่ 3 วิธีการทดลอง

บทที่ 3 อธิบายเกี่ยวกับวัสดุ สารเคมี เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง กระบวนการเตรียมตัว รองรับ (TiO₂) ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ (MoO₃/TiO₂) ที่ไม่ผ่าน และผ่านการปรับสภาพด้วย สารละลายกรดกำมะถัน เครื่องมือในการวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา และขั้นตอนในการ วิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆ การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาในการทำ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction: SCR) การทดสอบความเสถียรภาพ การทดสอบความสามารถในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง การคำนวณ ร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ในการทำปฏิกิริยา รวมถึงแผนผังกระบวนการในการ กำจัดไนตริกออกไซด์ และโทลูอีน

3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

| สารเคมี | บริษัทผู้ผลิต |
|---|----------------|
| Titanium dioxide (P25) | Degussa/Evonik |
| Ammonium molybdatetetrahydrate ((NH₄)₂MoO₄), ≥ 99.98% | Aldrich |
| Sulfuric acid (H ₂ SO ₄) 95-97% | Merck |
| Oxalic acid (H ₂ C ₂ O ₄) | Fluka |
| Ammonium sulfate ((NH_4) ₂ SO ₄) | Aldrich |

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.2 การเตรียมตัวรองรับที่ไม่ปรับ และปรับสภาพด้วยกรดกำมะถัน

วิธีการเตรียมจะใช้ผงตัวรองรับ TiO₂ ชนิด P25 และเตรียมสารละลายให้ได้ความเข้มข้น 0 M, 0.2 M และ 0.5 M จากนั้นหยดสารละลายลงบนตัวรองรับ เริ่มต้นที่ความเข้มข้น 0 M โดยใช้ อัตราส่วนของตัวรองรับปริมาณ 3 g ต่อสารละลายกรดกำมะถัน (Sulfuric acid) ปริมาตร 4 ml หลังจากนั้นให้ความร้อนแก่สารละลายเพื่อเป็นการไล่อากาศออกจากรูพรุนของตัวรองรับพร้อมกับ ระเหยสารละลายออกอย่างช้าๆ จนสารละลายแห้ง จากนั้นนำตัวรองรับไปอบให้แห้งในอากาศ ที่ อุณหภูมิ 110℃ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังการอบแห้ง นำของแข็งที่ได้ไปบดให้ละเอียดก่อนนำไปเผาใน อากาศที่อุณหภูมิ 500℃ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยให้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (heating rate) 10℃/min

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นทำการเตรียมซ้ำเดิมตามวิธีการที่กล่าวมาข้างต้น โดยเปลี่ยน ความเข้มข้นของสารละลายกรดกำมะถันเป็น 0.2 M, 0.5 M

3.1.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ MoO₃/TiO₂

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิรยาโลหะออกไซด์ MoO₃/TiO₂ เตรียมด้วยวิธีการเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation) เริ่มจากละลายสารตั้งต้น (Precursor) เกลือโลหะ คือ Ammonium molybdate tetrahydrate ((NH₄)₂MoO₄) ด้วยน้ำกลั่นประมาณ 20 ml และเติม Oxalic acid เพื่อ ช่วยละลายสารตั้งต้น จากนั้นทำการเติมตัวรองรับ TiO₂ (P25) ที่ได้จากขั้นตอน 3.12 ลงไปใน สารละลายเกลือที่เตรียมไว้ ปั่นกวนพร้อมให้ความร้อนแก่สารละลายดังกล่าวที่อุณหภูมิ 80°C เมื่อ ของเหลวระเหยจนหมดให้นำสารที่เหลืออยู่ไปอบที่อุณหภูมิ 110°C ในอากาศเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนนำไปบดให้ละเอียด และเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซ้ำอีกครั้ง โดยใช้ อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ (heating rate) 10°C/min จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ MoO₃/TiO₂ จากนั้นทำซ้ำตามขั้นตอนเดียวกันกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂

3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค Nitrogen Physisorption

เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ วัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลักการ Brunauer–Emmett–Teller (BET) คือ Micrometrics ASAP 2020 ใช้ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.1 g ใช้ก๊าซไนโตรเจนไล่น้ำออก จากสารตัวอย่างโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง อัตราการให้ความร้อน 1°C/min การดูดซับแก๊สไนโตรเจนกระทำที่อุณหภูมิจุดเดือดของไนโตรเจนเหลวคือ -196°C

3.2.2 การวิเคราะห์ปริมาณของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ปริมาณของโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้เครื่อง ICP-OES Perkin Elmer Optima 7000DV สารตัวอย่างในการวิเคราะห์เตรียมได้โดยละลายตัวเร่งปฏิกิริยาในกรด กำมะถันเข้มข้น 95-97% ปริมาตร 20 ml และเกลือแอมโมเนียมซัลเฟตปริมาณ 15 g ให้ความร้อนที่ อุณหภูมิ 180°C พร้อมกับทำการปั่นกวนโดยใช้ความเร็วรอบ 300 rpm จนสารละลายมีความใส หลังจากนั้นจึงใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรให้ครบ 100 ml 3.2.3 การวัดปริมาณตำแหน่งความเป็นกรด และความแรงของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่ง ปฏิกิริยา

การวัดปริมาณตำแหน่งความเป็นกรด และความแรงของกรดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้ เทคนิค NH₃-TPD ด้วยเครื่อง Micrometrics chemisorb 2750 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 g ให้ความร้อนในการไล่น้ำที่อุณหภูมิ 210℃ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศก๊าซฮีเลียมที่อัตราการ ไหล 50 ml/min จากนั้นทำการป้อนก๊าซแอมโมเนียเข้มข้น 0.15% ที่อัตราการไหล 25 ml/min เพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับที่อุณหภูมิ 120℃ จนอิ่มตัว จากนั้นป้อนก๊าซฮีเลียมไล่ก๊าซแอมโมเนียที่ไม่ ถูกดูดซับบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาออกก่อนเพิ่มอุณหภูมิการคายซับไว้ที่ 500℃ ด้วยอัตราการเพิ่ม อุณหภูมิ 10℃/min สาเหตุที่จำกัดที่อุณหภูมิดังกล่าวเพราะป้องกันการเปลี่ยนโครงสร้างของ anatase ไปเป็น rutile

3.2.4 การวิเคราะห์ความเป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ความเป็นกรดทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการดูดซับ pyridine สามารถ ตรวจวัดด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ชนิดตัวตรวจวัด Flame Ionization Detector (FID) ทำการดูดซับบนอุณหภูมิ 150°C โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการไหล 25 ml/min เป็น carrier gas ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ 0.1 กรัม และใช้ไพริดีนปริมาตรเข็มละ 0.2 µl ฉีดเข้า GC จนกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัว

3.2.5 การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เทคนิค XRD ด้วยเครื่อง BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer ที่เชื่อมต่อกับโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (Diffract ZT version 3.3) โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์เป็น Cu K**Q** radiation ซึ่งมีความยาวคลื่น (**λ**) เท่ากับ 1.54056 Å ที่ ช่วงมุม 2**0** ตั้งแต่ 20° ถึง 80° โดยมีอัตราการเพิ่มทีละ 0.02° ความกว้างของช่องสลิต (slit width) เท่ากับ 0.6 mm ปริมาณตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ 0.05 g

3.3 การทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิรยา

การทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นจะต้องทดสอบก่อนการทดสอบ ความสามารถในการทำปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เพราะในระหว่างการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นอาจมี ปัญหาเกลือสารประกอบโลหะที่เติมไปบนตัวรองรับนั้นยังเปลี่ยนโครงสร้างเป็นรูปออกไซด์ยังไม่ สมบูรณ์ จึงจำเป็นต้องให้ออกซิเจนในการเผาส่วนที่เป็นสารอินทรีย์หรือไนเตรทให้สลายตัวให้หมด และอีกหนึ่งปัญหาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันเข้มข้นนั้น ผู้ ทดลองยังไม่มีข้อมูลว่าเมื่อได้ทำการปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันนั้น ต้องใช้เวลานานเท่าใด ในการทำปฏิกิริยา จึงจะเกิดโครงสร้างที่เสถียรภาพบนตัวรองรับ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีการทดสอบ ความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยแบ่งเป็น 2 วิธี คือ

3.3.1 ทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในอากาศใหม่อีกครั้งก่อนการทดลอง โดยบรรจุตัวเร่ง
 ปฏิกิริยาเข้าไปใน fixed bed reactor แล้วใช้ก๊าซออกซิเจน ความเข้มข้น 15%vol ที่อัตราการไหล
 30 ml/min และไนโตรเจนไหลผ่านที่อุณหภูมิ 450℃

3.3.2 ทดสอบความสามารถในการทำซ้ำด้วยปฏิกิริยาปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR) ทำ โดยหลังจากการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาใน fixed bed reactor แล้ว จากนั้นทำการทดลองโดยเริ่ม อุณหภูมิการทดลองที่ 120℃ ไปจนถึง 450℃ จากนั้นลดอุณหภูมิในระบบลงเหลือ 120℃ และทำ การทดลองซ้ำเดิมอีกครั้งโดยไม่มีการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4 การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยา

3.4.1 สารเคมี และก้าซที่ในการทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยา

สารเคมีและก๊าซที่ใช้ภายในระบบการกำจัดโทลูอีน และ NO เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด แสดงในตารางที่ 3.2

| สารเคมี / ก๊าซ | บริษัทผู้ผลิต |
|-----------------------------------|----------------|
| Toluene 99.5% | Aldrich |
| NO (10000 ppm ใน N2) | BOC Scientific |
| SO ₂ (10000 ppm ใน N2) | BOC Scientific |
| NH ₃ (1000 ppm ใน N2) | Air liquide |
| O ₂ (≥99.9%) | Linde |
| N ₂ (99.999%) | Linde |
| He (99.999%) | Linde |
| Air Zero (Zero grade) | Linde |
| H ₂ (99.999%) | Linde |
| | |

ตารางที่ 3.2 สารเคมี และก๊าซที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.2 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยารีดักซันแบบเจาะจง (Selective Catalytic Reduction: SCR)

การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยารีดักซันแบบเจาะจงจะทดสอบแบบเลือกเกิดไน ตริกออกไซด์ด้วยก๊าซแอมโมเนีย (NH₃) โดยใช้ก๊าซผสมที่ประกอบด้วย ไนตริกออกไซด์ (NO) ความ เข้มข้น 120 ppm แอมโมเนีย (NH₃) 120 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) 30 ppm ออกซิเจน (O₂) 15 %vol ไอน้้า (H₂O) 15%vol และส่วนที่เหลือคือ ไนโตรเจน (N₂) อัตราการไหลรวมเท่ากับ 200 mVmin (ไม่รวมไอน้้า) ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนึ่งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 g โดย ให้ความร้อนตั้งแต่ 120°C ถึง 450°C และวัดความเข้มข้นไนตริกออกไซด์ (NO) ในก๊าซขาออกด้วย เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-2014 ตัวตรวจวัด Electron Capture Detector (ECD) ใช้ packed column ชนิด Hyasep-DB อุณหภูมิคอลัมน์ 40°C ใช้ก๊าซไนโตรเจน เป็น carrier gas ความดันของก๊าซไนโตรเจนด้านขาเข้า detector 240 kPa รูปแผนผังการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังระบบในการกำจัดในตริกออกไซด์

3.4.3 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene Oxidation)

การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโทลูอีนจะทำให้ระบบที่มีก๊าซที่ ประกอบไปด้วย โทลูอีน (C₇H₈) ความเข้มข้น 200 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) 30 ppm ออกซิเจน (O₂) 15 %vol และส่วนที่เหลือเป็นก๊าซไนโตรเจน อัตราการไหลรวมในระบบรวมเป็น 200 ml/min ป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนึ่งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 g โดยให้ความร้อน ตั้งแต่ 120°C ถึง 450°C วัดความเข้มข้นโทลูอีนด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) อุณหภูมิคอลัมน์ 130°C และวัด คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ติดตั้งตัวตรวจวัด ชนิด TCD คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์คือ molecular sieve 5A อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C ใช้ก๊าซฮีเลียมเป็น carrier gas อัตราการไหล 40 ml/min current เท่ากับ 120 mA โดยแสดงแผนผังดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แผนผังระบบในการกำจัดโทลูอีน

3.4.4 การทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยา รีดักชันแบเจาะจง (ระบบรวม)

การทดสอบความสามารถในการทำปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจงใช้ก๊าซผสมที่ประกอบด้วย โทลูอีน (C₇H₈) ความเข้มข้น 200 ppm ในตริกออกไซด์ (NO) 120 ppm แอมโมเนีย (NH₃) 120 ppm ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) 30 ppm ออกซิเจน (O₂) 15 %vol ไอน้ำ (H₂O) 15%vol และส่วน ที่เหลือคือ ในโตรเจน (N₂) อัตราการไหลรวมเท่ากับ 200 ml/min (ไม่รวมไอน้ำ) ป้อนเข้าสู่เครื่อง ปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งที่บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.1 g โดยให้ความร้อนตั้งแต่ 120°C ถึง 450°C ตรวจวัดความเข้มข้นในตริกออกไซด์ (NO) ในก๊าซขาออกด้วยเครื่อง GC-ECD เช่นเดียวกับระบบ SCR วัดความเข้มข้นโทลูอีน และเบนโซไนไตรล์ ด้วยเครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8A ที่ติดตั้งตัวตรวจวัดชนิด Flame Ionization Detector (FID) อุณหภูมิคอลัมน์ 130°C และวัด คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) โดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph Shimadzu GC-8CD คอลัมน์ที่ใช้วิเคราะห์ชนิด molecular sieve 5A อุณหภูมิคอลัมน์ 230°C ใช้ก๊าซฮีเลียมเป็น carrier gas อัตราการไหล 40 ml/min current เท่ากับ 120 mA โดยแสดงแผนผังดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนผังระบบการกำจัดในตริกออกไซด์ ร่วมกับ โทลูอีน

3.4.4 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ในการทำปฏิกิริยา การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์ (%Conversion) สามารถคำนวณ ้ได้จากการนำพื้นที่ใต้กราฟมาวิเคราะห์หาความเข้มข้น ในส่วนการกำจัดไนตริกออกไซด์ด้วยปฏิกิริยา รีดักชั้นแบบเจาะจง แสดงดังสมการที่ 3.1 และการกำจัดโทลูอีนในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน

การคำนวณหา %Toluene conversion คำนวณได้จากการนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่วัดได้จาก ้เครื่อง GC ชนิดตัวตรวจวัด FID มาแปลงค่าเป็นความเข้มข้นโทลูอีน โดยใช้สมการจาก Calibration curve ของโทลูอีน จากนั้นนำค่าความเข้มข้นโทลูอีนขาเข้าและออกมาคำนวณ % Toluene conversion โดยใช้สมการดังต่อไปนี้

การคำนวณหา %Toluene conversion to CO₂ คำนวณได้จากการนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่วัด ได้จากเครื่อง GC ชนิดตัวตรวจวัด TCD มาแปลงค่าเป็นความเข้มข้น CO2 โดยใช้สมการจาก Calibration curve ของ CO2 ที่ความเข้มข้นสูง จากนั้นนำค่าความเข้มข้น CO2 ทางด้านขาออกจาก มาคำนวณ %Benzene conversion to CO2 โดยใช้สมการดังต่อไปนี้

%Toluene convert to
$$CO_2 = \frac{Concentration of CO_2 \times 100}{7 \times inlet concentration of toluene}$$
 (3.2)

Chulalongkoan University การหาค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่วัดได้จากเครื่อง GC/ECD โดยใช้โปรแกรม Fityk เพื่อช่วย ในการหาค่าพื้นที่ใต้กราฟ โดยจะกำหนดให้พื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นค่าเริ่มต้น ซึ่งจะนำค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NO ที่อุณหภูมิสูงกว่า 120°C มาทำการเปรียบเทียบกับค่าเริ่มต้น ดัง แสดงในสมการดังต่อไปนี้

(inlet-outlet) Concentration of NO × 100

%NO Conversion = \cdot

inlet concentration of NO

(3.3)

ผลการทดลอง

บทนี้เป็นการอธิบายผลการทดลองที่ประกอบไปด้วย ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่ง ปฏิกิริยา ผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดสอบประสิทธิภาพการกำจัด NO และโทลูอีน ในระบบต่างๆ

4.1 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.2 ผลการวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Nitrogen physisorption

ผลการวัดพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้หลักการ BET แสดงไว้ใน ตารางที่ 4.1 ค่าพื้นที่ ผิวของตัวรองรับที่ยังไม่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันเข้มข้นอยู่ที่ 48.99 m²/g cat และใน ส่วนของตัวรองรับที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถันพบว่าค่าพื้นที่ผิวไม่มีความต่างกันซึ่ง สามารถอธิบายได้ว่าสารละลายกรดกำมะถันไม่ส่งผลทำลายโครงสร้างพื้นผิว และรูพรุนของตัวรองรับ เมื่อทำการเคลือบฝังโลหะออกไซด์ลงบน TiO₂ จะพบว่า ค่าพื้นที่ผิวลดลงเล็กน้อยทั้งนี้เนื่องจากโลหะ ที่เคลือบฝังบนตัวรองรับไททาเนียมไปบดบังรูพรุนทำให้พื้นที่ผิวของตัวรองรับสูญเสียพื้นที่บางส่วนไป [22]

| Catalyst | UNIVERS Surface area m ² /g cat |
|--|--|
| TiO ₂ (0 M) | 48.99 |
| TiO ₂ (0.2 M) | 49.77 |
| TiO ₂ (0.5 M) | 50.46 |
| MoO ₃ /TiO ₂ (0 M) | 47.05 |
| MoO ₃ /TiO ₂ (0.2 M) | 46.84 |
| MoO ₃ /TiO ₂ (0.5 M) | 46.06 |

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ BET

4.1.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิด ICP
 จากผลการทดลองในการหาปริมาณโลหะออกไซด์บนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา
 MoO₃/TiO₂ (0 M), MoO₃/TiO₂ (0.2 M) และ MoO₃/TiO₂ (0.5 M) มีค่าปริมาณโลหะอยู่ที 8.2 %
 wt., 8.2 % wt. และ 8.3 % wt. ตามลำดับ จะเห็นว่าค่าปริมาณโลหะที่ได้ทำการเคลือบฝังนั้นไม่มี
ความแตกต่างกันมาก ดังนั้นจึงสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกำจัด ก๊าซไนตริกออกไซด์ และโทลูอีนได้

4.1.4 ผลการวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD

การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา และเฟสตัวรองรับไททาเนียจะวิเคราะห์ด้วย เทคนิค XRD ตั้งแต่ 20-80° โดยแสดงดังรูปที่ 4.1 ตัวรองรับไททาเนียจะแสดงพีค 2**0** ที่ตำแหน่ง 26° 38° 54° 55° 69° 70° 75° เป็นลักษณะเฉพาะของผลึก anatase ของตัวรองรับ TiO₂ ซึ่งลักษณะผลึก ดังกล่าวมีความเสถียร และมีพื้นที่ผิวสูง นอกจากนี้ยังพบพีคของ MoO₃ ที่ตำแหน่ง 2**0** ที่ตำแหน่ง 23° [9] โดยเกิดจากโลหะโมลิบดินัมออกไซด์ที่เติมลงบนไทเทเนียมีปริมาณสูงพอที่ ทำให้เครื่อง XRD สามารถตรวจพบได้



ร**ูปที่ 4.1** กราฟ XRD pattern ของตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์

4.1.5 ผลการวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์ความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับและไม่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรด ที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.2 โดยผลการวิเคราะห์จะประกอบไปด้วย ผลการวิเคราะห์ ด้วยเทคนิค Pyridine adsorption โดยผลจะแสดงค่าปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดบนตัวเร่งปฏิกิริยา และในส่วนถัดมาคือ ผลของการทดสอบด้วยเทคนิค NH₃-TPD ซึ่งจะแสดงผลปริมาณตำแหน่งที่เป็น กรดที่คายซับออกมาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C ส่วนปริมาณความเป็นกรดที่คายซับที่อุณหภูมิมากกว่า 500°C ดูได้จากค่าผลต่างระหว่างปริมาณค่าความเป็นกรดทั้งหมดที่วัดได้ Pyridine adsorption กับ ปริมาณ NH₃ ที่คายซับออกมาจนถึงอุณหภูมิ 500°C (Δ) ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการวัดความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับ และไม่ปรับสภาพด้วยกรดที่ความ เข้มข้นต่างๆ

| | Pyridine adsorption | NH3-TPD (µmol/g) | ∆ (µmol∕g) |
|---|---------------------|------------------|------------|
| Catalysts | (µmol/g) | <500°C | >500°C |
| TiO ₂ (0M) | 136.10 | 4.97 | 131.13 |
| TiO ₂ (0.2M) | 159.00 | 7.55 | 151.45 |
| TiO ₂ (0.5M) | 164.68 | 11.76 | 152.92 |
| MoO ₃ /TiO ₂ (0M) | 76.92 | 30.24 | 46.68 |
| MoO ₃ /TiO ₂ (0.2M) | 78.03 | 31.00 | 47.03 |
| MoO ₃ /TiO ₂ (0.5M) | 81.40 | ทยาลัย 22.18 | 59.22 |

CHULALONGKORN UNIVERSITY

จากตารางที่ 4.2 พบว่าค่าปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดของตัวรองรับ TiO₂ มีค่าสูงขึ้นเมื่อ ปรับสภาพด้วยกรดกำมะถันที่ความเข้มข้นมากขึ้น ซึ่งสาเหตุที่เป็นไปได้คือ ตัวรองรับ TiO₂ ที่ผ่านการ ปรับสภาพด้วยกรด ทำให้เกิดโครงสร้างที่เรียกว่า polymeric structure ดังรูปที่ 4.2 [23] โดย ตำแหน่งวงกลมคือ ตำแหน่งที่กรดกำมะถันทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของตัวรองรับ TiO₂ จึงทำให้ความ เป็นกรดทั้งหมดเพิ่มขึ้น ในขณะที่ในส่วนความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ MoO₃/TiO₂ นั้นพบว่าค่าปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดลดลงต่ำกว่าของตัวรองรับ TiO₂ เนื่องจากผลึก MoO₃ มี ขนาดไอออนที่ใหญ่กว่า และสัดส่วนของออกซิเจนอะตอมที่มากกว่า ทำให้เกิดการบดบังความเป็น กรดทั้งหมดบนพื้นผิว จึงทำให้เห็นปริมาณความเป็นกรดทั้งหมดลดลง และจากผลของค่าปริมาณต่ำ แหน่งที่เป็นกรดในเทคนิค NH₃-TPD พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.2M) มีค่าสูงที่สุด



รูปที่ 4.2 โครงสร้างแบบ polymeric structure ของ Sulfated TiO $_2$

4.2 ผลการทดสอบความเสถียรภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยงานวิจัยนี้จะเลือกปฏิกิริยาที่นำมา ทดสอบคือ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง โดยทำการทดลองทั้งหมด 2 ครั้ง ให้อุณหภูมิในการทำ ปฏิกิริยา 120-450°C



รูปที่ 4.3 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0 M)



รูปที่ 4.4 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.2 M)



รูปที่ 4.5 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5 M)



รูปที่ 4.6 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0 M)



รูปที่ 4.7 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.2 M)



รูปที่ 4.8 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.5 M)

รูปที่ 4.3-4.8 แสดงผลการทดสอบความเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0 M), TiO₂ (0.2 M), TiO₂ (0.5 M), MOO₃/TiO₂ (0 M), MOO₃/TiO₂ (0.2 M) และ MOO₃/TiO₂ (0.5 M) ภายใต้ การทดสอบในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง ที่ผ่านการทดสอบทั้ง 2 ครั้งต่อเนื่องกัน สาเหตุที่ต้อง ทดสอบ 2 ครั้งก็เพื่อต้องการดูผลการทดสอบนั้นมีความใกล้เคียงกันหรือไม่ ถ้ามีความใกล้เคียงกันถือ ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีเสถียรภาพแล้ว แต่ถ้าพบว่า %conversion จากการทดสอบ 2 ครั้ง แตกต่างกันมาก จะถือว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกริยาที่เตรียมได้นั้นไม่เสถียรภาพต้องทำการเตรียม ใหม่ และทำการทดสอบใหม่เช่นกัน ซึ่งจากการทดสอบพบว่า ผลการทดสอบของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา ของครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 ที่ได้มีค่าที่ใกล้เคียงกัน แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นั้น มีโครงสร้างที่ มีเสถียรภาพในการทำปฏิกิริยา และเสถียรต่อความร้อน ดังนั้นจึงสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยามา ทดสอบในปฏิกิริยาต่อไปคือ ปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene Oxidation) และปฏิกิริยาในการ ออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (ระบบรวม)

4.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

การทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวรองรับที่ไม่ผ่าน และผ่านการปรับสภาพด้วย กรดกำมะถัน ซึ่งได้แก่ TiO₂ (0M), TiO₂ (0.2M), TiO₂ (0.5M), MoO₃/TiO₂ (0M), MoO₃/TiO₂ (0.2M) และ MoO₃/TiO₂ (0.5M) ใช้ในการกำจัด ไนตริกออกไซด์ ร่วมกับโทลูอีน ซึ่งระบบต่างๆที่ใช้ ในการทดสอบคือ ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง ของไนตริกออกไซด์ ด้วยแอมโมเนีย, ปฏิกิริยา ออกซิไดซ์โทลูอีน ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง โดยการทดสอบ จะทำการเก็บตัวอย่างนำมาวิเคราะห์หา ก๊าซไนตริกออกไซด์ โทลูอีน และคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ จากเผาไหม้โทลูอีน การวิเคราะห์ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ GC-2014 ECD, GC-8A FID และ GC-8A TCD ตามลำดับ เป็นตัวตรวจวัด ที่อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา 120-450°C ซึ่งผลจะประกอบไปด้วย 4 ส่วนดังนี้

(ก) ผลการทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชั้นแบบเจาะจง (Selective catalytic reduction: SCR)

(ข) ผลการทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation)

(ค) ผลการเปรียบเทียบ %NO conversion ระหว่างปฏิกิริยารีดักชั้นแบบเจาะจง กับ ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยารีดักชั้นแบบเจาะจง (ระบบรวม)

(ง) ผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ระหว่างปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบ เจาะจง (ระบบรวม)



4.2.1 ผลการทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (Selective catalytic reduction: SCR)

รูปที่ 4.9 แสดงผล %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง

กระบวนการการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ โดยใช้ปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR) ปฏิกิริยาดังกล่าวจะใช้ NH₃ เข้าไปยึดเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไว ซึ่งตำแหน่งที่มีความ ว่องไว จะทำให้ NH₃ สามารถยึดเกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นก๊าซไนตริกออกไซด์ และ O₂ จะเข้า ทำปฏิกิริยา SCR กับ NH₃ ที่เกาะบนตัวเร่งปฏิกิริยา และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ต่อไป โดยแสดงดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยา SCR

รูปที่ 4.9 แสดงผล %NO Conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เป็นโลหะโมลิบดินัมออกไซด์จะทำปฏิกิริยา SCR ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะของโลหะ ออกไซด์ดังกล่าว ในส่วนของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.2M) มีค่าการ กำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 300°C มีค่าเท่ากับ 71.53 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา ดังกล่าวมีค่าความเป็นกรดในตำแหน่งที่ไม่แรงเกินไปที่สูง (NH₃ คายซับที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C อ้างอิงข้อมูลจากตารางที่ 4.2) จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.2M) เกิดปฏิกิริยาได้ดี และ เมื่ออุณหภูมิการทดลองมีค่าสูงกว่า 300°C ค่าการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์จะลดลงเรื่อยๆ เนื่องจาก เกิดปฏิกิริยาแอมโมเนียออกซิเดชัน (NH₃ oxidation) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงของปฏิกิริยา SCR โดย จะทำปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูง และจากผลการทดลองจะสังเกตุอีกได้ว่า [24]



4.2.2 ผลการทดสอบความสามารถตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene oxidation)

รูปที่ 4.11 แสดงผล %Toluene conversion ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน ของแต่ละตัวเร่ง ปฏิกิริยา



รูปที่ 4.12 แสดงผล %Toluene convert to CO₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน ของแต่ละตัวเร่ง ปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.11-4.12 ที่แสดงผลของ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ของแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน พบว่าค่า %Toluene conversion เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในทดลอง โดยค่า %conversion ของโลหะออกไซด์ ทั้งปรับ สภาพ และไม่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรดกำมะถัน มีค่าที่ไม่ต่างกัน โดยตัวรองรับ และตัวเร่ง ปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ที่มีการกำจัดโทลูอีนได้สูงที่สุด คือ TiO₂ และ MoO₃/TiO₂ ที่ปรับสภาพด้วย สารละลายกรดที่ความเข้มข้น 0.5M มีเท่ากับ 86.86, 91.05 ตามลำดับ ส่วนผลของ %Toluene convert to CO₂ พบว่าตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ที่ปรับสภาพด้วยสารละลายกรด ที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ช่วยให้ได้ CO₂ ที่มากขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ค่า %Toluene convert to CO₂ ที่สูงที่สุดคือ MoO₃/TiO₂(0.5M) มีค่าเท่ากับ 63.78 เนื่องด้วย (△) ที่บ่งบอกถึงความเป็นกรด ทั้งหมดที่คายซับที่อุณหภูมิมากกว่า 500°C (ผลจากตารางที่ 4.2) ซึ่งจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วน ของตัวรองรับ TiO₂ มีค่าที่สูงกว่า MoO₃/TiO₂แต่อย่างไรก็ตามปริมาณที่มากไม่ได้หมายความว่า ความแรงของกรดจะมากขึ้นตาม ดังนั้นจึงสัณนิฐานว่าความแรงในตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂มีค่า มากกว่าตัวรองรับ TiO₂ และค่าความแรงของกรดจะมีค่ามากขึ้นตามความเข้มข้นของกรดกำมะถัน ซึ่งความแรงของกรดดังกล่าวมีความสามารถในการสลายพันธะตำแหน่งวงแหวนได้ และทำปฏิกิริยา ออกซิไดส์กับกรดเบนโซอิก (Benzoic acid) ที่เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงเปลี่ยนไปเป็น CO₂ ได้มากขึ้น จึง ทำให้เห็น %Toluene convert to CO₂ ที่เพิ่มมากขึ้น

4.2.3 ผลการเปรียบเทียบ %NO conversion ระหว่างปฏิกิริยารีดักชั้นแบบเจาะจง กับ ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยารีดักชั้นแบบเจาะจง (ระบบรวม)

ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะโมลิบดินัมออกไซด์ (MoO₃) ในการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ โดยปกติ แล้วช่วงที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาได้ดีจะอยู่ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ และเป็นที่ทราบกันดีว่าในปฏิกิริยา ออกซิไดซ์โทลูอีน ให้กลายเป็น CO₂ นั้นจะเกิดได้ดีขึ้น เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นซึ่ง งานวิจัยนี้ได้ทดลองนำระบบการกำจัดโทลูอีน เข้ากับระบบกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ ซึ่งช่วงอุณหภูมิ การกำจัดโทลูอีนได้ดีนั้น อาจเป็นช่วงอุณหภูมิที่ไม่เหมาะสมในปฏิกิริยา SCR



รูปที่ 4.13 แสดงผลการเปรียบเทียบ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง และ ปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0 M)



รูปที่ 4.14 แสดงผลการเปรียบเทียบการ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง และ ปฏิกิริยารวม TiO₂ (0.2 M)



รูปที่ 4.15 แสดงผลการเปรียบเทียบ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชั้นแบบเจาะจง และ ปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5 M)



รูปที่ 4.16 แสดงผลการเปรียบเทียบ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง และ ปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0 M)



รูปที่ 4.17 แสดงผลการเปรียบเทียบ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง และ ปฏิกิริยารวม MoO₃/TiO₂ (0.2 M)



รูปที่ 4.18 แสดงผลการเปรียบเทียบ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง และ ปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.5 M)

จากรูปที่ 4.13-4.18 เป็นการเปรียบเทียบ %NO conversion ในปฏิกิริยารีดักขันแบบ เจาะจง กับปฏิกิริยาการในตริกออกไซด์ ร่วมกับโทลูอีน (ระบบรวม) จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ค่า %NO conversion สูงสุดคือ MoO₃/TiO₂(0.2 M) ซึ่งเป็นผลจากความเป็น กรดในตำแหน่งที่ไม่แรงเกินไปที่คายซับที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500°C มีในปริมาณที่สูง และจะพบว่าที่ อุณหภูมิสูงขึ้น %NO conversion จะค่อนข้างสูงกว่าระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง ซึ่งสามารถ อธิบายได้ว่าในระบบรวม ในช่วงอุณหภูมิต่ำมีปริมาณของ NH₃ มากเกินพอในการกำจัดก้าชไนตริกอ อกไซด์ (NO) ดังนั้นอาจจะเสีย NH₃ บางส่วนในปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน (ammoxidation) เกิดเป็น เบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) ซึ่งจะพบตั้งแต่อุณหภูมิ 250°C เป็นต้นไป แต่อย่างไรก็ตามปริมาณ NH₃ ยังเพียงพอต่อการกำจัด NO และในช่วงอุณหภูมิสูง ปกติแล้วปฏิกิริยา NH₃ oxidation จะเริ่ม เกิด แต่การที่มี toluene เข้ามาในระบบทำให้ เกิดเป็นโครงสร้างสารมัธยันต์ (intermediate) ในรูป ที่ 4.20 โครงสร้างดังกล่าวไม่เพียงแต่จะช่วยป้องกันไม่ให้ NH₃ ถูกออกซิไดซ์ด้วย O₂ ในปฏิกิริยา NH₃ oxidation แล้ว อีกทั้งยังลดการเกิดปฏิกิริยาแอมมอกซิเดชัน ในเส้นทางที่ 1 ที่อุณหภูมิสูงไป พร้อมกัน (ปริมาณความเข้มข้นของ Benzonitrile ที่วัดได้แสดงดังตารางที่ 4.3) ทำให้ NO สามารถ เข้าทำปฏิกิริยา SCR กับ NH₃ ได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิสูง (รูปที่ 4.18) จึงเห็น %NO conversion ที่อุณหภูมิ สูง และนำไปสู่การเกิดการสลายวงแหวนไฮโดรคาร์บอนทำให้เกิด combustion product ที่สูงขึ้น ดังนั้นจึงเห็น %Toluene covert to CO₂ ที่สูงขึ้นจากระบบปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน แต่ใน ขณะเดียวกัน %Toluene conversion ของทั้ง 2 ระบบ มีค่าที่ไม่แตกต่างกัน ซึ่งผลดังกล่าวจะแสดง ในหัวข้อที่ 4.2.4



รูปที่ 4.19 แสดงแผนผังการเกิดปฏิกิริยา ammoxidation ระหว่าง Toluene และ NH₃



จุหาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.20 แสดงแผนผังเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาในระบบรวม [25]

ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณความเข้มข้นเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile) แต่ละตัวเร่งปฏิกิริยาที่ อุณหภูมิต่างๆ

| Temp. (°C) | Sample (Benzonitrile concentration (ppm)) | | | | |
|------------|---|--|--|--|--|
| | MoO ₃ /TiO ₂ (0 M) | MoO ₃ /TiO ₂ (0.2 M) | MoO ₃ /TiO ₂ (0.5 M) | | |
| 250 | 22.64 | 20.65 | 27.21 | | |
| 300 | 28.13 | 23.20 | 65.49 | | |
| 350 | 43.66 | 41.75 | 90.76 | | |
| 400 | 36.97 | 26.42 | 35.84 | | |
| 450 | 17.26 | 6.13 | 15.72 | | |

4.2.4 ผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ระหว่างปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วมกับปฏิกิริยารีดักชันแบบ เจาะจง (ระบบรวม)



รูปที่ 4.21 แสดงผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0 M)



รูปที่ 4.22 แสดงผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.2 M)



รูปที่ 4.23 แสดงผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5 M)



รูปที่ 4.24 แสดงผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0 M)



รูปที่ 4.25 แสดงผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.2 M)



รูปที่ 4.26 แสดงผลการเปรียบเทียบ %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ในปฏิกิริยาออกซิไดซ์โทลูอีน และปฏิกิริยารวม ของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.5 M)

4.4 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองที่นำเสนอมานั้น พบว่าการปรับสภาพตัวรองรับ TiO₂ ชนิด P25 ด้วยกรด กำมะถันที่ความเข้มข้นที่เหมาะสม ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ สามารถเพิ่มปริมาณ ตำแหน่งความเป็นกรดที่มีความแรงที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว นำมากำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ และโทลูอีนได้ แต่ทั้งนี้ในระบบการกำจัดแบบ รวมจะมีการเกิดสารเบนโซไนไตรล์ที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในระบบ

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

บทที่ 5 นี้เป็นบทสรุปของงานวิจัยนี้ และข้อแนะนำวิธีการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้สนที่จะศึกษาผลของการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายกรดกำมะถัน เพื่อใช้ในการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ และโทลูอีน โดยในส่วนของการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของ ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในระบบต่างๆ แสดงดังตารางที่ 5.1

| System/Catalysts | $MoO_3/TiO_2(0 M)$ | MoO ₃ /TiO ₂ (0.2 M) | MoO ₃ /TiO ₂ (0.5 M) |
|---------------------|--------------------|--|--|
| ปฏิกิริยาเดี่ยว | | | |
| - SCR | Morderately | Good | Not good |
| - Toluene oxidation | Not good | Morderately | Good |
| ปฏิกิริยารวม | | | |
| - SCR system | Not good | Good | Good |
| - Toluene system | Not good | Morderately | Good |

ตารางที่ 5.1 แสดงผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดในแต่ละระบบ

จากตารางที่ 5.1 สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยกรดที่ความ เข้มข้น 0.2 M มีประสิทธิภาพในการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์ที่ดีที่สุด ทั้งในระบบ SCR และ ปฏิกิริยารวม เนื่องจากความเป็นกรดในเทคนิค NH₃-TPD เข้ามามีบทบาทในปฏิกิริยา SCR และ ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.5 M) จะมีความโดดเด่นไปทางด้านปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน ซึ่ง ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความเป็นกรดในตำแหน่งที่มีความแรงในปริมาณที่สูง จึงมีความสามารถใน การสลายพันธะในส่วนของวงแหวน ให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือ CO₂ ได้เพิ่มมาก นอกจากนี้การมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโทลูอีนเข้ามาในระบบการกำจัดร่วมกับ ก๊าซไนตริกออกไซด์ ส่งผลในการกำจัดก๊าซไนตริกออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ใน ขณะเดียวกันสามารถเพิ่มปริมาณของ CO₂ได้มากขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะที่เกี่ยวกับงานวิจัย

 ควรมีการวัดปริมาณซัลเฟตบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการปรับสภาพด้วยกรด กำมะถัน ที่ความเข้มข้นต่างๆ เพื่อยืนยันการความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากการปรับสภาพด้วย กรดกำมะถันจริง

ควรวิเคราะห์สารที่คาดว่าเป็นเบนโซไนไตรล์ด้วยเทคนิคอื่น ๆ เพื่อยืนยันว่าสารที่เกิดขึ้นนั้น
 เป็นเบนโซไนไตรล์จริง



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

รายการอ้างอิง

- [1] ศูนย์วิจัยและพัฒนาการป้องกันและจัดการภัยพิบัติ. 2554. Available from: <u>https://goo.gl/qzQJhQ</u> สืบค้นเมื่อวันที่ 17 กุมภาพันธ์ 2560
- [2] กรมควบคุมมลพิษ. Available from:
 <u>http://www.pcd.go.th/info_serv/Datasmell/l3toluene.htm</u> สืบค้นเมื่อวันที่ 17 กุมภาพันธ์ 2560
- [3] Ropero-Vega, J.L., Aldana-Pérez, A., Gómez, R., and Niño-Gómez, M.E. Sulfated titania [TiO₂/SO₄²⁻]: A very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. <u>Applied Catalysis A: General</u> 379(1-2) (2010): 24-29.
- [4] Larrubia, M.A. and Busca, G. An FT-IR study of the conversion of 2chloropropane, o-dichlorobenzene and dibenzofuran on V₂O₅-MoO₃-TiO₂ SCR-DeNOx catalysts. <u>Applied Catalysis B: Environmental</u> 39(4) (2002): 343-352.
- [5] Heck, R.M. Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications.
 <u>Catalysis Today</u> 53(4) (1999): 519-523.
- [6] Ge, H., Chen, G., Yuan, Q., and Li, H. Gas phase catalytic partial oxidation of toluene in a microchannel reactor. <u>Catalysis Today</u> 110(1-2) (2005): 171-178.
- [7] Kamal, M.S., Razzak, S.A., and Hossain, M.M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) A review. <u>Atmospheric Environment</u> 140 (2016): 117-134.
- [8] Lietti, L., et al. Characterization and Reactivity of V_2O_5 -MoO₃/TiO₂ De-NOx SCR Catalysts. Journal of Catalysis 187(2) (1999): 419-435.
- [9] Matralis, H., Theret, S., Bastians, P., Ruwet, M., and Grange, P. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia using MoO3/TiO2: Catalyst structure and activity. <u>Applied Catalysis B: Environmental</u> 5(4) (1995): 271-281.
- [10] Fountzoula, C., Spanos, N., Matralis, H., and Kordulis, C. Molybdenum-titanium oxide catalysts: the influence of the preparation conditions on their activity for the selective catalytic reduction of NO by NH₃. <u>Applied Catalysis B:</u> <u>Environmental</u> 35(4) (2002): 295-304.

- [11] Rauch, D., Albrecht, G., Kubinski, D., and Moos, R. A microwave-based method to monitor the ammonia loading of a vanadia-based SCR catalyst. <u>Applied</u> <u>Catalysis B: Environmental</u> 165 (2015): 36-42.
- [12] Zhang, Y., et al. Promotional roles of ZrO_2 and WO_3 in V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 - ZrO_2 catalysts for NOx reduction by NH₃: Catalytic performance, morphology, and reaction mechanism. <u>Chinese Journal of Catalysis</u> 37(11) (2016): 1918-1930.
- [13] He, Z., He, Z., Wang, D., Bo, Q., Fan, T., and Jiang, Y. Mo-modified Pd/Al₂O₃ catalysts for benzene catalytic combustion. <u>Journal of Environmental Sciences</u> 26(7) (2014): 1481-1487.
- [14] Vishnetskaya, V.M., Role of Singlet Oxygen in the Oxidation of Toluene on Vanadium-Molybdenum Catalytic Systems. <u>Chemistry for Sustainable</u> <u>Development</u> 19 (2011): 321-325.
- [15] Klimitas, F.A. and Rasmussen, H.E. <u>Process for the production of benzonitrile</u>.1951, Google Patents, US2540788 A.
- [16] Matralis, H., Papadopoulou, C., Kordulis, C., Elguezabal, A.A., and Corberan, V.C. Selective oxidation of toluene over V_2O_5/TiO_2 catalysts. Effect of vanadium loading and of molybdenum addition on the catalytic properties. <u>Applied</u> <u>Catalysis A: General</u> 126(2) (1995): 365-380.
- Bielafiski, A. V₂O₅-MoO₃ catalysts for benzene oxidation. <u>Applied Catalysis A:</u> <u>General</u> 157 (1997): 223-261.
- [18] Chafetz, H., et.al. <u>Hydrocarbon oxidation with nitric oxide and oxygen</u>. in Google
 Patents, Office, U.S.P., Editor. 1972, US3649665 A.
- [19] Gómez, R., et al. Effect of sulfation on the photoactivity of TiO_2 sol-gel derived catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 193(1) (2003): 217-226.
- [20] Gannoun, C., Delaigle, R., Eloy, P., Debecker, D.P., Ghorbel, A., and Gaigneaux,
 E.M. Sol–gel derived V₂O₅–TiO₂ mesoporous materials as catalysts for the total oxidation of chlorobenzene. <u>Catalysis Communications</u> 15(1) (2011): 1-5.
- [21] Ma, Z., Yue, Y., Deng, X., and Gao, Z. Nanosized anatase TiO₂ as precursor for preparation of sulfated titania catalysts. <u>Journal of Molecular Catalysis A:</u> <u>Chemical</u> 178(1) (2002): 97-104.

- [22] Reddy, B.M., Reddy, E.P., and Mehdi, S. Phase transformation study of titania in $V_2O_5TiO_2$ and MoO_3TiO_2 catalysts by X-ray diffraction analysis. <u>Materials</u> <u>chemistry and physics</u> 36(3-4) (1994): 276-281.
- [23] Choo, S.T., Lee, Y.G., Nam, I.-S., Ham, S.-W., and Lee, J.-B. Characteristics of V_2O_5 supported on sulfated TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃. <u>Applied Catalysis A: General</u> 200(1) (2000): 177-188.
- [24] K. Adelmann, N.S., T. Pauly. <u>Advanced Metal-Oxide based SCR Catalysts</u>. Umicore AG & Co.KG. 8.
- [25] Haber, J. and Wojciechowska, M. Surface structure and catalytic properties of the $MoO_3 MgF_2$ system. Journal of Catalysis 110(1) (1988): 23-36.



CHULALONGKORN UNIVERSITY



ภาคผนวก ก การคำนวณในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ในงานวิจัยนี้โดยจะเตรียมปริมาณโลหะโมลิบดินัม ออกไซด์ (MoO₃) ที่ 8% wt. บนตัวรองรับ TiO₂ (P25)

ข้อมูลที่จำเป็นในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา มีดังต่อไปนี้

| 1. สารตั้งต้น (NH ₄) ₂ MoO ₄ | มวลโมเลกุล 196.02 g/mol |
|--|-------------------------|
| 2. โลหะออกไซด์ MoO3 | มวลโมเลกุล 143.94 g/mol |

ก.1 การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา MoO3/TiO2

การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂

การเตรียม MoO₃/TiO₂ 8% wt. โดยใช้ตัวรองรับไทเทเนียปริมาณ 2.5 กรัม

| สูตรการคำนวณ | $\frac{x}{2.5+X} = 0.08$ | | |
|--------------|--------------------------|--|--|
| จะได้ว่า | X = 0.2173 กรัม | | |

การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้

ต้องการเตรียม MoO₃ 143.94 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น (NH₄)₂MoO₄ 196.02 กรัม ถ้าต้องการเตรียม MoO₃ 0.2173 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น (NH₄)₂MoO₄ 0.2959 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้นในการเตรียม MoO₃/TiO₂ คือ 0.2959 กรัม

ภาคผนวก ข การคำนวณผลการวิเคราะห์ และการเตรียมวิเคราะห์ตัวเร่งป<u>ุ</u>ฏิกิริยา

ข.1 การคำนวณการเตรียมวิเคราห์เทคนิค ICP

การเตรียมสารละลาย ICP สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ Mo ในตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ โดย Standard Mo ที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีความเข้มข้น 100 ppm (100 mg/1000ml) ตัวเร่งปฏิกิริยามี MoO₃ 8% wt.

| MoO_3 | 144 กรัม | มี Mo | 95 กรัม | |
|------------------|------------------------|------------|-----------------------------------|------------|
| MoO ₃ | 0.08 กรัม | มี Mo | 0.0527 กรัม | |
| Мо | 0.0527 กรัม (53.30 mg) | ต้องใช้ Mo | ⊃O₃/TiO₂ | 1 กรัม |
| Мо | 100 mg/1000ml | ต้องใช้ M | 00 ₃ /TiO ₂ | 18.77 กรัม |

ต้องการเตรียมสารละลาย ICP ปริมาตร 100 ml

ดังนั้น ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.876 กรัม ละลายในสารละลาย H₂SO₄ และปรับปริมาตร ด้วยน้ำกลั่นเป็น 100 มิลลิลิตร

ข.2 การคำนวณผลการวิเคราะห์เทคนิค Pyridine adsorption

การวิเคราะห์นี้จะใช้เครื่อง GC ชนิดตัวตรวจวัด FID ในการวิเคราะห์ อัตราการไหลของก๊าซ ในโตรเจน 25 ml/min อัตราการไหลของก๊าซไฮโดรเจน 50 kPa อุณหภูมิคอลัมน์ และตัวตรวจวัด 150°C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 ฉีดไพริดีนที่เข้าเครื่อง GC ครั้งละ 0.2 μl ทำการฉีดซ้ำจนกระทั่ง สารตัวอย่างดูดซับไพริดีนจนอิ่มตัว จากนั้นจึงกำหนดให้ค่าพื้นที่ใต้กราฟตำแหน่งที่ดูดซับไพริดีนได้ อิ่มตัวเป็นค่ามาตรฐาน แล้วนำค่าผลรวมของผลต่างระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของตำแหน่งที่เกิดการดูดซับ ไพริดีนจนอิ่มตัวแล้ว มาทำการเทียบบัญญัติไตรยางค์กับค่ามาตรฐาน

ปริมาณของไพริดีนที่ฉีดแต่ละเข็ม คิดจาก

(Density of pyridine × Inject volume) Amount of pyridine =

Mw of pyridine

ดังนั้น ปริมาณของไพริดีนที่ฉีดแต่ละเข็ม = 24.60 µmol

ภาคผนวก ค การสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve)

ค.1 กราฟมาตรฐานโทลูอีน

การสร้างกราฟมาตรฐานโทลูอีนทำได้โดยเริ่มจากการเตรียม ใน volumetric flask เติมโทลู อีนปริมาณ 0.1204g แล้วเติมเมทิลแอลกอฮอล์ลงไปเล็กน้อย เพื่อช่วยให้โทลูอีนละลายในน้ำ จากนั้น ปรับปริมาตรสารละลายด้วยน้ำได้ดีขึ้นกลั่นให้ได้ 100 ml ผลการคำนวณของโทลูอีนที่ความเข้มข้น ต่างๆ แสดงในตารางที่ ค.1 โดยความเข้มข้นของเบนซีน (ppm) คิดจาก

| Toluene (g) | Volumn (ml) | C _{tl} (mol/ml) | Vt _{inj} (ml) | Mole total | Ν _Τ % | ppm |
|----------------|----------------|--------------------------|------------------------|------------|------------------|---------|
| 0.1204 | 250 | 5.2268E-06 | 0.0003 | 1.568E-09 | 0.0035124 | 35.1243 |
| 0.1204 | 250 | 5.2268E-06 | 0.0005 | 2.613E-09 | 0.005854 | 58.5405 |
| 0.1204 | 250 | 5.2268E-06 | 0.0007 | 3.659E-09 | 0.0081957 | 81.9567 |
| 0.1204 | 250 | 5.2268E-06 | 0.001 | 5.227E-09 | 0.0117081 | 117.081 |
| 0.1204 | 250 | 5.2268E-06 | 0.002 | 1.045E-08 | 0.0234162 | 234.162 |
| 0.1204 | 250 | 5.2268E-06 | 0.003 | 1.568E-08 | 0.0351243 | 351.243 |
| 0.1204 | 250 | 5.2268E-06 | 0.004 | 2.091E-08 | 0.0468324 | 468.324 |
| 0.1204 | 250 | 5.2268E-06 | 0.005 | 2.613E-08 | 0.0585405 | 585.405 |
| 0.1204 | 250 | 5.2268E-06 | 0.006 | 3.136E-08 | 0.0702486 | 702.486 |

ตารางที่ ค.1 แสดงการคำนวณค่ากราฟมาตรฐานโทลูอีน

นำค่าพื้นที่ใต้กราฟจากเครื่อง GC นำมาพล๊อตกับความเข้มข้นต่างๆของโทลูอีน



รูปที่ ค.1 แสดงกราฟ calibration curve toluene ความเข้มข้นระหว่าง 30-700 ppm

ค.2 กราฟมาตรฐานคาร์บอนไดออกไซด์

การทำ calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ ทำโดยการฉีดก๊าซ CO₂ (ความเข้มข้น 100%) ที่ปริมาตรต่าง ๆ โดยใช้เข็มขนาด 100 µl แล้วคำนวณว่าปริมาณ CO₂ ที่ฉีดไปเมื่อเทียบกับ กรณีที่ฉีดด้วยเข็ม 2 ml จะเทียบความเข้มข้นเป็น ppm โดยค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO₂ ที่ช่วงความ เข้มข้นสูง แสดงในตารางที่ ค.2 และ กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ และ ความ เข้มข้นของ CO₂ ที่ช่วงความเข้มข้นสูงและต่ำ แสดงในรูปที่ ค.2 และ ค.3 ตามลำดับ

| | 4 | - | ข | | |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|
| CO ₂ concentration (ppm) | 15000 | 20000 | 30000 | 40000 | 50000 |
| Peak area | 26247 | 28287 | 62667 | 86047 | 111226 |
| (average) | 20247 | 1000 | 02007 | 00947 | 111220 |

ตารางที่ ค.2 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO₂ ที่ช่วงความเข้มข้นสูง



รูปที่ ค.2 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นสูง



รูปที่ ค.3 Calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความเข้มข้นต่ำ (180-620 ppm)

จากรูปที่ ค.2 เป็นการสร้าง calibration curve ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่ำ ทำโดยการนำสารละลาย ammonium bicarbonate (NH₄HCO₃ M.W. 79.056) ความเข้มข้น 0.1mol/L ฉีดเข้าไปในคอลัมน์ GC ชนิดตัวตรวจวัด TCD ปริมาตร 0.3 – 1.0 µl เมื่อได้รับความร้อน (สูงกว่า 50°C) สารตั้งต้นจะเกิดการสลายตัวให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในสมการที่ ค.1 และ ผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO₂ ในช่วงความเข้มข้นต่ำ แสดงในตารางที่ ค.3

$$NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3 + H_2O + CO_2 \tag{(P.1)}$$

| Peak | CO ₂ concentration (ppm) | | | | | | | |
|---------|-------------------------------------|------|------|-------|-------|--|--|--|
| area | 180 | 245 | 370 | 490 | 620 | | | |
| 1 | 2302 | 4520 | 6243 | 9041 | 12234 | | | |
| 2 | 2311 | 4496 | 6375 | 10563 | 12602 | | | |
| 3 | 2524 | 4489 | 6532 | 10684 | 13129 | | | |
| average | 2379 | 4502 | 6383 | 10096 | 12655 | | | |

ตารางที่ ค.3 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ CO₂ ที่ช่วงความเข้มข้นต่ำ

ค.3 กราฟมาตรฐานเบนโซไนไตรล์ (Benzonitrile)

การสร้างกราฟมาตรฐานโทลูอีนทำได้โดยเริ่มจากการเตรียม ใน volumetric flask เติมเบน โซไนไตรล์ ปริมาณ 0.0393g แล้วเติมกลั่นให้ได้ 100 ml ผลการคำนวณของเบนโซไนไตรล์ที่ความ เข้มข้นต่างๆ แสดงในตารางที่ ค.3 โดยความเข้มข้นของโทลูอีน (ppm) คิดจาก

| Benzonitrile | Volumn | | | | NL 0/ | |
|--------------|--------|-------------------------|------------------------|-------------|------------------|----------|
| (g) | (ml) | C _B (mol/ml) | VB _{inj} (MI) | Mole total | N _T % | ppm |
| 0.0393 | 250 | 1.52444E-06 | 0.00002 | 3.04888E-11 | 6.83E-05 | 0.682948 |
| 0.0393 | 250 | 1.52444E-06 | 0.00004 | 6.09775E-11 | 0.000137 | 1.365896 |
| 0.0393 | 250 | 1.52444E-06 | 0.00006 | 9.14663E-11 | 0.000205 | 2.048844 |
| 0.0393 | 250 | 1.52444E-06 | 0.00008 | 1.21955E-10 | 0.000273 | 2.731792 |
| 0.0393 | 250 | 1.52444E-06 | 0.0001 | 1.52444E-10 | 0.000341 | 3.41474 |
| 0.0393 | 250 | 1.52444E-06 | 0.0002 | 3.04888E-10 | 0.000683 | 6.82948 |
| 0.0393 | 250 | 1.52444E-06 | 0.0004 | 6.09775E-10 | 0.001366 | 13.65896 |
| 0.0393 | 250 | 1.52444E-06 | 0.0006 | 9.14663E-10 | 0.002049 | 20.48844 |

ตารางที่ ค.4 แสดงการคำนวณกราฟมาตรฐานเบนโซไนไตรล์



รูปที่ ค.4 Calibrate curve ของเบนโซไนไตรล์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ค.4 กราฟมาตรฐาน NH₃-TPD

กราฟ Calibration curve ของ NH₃ ใช้เพื่อหาปริมาณและความแรงของตำแหน่งที่เป็นกรด บนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการแสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟ และความเข้นข้นของ NH₃ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ ค.4 และกราฟพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟ และความเข้มข้น ของ NH₃ แสดงในรูปที่ ค.4

ตารางที่ ค.5 แสดงค่าพื้นที่ใต้กราฟของ NH₃ และความเข้มข้นของ NH₃ ที่ปริมาตรต่างๆ

| Deals area | NH_3 Concentration (µmol) | | | | | |
|--------------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|--|
| r eak alea | 0.2009 | 0.3348 | 0.6696 | 3.3482 | 6.6964 | |
| Volume (µl) | 30 | 50 | 100 | 500 | 1000 | |
| Average area | 0.014696 | 0.015901 | 0.021434 | 0.087758 | 0.160183 | |



รูปที่ ค.5 Calibrate curve ของแอมโมเนียที่ความเข้มข้นต่างๆ



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University







รูปที่ ง.1 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0M) ด้วยเทคนิค NH₃-TPD



รูปที่ ง.2 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.2M) ด้วยเทคนิค NH₃-TPD



รูปที่ ง.3 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5M) ด้วยเทคนิค NH₃-TPD



รูปที่ ง.4 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0M) ด้วยเทคนิค NH₃-TPD



รูปที่ ง.5 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.2M) ด้วยเทคนิค NH₃-TPD



รูปที่ ง.6 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.5M) ด้วยเทคนิค NH₃-TPD
ง.2 ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค FTIR



รูปที่ **ง.7** แสดงผลการวิเคราะห์ตัวรองรับ และตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University

ภาคผนวก จ ข้อมูลผลการทดลอง

ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ในระบบปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (SCR) ปฏิกิริยาการออกซิไดซ์โทลูอีน (Toluene Oxidation) ปฏิกิริยาในการออกซิไดซ์โทลูอีนร่วม กับปฏิกิริยารีดักชันแบบเจาะจง (ระบบรวม) โดยรายละเอียดข้อมูลอธิบายเป็นค่า %NO conversion %Toluene conversion และ %Toluene convert to CO₂ ตั้งแต่อุณหภูมิ 120-450°C โดยข้อมูล จะแสดงดัง ตารางที่ จ.1-จ.6

| | Reaction (%Conversion) | | | | | | |
|-------|------------------------|------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--|
| Temp. | SCR | SCR (ปฏิกิริยา รวม) | Toluene oxidation | Toluene (ปฏิกิริยา รวม) | CO ₂ (oxidation) | CO ₂ (ปฏิกิริยา รวม) | |
| 120 | 0.00 | 0.00 | 0.50 | 2.52 | 0 | 0 | |
| 150 | 5.51 | 13.34 | 3.71 | 4.74 | 0 | 0 | |
| 200 | 13.40 | 30.76 | 5.76 | 5.17 | 0 | 0 | |
| 250 | 17.41 | 37.32 | 7.24 | 11.45 | 0 | 0 | |
| 300 | 20.32 | 35.37 | 17.03 | 22.87 | 0 | 0 | |
| 350 | 2.47 | 32.61 | 39.23 | 44.88 | 15.18 | 19.84 | |
| 400 | -5.57 | 29.37 | 75.70 | 74.55 | 20.05 | 28.95 | |
| 450 | -5.82 | 28.88 | 79.57 | 78.29 | 25.51 | 31.23 | |

ตารางที่ จ.1 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0 M) ของแต่ละระบบ

| | Reaction (%Conversion) | | | | | | | |
|-------|------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| Temp. | SCR | SCR (ปฏิกิริยา รวม) | Toluene oxidation | Toluene (ปฏิกิริยา รวม) | CO ₂ (oxidation) | CO ₂ (ปฏิกิริยา รวม) | | |
| 120 | 0.00 | 0.00 | 2.08 | 2.90 | 0 | 0 | | |
| 150 | 5.31 | 16.61 | 4.53 | 4.39 | 0 | 0 | | |
| 200 | 34.46 | 32.52 | 6.30 | 8.01 | 0 | 0 | | |
| 250 | 37.50 | 38.55 | 9.21 | 11.93 | 0 | 0 | | |
| 300 | 37.60 | 40.39 | 16.37 | 23.27 | 0 | 0 | | |
| 350 | 29.26 | 42.51 | 38.25 | 40.54 | 17.32 | 21.77 | | |
| 400 | 26.18 | 33.93 | 74.71 | 74.96 | 22.65 | 31.95 | | |
| 450 | 25.17 | 29.82 | 85.48 | 79.17 | 29.2 | 32.46 | | |

ตารางที่ จ.2 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.2 M) ของแต่ละระบบ

ตารางที่ จ.3 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา TiO₂ (0.5 M) ของแต่ละระบบ

| | Reaction (%Conversion) | | | | | | | |
|-------|------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--|--|
| Temp. | SCR | SCR (ปฏิกิริยา รวม) | Toluene oxidation | Toluene (ปฏิกิริยา รวม) | CO ₂ (oxidation) | CO₂ (ปฏิกิริยา รวม) | | |
| 120 | 0.00 | 0.00 | 2.33 | 3.07 | 0 | 0 | | |
| 150 | 7.56 | 3.39 | 4.54 | 3.92 | 0 | 0 | | |
| 200 | 19.19 | 32.93 | 10.69 | 8.63 | 0 | 0 | | |
| 250 | 37.75 | 34.54 | 16.19 | 11.25 | 0 | 0 | | |
| 300 | 34.70 | 32.37 | 33.20 | 23.80 | 0 | 0 | | |
| 350 | 29.54 | 31.94 | 59.74 | 61.57 | 17.51 | 24.01 | | |
| 400 | 27.55 | 31.20 | 81.33 | 75.23 | 23.68 | 34.47 | | |
| 450 | 20.76 | 30.16 | 86.86 | 82.41 | 27.7 | 37.58 | | |

| | Reaction (%Conversion) | | | | | | | |
|-------|------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| Temp. | SCR | SCR (ปฏิกิริยา รวม) | Toluene oxidation | Toluene (ปฏิกิริยา รวม) | CO ₂ (oxidation) | CO ₂ (ปฏิกิริยา รวม) | | |
| 120 | 0.00 | 0.00 | 2.62 | 1.83 | 0 | 0 | | |
| 150 | 25.46 | 12.89 | 5.06 | 6.46 | 0 | 0 | | |
| 200 | 31.57 | 48.80 | 8.47 | 10.60 | 0 | 0 | | |
| 250 | 42.16 | 50.81 | 17.65 | 17.05 | 0 | 17.7 | | |
| 300 | 48.30 | 54.21 | 50.83 | 54.95 | 0 | 19.95 | | |
| 350 | 15.24 | 52.78 | 80.48 | 80.82 | 16.88 | 25.74 | | |
| 400 | 11.05 | 51.92 | 85.99 | 88.31 | 25.86 | 35.21 | | |
| 450 | 9.52 | 48.17 | 89.52 | 90.54 | 30.89 | 41.91 | | |

ตารางที่ จ.4 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0 M) ของแต่ละระบบ

ตารางที่ จ.5 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.2 M) ของแต่ละระบบ

| | Reaction (%Conversion) | | | | | | | |
|-------|------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--|--|
| Temp. | SCR | SCR (ปฏิกิริยา รวม) | Toluene oxidation | Toluene (ปฏิกิริยา รวม) | CO ₂ (oxidation) | CO₂ (ปฏิกิริยา รวม) | | |
| 120 | 0.00 | 0.00 | 2.62 | 1.83 | 0 | 0 | | |
| 150 | 37.64 | 18.46 | 5.06 | 6.46 | 0 | 0 | | |
| 200 | 45.26 | 49.73 | 8.47 | 10.60 | 0 | 0 | | |
| 250 | 63.52 | 55.84 | 17.65 | 17.05 | 0 | 15.63 | | |
| 300 | 71.53 | 59.16 | 50.83 | 54.95 | 15.78 | 20.1 | | |
| 350 | 51.10 | 56.34 | 80.48 | 80.82 | 20.2 | 26.81 | | |
| 400 | 35.00 | 55.13 | 85.99 | 88.31 | 27.58 | 38.45 | | |
| 450 | 24.43 | 53.65 | 89.52 | 90.54 | 34.56 | 44.11 | | |

| | Reaction (%Conversion) | | | | | | | |
|-------|------------------------|---------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--|--|
| Temp. | SCR | SCR (ปฏิกิริยา รวม) | Toluene oxidation | Toluene (ปฏิกิริยา รวม) | CO ₂ (oxidation) | CO₂ (ปฏิกิริยา รวม) | | |
| 120 | 0.00 | 0.00 | 5.08 | 1.51 | 0 | 0 | | |
| 150 | 20.21 | 6.21 | 5.76 | 7.03 | 0 | 0 | | |
| 200 | 31.83 | 28.73 | 8.69 | 10.91 | 0 | 0 | | |
| 250 | 35.14 | 53.28 | 19.32 | 31.67 | 0 | 24.31 | | |
| 300 | 48.76 | 55.08 | 58.70 | 70.99 | 24.08 | 29.04 | | |
| 350 | 35.21 | 48.81 | 83.06 | 85.52 | 26.18 | 31.6 | | |
| 400 | 14.72 | 42.97 | 88.52 | 90.06 | 38.5 | 48.55 | | |
| 450 | 10.02 | 30.45 | 91.05 | 94.54 | 63.78 | 53.5 | | |

ตารางที่ จ.6 ผลการทดสอบประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยา MoO₃/TiO₂ (0.5 M) ของแต่ละระบบ



68

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายอนุวัฒน์ ยะสาดายัน เกิดวันที่ 1 กันยายน 2536 ภูมิลำเนาอยู่ที่ 125 หมู่ 10 ต.ป่า แฝก อ.แม่ใจ จ.พะเยา เคยศึกษาในระดับชั้น ระดับมัธยมต้นที่โรงเรียนวัฒนศึกษา จ.เชียงราย ระดับมัธยมปลายที่โรงเรียนดำรงราษฏร์สงเคราะห์ จ.เชียงราย และได้สำเร็จศึกษาในระดับ ปริญญาตรีที่มหาวิทยาลัยศิลปากร คณะวิศวกรรมศาสตร์ และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม สาขา วิศวกรรมเคมี ในปี พ.ศ. 2558 จากนั้นได้เข้ารับการศึกษาต่อในระดับปริญญาโท หลักสูตร วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขา วิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ. 2558 -2560



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย Chulalongkorn University